

Ecomar/006/A 1975.

Cursos E C O M A RPROCESOS DE CORROSION

Dr Jose R Galvele

Comision Nacional de Energia Atomica
Departamento de Metalurgia
Avda del Libertador 8250
Buenos Aires

E C O M A R es un programa interinstitucional de estudio sobre corrosion marina, auspiciado por el SERVICIO NAVAL DE INVESTIGACION Y DESARROLLO, y realizado por investigadores de las siguientes instituciones: COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA, INSTITUTO DE INVESTIGACIONES FISICOQUIMICAS, TEORIAS Y APLICADAS; y LABORATORIO DE ENSAYO DE MATERIALES E INVESTIGACIONES TECNOLOGICAS DE LA PROVINCIA DE BUENOS AIRES

PRESENTACION

El presente texto es una re edicion de los apuntes CORROSION DE METALES José R Galvele, PMM/A 33, Buenos Aires 1970, que fueran preparados para la asignatura CORROSIÓN del Curso Panamericano de Metalurgia. Era este un curso intensivo de Metalurgia que hasta 1974 se dicto anualmente en el Departamento de Metalurgia de la CNEA, auspiciado por el Programa Multinacional de Metalurgia OEA. Los mismos apuntes fueron utilizados tambien en cursos de post grado dictados en el Centro Técnico de Aeronáutica (Brasil, 1970), en la Universidad Federal de Minas e Metalurgia de Ouro Preto (Brasil, 1972); en la Universidad Industrial de Santander (Colombia, 1973); y en la Universidad Católica de Valparaíso (Chile, 1974)

El objetivo de dichos apuntes era dar una vision de la corrosion desde el punto de vista de la cinetica electroquímica, tal como fuera desarrollada principalmente por la escuela de T P Hoar, en Cambridge y que aparece en muchas de sus publicaciones pero que lamentablemente Hoar no materializo en forma de texto de estudio. Enfoques electroquímicos de la corrosion fueron presentados en forma excelente por K Vetter en su libro: ELECTROCHEMICAL KINETICS, Academic Press, N Y 1967. Pero se trata de un libro de consulta, y no es accesible a quien se inicia en el estudio de la corrosion. Como libro de Corrosion, con enfoque claramente electroquímico, tenemos el de H Kaesche DIE KORROSION DER METALLE, Springer Verlag, Berlin, 1966, pero la mayoria de nosotros choca aqui con la barrera del idioma. A fin de poder aplicar estas ideas era necesario tambien hacer mucho incapie en la aplicacion de técnicas potenciostaticas en la medida de velocidades de corrosion. Técnicas estas que a fines de la década del 60, salvo honrosas excepciones, eran desconocidas en los laboratorios de corrosion de latino america.

Al iniciarse ahora los cursos de Corrosion dentro del Programa ECOMAR, me parecio oportuno hacer una revision de dichos apuntes, tratando de mejorar algunos capitulos, introduciendo otros nuevos, y principalmente reescribiendo el capitulo de ataque localizado de metales. Esto ultimo porque creo

que ahora entendemos algo mejor que en 1970 el problema del picado de metales. Esto es debido en gran medida al trabajo que realizaron con nosotros numerosos investigadores latino-americanos que visitaron nuestro laboratorio, y esta es una forma de reconocer su labor.

Las principales modificaciones del texto fueron las siguientes:

- Capítulo 3: Corrosión Electroquímica. Se amplió la descripción de las distintas formas de sobrepotencial.
- Capítulo 4: Curvas de Polarización. Se trató de ejemplificar mejor la relación entre densidades de corriente y velocidades de penetración. Se introdujo también el concepto de resistencia de polarización.
- Capítulo 6: Pares Galvánicos. Este capítulo no aparecía en el texto anterior.
- Capítulo 7: Ataque Localizado de Metales. Este capítulo fue reescrito totalmente.
- Capítulo 8: Aleaciones Resistentes. Se introdujo una descripción sobre el desarrollo de aleaciones No-resistentes, aplicables a ánodos de sacrificio para protección catódica.

Dr. J.R. Galvele

Buenos Aires, Junio de 1975.

INDICE

	pag
<u>Capítulo 1. INTRODUCCION</u>	1
1.1. DEFINICION DEL PROBLEMA	1
.2. LA CORROSION ¿ARTE O CIENCIA?	2
.3. CLASIFICACION DE LOS PROCESOS DE CORROSION	3
. a. Clasificación según el medio	4
. i. Corrosion química	4
. ii. Corrosion electroquímica	4
. b. Clasificación según la forma	4
. i. Corrosión uniforme	5
. ii. Corrosión en placas	5
. iii. Corrosión por picado	5
. iv. Corrosión intergranular	5
. v. Corrosión fisurante	6
 <u>Capítulo 2. CORROSION QUIMICA</u>	 7
2.1. ESPESORES DE OXIDO	7
.2. CAPAS GRUESAS Y TRANSPORTE	9
.3. ESTRUCTURA Y ESTEQUIOMETRIA DE OXIDOS	14
. a. Oxidos tipo-p	16
. b. Oxidos tipo-n	18
.4. EFECTO DE LOS ALEANTES	20
.5. MAYOR TENOR DE ALEANTES. CASO DEL Ni-Cr	21
.6. ALEACIONES RESISTENTES A LA OXIDACION	22
. a. Aleantes heterovalentes	22
. b. Oxidacion selectiva	23
.7. PROTECCION POR METALIZADO	23
.8. METALIZADO DE ALEACIONES FERROSAS	24
 <u>Capítulo 3. CORROSION ELECTROQUIMICA</u>	 27
3.1. ORIGEN DE LAS CORRIENTES ELECTRICAS DURANTE LA CORROSION	27
.2. POTENCIALES DE ELECTRODO	28
.3. PILAS	33
.4. SOBREPOTENCIAL Y POLARIZACION	36

	pág.
5. SOBREPOTENCIAL DE TRANSFERENCIA DE CARGA (η_t).....	37
6. SOBREPOTENCIAL DE DIFUSION (η_D)	41
7. SOBREPOTENCIAL DE CRISTALIZACION (η_c); DE REACCION (η_R); Y OHMICO (η_Ω)	43
8. PILA Cu-Zn	44
9. REACCIONES ANODICAS	45
10. CURVAS DE POLARIZACION ANODICA	51
11. REACCIONES CATODICAS	53
12. CURVAS DE POLARIZACION CATODICA	55
13. POTENCIAL MIXTO (U_{mix})	56
14. DIAGRAMAS DE POURBAIX	60
<u>Capítulo 4. CURVAS DE POLARIZACION</u>	67
4.1. SU DETERMINACION Y USO	67
2. CURVAS GALVANOSTATICAS	67
3. CURVAS POTENCIOSTATICAS. POTENCIOSTATOS	69
4. EQUIPOS	71
a. Celdas	71
b. Probetas	72
c. Equipos auxiliares	74
5. METODOS	74
a. Medición del potencial	74
b. El capilar de Luggin	75
i. Capilar frontal	76
ii. Capilar trasero	77
iii. Capilar de Aletti y col.	77
c. Limitaciones del capilar de Luggin	78
d. Medición del potencial en medios de alta resistencia	80
e. Degasado de las soluciones	81
f. Método potencioestático vs. potenciocinético ...	81
6. INTERPRETACION DE LAS CURVAS DE POLARIZACION	83
a. Densidad de corriente y velocidad de corrosión.	85
7. APLICACIONES	87
a. Estudio de mecanismos de corrosión	87
b. Selección de materiales	88
c. Evaluación de la agresividad del medio	89
d. Aplicación a metalografía	90
e. Resistencia de polarización	91

	pág
<u>Capítulo 5. PASIVIDAD DE METALES</u>	95
5.1. MECANISMOS DE PASIVACION	96
.2. POTENCIAL DE PASIVACION	97
.3. ESPESAMIENTO DE LA PELICULA ANODICA	99
.4. ESTRUCTURA DE LA PELICULA PASIVANTE	100
.5. CONTAMINACION DE OXIDOS PASIVANTES	101
<u>Capítulo 6. PARES GALVANICOS</u>	103
6.1. MULTIPLES REACCIONES CATODICAS	103
.2. MULTIPLES ELECTRODOS	106
.3. PROTECCION CATODICA	109
.4. CORROSION GALVANICA DEL ALUMINIO	111
<u>Capítulo 7. ATAQUE LOCALIZADO DE METALES</u>	117
7.1. PICADO O "PITTING"	118
.2. POTENCIALES DE PICADO. E_p	120
.3. EFECTO DE LA COMPOSICION DE LA SOLUCION SOBRE EL E_p	120
.4. EFECTO DE LA COMPOSICION DE LA ALEACION SOBRE EL E_p	122
.5. DISTRIBUCION DE CORRIENTE EN UNA PICADURA	124
.6. MORFOLOGIA DEL PICADO	125
.7. COMPOSICION DE LA SOLUCION DENTRO DEL PIT	125
.8. RUPTURA MECANICA DE LA PELICULA PASIVANTE	127
.9. MECANISMO DE PICADO	128
.10. ACIDIFICACION LOCALIZADA COMO CAUSA DEL PICADO ...	131
.11. INICIACION DEL PICADO	134
.12. EFECTO DE LOS ALEANTES	136
.13. EFECTO DE LA COMPOSICION DEL MEDIO	137
.14. PROTECCION CONTRA EL PITTING	139

	pág.
<u>Capítulo 8. ALEACIONES RESISTENTES A LA CORROSION</u>	141
8.1. INTRODUCCION	141
.2. METODOS DE BUSQUEDA DE ALEACIONES RESISTENTES	142
.3. PRINCIPIOS BASICOS DE OBTENCION DE ALEACIONES RESISTENTES SEGUN TOMASHOV	147
. 1. Reduccion de la inestabilidad termodinamica de una aleación	148
. 2. Inhibición del proceso catódico	149
. 3. Inhibición del proceso anódico	149
.4. OXIDOS DE TIPO SALINO	154
.5. DESARROLLO DE ALEACIONES NO-RESISTENTES	155

Capítulo 1 INTRODUCCION

1.1. DEFINICION DEL PROBLEMA

El estudio de la Corrosion consiste en la investigacion del deterioro de los materiales por el medio en el que son usados. El mismo tiene un gran interes práctico ya que se ha comprobado en numerosos paises que los perjuicios producidos por la corrosion representan del 1,5 al 3,5% del producto bruto nacional. (1) 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 unica excepcion de unos pocos metales, llamados nobles (oro, platino, etc.), todos los demas metales en contacto con el aire deberian reaccionar rapidamente y transformarse en oxidos. En algunos casos (aluminio, cromo, magnesio, etc) tal pasaje a oxido iria acompañado por una disminucion muy grande de energia libre. De tal modo, la Termodinamica nos dice que **LOS METALES NO PUEDEN SER USADOS EN UNA ATMOSFERA COMO LA TERRESTRE**

Afortunadamente del estudio de la Fisico Química sabemos que la Termodinamica sólo nos dice si una reaccion puede ocurrir, pero no dice con qué velocidad va a ocurrir. Es precisamente el hecho que algunas velocidades de reaccion sean lentas, el que nos permite usar metales en la vida diaria. Desde el punto de vista termodinamico, en medio acuoso, el cobre seria mas resistente que el aluminio y el cinc mas resistente que el magnesio, sin embargo los dos primeros en acido nítrico, y los otros dos en soluciones alcalinas muestran el comportamiento inverso. La Termodinámica nos puede servir como orientacion, pero el estudio cinético es el mas significativo en Corrosion. 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 Corrosion se estudia la velocidad con que se deterioran los metales y las formas en que dicha

(1) T.P. Hoar Report of the Committee on Corrosion and Protection
London 1971

velocidad de deterioración puede ser controlada

1.2. 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 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 resultados 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, tem-

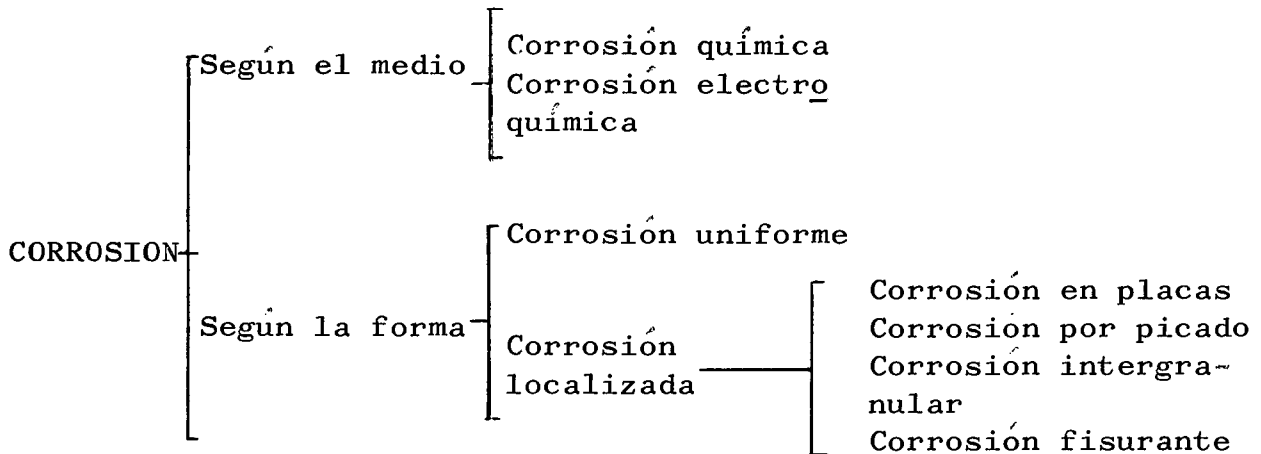
plado o enfriado lentamente, pulido o decapado, etc. etc. Y del mismo modo que vemos químicos que ignoran las variables metalúrgicas del material, también vemos metalurgistas que estudian la corrosión sólo desde el punto de vista del metal, como si el medio corrosivo no existiese. Ejemplos claros de lo perjudicial que resulta un enfoque unilateral de los problemas de corrosión los veremos al estudiar corrosión bajo tensiones.

Al estudiar corrosión en suelos, por ejemplo, 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.

1 3 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:



1.3 a Clasificación según el medio

1.3.a i. 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.).

1.3.a.ii. 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.

1.3.b. Clasificación según la forma

La clasificación según el medio es útil cuando se estu-

dian los mecanismos de ataque, sin embargo, cuando se quieren evaluar los daños producidos por la corrosión, resulta muy conveniente la clasificación según la forma:

1.3.b.i 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.

1.3.b.ii 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 aun como ataque general.

1.3.b.iii. Corrosión por picado

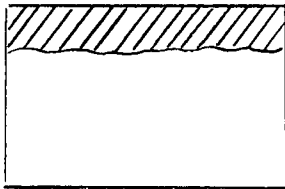
Este tipo de ataque, así como el intergranular y el fisurante, son las formas más peligrosas bajo las cuales se puede presentar la corrosión. En estos casos de ataque localizado la cantidad de material corroído no guarda relación con la magnitud de los inconvenientes que puede causar. Durante el picado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

1.3.b.iv. Corrosión intergranular

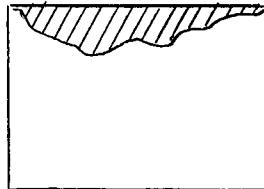
Se presenta como una franja estrecha de ataque que se propaga a lo largo de los límites de grano. Este ataque se extiende hasta inutilizar el material afectado.

1 3.b.v Corrosión fisurante

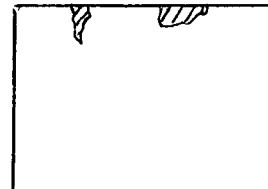
Conocida más comúnmente como corrosion bajo tensiones. Puede presentarse cuando un metal esta sometido simultaneamente a la acción de un medio corrosivo y de tensiones mecanicas de tracción. Se forman fisuras que pueden ser transgranulares o intergranulares y que se van propagando hacia el interior del 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.



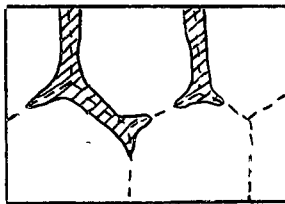
C. uniforme



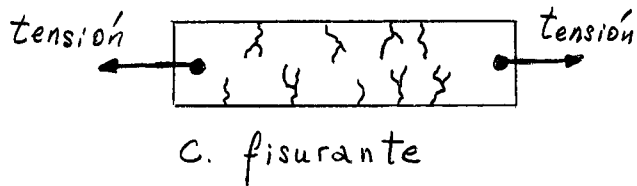
C. por placas



C. por picado



c. intergranular



C. fisurante

□ Metal

▨ Productos de corrosión

Capítulo 2 CORROSION QUIMICA (*)

2.1. ESPESORES DE OXIDO

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 la siguiente clasificación de las propiedades generales de tales películas según su espesor:

ESPESOR Å	TIPO	COLOR	ESTRUCTURA	ADHESION
<u>Metal</u> <u>Oxido</u>	solución sólida	ninguno	crystalino	
1	capa adsorbida	ninguno	posible cristalinidad	buena
10	óxido formado a temperatura ambiente	ninguno	alguna cristalinidad	buena
10 ²	películas delgadas de óxido	generalmente colores de interferencia	crystalino	generalmente buena
10 ³				
10 ⁴	películas gruesas de óxido	gris o negro	crystalino	variable
10 ⁵	bataduras o cascarillas de laminación	variable	macrocrystalino	generalmente pobre
10 ⁶				

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

(*) La presente es una muy breve reseña de algunos conceptos fundamentales sobre oxidación de metales. Al lector que desee profundizar más sobre este tema le sugerimos consultar las referencias (4) y (15) del presente capítulo.

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 a 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

(2) J. Benard, Metallurgical Reviews 9, 473 (1964)

(3) J. Benard, J. Electrochemical Soc. 114, 139C (1967)

presión parcial del oxidante. En cobre a 500°C por ejemplo (4) se ha observado que para una presión parcial de oxígeno de $2 \cdot 10^{-3}$ mm Hg se contaron 6000 núcleos por mm^2 en tanto que para una presión parcial de oxígeno de 10^{-1} mm Hg el número de núcleos por mm^2 era de 1 000 000

La fig 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.

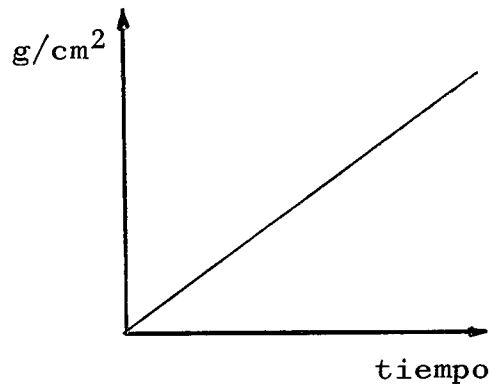
2.2. CAPAS GRUESAS Y TRANSPORTE

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 primera 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.

-
- (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)

$$\text{Corrosión} = K \cdot \text{tiempo}$$



Se comportan de esta manera los metales alcalinos y alcalinoterreos: 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 hacen 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 aquél 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,

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

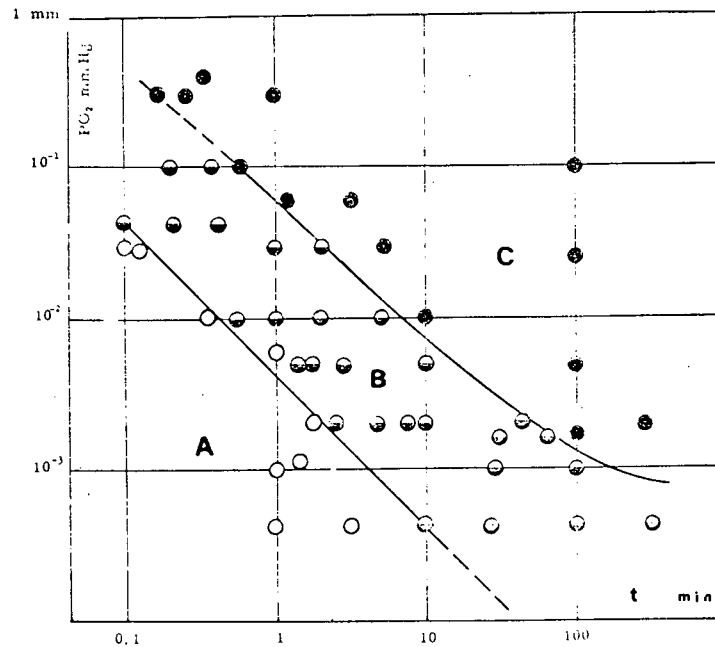


Figura 1. Formación de núcleos de Cu_2O sobre cobre a 550°C . Efecto de la presión del oxígeno y del tiempo de exposición. A: superficie brillante; B: nucleación; C: espesamiento del óxido. Benard (2).

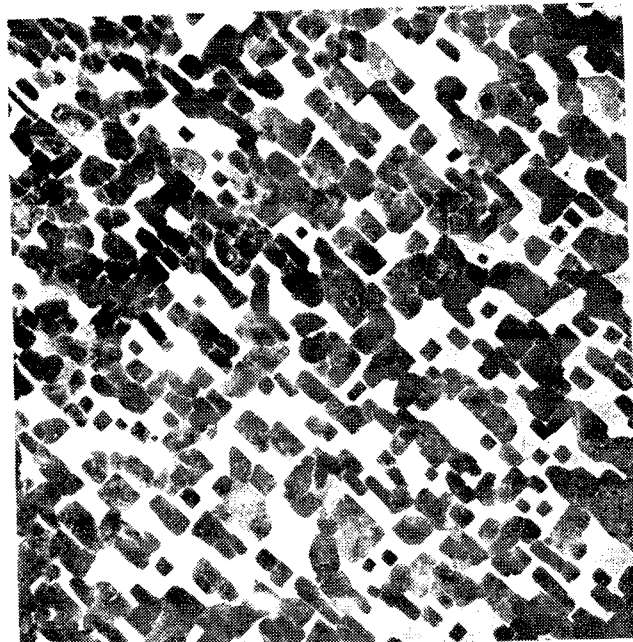


Figura 2. Película de óxido extraída de una superficie de hierro, mostrando núcleos de óxido. (10.000X) Taylor y col. (5).

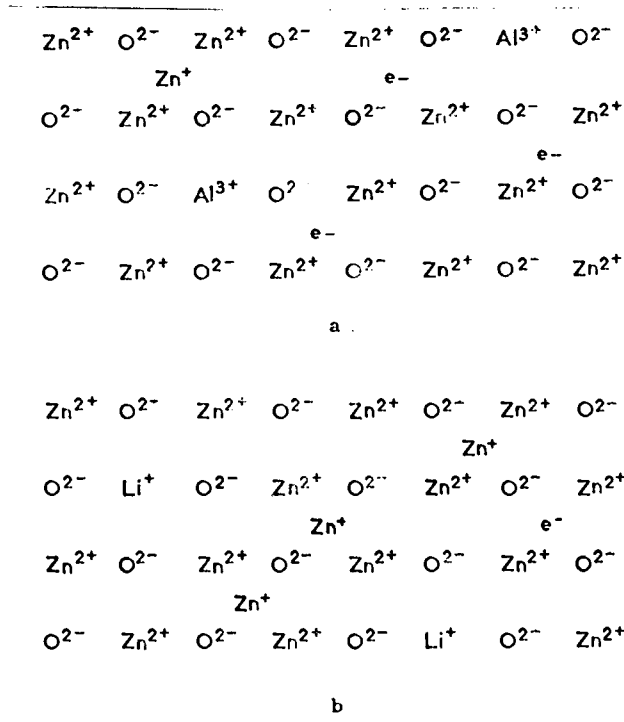


Figura 3. a) Oxidación de una aleación de Zn-Al; b) Oxidación de una aleación de Zn-Li, según Bénard (15).

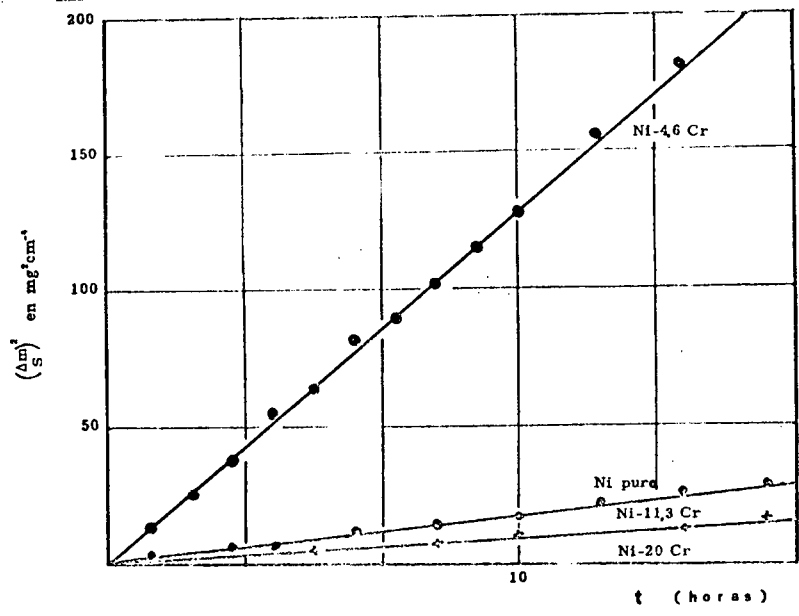


Figura 4. Cinética de oxidación en aire a 1000°C del níquel puro y de aleaciones Ni-Cr, según Moreau (15).

si es mayor que 1 se tiene un oxido continuo. Este mismo criterio puede aplicarse a otros compuestos aparte de los oxidos. Asi el magnesio en aire da una relacion menor que 1 pero en presencia de azufre la relacion es mayor que 1. Los autores presentan como confirmacion la siguiente tabla.

RELACIONES DE P. Y B. PARA OXIDOS			
Aluminio	1,28	<u>Magnesio</u>	<u>0,84</u>
<u>Bario</u>	<u>0,78</u>	Manganeso	2,07
Cadmio	1,32	Niquel	1,68
Calcio	0,78	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 oxido adherente, el metal queda separado del oxígeno, y para que la oxidacion pueda continuar, debe hacerlo por difusion a traves de la pelicula de oxido. Respecto a esto Pilling y Bedworth dicen en el mismo trabajo: "Pareceria que la transmision de oxigeno a traves de la capa de oxido se produce del siguiente modo:

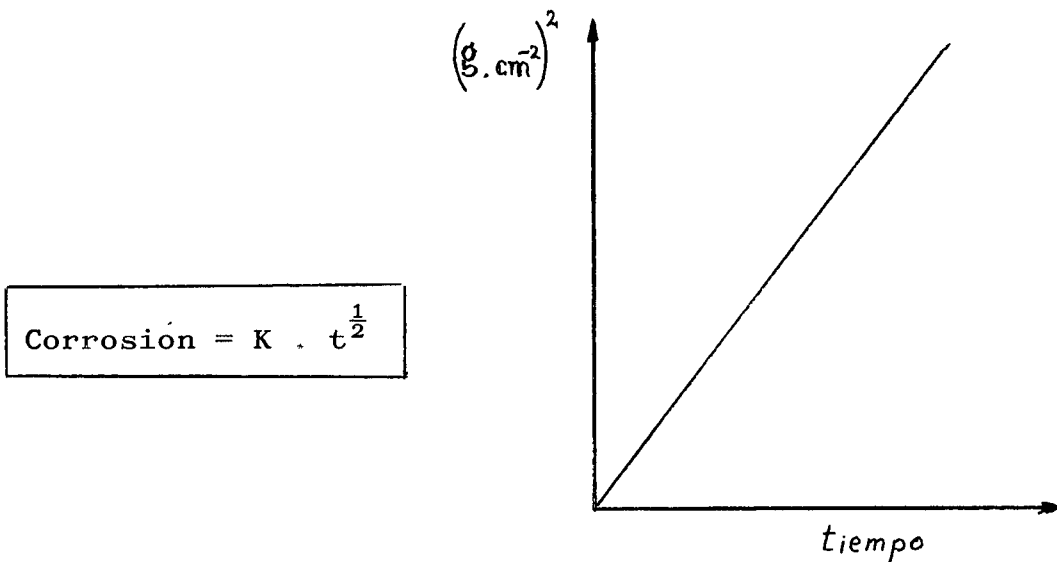
- a) Disolucion fisica del oxigeno en el oxido,
- b) difusion de este oxigeno hacia la interface interna".

De esta manera, la velocidad de oxidacion estaria gobernada por la velocidad con que la especie reaccionante es transportada a traves del oxido. El flujo del material y por consiguiente la velocidad de aumento de espesor del oxido sera, segun esto, inversamente proporcional al espesor del oxido ya formado:

$$\frac{dy}{dt} = K \cdot \frac{1}{y}$$

y = espesor del óxido
t = tiempo
K = constante

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

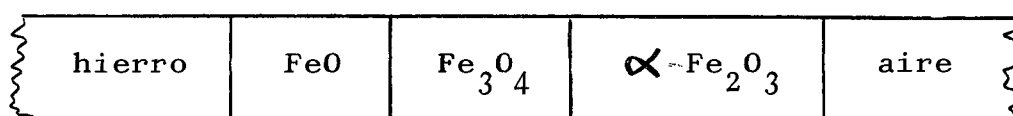


Los resultados acumulados desde 1923 hasta la fecha confirman que el crecimiento de óxidos está gobernado por difusión, y que la ley parabólica es aplicable en muchos casos. Por ejemplo, el hierro sigue una ley parabólica de oxidación entre 500° y 900°C. Otros metales que siguen esta ley son el níquel 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

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

vapores de halogenos 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)

En dirección opuesta a los iones metálicos hay un flujo de vacancias catiónicas, 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)

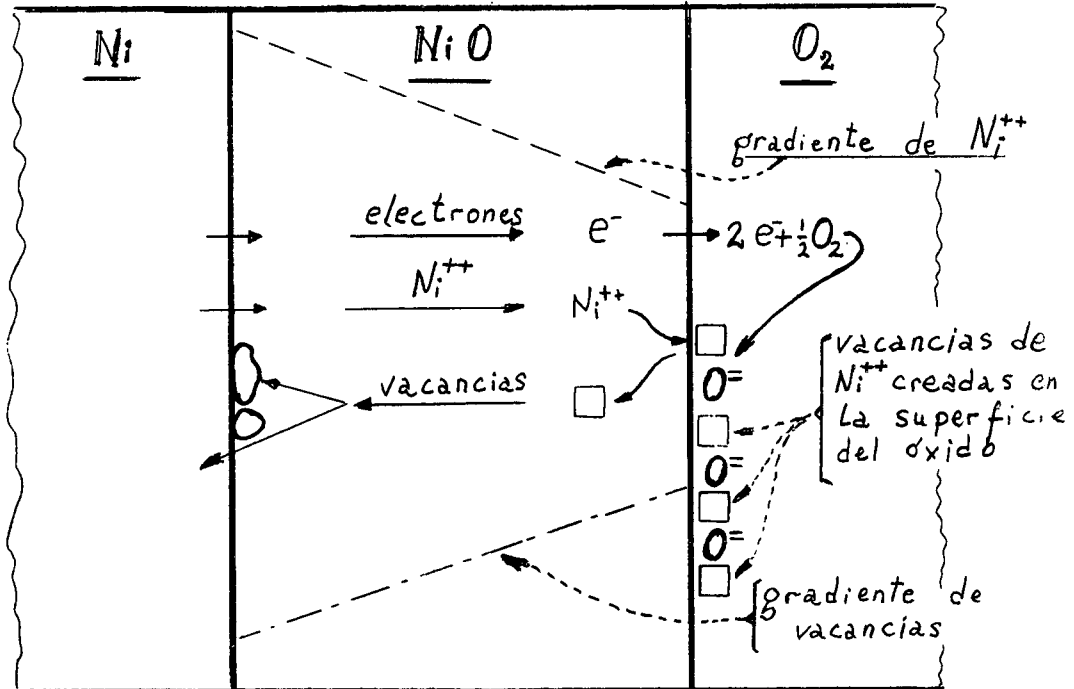
Una mejor comprensión del proceso de oxidación se obtiene estudiando la estructura de los óxidos.

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

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

(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)



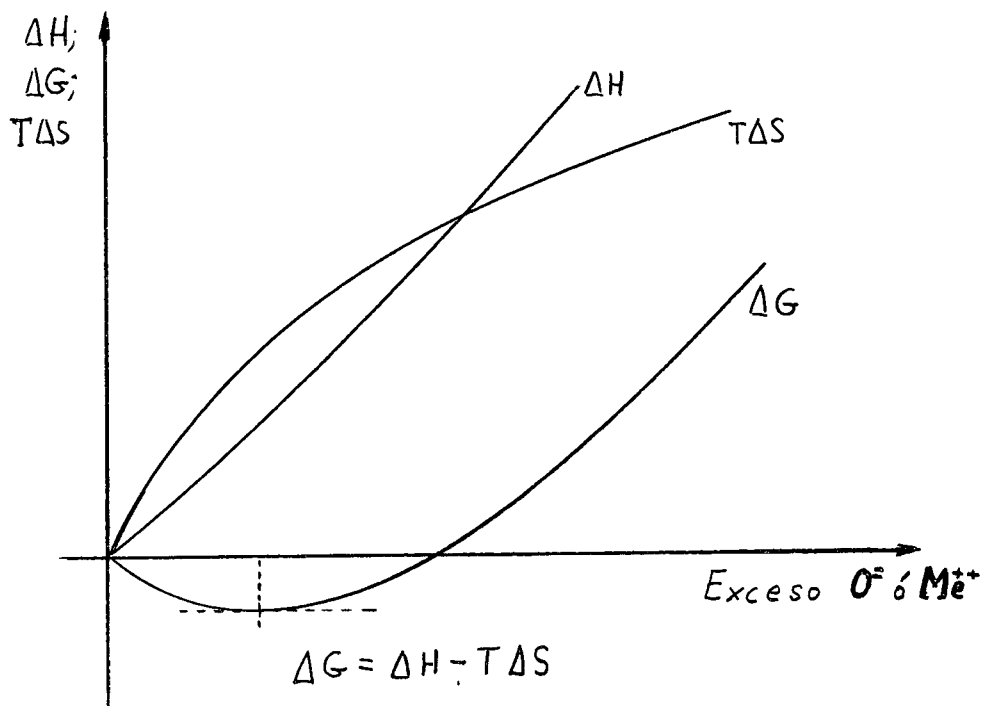
2.3. ESTRUCTURA Y ESTEQUIOMETRIA DE OXIDOS

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.

Por ejemplo, en los óxidos de hierro el oxígeno puede presentar varias secuencias de apilamiento 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 deje 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.



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

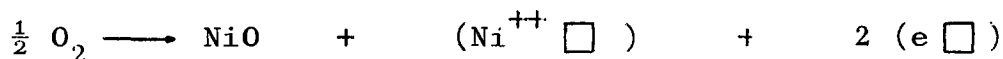
El grado de no-estequiometría varía con la temperatura (13) Así por ejemplo el NiO a 800°C es verde, aislador, soluble en ácidos y casi estequiométrico. Su fórmula es $Ni_{1,00}O_{1,00}$. En cambio a 1200°C el NiO es negro, semiconductor e insoluble en ácidos. Su composición presenta un exceso de O^{2-}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

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.

2.3.a. 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 e iones Ni^{++} 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 ($Ni^{++} \square$) y vacancias o agujeros de electrones ($e \square$) en el cristal. Los agujeros de electrones pueden ser representados como iones Ni^{+++} 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:



(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)

Por cada átomo de oxígeno absorbido por la red se forman una vacancia de cation y dos agujeros de electrones. Si $n(\text{Ni}^{++} \square)$ 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:

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

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:

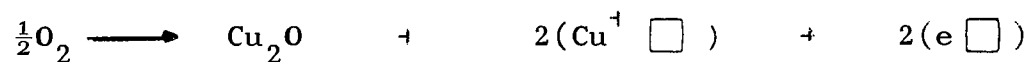
$$2 n(\text{Ni}^{++} \square) = n(e \square) = n'$$

e introduciendo n' en la ecuación de equilibrio resulta

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

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.

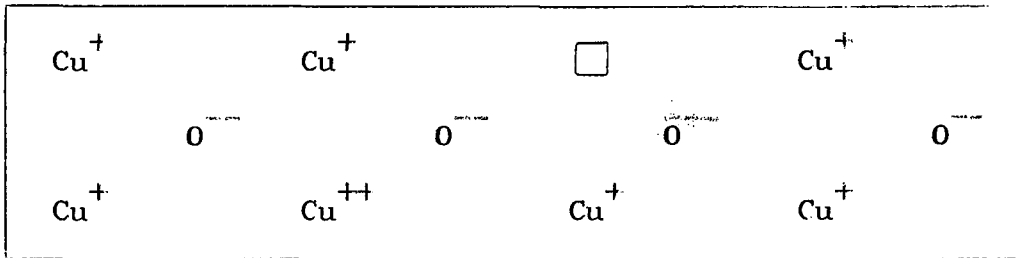
El óxido cuproso se comporta en forma similar al NiO y la reacción que lleva a la no estequiometría es la siguiente:



La concentración de defectos estará dada por:

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

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 Bénard (15)

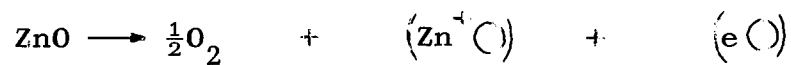
2 3 b. Oxidos tipo-n

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

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

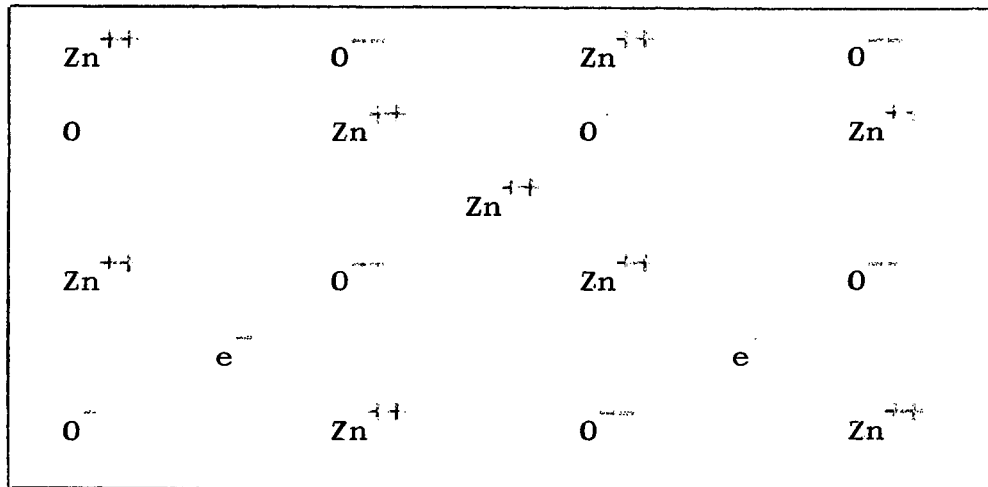
la siguiente



la cual llevaría a la siguiente relacion.

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

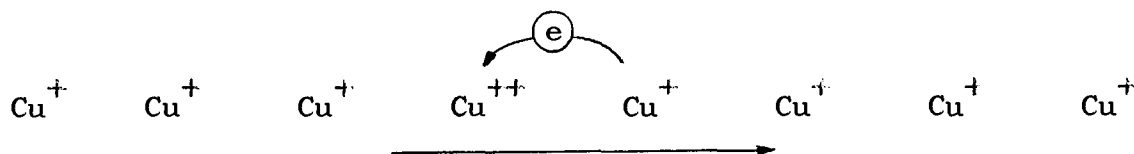
El ZnO no estequiométrico conduce la electricidad por movimiento de electrones libres (portadores negativos) y la conductividad es del tipo n. Los óxidos del tipo n presentan una disminución en la conductividad eléctrica al aumentar la presión de oxígeno. Pertenecen a este tipo también los siguientes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



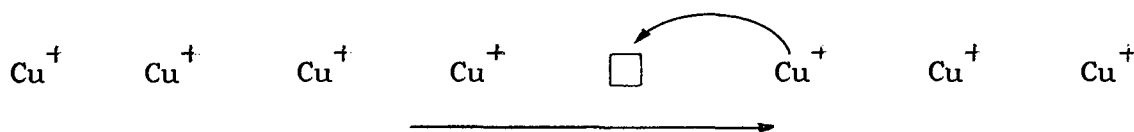
Ejemplo de un semiconductor tipo n según Benard (15)

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 movimientos de agujeros de electrones

y de electrones libres. El movimiento de defectos en Cu_2O puede esquematizarse del siguiente modo.



Movimiento de un agujero positivo



Movimiento de una vacancia catiónica

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 Cr_2O_3 y Al_2O_3 son muy buenos protectores debido a su muy bajo contenido en defectos.

2 4. EFEECTO 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 (Li_2O). Al tener un radio parecido al del ión Ni^{++} , el ión Li^+ puede entrar en la estructura sin causar mucha distorsión.

Por cada ion Li^+ que entra se debe formar un ión Ni^{3+} 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>
$\text{Li}_x \text{Ni}_{1-x} \text{O}$	$\left\{ \begin{array}{l} x < 10^{-4} \text{ ————— } 100.000 \text{ ohm.cm} \\ x = 0,1 \text{ ————— } 0,1 \text{ ohm.cm} \end{array} \right.$

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 cationicas. 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 (Cr^{3+} , Mn^{3+} , Mn^{4+}) el número de vacancias cationicas 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

2.5. 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 cationicas 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 de 8% de Al, o de 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.

2.6. 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.

2.6.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

- 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 oxido. 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 oxido.

2.6 b. Oxidación selectiva

En este caso el componente menos noble de la aleación se oxida selectivamente produciendo una capa continua de oxido. 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 oxido 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 iniciara solamente cuando el aleante activo haya pasado una cierta concentración mínima. Por ejemplo, para el Cu-Be en aire a 850°C, solo 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 mas lenta que la de la aleación Cu-1% Be.

2.7. 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 recu-

brimiento 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 ira 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).

2.8. 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, arsenico, berilio, cobalto, cobre, cromo, estaño, manganeso, molibdeno, niobio, níquel, oro, renio, tantalio, titanio, tungsteno, vanadio y zinc.

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

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 propiedades 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. Ej.: Al, Pb, Sn, Zn.
Cementación	5 a 80	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. Ej.: Al, Cr, Zn, etc.

METODO	ESPESOR (μ)	COMENTARIOS
Envainado	5 a 10% del sustrato	Se obtiene por soldadura por presión y se aplica a aquellos casos donde es posible laminar o trefilar Ej.: Al, latón, etc.
Metalizado por proyección	70 a 400	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. Ej.: Al, Zn, Acero Inoxidable etc.
Metalizado por vaporización	5 a 200	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 termicamente estables pueden ser depositados por este medio.
Reacción química en fase vapor	5 a 250	El método es muy adecuado para geometrías complejas. Las cubiertas obtenidas por este método generalmente están aleadas al sustrato y muestran buena adherencia. Ej.: Cr, Mo, Ni, V, etc.

Capítulo 3 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 velocidad de corrosión puede 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 Thenard (1819). La demostración cuantitativa de la relación entre corrientes eléctricas y ataque en metales en corrosión es debida a Evans y Hoar (1932). Estos autores demostraron que durante la corrosión se cumplían las leyes de Faraday.

3.1. ORIGEN DE LAS CORRIENTES ELECTRICAS DURANTE LA CORROSION

En los procesos de corrosión electroquímica tenemos que en general circulan sobre el material en corrosión corrientes eléctricas que originan el ataque. Las causas más frecuentes son:

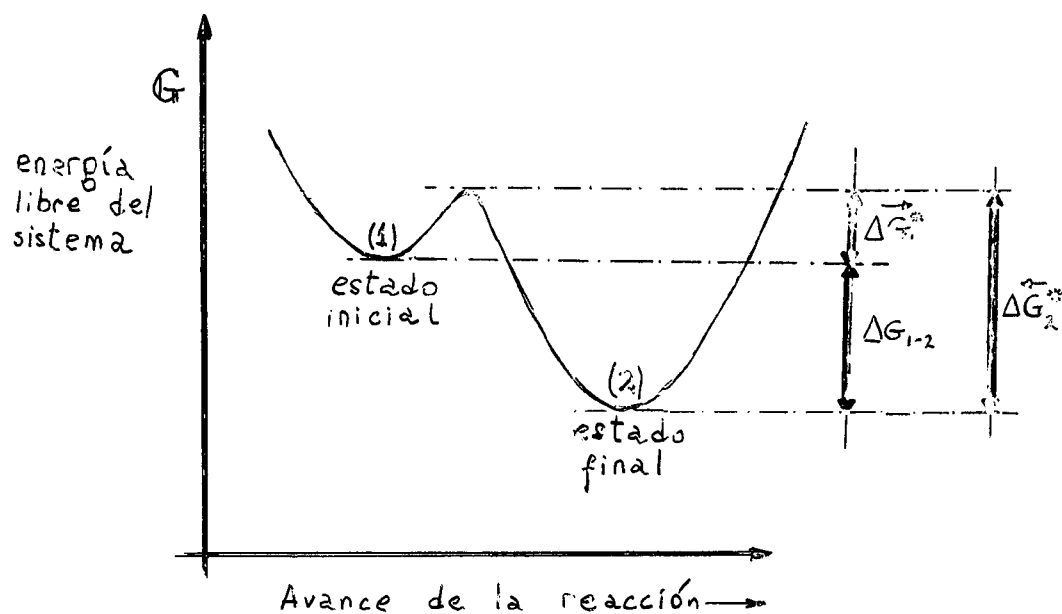
1. Dos o más metales distintos, en contacto (corrosión galvánica). Tal como ocurre con el aluminio en contacto con cobre o con grafito.
2. Presencia de fases diferentes en una misma aleación. Por ejemplo: Aleaciones termotratables de aluminio, aceros inoxidables sensibilizados, etc.
3. Presencia de capas de óxidos conductores de electrones. Por ejemplo: 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.
5. Corrientes inducidas por circuitos eléctricos mal aislados. Tal es el caso de las corrientes vagabundas en estructuras metálicas enterradas

3.2. 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 ($\Delta G < 0$).

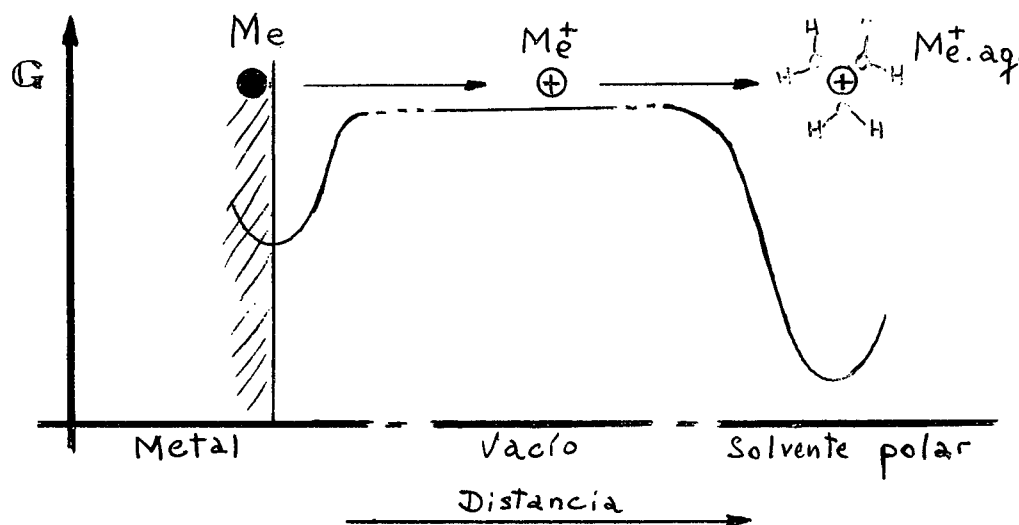
Por ejemplo, durante una reacción química el cambio de energía libre de un sistema aislado puede esquematizarse en una forma simplificada, del siguiente modo:



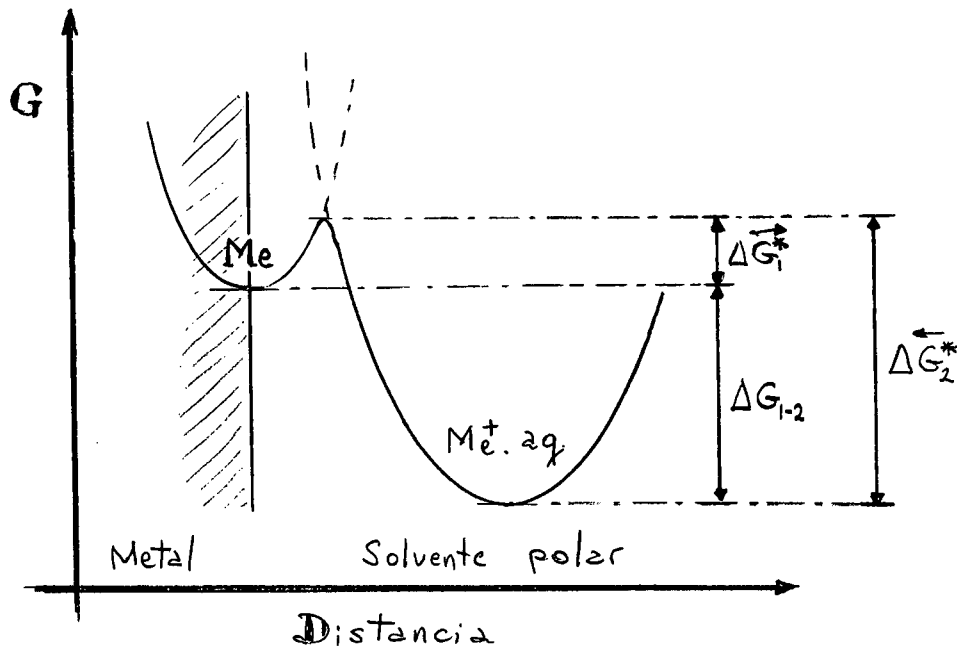
ΔG_{1-2} mide el cambio de energía libre sufrido por el sistema durante la reacción, al pasar los átomos del estado (1) al estado (2). ΔG_1^* es la energía de activación de la reacción $1 \longrightarrow 2$; es decir, es la barrera de energía que deben saltar los átomos para poder pasar del estado inicial (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^*).

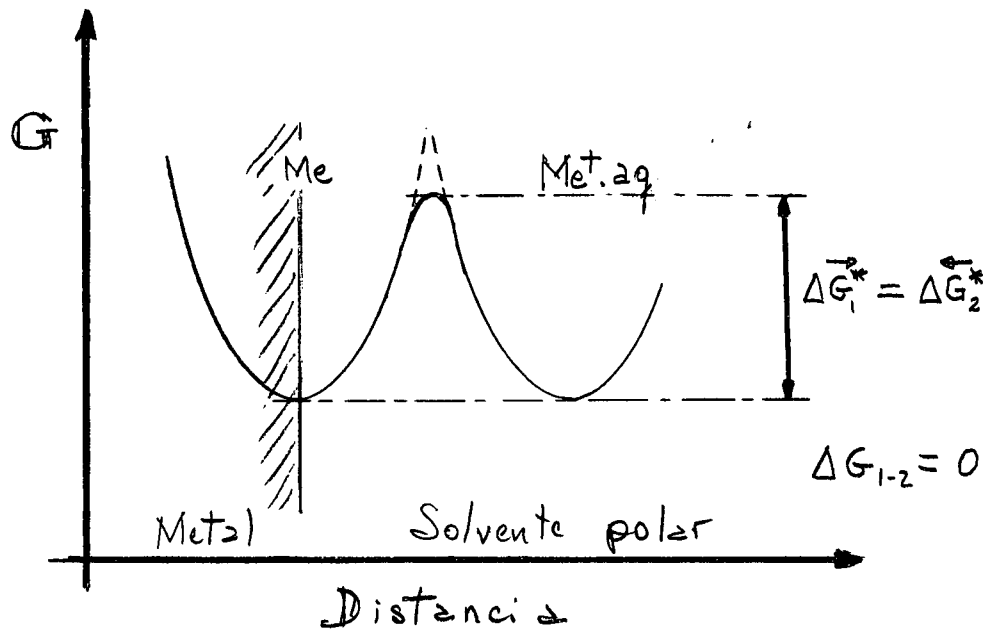
Supongamos ahora que tenemos un metal en el vacío. Para que un ion metálico pueda dejar su posición de equilibrio dentro del metal y pasar al vacío, en forma de gas iónico, necesitará una energía muy alta (aprox. 6eV) y se encontrará en un estado muy inestable. Si este ion metálico gaseoso es colocado 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. De este modo, en tanto resulta muy poco probable el pasaje de un ión metálico desde el metal al vacío, la reacción es mucho más fácil cuando se trata de pasar desde el metal a un medio polar.



Tratándose de partículas cargadas, el pasaje de iones del metal a la solución creará una diferencia de potencial en la interfase metal-solución, que al ir aumentando, irá oponiéndose al pasaje de nuevos iones. Finalmente se alcanzará una diferencia de potencial para la 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 una diferencia de potencial en el equilibrio que será distinta 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 experimentalmente impracticable. En cambio resulta mucho más fácil formar una pila con dos electrodos y medir la diferencia de potencial entre ambos. Por esto se busca un electrodo cuyo potencial fuese fácilmente reproducible y se lo toma como patrón. Se eligió para este fin el electrodo normal de hidrógeno. Consiste en una lámina de platino platinada sumergida en una solución ácida de actividad de hidrógeno igual a 1,0M (pH = 0) y sobre la cual se burbujea hidrógeno a una

presión de 1 atmósfera. Por convención se asigna a este electrodo, a cualquier temperatura, el potencial cero. De esta manera el potencial de los demás electrodos está dado por la pila que forman estos con el electrodo de hidrógeno.

SERIE ELECTROQUÍMICA

Electrodo	Potencial normal (\mathcal{E}°) en volts
$\text{Au}^{+++} + 3\text{e}^{-} = \text{Au}$	+1,42
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^{-} = 2\text{Cl}^{-}$	+1,3583
$\text{O}_2 + 4\text{H}^{+} + 4\text{e}^{-} = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,229
$\text{NO}_3^{-} + 3\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
$\text{Ag}^{+} + 1\text{e}^{-} = \text{Ag}$	+0,7996
$1/2 (\text{Hg})_2^{++} + 2\text{e}^{-} = \text{Hg}$	+0,7986
$\text{Fe}^{+++} + 1\text{e}^{-} = \text{Fe}^{++}$	+0,770
$\text{Cu}^{++} + 2\text{e}^{-} = \text{Cu}$	+0,3402
$2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} = \text{H}_2$	0,0000
$\text{Pb}^{++} + 2\text{e}^{-} = \text{Pb}$	-0,1263
$\text{Sn}^{++} + 2\text{e}^{-} = \text{Sn}$	-0,1364
$\text{Ni}^{++} + 2\text{e}^{-} = \text{Ni}$	-0,23
$\text{Fe}^{++} + 2\text{e}^{-} = \text{Fe}$	-0,409
$\text{Cr}^{+++} + 3\text{e}^{-} = \text{Cr}$	-0,74
$\text{Zn}^{++} + 2\text{e}^{-} = \text{Zn}$	-0,7628
$\text{Al}^{+++} + 3\text{e}^{-} = \text{Al}$	-1,706
$\text{Mg}^{++} + 2\text{e}^{-} = \text{Mg}$	-2,375
$\text{Li}^{+} + 1\text{e}^{-} = \text{Li}$	-3,045

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.

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

siendo.

\mathcal{E} = potencial, en escala de hidrogeno, del metal M en una solución de concentración (M^{z+}) de sus iones

R = constante de los gases

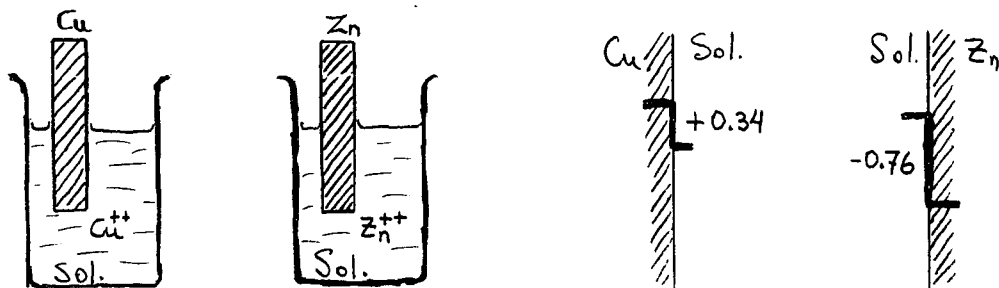
T = temperatura absoluta $^{\circ}\text{K}$

\mathcal{E}° = potencial del metal M en una solución de concentración unitaria de sus iones

3.3. PILAS

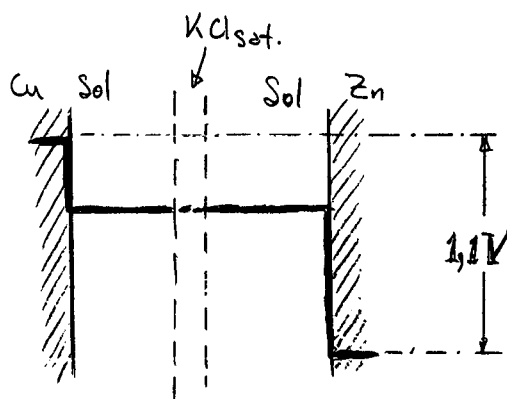
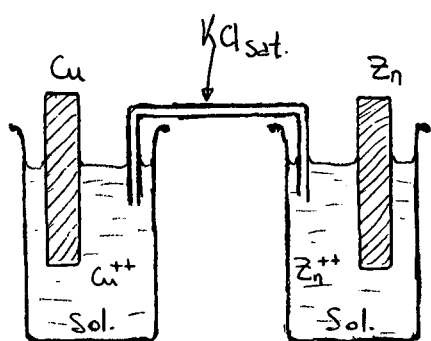
Dijimos que al poner un metal en una solución que contenga sus iones aparecerá una diferencia de potencial por pasaje de iones metálicos entre el metal y la solución. Finalmente se llegará a un equilibrio para el cual deja de haber pasaje neto en una u otra dirección. Para cada metal habrá un potencial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

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



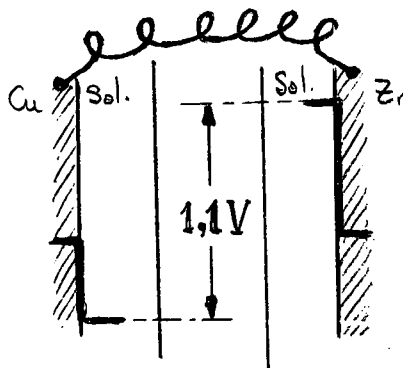
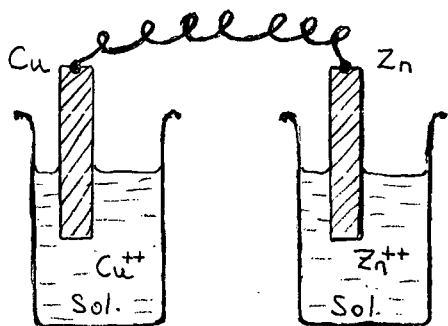
Nótese que estos valores son arbitrarios, y se originan del hecho de haber tomado el potencial del electrodo de hidrógeno como igual a cero

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 1,1V.

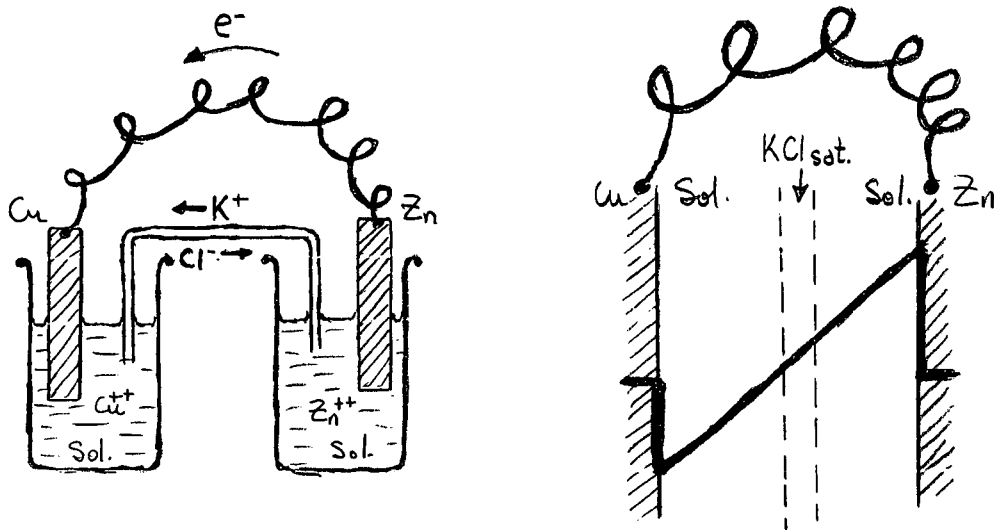


Se recurre a un puente salino, por ejemplo una solución saturada de ClK, para evitar la mezcla de las dos soluciones y a la vez para disminuir la diferencia de potencial que suele formarse en las uniones entre dos electrolitos diferentes.

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 1,1V.



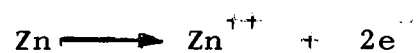
Finalmente si unimos las soluciones con el puente salino y los metales con alguna union de muy baja resistencia tendremos una pila en cortocircuito, y la corriente que circule estara determinada por la resistencia del electrolito y la diferencia de potencial entre las soluciones adyacentes a los electrodos.



Sobre el electrodo de cobre tendra lugar la reaccion catodica de deposicion de iones cobre



En tanto que sobre el electrodo de cinc tendra lugar la reaccion anodica de disolucion del metal



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

3.4. SOBREPOTENCIAL Y POLARIZACION

Cuando un metal está en equilibrio con una solución conteniendo sus propios iones, en ausencia de reacciones que interfieran, el metal tendrá un potencial \mathcal{E} dado por la ecuación de Nerst. Si se hace circular una corriente por dicho electrodo el potencial variara, y el nuevo valor del potencial E dependerá de la corriente. La diferencia entre ambos potenciales se conoce como sobrepotencial

$$\eta = E - \mathcal{E}$$

(1) G F Akimov- THÉORIE ET MÉTHODES D'ESSAI DE LA CORROSION DES MÉTAUX. Dunod. Paris, 1957.

Puede ocurrir que el potencial inicial no sea igual al potencial reversible termodinámico \mathcal{E} sino que, debido a reacciones que interfieren, tenga un valor diferente U_{mix} . Este es el caso más común en corrosión, y dicho valor es conocido como potencial de corrosión o potencial mixto. Este potencial también varía si se hace circular una corriente por el electrodo, esta variación es conocida como polarización.

$$\eta' = E - U_{\text{mix}}$$

3.5 SOBREPOTENCIAL DE TRANSFERENCIA DE CARGA (η_t)

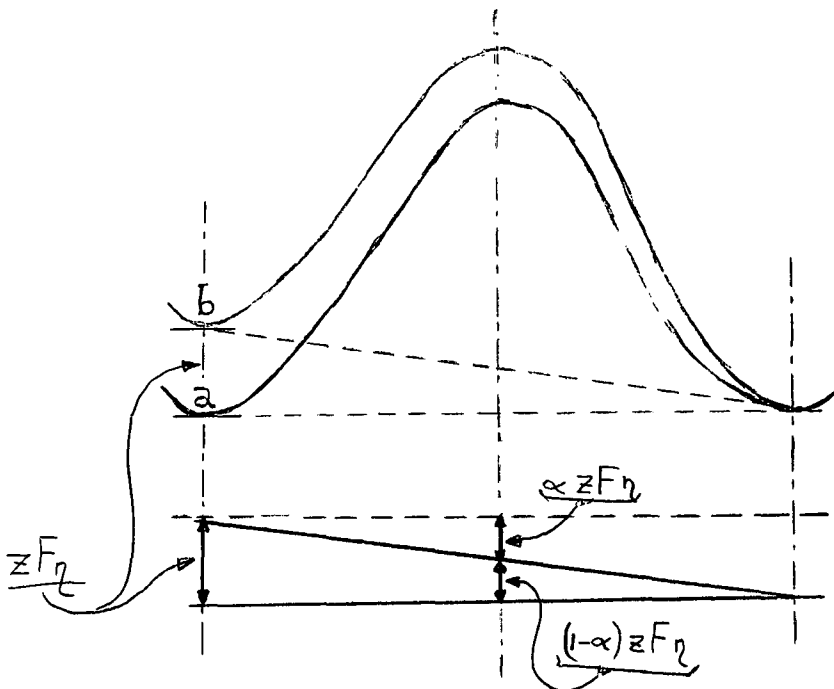
En el párrafo 3.2 vimos que la velocidad de una reacción está determinada por la barrera de potencial que deben cruzar las especies reaccionantes para pasar de un estado a otro. Modificando la altura de dicha barrera es posible modificar la velocidad de una reacción. Para una reacción química, por ejemplo, la modificación puede lograrse variando la temperatura del sistema. De este modo se encuentra que con una variación de temperatura de unos 10°C es posible duplicar la velocidad de una reacción química.

En las reacciones electroquímicas, las barreras de potencial pueden ser modificadas mediante variaciones en el potencial de electrodo. Es tan importante esta variable en los procesos electroquímicos, que una variación de solamente 1 volt en el potencial de electrodo puede aumentar en más de 10^{10} veces la velocidad de una reacción.

Si al sistema en equilibrio se le aplica un sobrepotencial η , la curva de energía libre se modifica desde a a b, en un valor igual a $zF\eta$: (ver figura Pág. 38)

La altura de la barrera de energía para la reacción anódica habrá disminuido en un valor $\alpha zF\eta$ o sea que la velocidad de la reacción anódica se habrá acelerado en una magnitud función de dicho factor. Por su parte la reacción catódica se encontrará con una barrera incrementada en $(1 - \alpha)zF\eta$ y por consiguiente su velocidad se verá disminuida en una magnitud relacionada con este factor α se conoce como coeficiente

de transferencia, y su valor varía entre 0 y 1. Según algunos autores, este coeficiente de transferencia no tendría un significado físico claro (2)



Siguiendo con esta descripción pseudo-termodinámica del proceso de reacción de electrodo, se demuestra que la reacción anódica está determinada por el sobrepotencial según una ley del tipo:

$$i_+ = i_0 \cdot \exp \left(\frac{\alpha zF}{RT} \eta \right) \quad (\text{I})$$

en tanto que la reacción catódica está gobernada por una ley del tipo:

(2) H. H. Bauer, J. Electroanal. Chem. 16, 419 (1968)

$$i = -i_0 \exp \left[(1-\alpha) \frac{zF}{RT} \eta \right] \quad (\text{II})$$

Cuando el sobrepotencial es nulo, la densidad de corriente anódica es igual y de signo opuesto a la densidad de corriente catódica. Esta densidad de corriente, al potencial de equilibrio, es conocida como corriente de intercambio (i_0).

$$i_{\pm} = |i| = i_0 \quad (\text{III})$$

En las mediciones comunes de corriente no es posible diferenciar la componente anódica de la componente catódica. Se mide la suma algebraica de ambos valores

$$i = i_{\pm} + i = i_0 \left[\exp \left(\alpha \frac{zF}{RT} \eta \right) - \exp \left(- (1-\alpha) \frac{zF}{RT} \eta \right) \right] \quad (\text{IV})$$

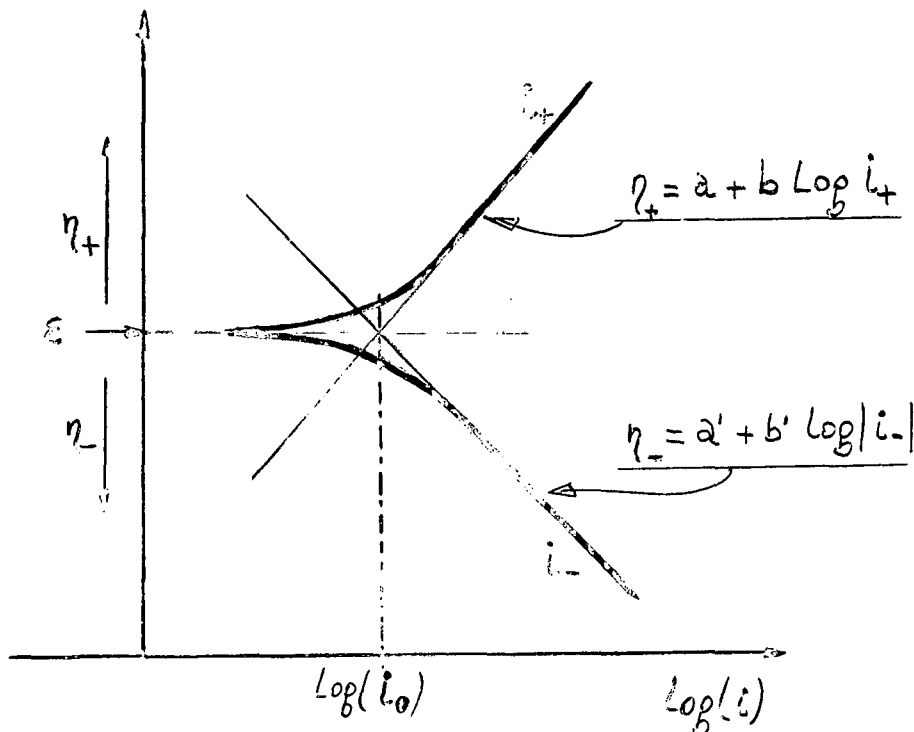
Al potencial de equilibrio ($\eta = 0$) la corriente medida exteriormente es nula. Al aplicar un sobrepotencial positivo la corriente parcial positiva aumenta, en tanto que la corriente parcial negativa disminuye. La resultante es una corriente positiva medible exteriormente. Cuando el sobrepotencial alcanza un valor suficientemente alto ($\eta \gg \frac{RT}{zF}$)* la componente negativa en la ecuación (IV) se vuelve despreciable, y solo nos queda la componente positiva. En estas condiciones se tiene la llamada Ecuación de Tafel

$$\eta = a + b \log (i)$$

Esta relación logarítmica entre la densidad de corriente y el sobrepotencial es característica de los procesos controlados por transferencia de carga

(*) En general se trata de valores de sobrepotencial iguales o superiores a los 100 mV

Del mismo modo, la densidad de corriente positiva se vuelve despreciable respecto a la corriente negativa cuando se aplican sobrepotenciales negativos suficientemente altos. Si se determinan los segmentos logarítmicos de la reacción anódica y de la reacción catódica, y se los extrapola, ambos se cortan al potencial de equilibrio, y la densidad de corriente en dicho punto será la corriente de intercambio (i_0).



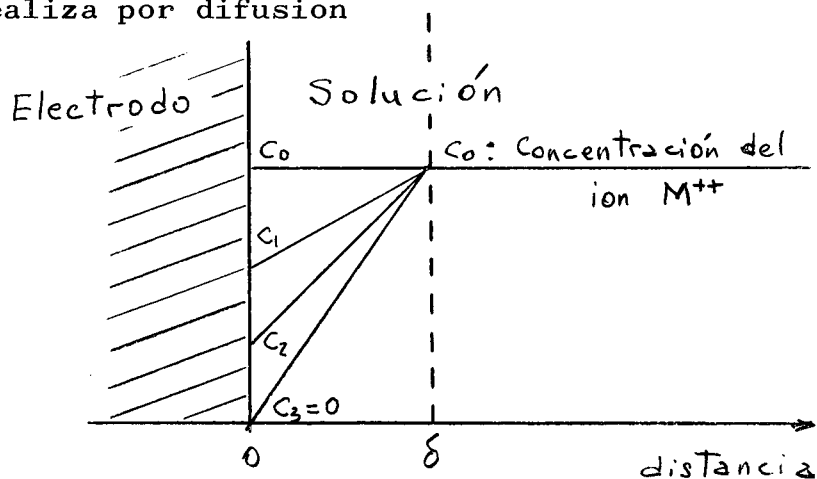
La ecuación (IV) nos indica la velocidad con que se desarrolla una reacción electroquímica cuando la apartamos de su potencial de equilibrio. Esta es la velocidad máxima de pasaje de partículas cargadas a través de la interfase metal/solución para un dado sobrepotencial. A este sobrepotencial se lo conoce como sobrepotencial de transferencia de carga (η_t).

3 6 SOBREPOTENCIAL DE DIFUSION (η_D)

Normalmente los iones, tanto antes de reaccionar como despues de haberlo hecho, deben pasar por una serie de etapas que a su vez pueden frenar la reaccion electroquimica. Se tienen asi diversas formas de sobrepotencial que se suman al de transferencia de carga.

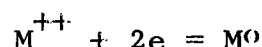
Uno de estos sobrepotenciales es el de difusion. Su efecto es particularmente importante en los procesos de corrosion controlados por la reaccion catodica. Por ejemplo cuando la velocidad de corrosion esta determinada por la velocidad de llegada de oxígeno a la superficie del metal en corrosion. Tambien juega un papel importante en las reacciones de electrodeposicion de metales.

Rodeando a los electrodos sumergidos en un electrolito, se encuentra una pelicula de liquido, de espesor δ , cuya movilidad es practicamente nula. El espesor de dicha pelicula varia con el grado de agitacion del electrolito. En soluciones fuertemente agitadas puede alcanzar valores del orden de 10^{-3} cm, en tanto que en soluciones estancas suele tener espesores de unos 10^{-2} cm (3). El transporte de materia a traves de esta pelicula se realiza por difusion.



(3) K J. Vetter, ELECTROCHEMICAL KINETICS, Academic Press, N Y. 1967

Supongamos que sobre el electrodo se desarrolla la siguiente reacción.

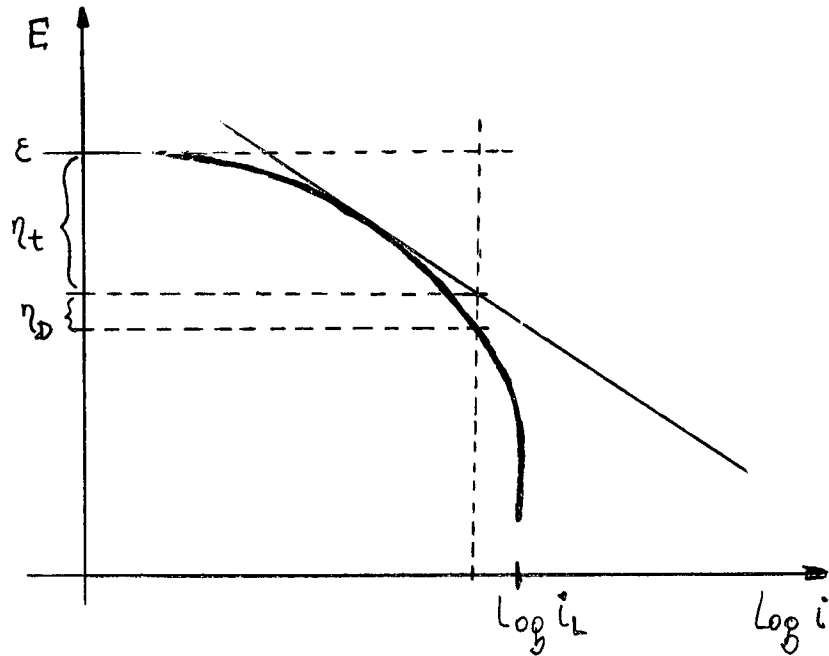


Al potencial de equilibrio no circulará ninguna corriente externa, y la concentración de M^{++} en contacto con el electrodo será igual a la del seno de la solución (C_0). Al aplicar un cierto sobrepotencial catódico parte de dichos iones M^{++} comenzará a consumirse en el electrodo. La reposición de los mismos se logrará por difusión a través de la película de difusión, produciéndose un gradiente de concentraciones entre la solución y la superficie del electrodo ($\Delta C_1 = C_0 - C_1$). Al incrementar el sobrepotencial catódico se acelerará el consumo de M^{++} , aumentando el gradiente de concentraciones ($\Delta C_2 = C_0 - C_2$). Finalmente se llega a un sobrepotencial para el cual la concentración de M^{++} en la interfase del metal será nula ($C_3=0$). Todo nuevo incremento en el sobrepotencial catódico no modificará la corriente de reacción. La misma estará determinada por la velocidad con que difunde M^{++} en la película de difusión. La densidad de corriente que circula en estas condiciones se conoce como corriente límite (i_L). La corriente límite será directamente proporcional a la concentración de M^{++} en el seno de la solución (C_0), y a su coeficiente de difusión (D_M), e inversamente proporcional al espesor de la película de difusión (δ):

$$i_L \propto \frac{D_M \cdot C_0}{\delta}$$

O sea que agitando una solución, al disminuir δ se aumenta la corriente límite.

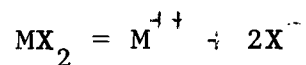
En una curva de polarización, el efecto de la polarización por difusión aparece como una desviación de la ley de Tafel. Esta desviación irá aumentando hasta que se alcance el valor de la corriente límite.



3.7. SOBREPOTENCIALES DE CRISTALIZACION (η_c); DE REACCION (η_R); Y OHMICO (η_Ω)

En un proceso de electrodeposicion de metales, la etapa de difusion superficial del metal depositado, hasta ubicarse en un sitio ordenado de la red cristalina puede ser una etapa lenta. Esto da lugar a lo que se conoce como sobrepotencial de cristalización (η_c)

Puede ocurrir en otros casos que el ion reaccionante M^{+} , no se encuentre libre en la solucion, sino que resulte de una reaccion previa



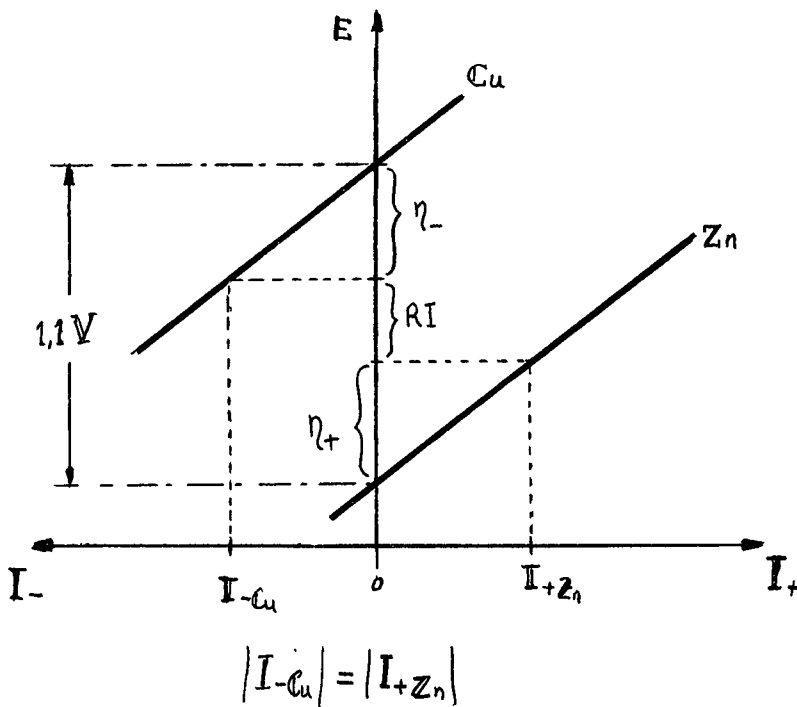
Si esta reaccion es lenta, interferira con el proceso de electrodo creando una nueva forma de sobrepotencial, conocida

como sobrepotencial de reacción (η_R). Estas dos formas de sobrepotencial no son muy frecuentes en los procesos de corrosión, y una mayor información sobre las mismas puede verse en (3).

Finalmente, hay una caída ohmica de potencial, o sobrepotencial óhmico (η_Ω), que puede localizarse en películas de óxido que cubren el electrodo, o puede localizarse en el electrolito. En el primer caso es responsable del campo eléctrico que lleva al crecimiento del óxido. En el segundo caso, en cambio su valor no afectará al proceso del electrodo, por lo que deberá eliminarse de las mediciones. Sobre la eliminación de las caídas ohmicas en el electrolito volveremos a hablar en el capítulo 4.

3.8. PILA Cu-Zn

En el caso de la pila Cu-Zn que vimos en el párrafo 3.3, la razón de la diferencia entre el cálculo y el valor experimental puede esquematizarse del siguiente modo:



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 consideramos 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.

3.9. REACCIONES ANODICAS

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.

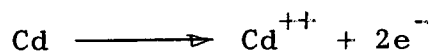
Algunos metales siguen un mecanismo de reacción anódica simple. Por ejemplo la plata, en soluciones de ácido perclórico, pasa directamente a la solución según la reacción: (4)



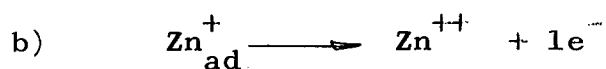
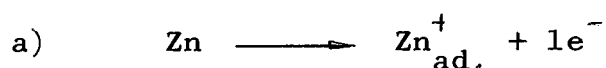
tal como aparece esquematizado en la figura 1.

(4) H Gerischer THE SURFACE CHEMISTRY OF METALS AND SEMICONDUCTORS (H.C.Gatos, Ed.) J. Wiley & Sons, N.Y. 1959.

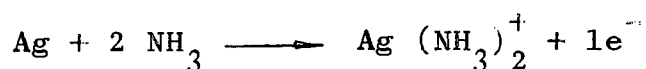
El cadmio en soluciones de sulfato de potasio y de cadmio se disolvería también en una sola etapa: (3)



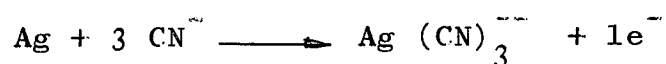
Un poco más compleja es la reacción de disolución anódica del zinc en ácido perclórico, que ocurriría en dos etapas: (5)



En presencia de iones complejantes la reacción de disolución puede ser simple, como en el caso siguiente: (3)



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:

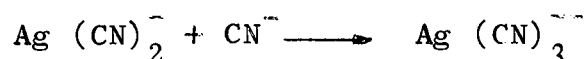


y ocurre en dos etapas. Primero se produce la reacción de transferencia de carga:

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



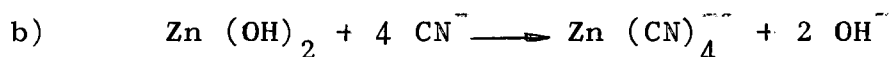
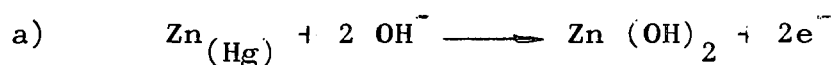
que luego es seguida por la reacción química:



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



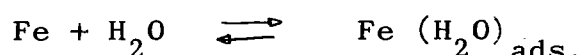
De este modo los iones OH^- no se consumen durante la reacción pero participan en la misma "catalizandola".

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^- (6), así como también por otros aniones tales como Cl^- , SO_4^{2-} , etc. (7). Las diferentes etapas que seguiría la disolución del hierro serían las siguientes:

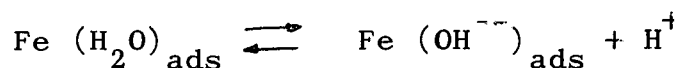
(6) W.J. Lorenz y G. Eichkorn, 3rd International Congress on Metallic Corrosion, Moscow 1966. Swets & Zeitlinger, Amsterdam 1969, Vol 1, pág 186.

(7) Ya. M. Kolotyrkin, 3rd International Congress, Id Id., Vol. 1, pág 73

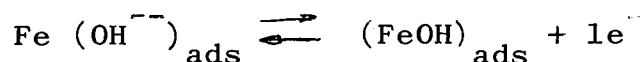
a) Adsorción de una molécula de agua:



b) Disociación del agua adsorbida:

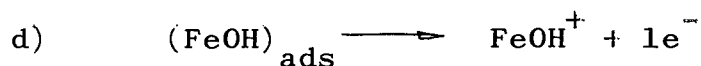


c) Transferencia de un electrón:

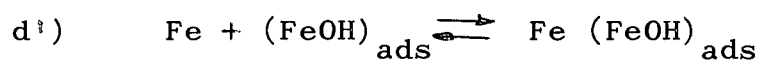


Las reacciones a), b) y c) serían rápidas, alcanzándose fácilmente el equilibrio. La reacción siguiente sería la más lenta, actuando así como etapa reguladora. La naturaleza de la reacción reguladora en la disolución del hierro no parece estar totalmente esclarecida.

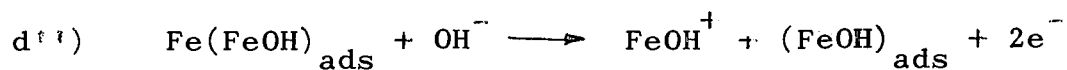
Varios autores proponen distintas reacciones. Según Lorenz y col (5) las discrepancias se deberían a que el estado metalúrgico del metal usado por los distintos autores no sería el mismo. Cuando se usa hierro recocido la etapa controladora correspondería a la reacción:



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

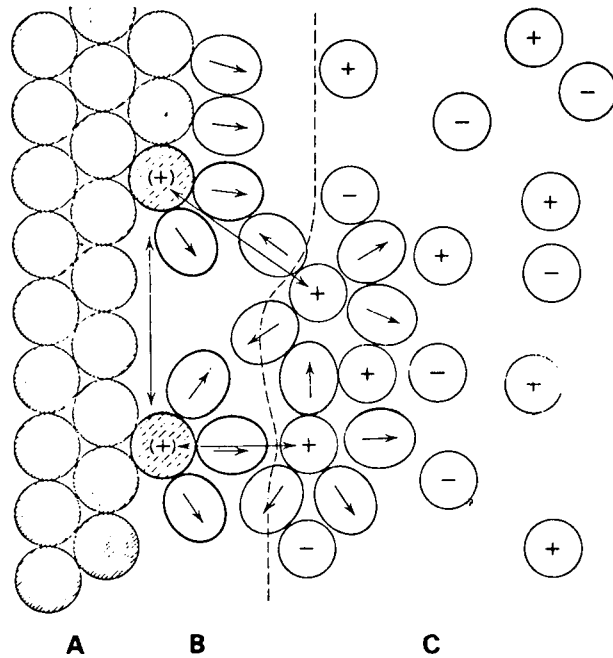


Figura 1. Representación esquemática del mecanismo de disolución de un metal (Ag) según Gerischer (4).
 A: Metal; B: Doble Capa; C: Solución.

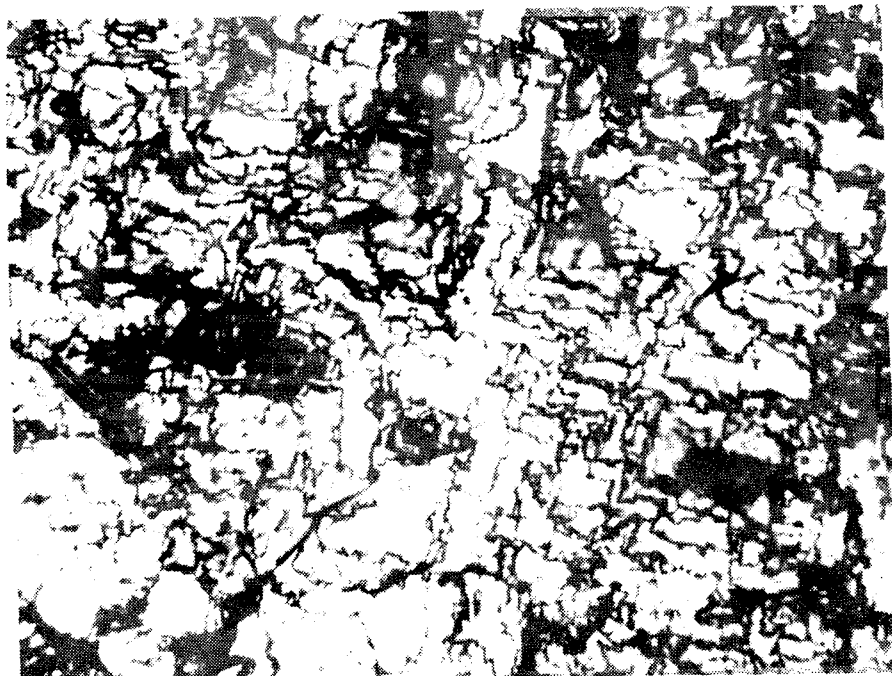


Figura 2. Disolución anódica del Ni en ácido sulfúrico 5M.(400X)(8).

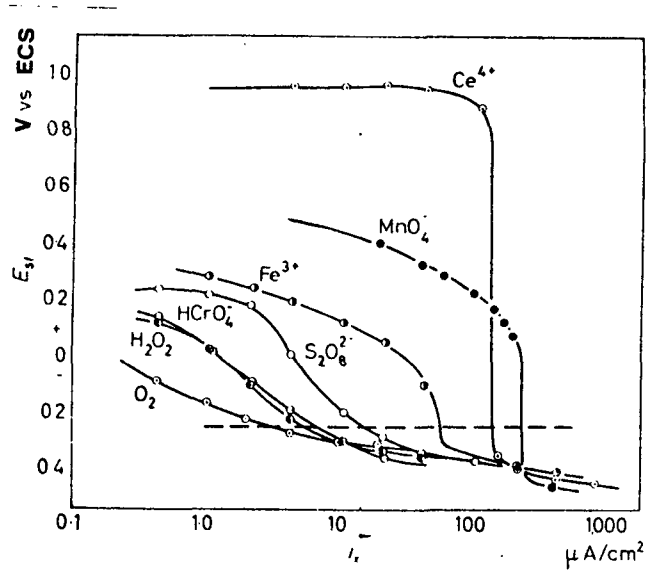


Figura 3. Curvas de polarización catódica de varios oxidantes sobre acero inoxidable 304, en ácido sulfúrico. Concentración del oxidante: $3 \cdot 10^{-3}$ N. (9).

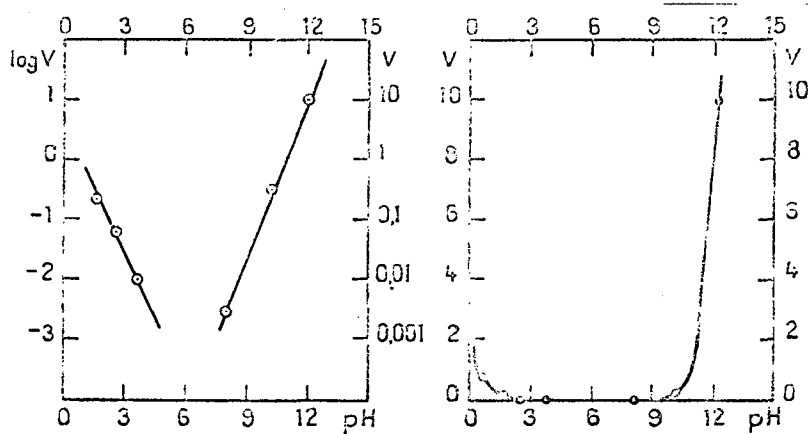
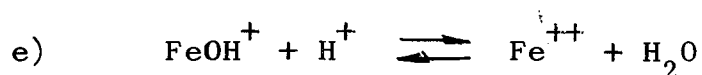
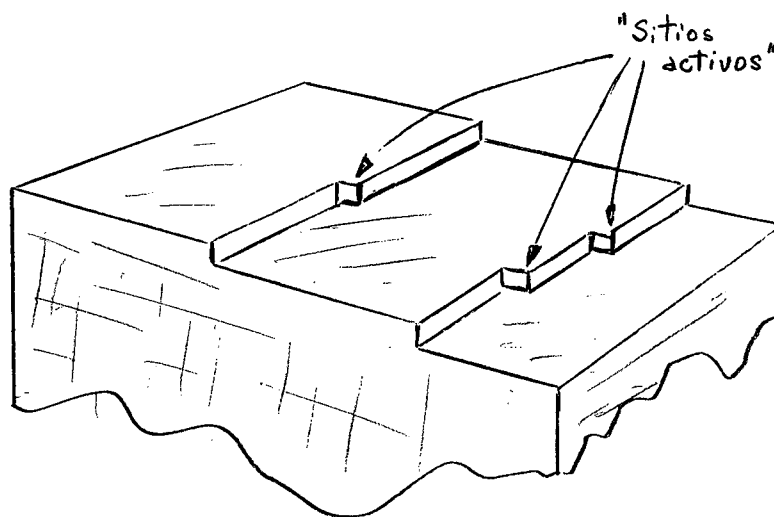


Figura 4. Efecto del pH sobre la velocidad de corrosión del aluminio, (12); V = Velocidad de corrosión en $\text{mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{h}$.

rápida:

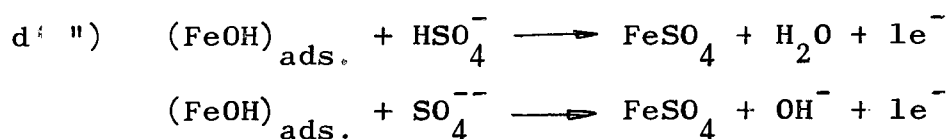


Los "sitios activos" a los que se hace referencia arriba serían escalones en la superficie del metal, ver Fig. 1, donde los átomos de los bordes estarían menos ligados a la red metálica que los de las superficies lisas. La energía necesaria para remover un átomo de un sitio de esta naturaleza es considerablemente 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 dislocación 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. (8)



(8) I.L. Alanis y J.R. Galvele. Influencia de la concentración aniónica en el comportamiento anódico de metales. PMM/I-104, Buenos Aires, 1972.

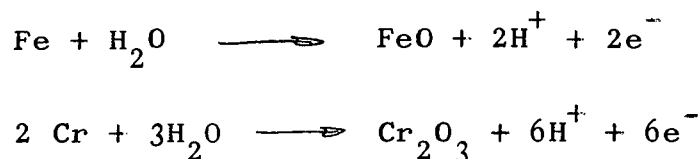
Volviendo a la reacción del hierro, se sabe que numerosos aniones también aceleran el proceso de disolución. Según Kolotyркиn (7) el mecanismo de disolución sería igual al que acabamos de ver, hasta la reacción c). Pero ahora las reacciones lentas que controlan el mecanismo, en presencia de sulfatos, serían las siguientes:



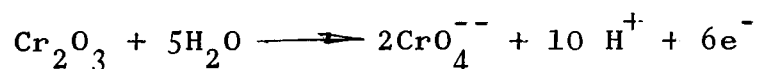
Mecanismos de disolución similares a los del hierro se mencionan también para el cobalto y el níquel (7).

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

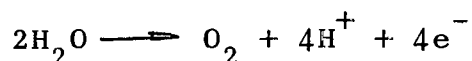
a) Formación de un óxido o hidróxido:



b) Oxidación del óxido formado en a):



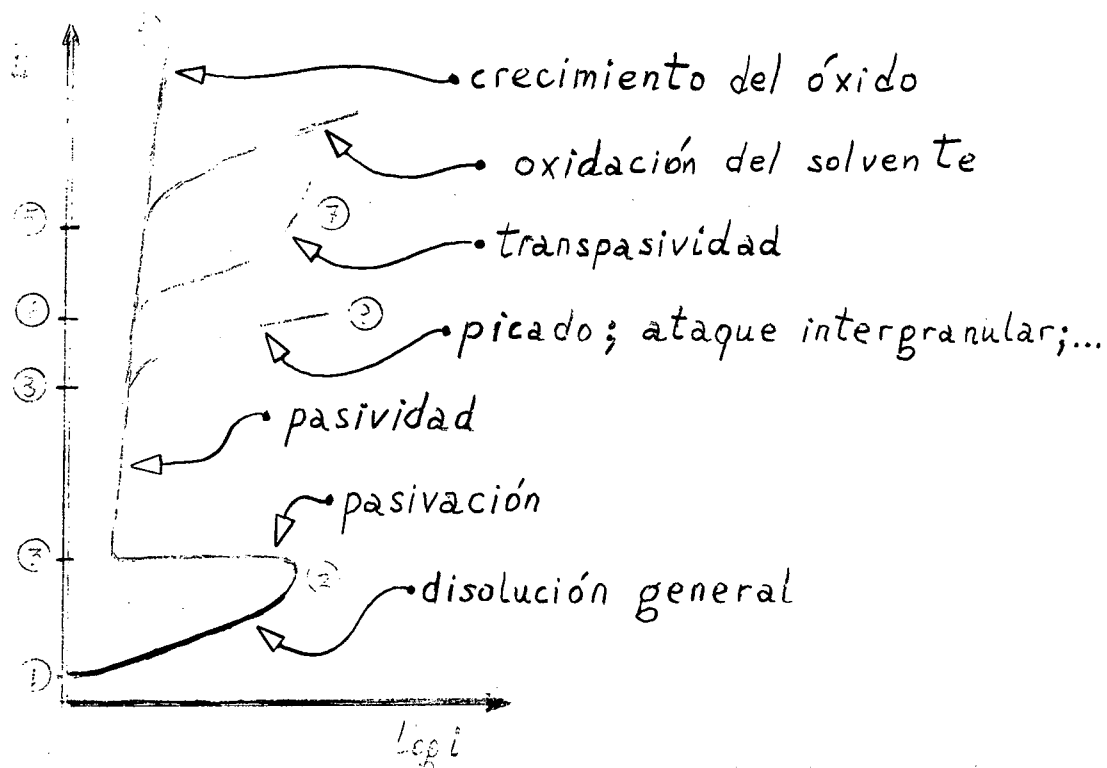
c) Descomposición de la solución:



Para mayor información sobre mecanismos de electrodos, así como métodos para determinar dichos mecanismos, se recomienda consultar el libro "ELECTROCHEMICAL KINETICS" de Vetter (3).

3.10. CURVAS DE POLARIZACION ANODICA

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, acumulación de productos de corrosión, formación de óxido, etc.) 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 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.

En ciertas soluciones, por encima de un determinado potencial, la película pasivante puede perder estabilidad. 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., frente a iones tales como cloruros, nitratos, bromuros, etc.

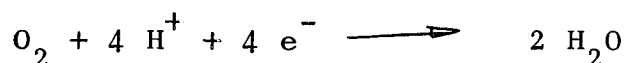
También puede observarse en estas condiciones ataque intergranular o la aparición de corrosión bajo tensiones.

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 artificialmente, 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.

3.11. REACCIONES CATÓDICAS

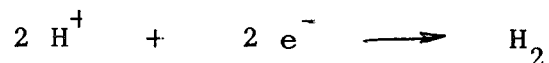
Una de las reacciones catódicas más importantes en los procesos de corrosión es la de reducción del oxígeno.



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

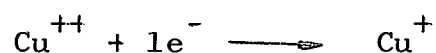
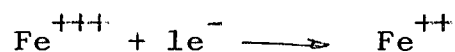
Otra reacción catódica importante, en especial en los

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 un 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.

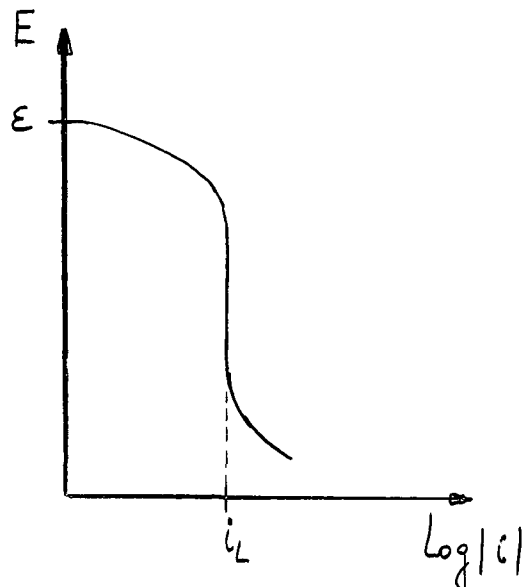
En cuanto al mecanismo de reacción, las reacciones catódicas pueden presentar las mismas complicaciones que las vistas en las reacciones anódicas (3).

3.12. CURVAS DE POLARIZACION CATODICA

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.



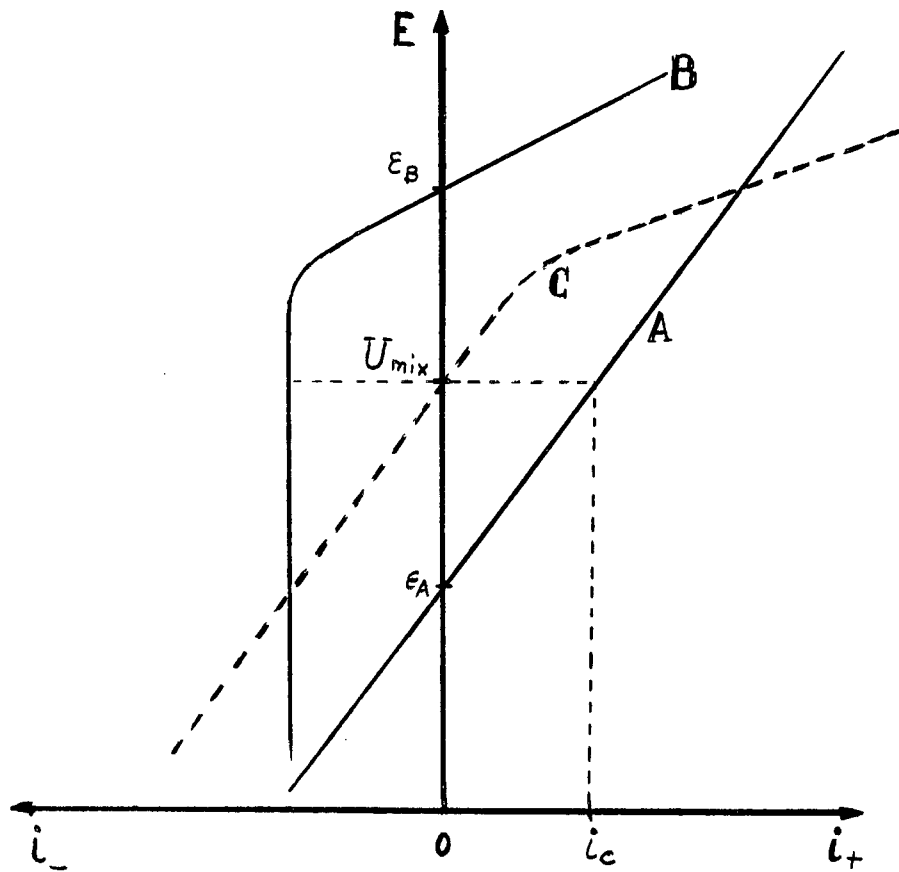
Acabamos de ver que la corriente límite está determinada por la concentración del oxidante. Sin embargo la facilidad con que se alcanza tal corriente límite depende del material sobre el cual está ocurriendo la reacción. Sobre metales nobles la reacción catódica suele desarrollarse fácilmente, sin embargo, sobre metales en corrosión el comportamiento puede ser muy variado. La fig 3 muestra una serie de curvas catódicas obtenidas sobre acero inoxidable pasivado en una solución sulfúrica (9). La concentración de oxidante en todos los casos fue la misma: $3 \cdot 10^{-3}N$. Sin embargo solamente las reacciones de reducción del Ce^{++++} , MnO_4^- y del Fe^{+++} llegan a corrientes límites 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.

3.13. POTENCIAL MIXTO (U_{mix})

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.

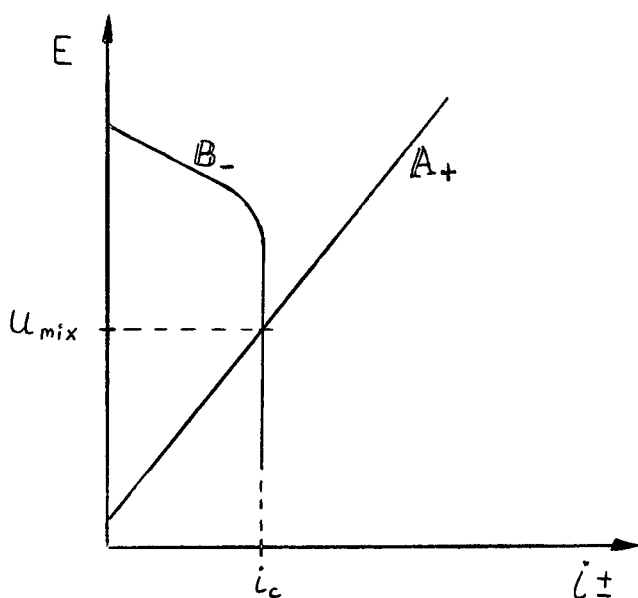
(9) T. Ishikawa y G. Okamoto, First International Congress, London 1961, pp. 104.



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 U_{mix} , llamado potencial de corrosión, para el cual la reacción anódica de A y la catódica de B son iguales

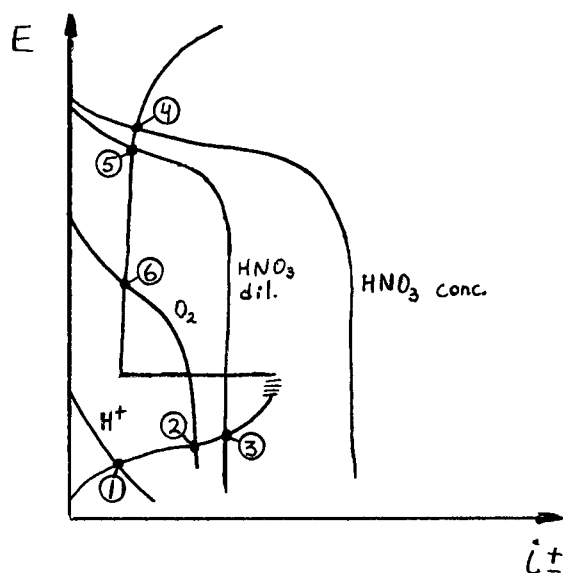
y opuestas. En tales condiciones i_c dará la velocidad máxima de corrosión natural del metal en el medio considerado.

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 dia-

grama (10):



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.

(10) T.P. Hoar, J. Appl. Chemistry, 11, 121 (1961).

3.14. 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.

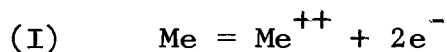
Todos estos datos son importantes en corrosión, pues en las condiciones en las que se forman productos solubles es de esperar que haya ataque. En las condiciones en las que se forman productos insolubles, estos pueden entorpecer la corrosión y aun proteger al metal pasivándolo. Tal como se deduce de 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 engorroso 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 una forma ingeniosa de reunir estos datos en un solo diagrama (11, 12). En este gráfico las líneas hori-

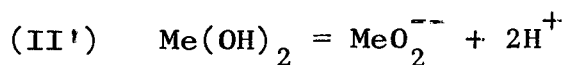
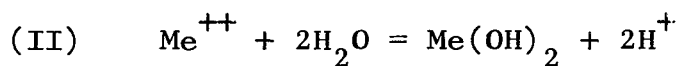
(11) M. Pourbaix, THERMODYNAMIQUE DES SOLUTIONS AQUEUSES DILUEES, CEBELCOR, Bruxelles, 1953.

(12) M. Pourbaix, ATLAS OF ELECTROCHEMICAL EQUILIBRIA IN AQUEOUS SOLUTIONS, Pergamon Press, Oxford, 1966.

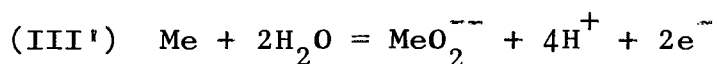
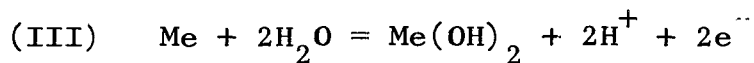
zontales corresponden a reacciones con intercambio de electrones, independientes del pH.



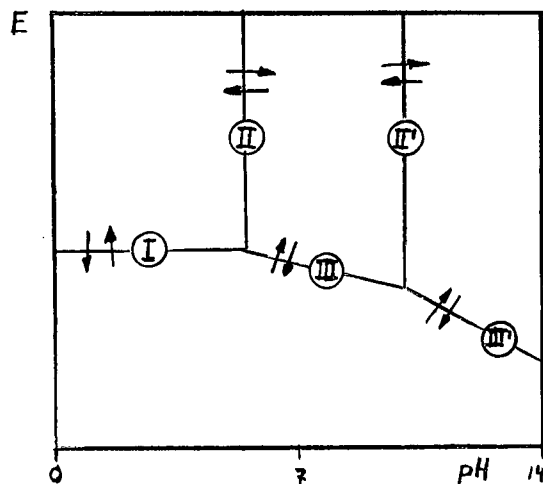
Las líneas verticales corresponden a aquellas reacciones dependientes del pH pero independientes del potencial:



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

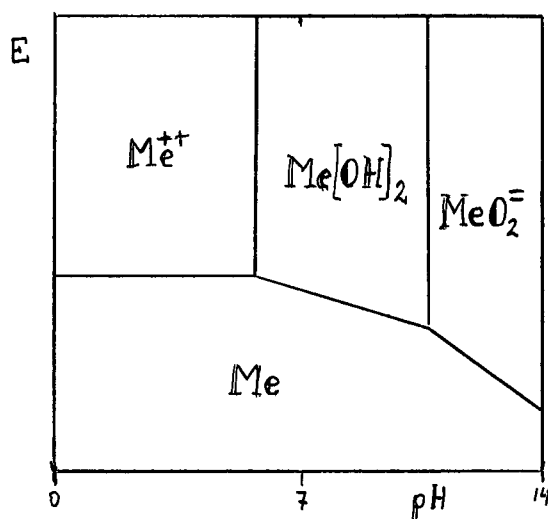


Representadas estas reacciones en el diagrama E-pH:

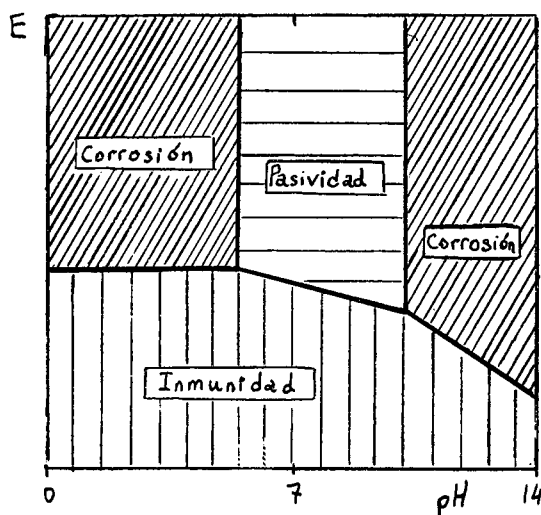


quedan delimitadas las zonas de estabilidad termodinámica de

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⁺⁺, MeO₂⁻). Estas son las zonas de corrosión. Finalmente, las condiciones que llevan a la formación de productos sólidos (Me(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.

Por ejemplo, los diagramas de Pourbaix muestran que a $\text{pH}=0$ el hierro se corroe cuando se encuentra a potenciales superiores a $-0,4$ V, y el cromo también se corroe a ese pH cuando se encuentra a potenciales superiores a $-0,9$ V. Sin embargo, un estudio cinético del sistema puede dar resultados sorprendentes. En H_2SO_4 a un potencial de $+0,2$ V una chapa de hierro de 1 mm de espesor tardaría menos de 2 horas en disolverse, tal como lo predice el diagrama. Pero subiendo el potencial del hierro hasta $+1,0$ V la misma chapa de hierro durará más de 100 años. Si en lugar del hierro se usase una chapa de acero inoxidable, a ese mismo potencial, la duración prevista sería superior a 6.000 años. Pasado este tiempo se habrá cumplido lo predicho por la termodinámica, pero desde un punto de vista práctico estamos frente a un material muy resistente a la corrosión.

En el Atlas publicado recientemente (12) 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 (13). La superposición de ambos diagramas, fig 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 $Zn(OH)_2$. En la práctica se suele rodear al ánodo de Zn con sustancias que no permiten la formación de un óxido adherente y protector, consiguiendo así protección catódica 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 refineries, donde el contenido de sulfuro de hidrógeno puede ser elevado. En este caso, ver fig 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,

(13) J. Horvath, L. Hackl y F. Marta 3rd International Congress on Metallic Corrosion, Moscow 1966 Swets-Zeitlinger, Amsterdam 1969, Vol. 2, pág. 511.

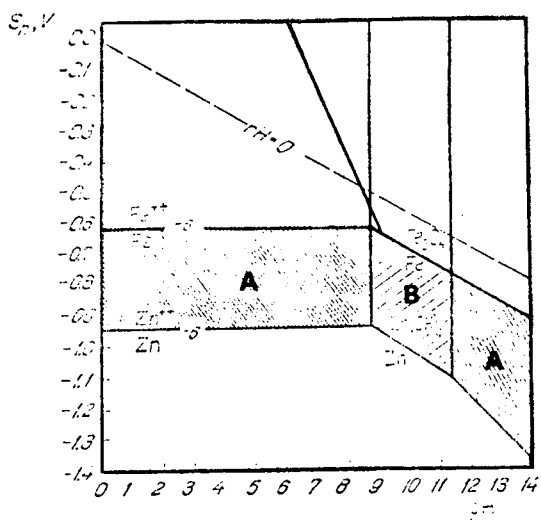


Figura 5. Superposición de los diagramas de Pourbaix de los sistemas binarios Fe-H₂O y Zn-H₂O. Zona A: protección catódica del Fe por el Zn. Zona B: Zn pasivado, no hay protección del hierro.

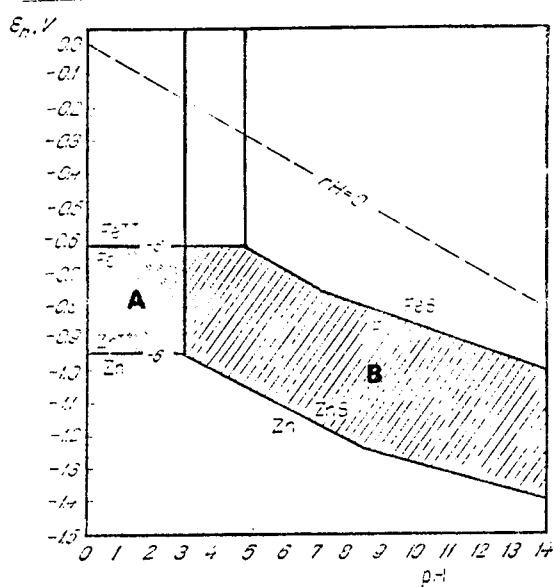


Figura 6. Superposición de los diagramas potencial-pH para los sistemas ternarios Fe-S-H₂O y Zn-S-H₂O, según Horvath y col. (13). Zona A: Protección catódica del Fe por el Zn. Zona B: Zn pasivado, no hay protección del hierro.

reduciendo, entre otras cosas, la zona de inmunidad del Cu. El diagrama para el sistema $\text{Cu-H}_2\text{O-NH}_3$ fue trazado inicialmente por Mattsson (14), y modificado posteriormente por varios autores (15). Este diagrama resulto 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 $\text{Mn-H}_2\text{O}$ (16). 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 $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$, y la zona pasiva se amplía extendiéndose entre pH 12 y pH 14.

Finalmente, otra variable importante en estos diagramas es la temperatura. El trazado de diagramas E-pH para el sistema $\text{Fe-H}_2\text{O}$ a alta temperatura muestra un cambio importante en la zona alcalina. Trabajando a 200°C , (17), se observa una expansión en la zona de corrosión alcalina, resultante de un aumento en la estabilidad del ion HFeO_2^- . Es precisamente en el rango donde esta fase soluble es estable que se presenta el fenómeno conocido como frabilización cáustica en calderas.

○

-
- (14) E. Mattsson, *Electrochimica Acta*, 3, 279 (1961).
 (15) T. P. Hoar y G. P. Rothwell, *Electrochimica Acta*, 15, 1037 (1970).
 (16) A. Melendez y J. Brenet, *Electrochimica Acta* 15, 173 (1970).
 (17) H. E. Townsend, *Corrosion Sc.* 10, 343 (1970).

Capítulo 4 CURVAS DE POLARIZACION

4.1. SU DETERMINACION Y USO

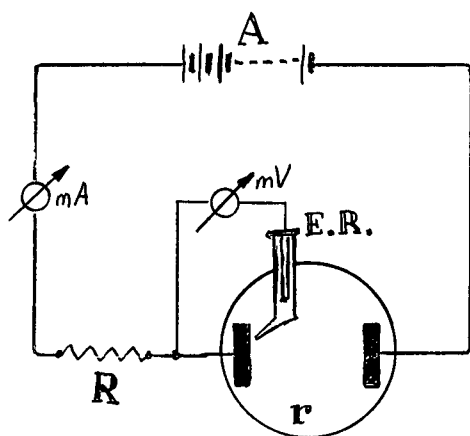
En el capítulo anterior vimos que para poder predecir la velocidad de corrosión de un sistema, debemos conocer las curvas de polarización (relaciones i vs E) de cada una de las reacciones electroquímicas que lo componen. Por esto la determinación y estudio de las curvas de polarización es fundamental en los trabajos de corrosión.

Las curvas de polarización pueden determinarse aplicando una corriente constante y midiendo el potencial. Se repite este procedimiento para diferentes valores de corriente, midiendo en cada caso el nuevo potencial alcanzado. Se tienen así las llamadas curvas galvanostáticas. Esta es la técnica de medición más simple, en cuanto a equipamiento se refiere, pero solamente puede usarse cuando las curvas de polarización muestra una variación monótona. No es adecuada en aquellos casos en los que hay cambios bruscos en la curva i - E , tal como ocurre durante la pasivación de metales.

La otra forma de determinar la relación i - E es aplicando un potencial constante y determinando la forma en la que varía la corriente. Estas curvas potencioestáticas requieren equipamientos más complejos que las anteriores, pero son las que encuentran mayor aplicación en los estudios de corrosión de metales.

4.2. CURVAS GALVANOSTATICAS

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

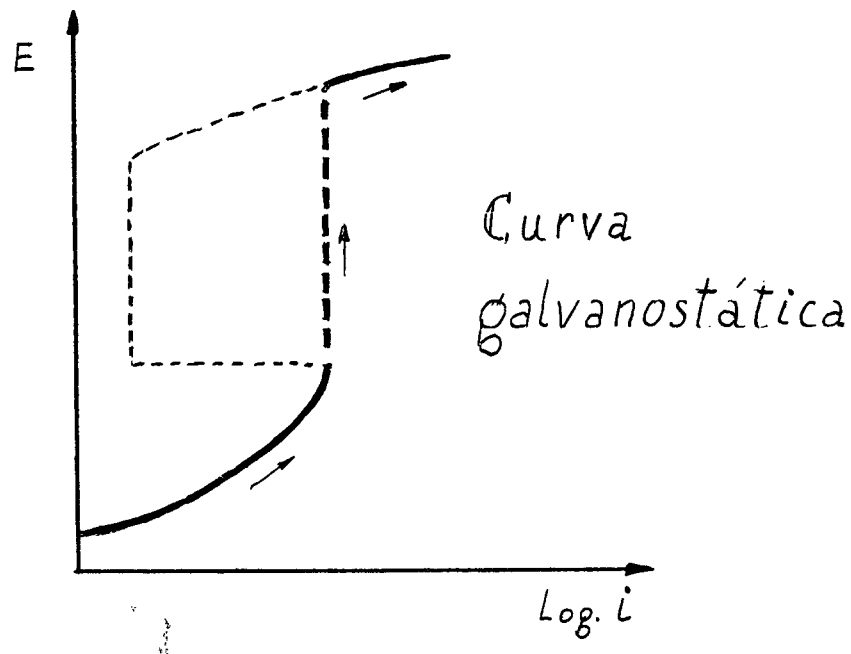
mA: miliamperímetro

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:

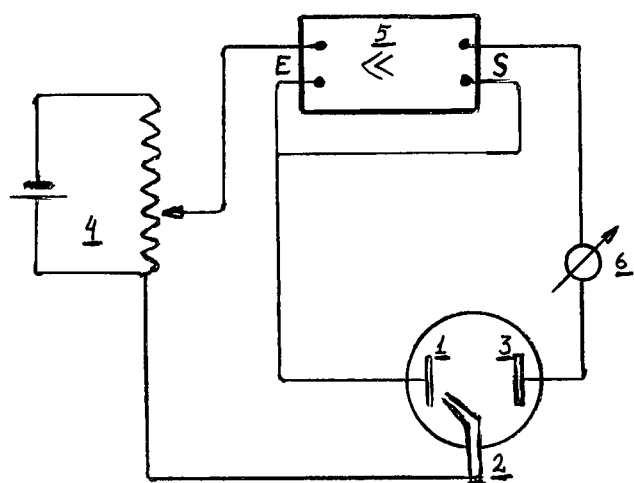


Las curvas galvanostáticas no sirven para estudiar sistemas pasivos, razón por la que se prefieren las curvas potencioestáticas.

4.3. CURVAS POTENCIOSTATICAS. POTENCIOSTATOS

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) Potenciostato. E: entrada;
S: salida
- 6) Amperímetro o registrador

El potenciostato 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 potenciostato 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 potenciostato 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 de 1 a 10 microsegundos. Otras características frecuentes en los potenciostatos comerciales son: Rango de regulación en 4: ± 5 V, con una estabilidad del orden de 0,2 mV/día; Salida, S: ± 20 volts (alcanzando en algunos equipos especiales ± 250 V) y corrientes del orden de 0.5 a 2 amperios (algunos equipos llegan hasta 50 a 100 amperios). En la literatura se encuentran publicados numerosos circuitos de potenciostatos (1) encontrándose además en plaza numerosos potenciostatos 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

(1) D. R. Gabe, Br. Corros. J. 7, 236 (1972)

CELDA ELECTROLÍTICA

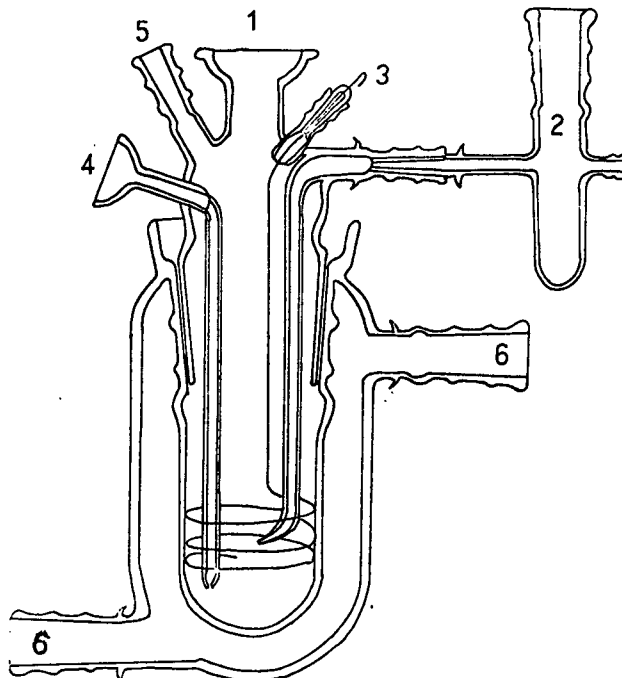


Figura 1. Celda de corrosión en uso en el Laboratorio de Corrosión de la CNEA. 1: entrada de portaprobeta, 2: electrodo de referencia y Luggin, 3: contraelectrodo de platino, 4: entrada de nitrógeno, 5: salida de nitrógeno, 6-6: circulación del líquido termostatzante.

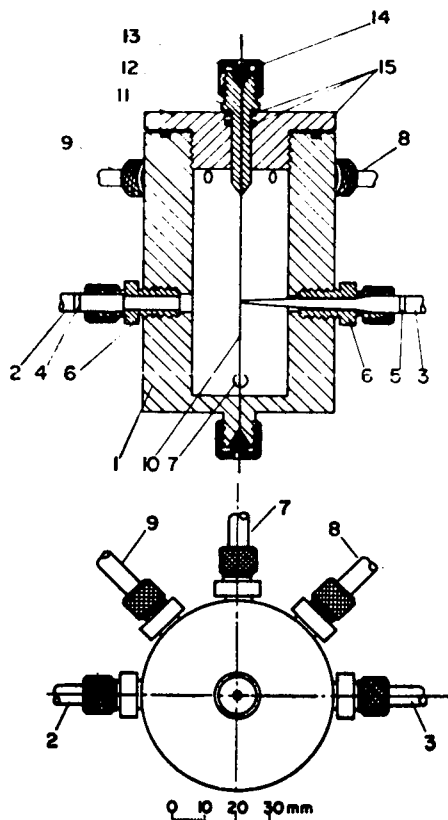


Figura 2. Celda de Teflon usada por Raicheff (2), para el estudio de corrosión bajo tracción. 1: cuerpo de Teflon, 2: conexión al contraelectrodo, 3: conexión al electrodo de referencia, 4-5: cierres de vidrio poroso, 6: conectores Beckman de Teflon, 7: entrada de gas, 8: salida de gas, 9: entrada de solución, 10: probeta, 11: tapa de Teflon, 12-13: tapones de Teflon, 14: tuercas de aluminio, 15: anillos de compresión de "Viton".

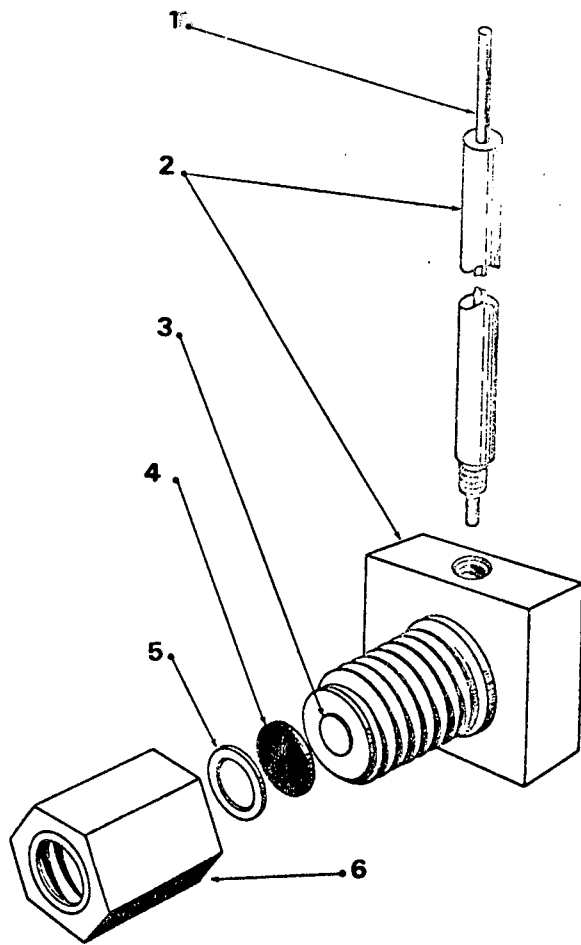


Figura 3. Montaje de probetas planas, según Myers y col.(5).
 1: barras de cobre, 2: aislación de Teflon, 3: barra de cobre, 4: probeta, 5: anillo de cierre de Teflon, 6: cubierta de Teflon.

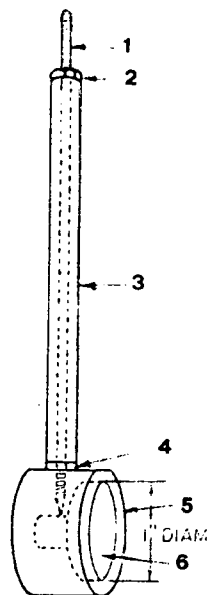


Figura 4. Montaje de probetas según Hoey y col.(6). 1: varilla roscada de metal, 2: tuerca de acero, 3: Bakelita, 4: arandela de Teflon, 5: Bakelita, 6: probeta.
 NOTA: para evitar contaminación de las soluciones sería más conveniente usar en 3: un tubo de vidrio Pyrex, y hacer 5: de resina Epoxi curada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

corrosión del espécimen. La curva de polarización potenciostática se obtiene a partir de los valores de corriente medidos en 6. para cada potencial

4 4 EQUIPOS

4 4 a 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.

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 la CNEA para el estudio de picado de metales y el trazado de curvas de polarización. La misma está totalmente construida 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

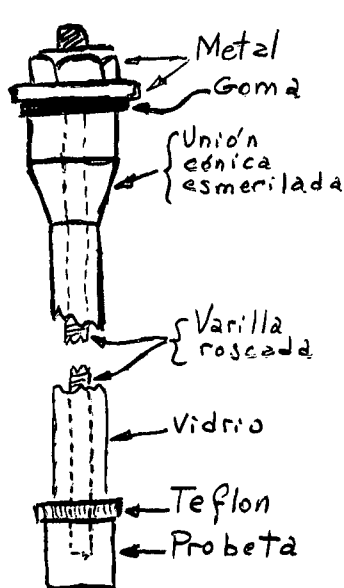
(2) R G Raicheff, Rev Scientific Instr 38, 919 (1967)

que la solución corrosiva se contamine con el material de construcción de la celda.

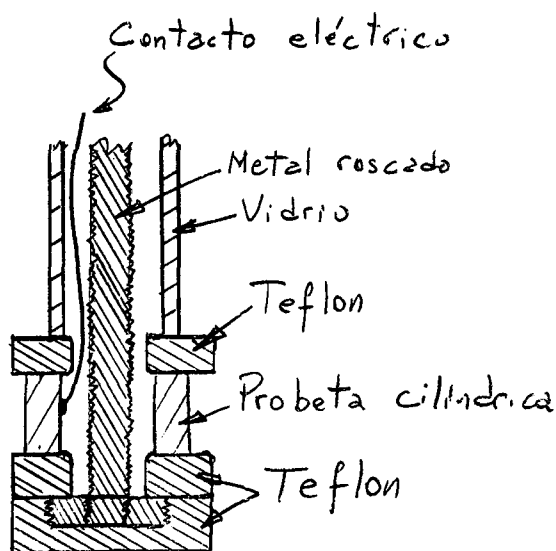
4.4 b. Probetas

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).



STERN-MAKRIDES



MODIFICACIÓN [corte] (4)

(3) M. Stern y A.C. Makrides, J. Electrochem Soc. 107, 782 (1960)

En este caso los autores usan una probeta cilíndrica que va comprimida contra una arandela de Teflón. Este montaje fue 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

-
- (4) H.G. Feller y J. Osterwald, J. Electrochem. Soc. 111, 119 (1964)
(5) J.R. Myers, E.G. Gruenler y L.A. Smulczynski, 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)

Stern-Makrides fue 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.

4 4.c. Equipos auxiliares

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

- i) Miliamperímetros o galvanómetros que permitan medir corrientes desde fracciones de microamperio, para la zona pasiva, hasta cerca del amperio en la zona activa.
- ii) Registradores que permitan registrar las corrientes arriba indicadas, por plazos que pueden variar desde unos pocos minutos hasta varios días

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

4 5. MÉTODOS

4 5.a Medición del potencial

Tal como vimos en el Capítulo 3 no existe un método simple de medir la diferencia 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

En la práctica, el electrodo de hidrógeno suele ser

engorroso como electrodo de referencia. Por esta razón es común usar otros electrodos de referencia, cuyo potencial respecto al electrodo de hidrogeno es bien conocido. En los trabajos de corrosión un electrodo de referencia muy usado, por su robustez, facilidad de trabajo, reducido tamaño, y facilidad de construcción, es el electrodo de calomel. Es quizás un electrodo poco adecuado para mediciones electroquímicas muy precisas, pero en trabajos de corrosión, donde la precisión de las medidas no suele ser mayor de ± 10 mV, 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).

4 5 b. El capilar de Luggin

Tal como vieramos 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 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

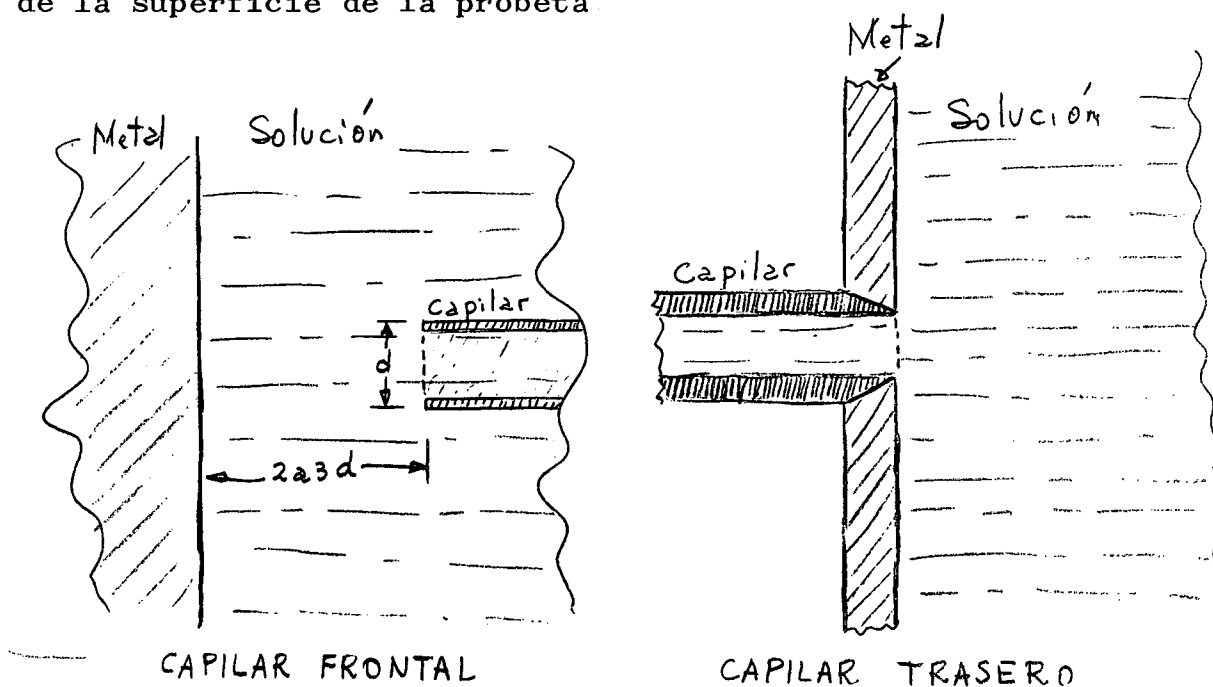
-
- (8) D.J G Ives y G.J. Janz, REFERENCE ELECTRODES, Academic Press, New York 1961
 (9) S Mori, R E. Loess y J E Draley Corrosion, 19, 165t (1963)
 (10) H.J. Cleary, Corrosion, 24, 159 (1968)

(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 han estudiado numerosas geometrias de capilares de Luggin, encontrandose como las mas convenientes las siguientes (11)

4.5.b.i. Capilar frontal:

Este tipo de capilar es el de mas simple construccion. 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 diametro exterior. El potencial que se mide corresponde a una superficie equipotencial cercana al extremo del capilar. Por lo tanto, si la caída ohmica es grande puede ser necesario hacer una corrección para determinar el potencial de la superficie de la probeta.



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

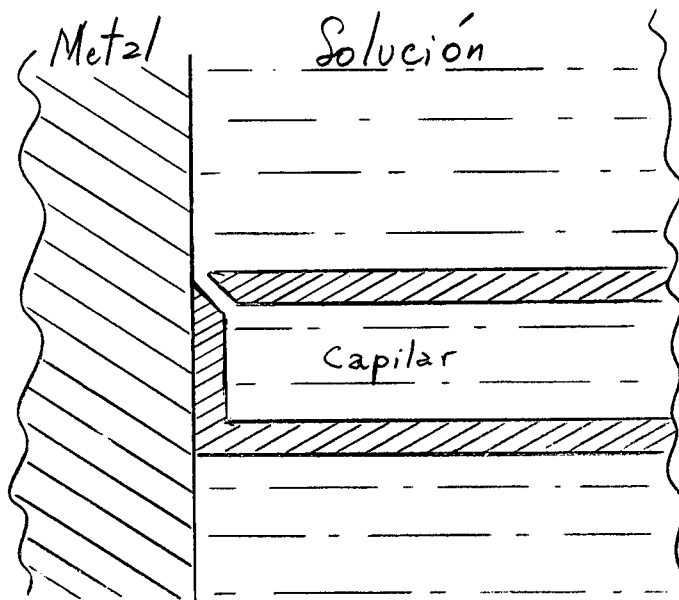
4 5 b.ii Capilar trasero:

En algunos casos el capilar frontal puede provocar interferencias, en particular cuando se estudia el comportamiento del electrodo en diferentes condiciones 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 este 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 este al ras con la superficie de la probeta.

4.5 b. iii. Capilar de Aletti y col. (11)

Estos 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 al 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.

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



CAPILAR SEGUN ALETTI y col. (11).

4 5 c. Limitaciones del capilar de Luggin

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

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

ERROR POR CAIDA OHMICA PARA VARIAS DENSIDADES DE CORRIENTE

Solucion	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 metodos de medición del potencial para descontar la contribucion óhmica.

El uso de capilares de Luggin para la medida de potenciales de electrodos polarizados es una práctica comun en electroquímica. Sin embargo es frecuente ver trabajos de corrosion donde dicha practica no se aplica. A título ilustrativo de la necesidad de uso de tales metodos 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 mas de 300 mV.

4.5 d Medición del potencial en medios de alta resistencia

Tal como se vio 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 mas arriba

Una forma de corregir el error es hacer mediciones con dos capilares de Luggin colocados a distancias conocidas de la muestra, y extrapolar los valores a distancia cero

Otra técnica de aplicación usual en electroquímica es la de "interrupción". La misma fue aplicada en numerosos trabajos de corrosión (14,15) y aparece descripta en (16). Generalmente se utiliza con mediciones galvanostáticas. Se aplica una corriente constante, durante un tiempo suficientemente largo para alcanzar un régimen estacionario, y luego se interrumpe la corriente. El potencial de electrodo debe medirse dentro de los microsegundos de haber interrumpido la corriente, por lo que se recurre a un osciloscopio. La caída óhmica desaparece en forma casi instantánea ($< 10^{-12}$ seg), siempre y cuando no haya capacitancias importantes en paralelo con los componentes óhmicos. El método no puede aplicarse cuando se tiene una distribución inhomogénea de corriente, tal como ocurre por ejemplo durante el picado de un metal. Como el tiempo de decaimiento de las diferentes formas de sobrepotencial es mucho más largo que el de la caída óhmica, este método permite medir el sobrepotencial del electrodo sin el error por caída óhmica. Repitiendo las mediciones para diferentes valores de corriente se va trazando la curva de polarización

-
- (14) J. E. Draley, W. E. Ruther, F. E. De Boer y C. A. Youngdahl, *J. Electrochem. Soc.* 106, 490 (1959). C. A. Youngdahl y R. E. Loess, *J. Electrochem. Soc.* 114, 489 (1967)
- (15) D. A. Jones, *Corrosion Sc.* 8, 19 (1968)
- (16) E. Yeager and A. J. Salkind, *TECHNIQUES OF ELECTROCHEMISTRY*, Wiley-Interscience, New York 1972. Vol. 1, pag. 177

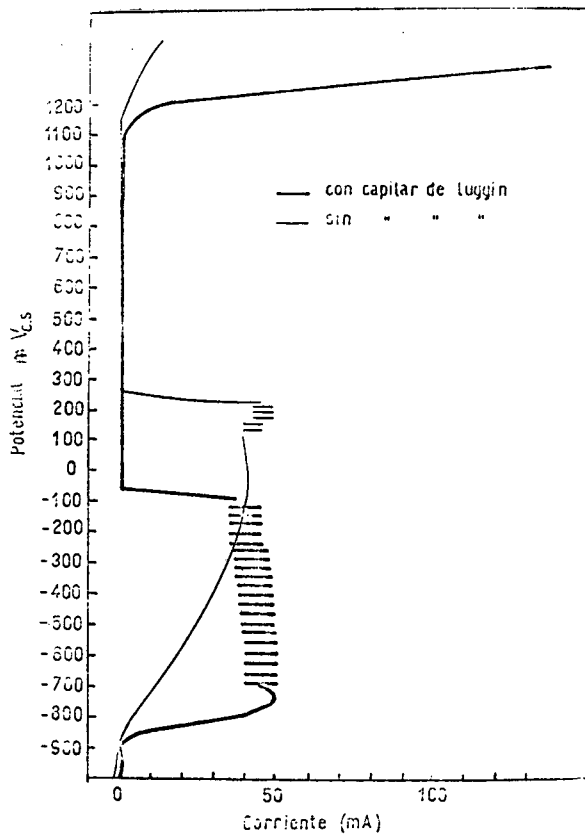


Figura 5. Efecto del método de medida del potencial sobre la forma de una curva de polarización anódica. Hierro en ácido sulfúrico 0,1 N. (F. Pedraza).

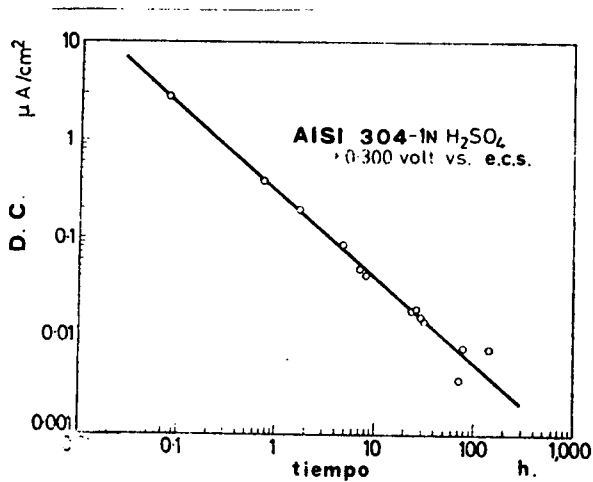


Figura 6. Efecto del tiempo sobre la densidad de corriente de acero inoxidable 304. (18).

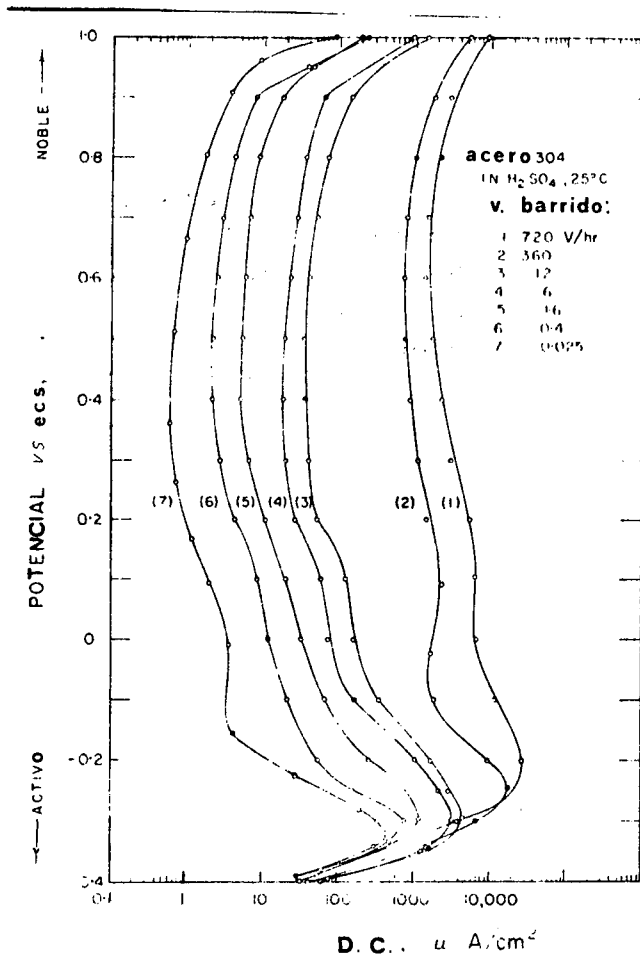


Figura 7. Efecto de la velocidad de barrido sobre la forma de la curva de polarización anódica de acero inoxidable 304 en ácido sulfúrico 1 N. (19).

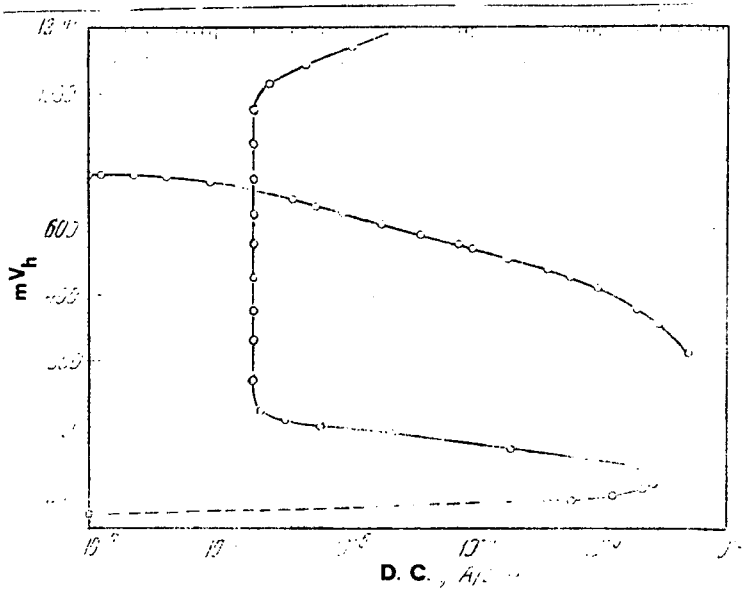


Figura 8. Curva de polarización anódica de acero inoxidable, y catódica del sistema ferroso-férrico en ácido sulfúrico 1 N. (21).

4.5 e. 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 usados 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.

4.5 f. Método potencioestático vs. potenciocinético

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

(17) D. Gilroy y J. E. O. Mayne, J Appl. Chem, 12, 382 (1962)

de pasividad.

El trazado de curvas de polarización suele hacerse de dos maneras: potencioestática o potenciocineticamente. Una curva potencioestática se obtiene midiendo la corriente luego que esta 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 solo 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 lenta-

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

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

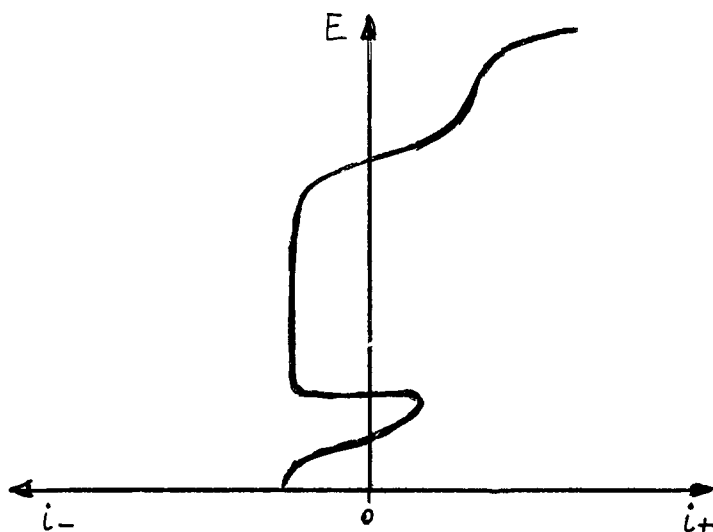
(20) G Herbsleb y W. Schwenk, Corrosion Sc 9, 615 (1969)

mente 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 resultados igualmente satisfactorios.

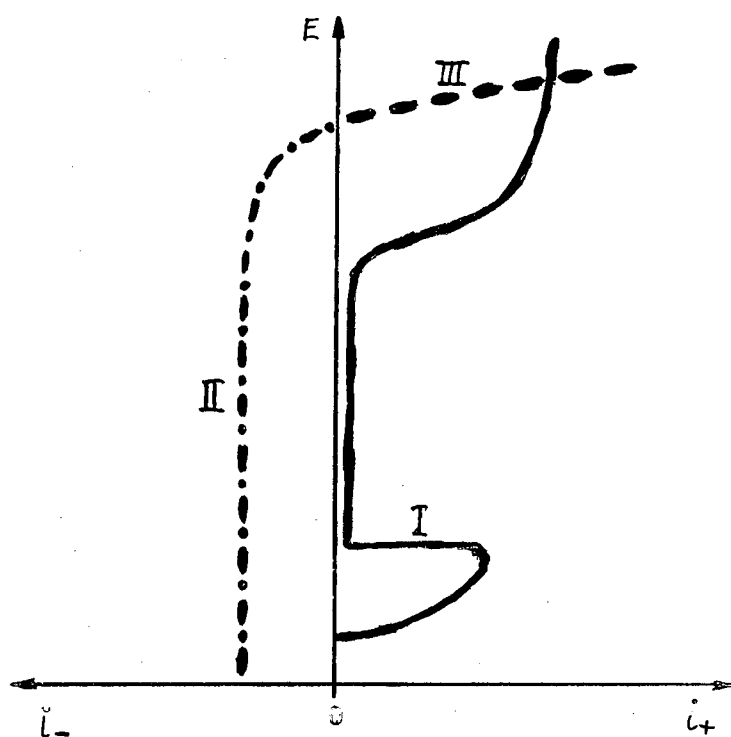
El uso de métodos potenciocinéticos en el trazado de curvas de polarización en corrosión es muy discutible. Se pretende en general que las curvas de polarización den una estimación de la resistencia a la corrosión de un metal. En general dicha información de resistencia se extrapola luego a tiempos largos de exposición en el medio corrosivo. En tales casos la única información confiable es aquella dada por una curva potencioestática. No debe confundirse lo anterior con las técnicas de pulsos, voltametría cíclica, etc., de uso corriente en electroquímica. En este último caso se trata de determinar las etapas que componen una reacción, pero no se pretende evaluar la vida útil de un material.

4 6 INTERPRETACION DE LAS CURVAS DE POLARIZACION

Tal como se viera en el Capítulo 3, 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 mas cuidadoso de las mismas mostro que estaban compuestas por la suma de: I) la curva anodica de disolucion del acero II) la curva catodica de reduccion del oxigeno y III) la curva anodica de desprendimiento de oxigeno.



Mediante un degaard del acido sulfurico es posible eliminar la reaccion II quedando asi las zonas activa y pasiva del acero inoxidable sin interferencias.

El estudio de curvas de polarizacion anodica supone que la densidad de corriente da una medida de la velocidad de corrosión del metal. Esto presupone que no ocurren otras reacciones simultaneamente y que la eficiencia de la electrolisis es 100%. Esta eficiencia puede determinarse comparando la densidad de corriente medida con la velocidad de perdida de peso del metal,

o con la variación de la concentración de iones metálicos en la solución

4 6 a. Densidad de corriente y velocidad de corrosión

Conocida la densidad de corriente con que se disuelve un metal, o aleación, es posible calcular la velocidad de corrosión del mismo expresada en Kg/m² día; en mm/día; o en alguna otra forma conveniente.

Las leyes de Faraday nos dicen que se necesitan 96.493 coulombs (= 1 Faradio) para disolver (o liberar) un equivalente gramo de cualquier elemento. Recordando que 1 Amperio corresponde al pasaje de 1 Coulomb en 1 segundo, es fácil hacer la conversión de densidad de corriente a velocidad de corrosión

Por ejemplo, si una chapa de hierro se disuelve según la siguiente reacción: $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2e^-$; a una densidad de corriente de 1 A/cm², tenemos (Peso equivalente del Fe. 27,8 g)

$$1 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2} = 1 \frac{\text{Coulomb}}{\text{cm}^2 \text{ seg}} = \frac{1}{96.493} \frac{\text{Equivalentes gramo de Fe}}{\text{cm}^2 \text{ seg}} =$$

$$= \frac{27,8}{96.493} \frac{\text{Gramos de Fe}}{\text{cm}^2 \text{ seg}} = 2,50 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^2 \text{ dia}}$$

De la misma manera, considerando que la densidad del hierro es de 7,86 g/cm³, es posible calcular la velocidad de penetración del proceso de corrosión:

$$1 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2} = \frac{27,8}{96.493 \times 7,86} \frac{\text{cm de Fe}}{\text{seg}} = 31,7 \frac{\text{mm}}{\text{dia}}$$

A fin de familiarizar al lector con los ordenes de magnitud con que se trabaja en las curvas de polarización se han calculado

los valores correspondientes a una serie de metales comunes:

VELOCIDAD DE CORROSION DE UN METAL SOMETIDO A UNA DENSIDAD DE CORRIENTE DE 1 A/cm²

Metal	Peso Equivalente	Densidad	Perdida de Peso	Penetracion
	g	g/cm ³	Kg/m ² dia	mm/dia
Ac. Inox (304)	26,0	7,9	2,33	29,5
Fe \leftrightarrow Fe ²⁺	27,9	7,86	2,50	31,8
Fe \leftrightarrow Fe ³⁺	18,6	7,86	1,66	21,2
Cu \leftrightarrow Cu ²⁺	31,8	8,92	2,85	31,9
Cr \leftrightarrow Cr ³⁺	17,3	7,20	1,55	21,5
Ni \leftrightarrow Ni ²⁺	29,3	8,90	2,62	29,5
Al \leftrightarrow Al ³⁺	9,0	2,7	0,81	29,8
Zn \leftrightarrow Zn ²⁺	32,7	7,14	2,93	41,0
Zr \leftrightarrow Zr ⁴⁺	22,8	6,49	2,04	31,4

TIEMPO QUE SE TARDA EN PERFORAR UNA CHAPA METALICA DE 1 mm

Metal	Densidad de corriente			
	1 A/cm ²	1 mA/cm ²	1 μ A/cm ²	1 nA/cm ²
Ac. Inox (304)	49 min	34 días	93 años	92 800 años
Fe \leftrightarrow Fe ²⁺	45 min	31 días	86 años	86 200 años
Fe \leftrightarrow Fe ³⁺	68 min	47 días	129 años	129 200 años
Cu \leftrightarrow Cu ²⁺	45 min	31 días	86 años	85 900 años
Cr \leftrightarrow Cr ³⁺	67 min	46 días	127 años	127 400 años
Ni \leftrightarrow Ni ²⁺	49 min	34 días	93 años	92 900 años
Al \leftrightarrow Al ³⁺	48 min	33 días	92 años	91 900 años
Zn \leftrightarrow Zn ²⁺	35 min	24 días	67 años	66 800 años
Zr \leftrightarrow Zr ⁴⁺	46 min	32 días	87 años	87 200 años

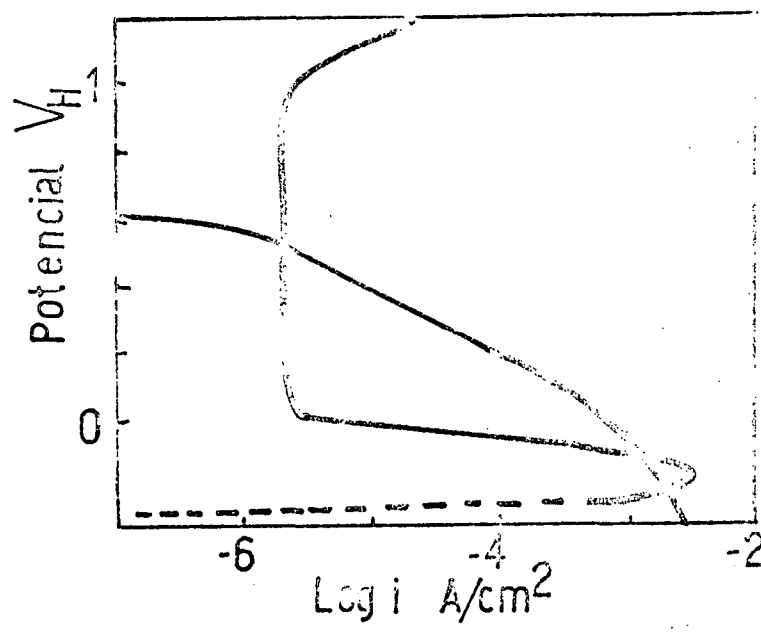


Figura 9. Diagrama de Evans para el sistema acero inoxidable quinona-hidroquinona, en ácido sulfúrico 1 N. (21).

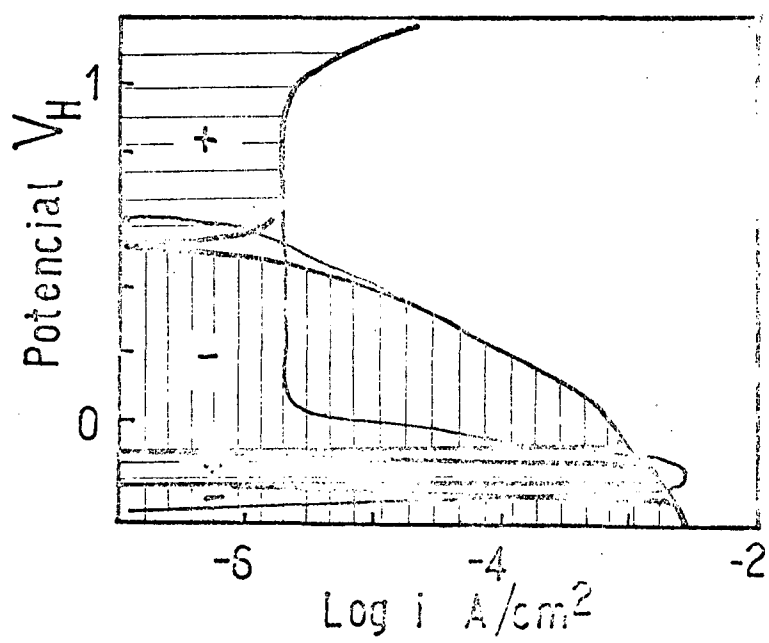


Figura 10. Diagrama de la figura 9, indicando las zonas de corriente positiva y negativa que se medirían experimentalmente al trazar una curva de polarización de este sistema.

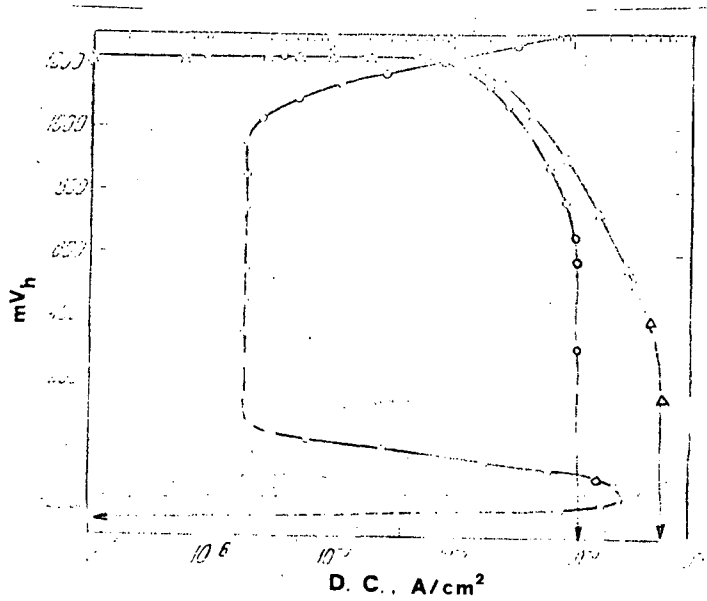


Figura 11. Curva de polarización anódica de acero inoxidable, y catódica del sistema cérico-ceroso en ácido sulfúrico 1 N. Concentración sulfato cérico 0,05 M + sulfato ceroso 0,0005 M. o: agitación débil, A: agitación fuerte. (21).

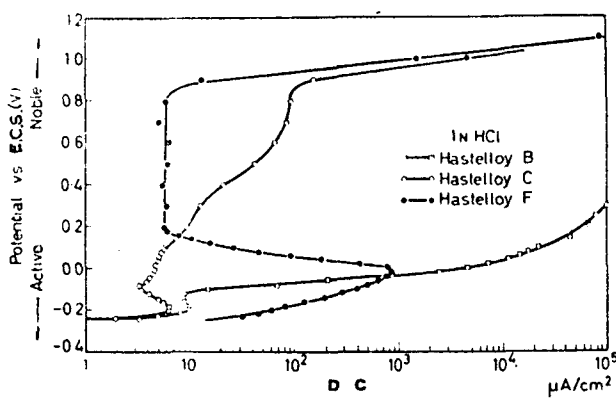


Figura 12. Curvas de polarización anódica de aleaciones Hastelloy en ácido clorhídrico 1 N, a temperatura ambiente. (23).

Se observa "grosso modo" que la vida de una chapa metálica de 1 mm de espesor será de menos de 1 hora cuando la densidad de corriente es de 1 A/cm². Si se baja la corriente a 1 miliamperio por centímetro cuadrado, la duración de la chapa llega a un mes. Para un microamperio por centímetro cuadrado la duración estimada sube a cerca de un siglo, y finalmente para una densidad de corriente de 1 nanoamperio por centímetro cuadrado la duración estimada de la chapa es de unos ¡1000 siglos!

4.7 APLICACIONES

4.7 a 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 1N. 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 1N 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

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

mas hidroquinona 0,0002 M. Confirmando lo indicado por el diagrama, se encuentra experimentalmente que el acero no se pasiva espontaneamente 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, indicandose las zonas de corriente positiva y las de corriente negativa.

Finalmente, en la figura 11 se tiene el acero inoxidable en presencia de sulfato cerico 0,05 M mas sulfato ceroso 0,0005 M. En este caso, con una agitación moderada la corriente límite de la reacción catódica no es suficiente para pasivar espontaneamente 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 mas adelante, a partir de las curvas de polarización de cada una de las fases presentes en la aleación Al-Cu fue posible determinar el mecanismo de ataque intergranular de dicha aleación.

4 7 b Selección de materiales

Dado un medio corrosivo cualquiera, es posible, mediante comparación de curvas de polarización anódica, determinar que material presentara 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-26%Mo-5%Fe-1%Cr) es poco ade-

(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

cuado en este medio. El más resistente, en ausencia de oxidantes, es el Hastelloy C (Ni-16%Mo-15%Cr-5%Fe-5%W), en tanto que en medio clorhídrico oxidante el Hastelloy F (Ni-22%Cr-20%Fe-7%Mo) 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-30%Cu), Inconel (Ni-15%Cr-8%Fe) y Ni-0-nel (Fe-40%Ni-21%Cr-3%Mo-2%Cu) 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

4.7.c. 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 TrabANELLI y col. (24), por ejemplo, resulta que para los aceros inoxidable la agresividad de los ácidos orgánicos, en orden decreciente, es la siguiente:

ac fórmico > ac acético > ac láctico > ac cítrico

-
- (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)

Otro ejemplo de aplicacion lo tenemos en el trabajo de Heuze (27), quien desarrolló un metodo de medida "in situ" de la agresividad de suelos y aguas, basado en el trazado de curvas de polarizacion

4 7 d Aplicacion a metalografia

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

Tambien pueden aplicarse las tecnicas potenciostaticas en la extracción de fases de una aleación. Segun West (30) la puesta a punto de la técnica puede ser engorrosa, pero una vez halladas las condiciones, la utilizacion de un potenciostato asegura la buena reproducibilidad del metodo. En las curvas de polarización de aleaciones de varias fases es frecuente observar picos de corriente correspondientes a la disolucion activa de las diferentes fases. Mediante una seleccion adecuada de electrolitos (por ejemplo variando el pH, la concentracion de haluros, el contenido de complejantes, etc.) es posible separar dichos picos de corriente a fin de poder disolver una sola de las fases sin afectar a las otras.

En la busqueda de un electrolito adecuado, West recomienda seguir la siguiente secuencia: ensayar inicialmente acido sulfurico (pH=0); probar luego bicarbonato de sodio (pH=8); hidroxido de sodio concentrado (pH=14); ácido oxálico o cianuro de sodio;

(27) B. Heuze, 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).

(30) J. M. West, Br. Corros. J. 5, 65 (1970)

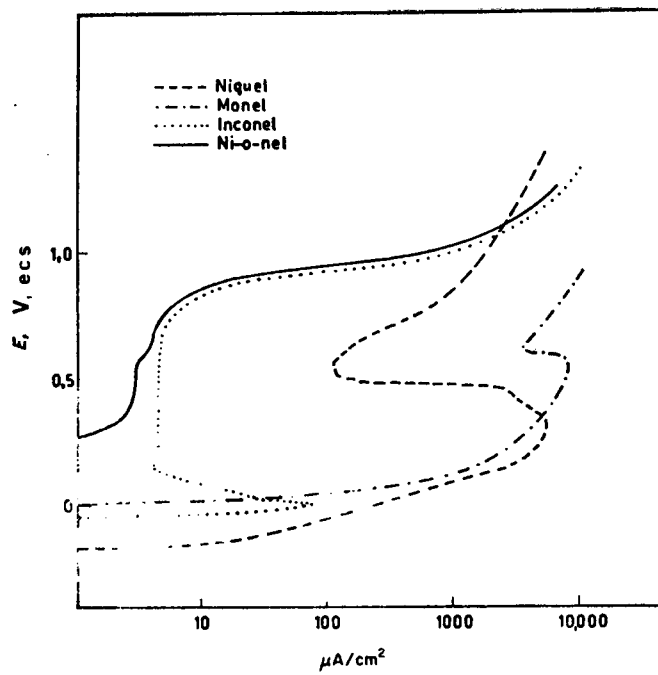


Figura 13. Curvas de polarización anódica de níquel y sus aleaciones en ácido fórmico 5N .(24).

ácido fosfórico; ácido sulfúrico o bicarbonato de sodio con contenidos variables de cloruro de sodio; otros complejantes; modificación de la temperatura de trabajo. Se barre un rango de potenciales con el potencióstato, para detectar la presencia de picos de corriente. Luego sobre una nueva probeta se ensaya a potencial constante, en alguno de los picos hallados, y se observa microscópicamente cual es la fase en disolución.

4 7. e. Resistencia de polarización

Las técnicas potencioestáticas pueden utilizarse en planta para determinar la velocidad de corrosión de un equipo, aun cuando no se conozcan las curvas de polarización correspondientes. Esto puede lograrse aplicando una pequeña polarización, ΔE (5 a 10 mV) y midiendo la corriente resultante ΔI . El interés de esta técnica radica en que la medición de ΔE y ΔI puede hacerse automáticamente y se tiene así una forma de determinar la velocidad de corrosión en planta, en forma continua.

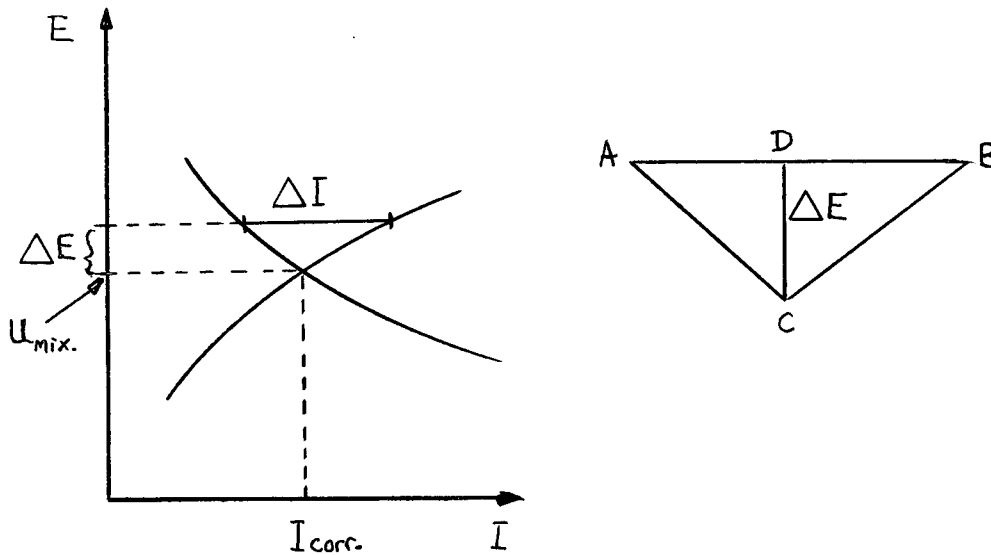
Se demuestra que (30, 31) si las reacciones anódica y catódica envueltas siguen una ley de Tafel, la velocidad de corrosión estará dada por:

$$I_{\text{corr}} = K \frac{\Delta I}{\Delta E} = K \frac{1}{R_{\text{corr}}} \quad (\text{I})$$

El cociente $\Delta E / \Delta I$ tiene dimensiones de resistencia eléctrica, y se lo denomina resistencia de polarización (R_{corr}). Se encuentra que la velocidad de corrosión, I_{corr} , es usualmente de 10 a 30 veces mayor que $1/R_{\text{corr}}$.

La deducción de la ecuación (I) es la siguiente: Suponiendo que el sistema en estudio presenta curvas de polarización anódica y catódica de este tipo:

(31) T.P. Hoar, Corrosion Sci. 7, 455 (1967).



es necesario hallar una ecuación que relacione el aumento de corriente ΔI con la polarización aplicada ΔE . Para variaciones infinitesimales se tiene:

$$\Delta I = AB = AD + DB = \frac{\Delta E}{|\beta_c|} + \frac{\Delta E}{\beta_a} = \Delta E \left(\frac{1}{|\beta_c|} + \frac{1}{\beta_a} \right) \quad (\text{II})$$

siendo $\beta = \frac{dE}{dI}$ al potencial de corrosión (U_{mix})

La ecuación (II) es de aplicación general. La misma se puede transformar en una relación simple función de la velocidad de corrosión (I_{corr}) siempre y cuando ambas curvas de polarización sean el resultado exclusivo de un proceso de transferencia de carga. En este caso, al potencial de corrosión la corriente de corrosión para la reacción anódica será:

$$U_{\text{mix}} = a + \frac{b}{2,303} \ln I_{\text{corr}} \quad \text{que por diferenciación da}$$

$$\beta_a = \frac{dE}{dI} = \frac{b_a}{2,303 I_{\text{corr}}}$$

del mismo modo se obtiene, para la reaccion catodica

$$\beta_c = \frac{|b_c|}{2,303 I_{\text{corr}}}$$

Substituyendo en la ecuacion (II) se obtiene la ecuacion (I) siendo

$$K = \frac{1}{2,303} \cdot \frac{b_a \cdot |b_c|}{b_a + |b_c|}$$

Este criterio tambien puede aplicarse cuando la reaccion catodica esta controlada por difusion (31), pero es necesario que la misma se encuentre en el rango de corriente limite, de modo que $b_a \ll |b_c|$. En este caso se tiene

$$K = \frac{b_a}{2,303}$$

Es probable que, de acuerdo con Hoar (31), la medicion de resistencia de polarizacion presente poco interes como tecnica de investigacion. Sin embargo no ocurre lo mismo desde un punto de vista practico (32). Esta tecnica permite determinar velocidades de corrosion "in vivo" en aplicaciones biomedicas, seguir velocidades de corrosion en forma continua en planta o evaluar en forma rapida efectos de cambios del medio sobre velocidades de corrosion, por ejemplo como resultado del uso de inhibidores

Capítulo 5 PASIVIDAD DE METALES

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 aun sigue teniendo vigencia.

La figura 1 muestra la curva potenciostática de polarización anódica del hierro en ácido sulfúrico 1 N deaerado, 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 aun 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 energético como para llevar al metal a un potencial por encima del de Flade.

(1) H. Kaesche, DIE KORROSION DER METALLE, Springer-Verlag, Berlin 1966.

(2) U.F. Franck, Corr. et Anticorrosion, 7, 83 (1959).

5 1 MECANISMOS DE PASIVACION

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 SO_4^{--}) 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 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 formas similares 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 diluída (ca. 55 M en H_2O) que no

-
- (3) M.Fleischmann y H.R.Thirsk, J.Electrochem.Soc. 110, 688 (1963).
 (4) D A Vermilyea, ADVANCES IN ELECTROCHEMISTRY, Ed.P.Delahay. Interscience, New York 1963, Vol. 3, pág. 211.
 (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.

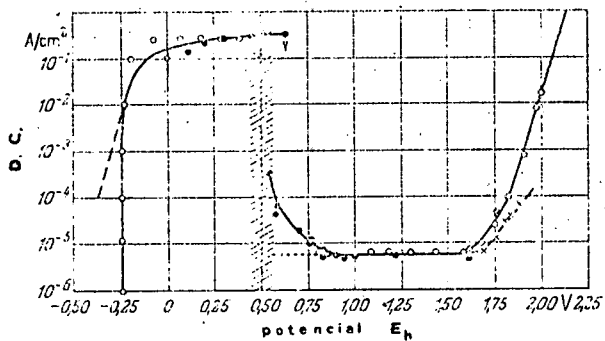


Figura 1. Curva de polarización anódica potenciostática del hierro en ácido sulfúrico 1 N, deaerado, según datos recopilados por Kaesche. (1).

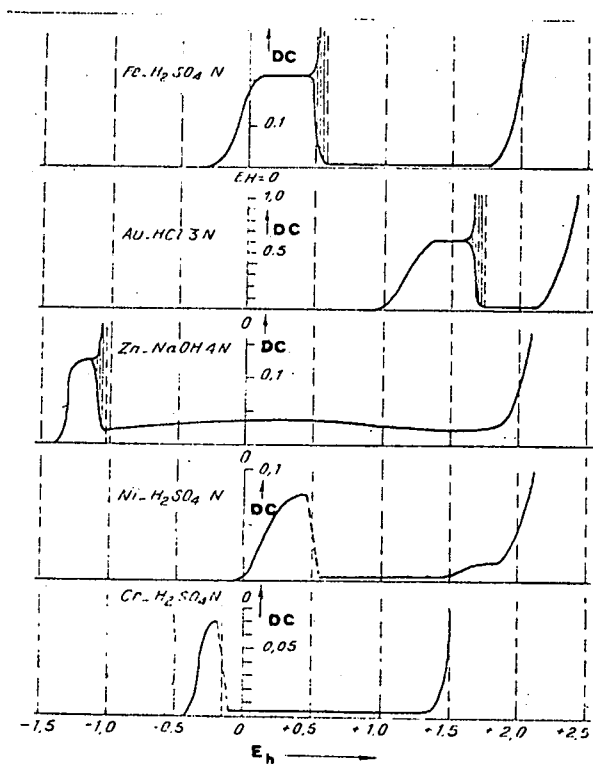


Figura 2. Curvas de polarización anódica potenciostáticas de diversos metales pasivables. (2).

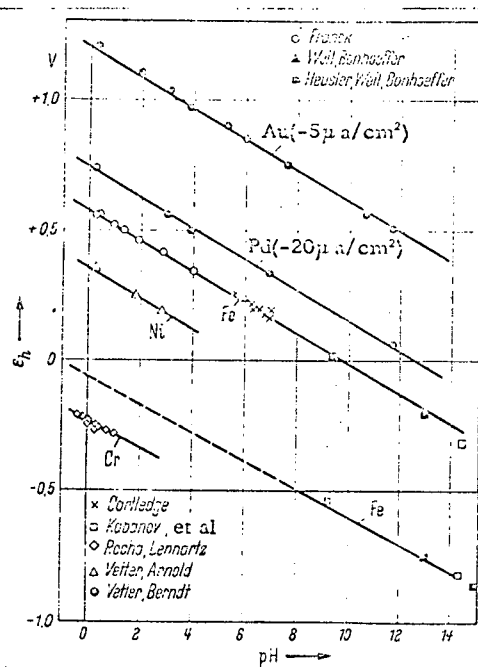


Figura 3. Efecto del pH sobre los potenciales de Flade de varios metales. Datos recopilados por Vetter (8).

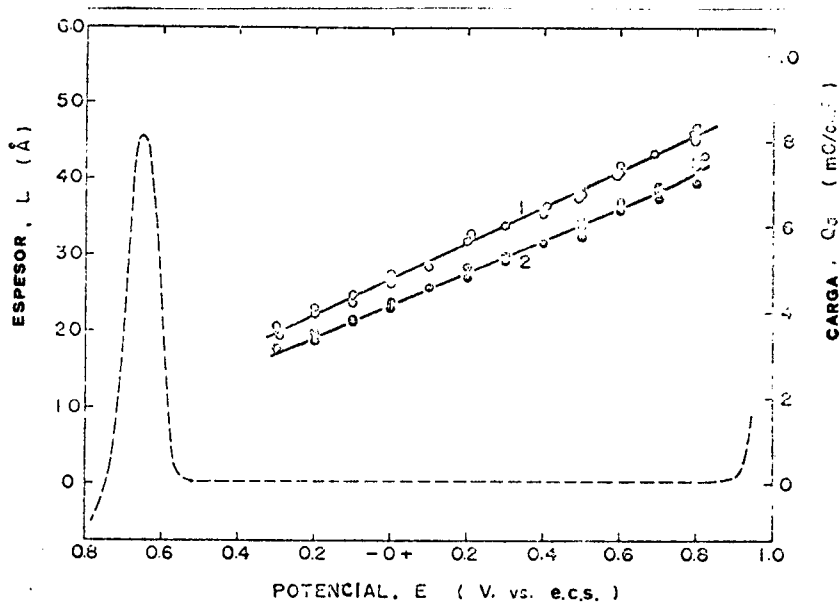


Figura 4. Espesores de la película pasivante sobre hierro, determinados por elipsometría (curva 1) y por coulombimetría (Curva 2). La curva de trazos muestra esquemáticamente la curva de polarización anódica del hierro (10).

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.

5.2. POTENCIAL DE PASIVACION

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

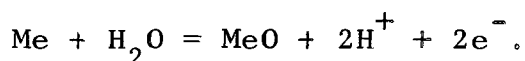
(7) U Ebersbach, K. Schwabe y K. Ritter, *Electrochim. Acta*, 12, 927 (1967).

(8) K J Vetter, *ELECTROCHEMICAL KINETICS*, Academic Press, New York, 1967.

varía con el pH de las soluciones, según una ecuación del tipo:

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

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 interfases 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.

5.3 ESPEZAMIENTO DE LA PELICULA ANODICA

Una vez formada una película continua de óxido el espesamiento de dicha película solo 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 ira 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 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 electrolíticamente 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; fig. 4

Al aumentar el potencial, la condición límite para el espesamiento de una película anódica está dada por el potencial

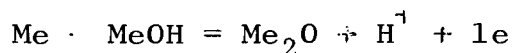
(9) M. Prazak, Third International Congress on Metallic Corrosion, vol. 1, p. 336

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

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 0,0 o + 0,5 V_h no pueden formar óxidos espesos en soluciones acuosas por impedirlo la descomposición de la solución.

5.4 ESTRUCTURA DE LA PELÍCULA PASIVANTE

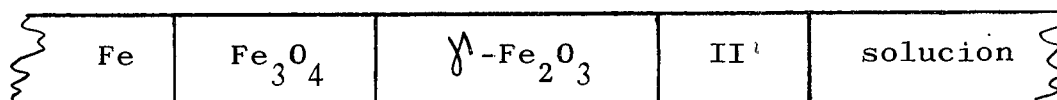
La estructura de la película pasivante suele ser en general la esperable en base a los datos termodinámicos del sistema. Pero suele ocurrir también que de las formas posibles de material anódico la que compone el film no sea precisamente la más estable. Tal es el caso cuando se forman óxidos amorfos (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 diferentes distribuciones. Por ejemplo la película pasivante formada sobre hierro en soluciones neutras presenta la siguiente estructura (11).

(11) M Nagayama y M Cohen. J Electrochem Soc 109 781 (1962)



Donde la fase II^{\prime} sería óxido ferrico conteniendo átomos de hierro de valencia superior a 3, para compensar la presencia de vacancias existentes en dicha fase

5 5 CONTAMINACION DE OXIDOS 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.



(12) G. Amsel, C. Herki, G. Feuillade y J. P. Nadai, J. Physic Chem Solids, 30, 2117 (1969)

(13) N. J. M. Wilkins, J. Electrochem Soc 109, 998 (1962).

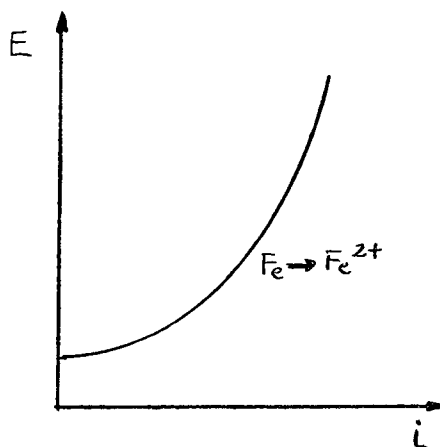
(14) J. C. Banter, J. Electrochem Soc 114, 508 (1967)

Capítulo 6 PARES GALVANICOS

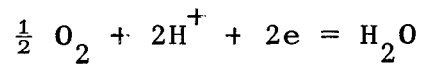
Al hablar del potencial mixto (ver p. 56) vimos que sobre un mismo metal podían ocurrir simultáneamente diferentes reacciones. Conociendo las curvas de polarización de cada una de ellas es posible predecir el comportamiento del conjunto. Mediante una adición gráfica de las diversas curvas se obtienen la curva de polarización total y el potencial de corrosión del sistema. Otra forma de encarar el problema es mediante el uso de los Diagramas de Evans (ver p. 58). En este caso no determinamos la curva de polarización total del sistema, pero determinamos en una forma muy directa el potencial de corrosión y la corriente de corrosión del mismo. En general la determinación de estos valores es más importante que el conocimiento de la curva de polarización total. En el presente capítulo extenderemos dicho tratamiento a otro caso de gran interés práctico. Es el que se nos presenta cuando tenemos varios metales en contacto y deseamos saber como puede afectar dicho contacto a la velocidad de corrosión de cada metal.

6.1. MÚLTIPLES REACCIONES CATÓDICAS

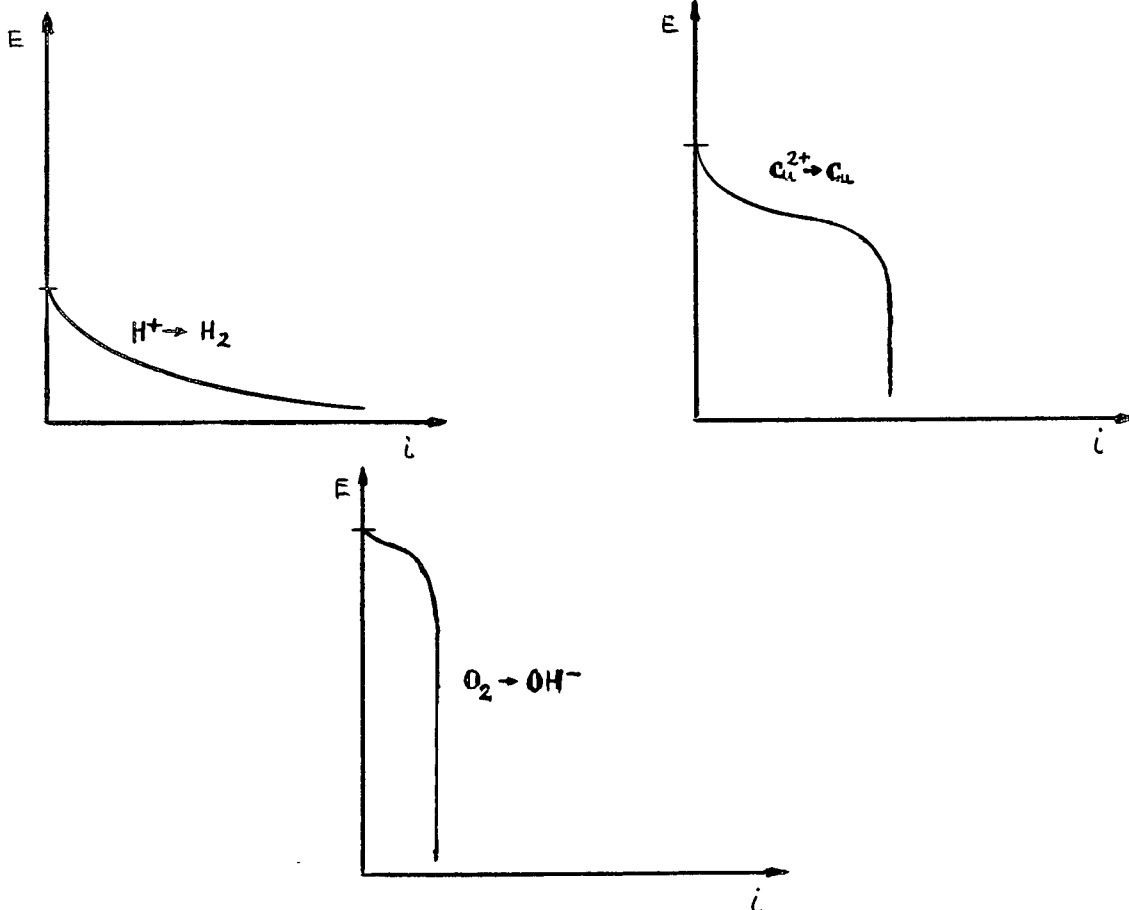
Como primer paso veamos el caso de un único metal con múltiples reacciones catódicas. Por ejemplo una pieza de hierro expuesta a la reacción de una solución levemente ácida de NaCl que contiene a su vez oxígeno disuelto, y una cierta cantidad de cloruro cuprico. La reacción anódica estará dada por la siguiente curva:



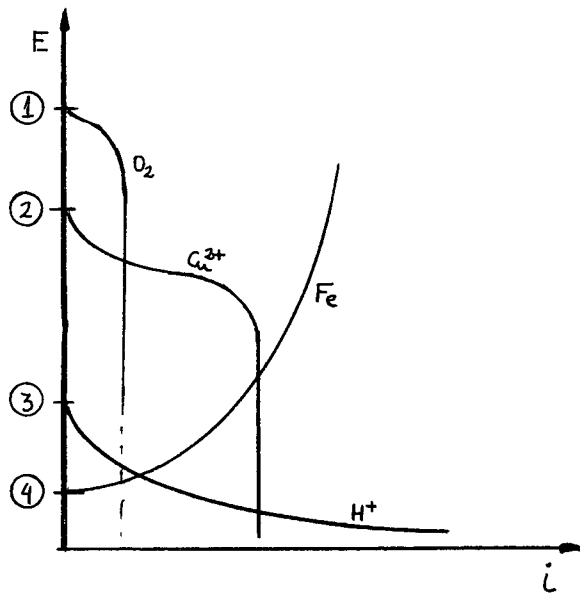
Habrá además tres reacciones catódicas posibles: a) la reacción de desprendimiento de hidrógeno: $2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$; b) la reacción de reducción del ion c prico: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}$; y finalmente c) la reacción de reducción del oxígeno:



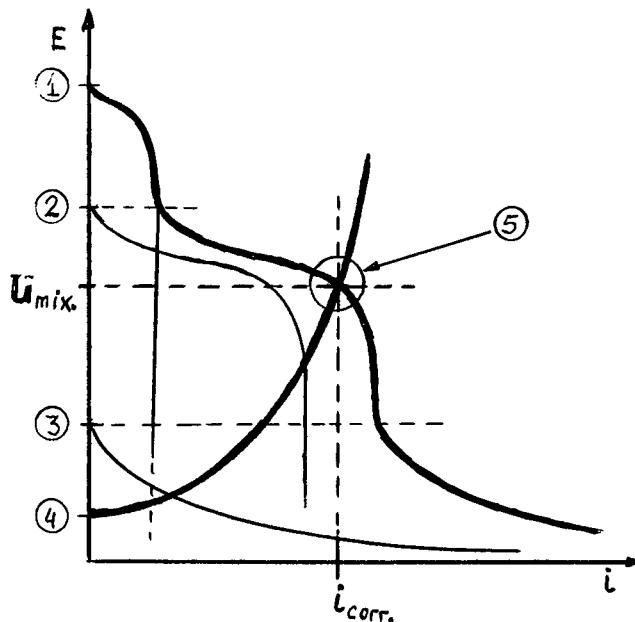
Siendo las curvas de polarización de cada una de estas reacciones las siguientes:



Para hallar el potencial de corrosión del hierro, y su corriente de corrosión, superponemos las cuatro curvas de polarización:



Luego, partiendo del potencial mas alto, vamos sumando las curvas de polarizacion catódicas. Por encima del potencial ① no hay ninguna reacción catódica posible en nuestro sistema. A partir del potencial ① comienza la reacción de reducción del oxígeno. Desde este potencial hasta ② la única reacción posible será la de reducción del oxígeno, de modo que entre ① y ② la curva de polarización del oxígeno y la curva de polarización catódica total son iguales. A partir del potencial ② comienza a sumarse la reacción de reducción del ion cuprico. Entre los potenciales ② y ③ la curva de polarización total será la suma de estas dos reacciones. Finalmente, por debajo del potencial ③ la curva de polarización catódica total será la resultante de la suma de las tres reacciones catódicas. De esta forma tenemos trazada la curva de polarización catódica total:



En este caso hay una única reacción anódica en presencia de las tres reacciones catódicas. Si el hierro está aislado eléctricamente del exterior no habrá circulación de corriente entre el hierro y el exterior. De modo que las reacciones anódicas y catódicas deberán anularse entre sí. El sistema alcanzará un potencial de electrodo al que dicha anulación ocurre y que en nuestro gráfico estará dado por el punto de intersección de la curva catódica total con la curva anódica: (5). Quedan definidos así el potencial de corrosión del hierro y su corriente de corrosión. Tal como lo muestra el dibujo, pese a que la reacción de desprendimiento de hidrógeno era una reacción posible, vemos que la misma no puede desarrollarse por cuanto el potencial de corrosión del hierro (2) se encuentra por encima del potencial de equilibrio de la reacción de hidrógeno (3).

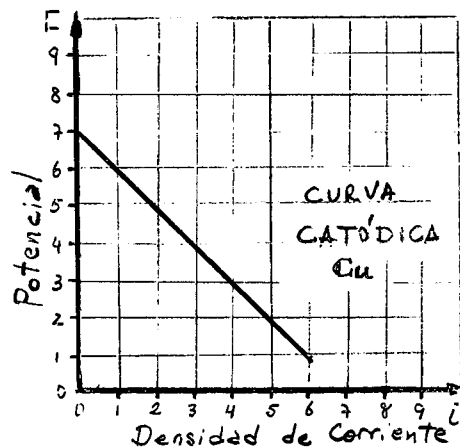
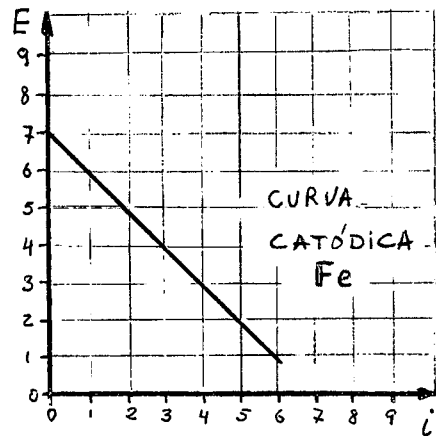
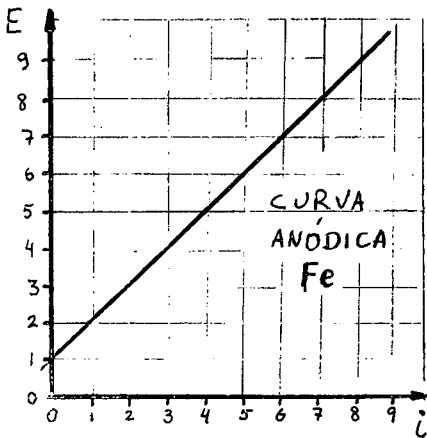
6.2 MULTIPLIPLICACION DE ELECTRODOS

En el caso anterior no prestamos atención sobre si se utilizaban densidades de corriente o corriente total, por cuanto todas las reacciones ocurrían sobre una misma superficie. Sin embargo, cuando tenemos varios metales en contacto, no solo nos interesan las curvas de polarización de las reacciones que ocurren

sobre cada metal, sino también la relación de áreas entre los diferentes metales

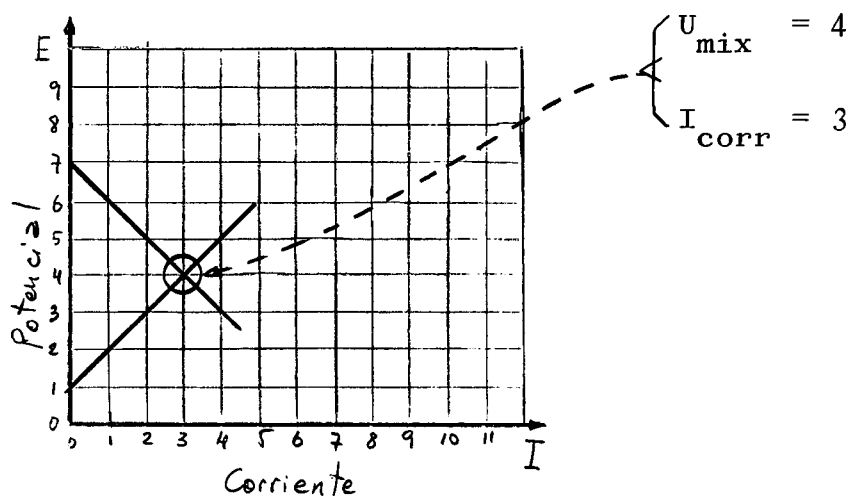
Supongamos que nos interesa estudiar el sistema compuesto por un electrodo de hierro en contacto con un electrodo de cobre, ambos sumergidos en una solución degasada de ácido clorhídrico. La única reacción catódica posible será la de desprendimiento de hidrógeno, y en primera aproximación supondremos que la misma curva de polarización catódica se obtiene sobre el cobre y sobre el hierro. También habrá una única reacción anódica posible, la de disolución del hierro. La de disolución del cobre no podrá ocurrir porque se inicia a potenciales superiores a la reacción de hidrógeno.

Las curvas de polarización de nuestro sistema serán.

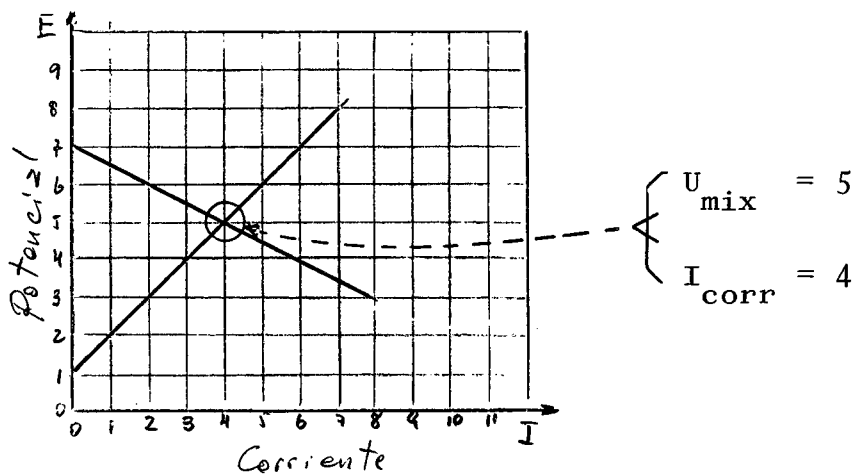


Los valores de densidades de corriente y de potencial son arbitrarios, y se dan solamente para ilustrar el método de cálculo

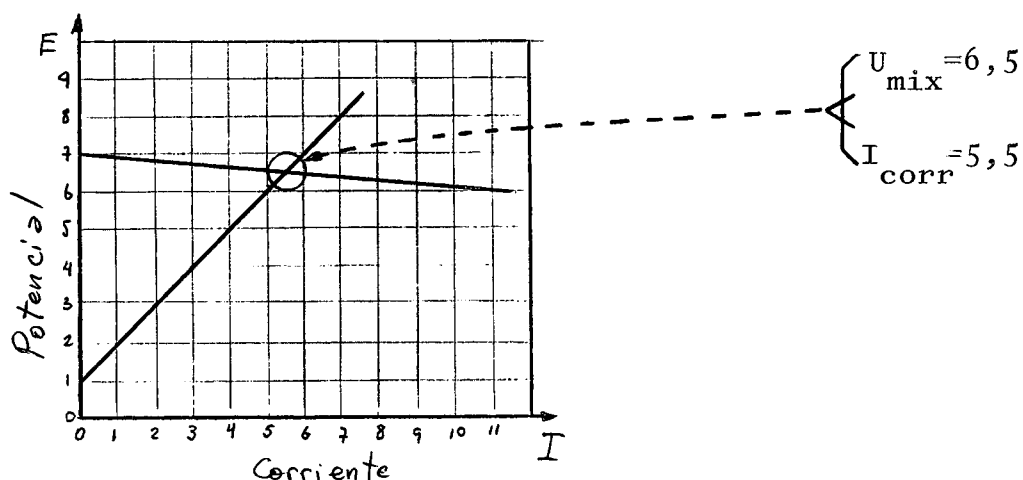
El hierro, aislado del cobre, se corroería según las condiciones dadas por el siguiente diagrama:



En cambio, si lo unimos con el cobre, el sistema se modifica. El área sobre el cual ocurre la reacción anódica no se modifica, pero el área sobre la que ocurre la reacción catódica crece, por cuanto se suman el área del hierro más el área del cobre. Si la relación de áreas fuese 1:1 se tendría:



El hierro se corroe más rápidamente que cuando estaba aislado. Si la relación de áreas Fe:Cu fuese 1:10 tendríamos un aumento mayor en el potencial de corrosión y en la corriente de corrosión:

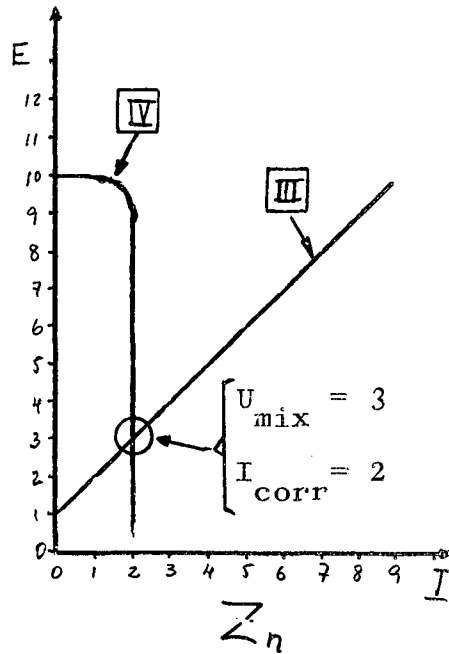
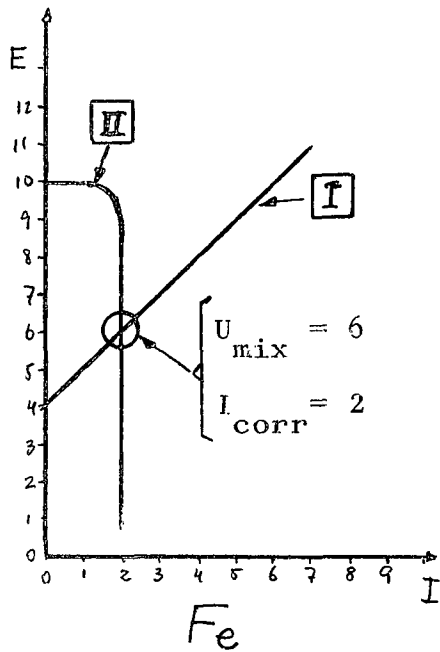


Los ejemplos anteriores nos muestran que si se unen cobre con hierro, en medio ácido deaerado, el cobre no es afectado, en cambio el hierro presenta un aumento en su velocidad de corrosión. Este aumento será tanto mayor cuanto mayor sea la relación de áreas Cu:Fe. Un anodo pequeño de hierro, en contacto con un cátodo grande de cobre, sufrirá una corrosión muy intensa. Cuando por alguna razón es inevitable la formación de un par galvanico, se procura siempre que el material con menor superficie expuesta se comporte como cátodo respecto al de mayor superficie. Por ejemplo al soldar dos metales por "brazing" o por cualquier otro método de soldadura con material de aporte extraño, debe tratarse que el cordón de soldadura actúe como cátodo frente al material soldado. De otro modo, se producirá un ataque muy intenso en el cordón de soldadura y las piezas se despegarán.

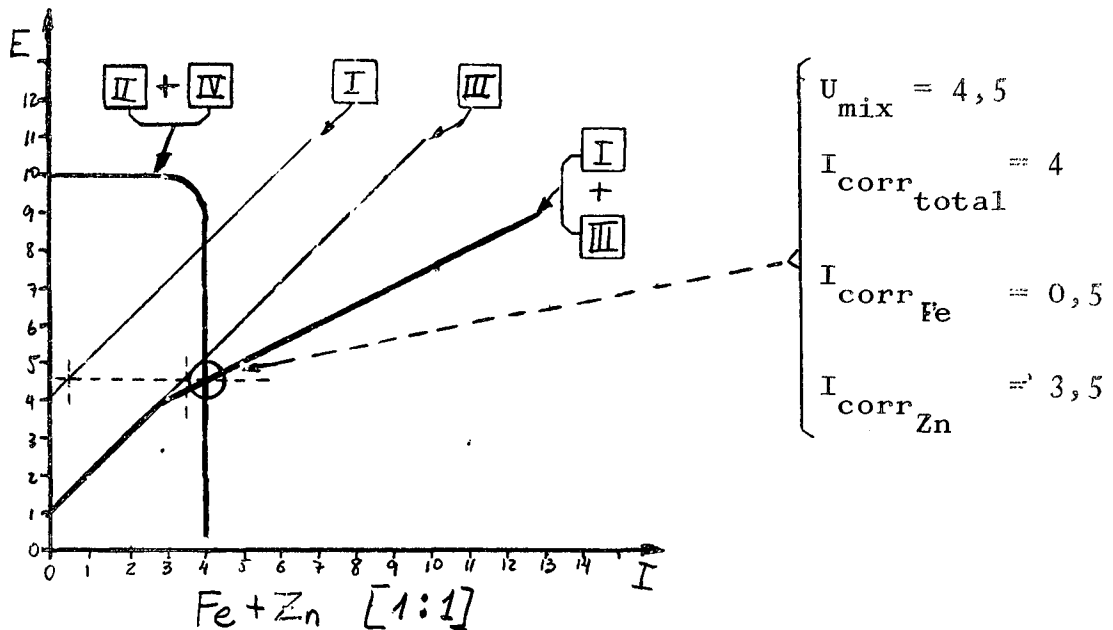
6 3 PROTECCION CATODICA

Veremos ahora un caso de par galvanico donde ambos metales se corroen. Por ejemplo el par hierro-cinc en agua de mar. Tendremos las reacciones anódicas de disolución del hierro y de

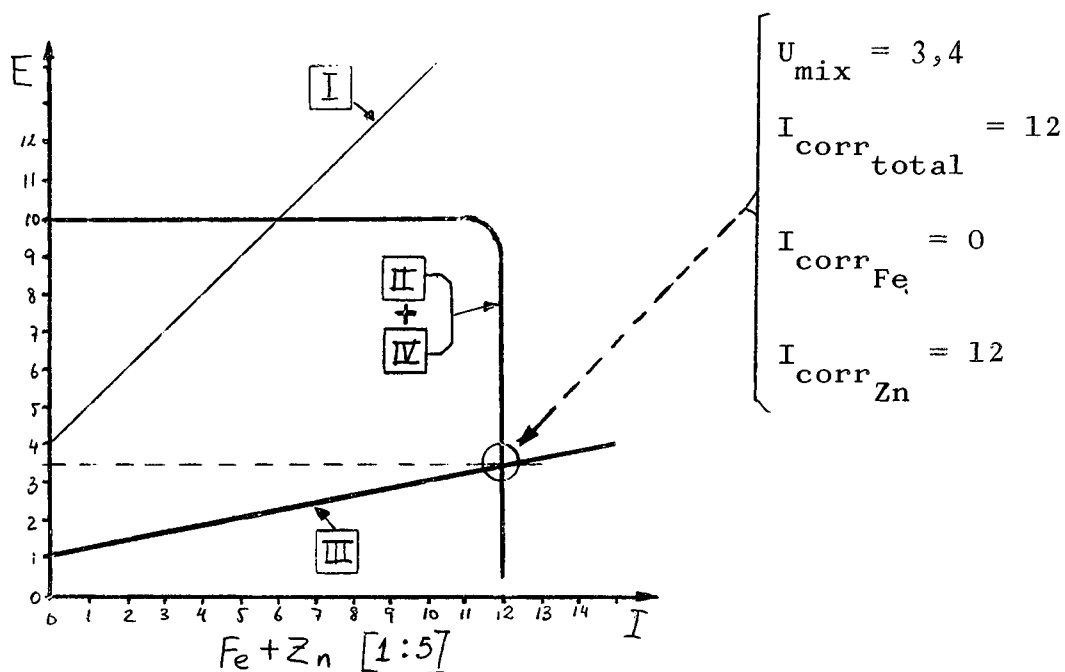
disolución del cinc. En primera aproximación supondremos que la única reacción catódica es la de reducción del oxígeno.



Si formamos un par con ambos metales, teniendo igual área expuesta. Relación de áreas Fe:Zn = 1:1; tendremos el siguiente diagrama:



Los dos metales sufrirán corrosión, pero la velocidad de corrosión del hierro se habrá reducido, a expensas de un aumento en la corrosión del cinc. En cambio si la relación de áreas Fe:Zn fuese de 1:5 tendríamos:



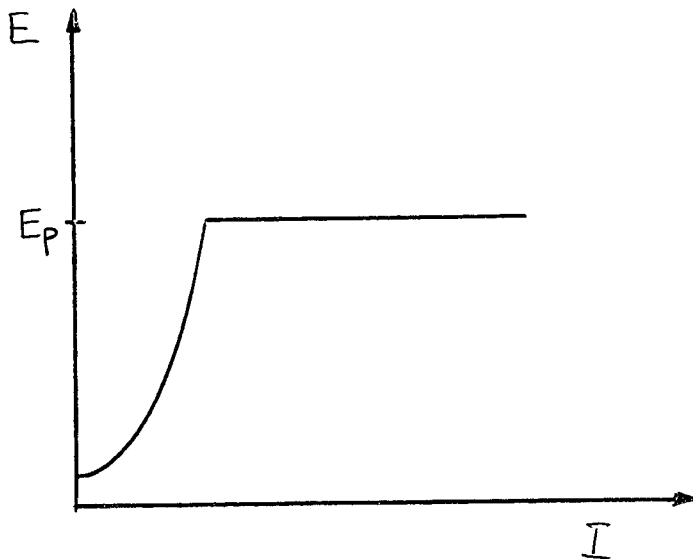
En estas condiciones la corrosión del hierro será nula, y habremos logrado la protección catódica del hierro por el cinc. Los valores utilizados en estos gráficos son arbitrarios. Se los usó solamente para mostrar que si conocemos las curvas de polarización del hierro y el cinc, y el área de hierro a proteger, podemos calcular el área de cinc necesaria para lograr la protección total del hierro.

6.4. CORROSION GALVANICA DEL ALUMINIO

En los ejemplos anteriores consideramos metales que sufrían una corrosión medible, y donde la misma era acelerada o reducida por el apareado con otro metal. También suele presentarse el caso de metales que no sufren ninguna corrosión medible, pero que por efecto de la formación de un par galvánico presentan una velocidad

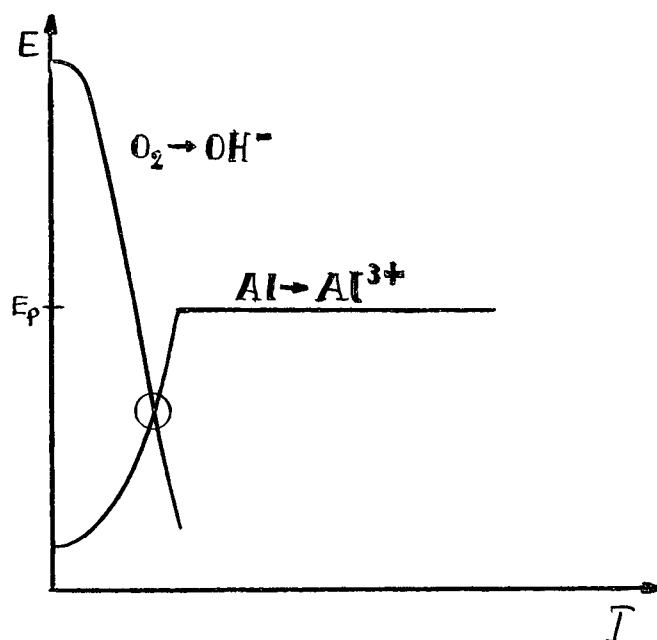
de corrosión catastrófica. Esto ocurre principalmente en aquellos metales que en condiciones normales se encuentran pasivados, pero que por un pequeño aumento en el potencial de electrodo inician formas muy serias de corrosión, tales como picado, ataque intergranular, corrosión bajo tensiones, etc.

Un ejemplo de estos metales es el aluminio. En soluciones que contengan cloruro de sodio, el aluminio presenta una curva de polarización del siguiente tipo:



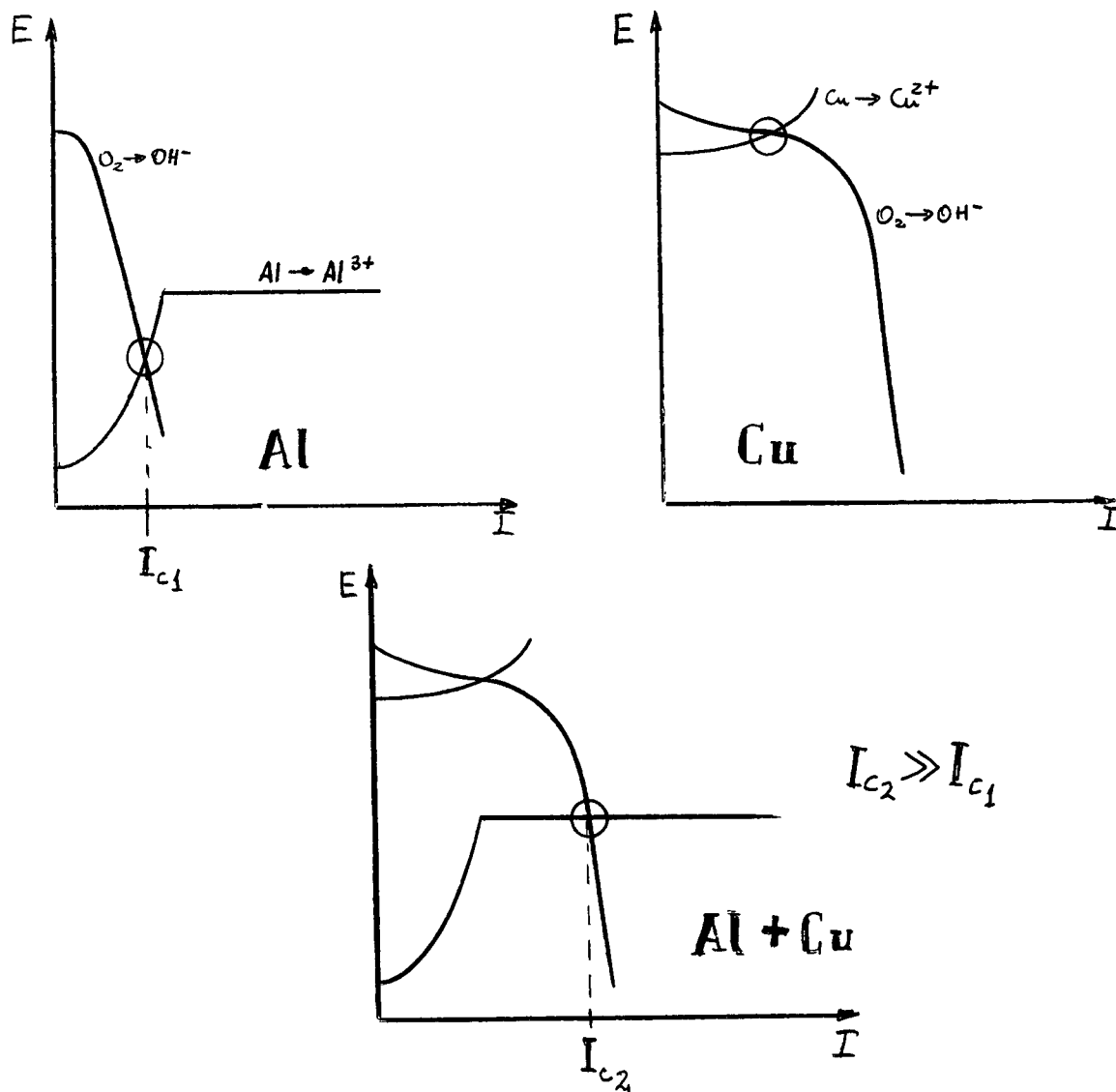
Por debajo del potencial E_p , del que hablaremos en detalle en el capítulo siguiente, el aluminio permanece pasivo. Pero por encima de este potencial el aluminio se pica en forma muy rápida.

Este potencial de picado, E_p , se encuentra apreciablemente por debajo del potencial de equilibrio de la reacción de reducción del oxígeno. De modo que este ataque debiera presentarse en soluciones aeradas, tales como el agua de mar. Sin embargo, se encuentra que el aluminio puro, así como las aleaciones de aluminio magnesio, resisten muy bien a la corrosión en presencia de agua de mar. Lo que ocurre es que el aluminio está protegido por una película de óxido que es aislante a los electrones de modo que la reacción de reducción de oxígeno no puede desarrollarse. El diagrama de Evans para el aluminio en agua de mar presenta una forma de este tipo:



La mayoría de los metales pesados, por otra parte, presentan óxidos conductores a los electrones, de modo que la reacción del oxígeno puede desarrollarse rápidamente. Si se une aluminio con cobre o con grafito, por ejemplo, el sistema toma

las siguientes características:



El aluminio, que antes permanecía pasivado, ahora se ataca muy rápidamente. Por esta razón no pueden utilizarse aleaciones de aluminio que contengan cobre, ni se puede permitir la formación de pares galvánicos entre el aluminio y cobre, bronce, latones, grafito, aceros, etc. En cambio, no presenta ningún peligro un par entre aluminio y un metal que sufra corrosión por debajo de E_p ; por ejemplo cinc. Esto lleva a utilizar hierro

galvanizado en aquellas uniones entre estructuras de aluminio y estructuras de acero que sean inevitables. Otro artificio al que se recurre es aislar electricamente dichas estructuras entre sí a fin de evitar la formación de pares galvanicos.

————— 0 —————

Capítulo 7 ATAQUE LOCALIZADO DE METALES

En los capítulos anteriores consideramos exclusivamente procesos de corrosión homogénea. En todos los casos vistos el metal se atacaba con igual velocidad en toda su superficie. Sin embargo, en el capítulo de Introducción dijimos que una de las formas más graves de corrosión es el ataque localizado.

Los mecanismos actuantes en ataque localizado son los mismos que vimos en el capítulo 3. Se aplican aquí las mismas consideraciones sobre curvas de polarización, pares galvánicos, etc. El ataque localizado aparece siempre como resultado de una heterogeneidad en el sistema. Debido a la misma una zona del metal se ataca más rápidamente que las otras.

La heterogeneidad puede existir en el metal, o puede producirse en el medio corrosivo, pudiendo intentarse la siguiente clasificación:

HETEROGENEIDAD	TIPO DE HETEROGENEIDAD	TIPO DE ATAQUE
En el Medio	Heterogeneidad Química	1) Picado. 2) Corrosión en rendijas ("Crevice corrosion").
	Heterogeneidad Física	Cavitación.
En el Metal	Heterogeneidad Estática	1) Ataque intergranular 2) Disolución selectiva.
	Heterogeneidad Dinámica	1) Corrosión bajo tensión. 2) Corrosión-fatiga.

En el presente capítulo estudiaremos solamente el picado. Las otras formas de ataque localizado pueden ser consultadas en las siguientes publicaciones:

1. S.M de De Micheli: CORROSION DE METALES. ATAQUE INTERGRANULAR. PMM/A-107. Comisión Nacional de Energía Atómica, Departamento de Metalurgia, 1972.
2. Gustavo A. Cragolino: CORROSION DE METALES. CORROSION BAJO TENSIONES. PMM/A-107. Comisión Nacional de Energía Atómica, Departamento de Metalurgia, 1972.
3. Graciela M. Alvarez: ATAQUE LOCALIZADO DE ALEACIONES DE ALUMINIO (Estudio sobre CORROSION METALICA, SENID, 1973, p. 189).
4. Gustavo A. Cragolino: CORROSION-FATIGA (Estudio sobre CORROSION METALICA, SENID, 1973, p. 155).

7 1. 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

-
- (1) I.L.Rosenfeld e I.S. Danilov, Corrosion Sc. 7, 129 (1967).
 - (2) U.F.Franck, First International Congress on Metallic Corrosion, London 1961, Butterworths, London 1962, pag. 120.

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 anión 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 corriente alrededor de las picaduras,

-
- (3) J.R. Galvele y S.M. de De Micheli, *Corrosion Sci.* 10, 795 (1970).
 - (4) S.M. de De Micheli y J.R. Galvele, *Metalurgia (A.B.M)* 27, 589 (1971).
 - (5) J.R. Galvele, *Anodic Behaviour of Mild Steel During Yielding*, University of Cambridge, Tesis, 1966, pag. 65.
 - (6) Ya.M. Kolotyrkin, *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).

tal como se verá más adelante.

7.2. POTENCIALES DE PICADO. E_p

La aplicación de técnicas potencioestáticas al estudio del picado, a mediados de la década del 50, 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 fueron 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 (Fig. 1). 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 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.

7.3. EFECTO DE LA COMPOSICION DE LA SOLUCION SOBRE EL E_p

Se ha observado que el potencial de picado de un metal es afectado apreciablemente por la composición de la solución. Por ejemplo, el aluminio presenta diferentes potenciales de picado en diferentes electrolitos, Figura 2. (12).

-
- (8) H.H. Uhlig, Corrosion Handbook, John Wiley, New York 1948, p.167.
 - (9) Ya.M. Kolotyrkin, 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) J.R. Galvele, S.M. de De Micheli, I.L. Muller, S.B.de Wexler, y L.I.Alanis. LOCALIZED CORROSION, Williamsburg, Virginia 1971, N A C.E -3, 1974, pag. 580.

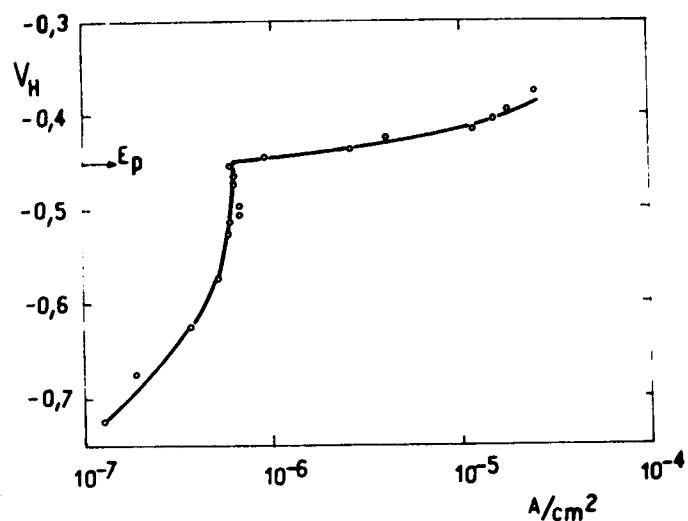


Figura 1. Curva de polarización anódica de aluminio puro (99,99%) en una solución deaerada de NaCl 0,1 M. E_p : potencial de picado. (3).

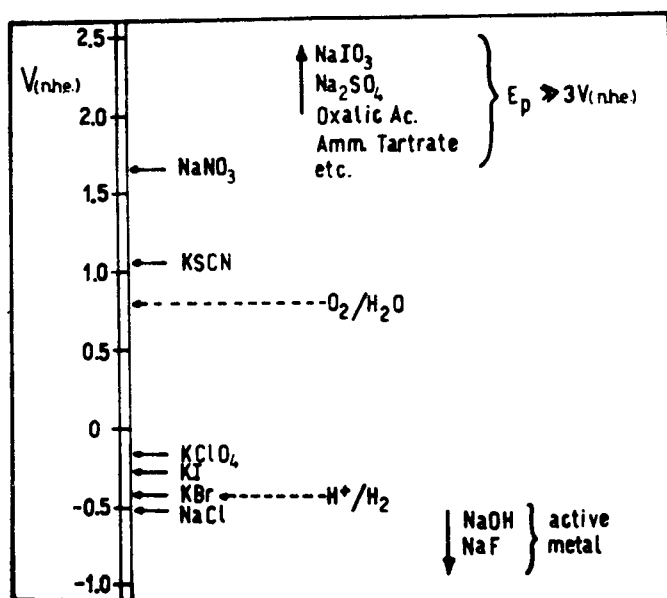


Figura 2. Potenciales de picado del aluminio puro en soluciones deaeradas 1,0 M. La solución de $KClO_4$ utilizada era 0,1 M. Los potenciales estándar del H^+/H_2 y del H_2O/O_2 se incluyen a título comparativo. (12).

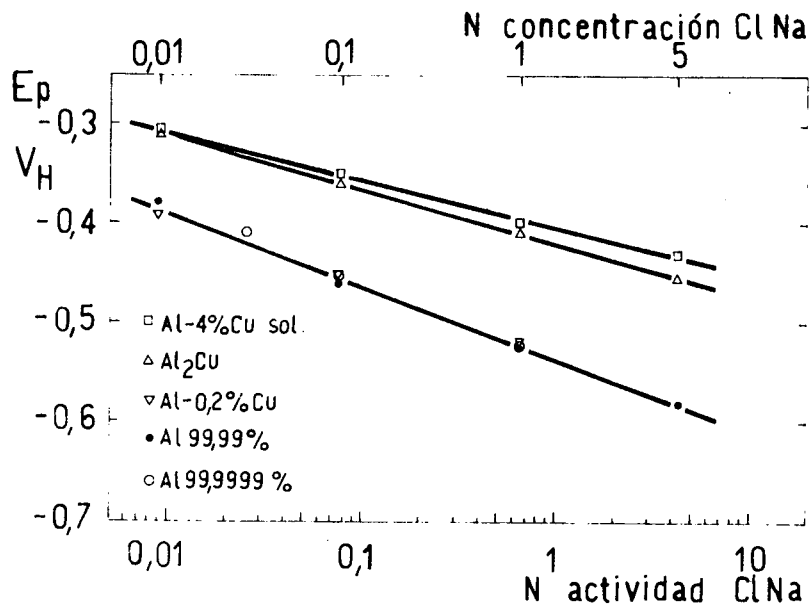


Figura 3. Valores promedio de potenciales de picado para aluminio puro y aleaciones de aluminio-cobre en soluciones de cloruro de sodio. (3).

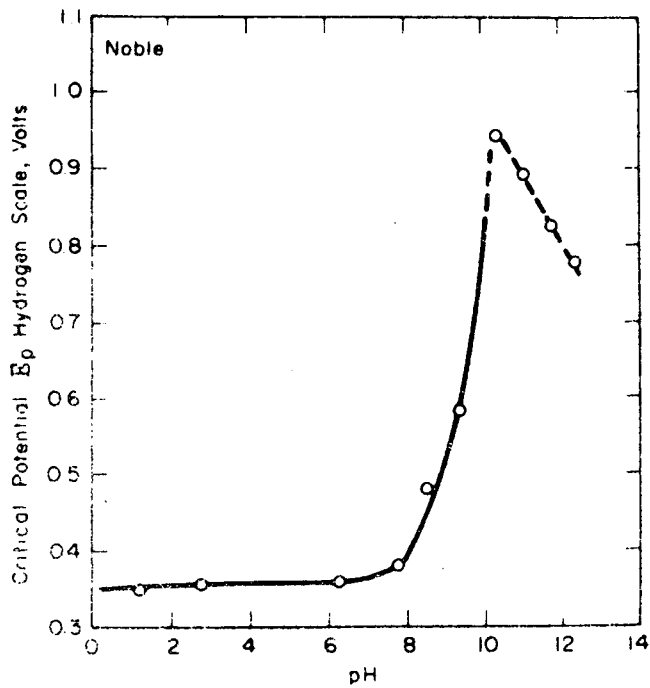


Figura 4. Efecto del pH sobre el potencial de picado del acero inoxidable 18/8 en NaCl 0,1 N, a 25°C. (13).

Un aumento en la concentración de anión agresivo produce en general una disminución en el potencial de picado. La figura 3 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 (13), Fe-Cr (9), Zn-Al (14), etc.

El pH de la solución no afecta al potencial de picado del acero inoxidable en soluciones ácidas, en tanto que en soluciones alcalinas el potencial de picado aumenta al aumentar el pH (Figura 4). 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 (15). Por otra parte la aparición de picado sobre hierro en soluciones ácidas no depende del potencial (7), en tanto que en soluciones neutras hay un potencial de picado medible (16). Algo similar ocurre con el níquel, que en soluciones ácidas no presenta un potencial de picado (17), 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, llegando 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, 13). Uhlig y Gilman (18)

-
- (13) H.P. Leckie y H.H. Uhlig, J. Electrochem. Soc. 116, 906 (1969).
(14) I.G. Murgulescu, O. Radovici y M. Borda, Corrosion Sc. 5, 613 (1965).
(15) H. Kaesche, Z. Physik, Chem. N.F. 34, 87 (1962).
(16) J.R. Galvele y C.J. Semino, 2da. Reunión CITCE, Secretaría Argentina, Bahía Blanca 1969.
(17) I.A. Ammar y S. Darwish, Electrochem. Acta, 13, 781 (1968).
(18) H.H. Uhlig y J.R. Gilman, Corrosion 20, 289t (1964).

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 (13) 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 (13):

<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

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

7.4. EFEECTO DE LA COMPOSICION DE LA ALEACION SOBRE EL E_p

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

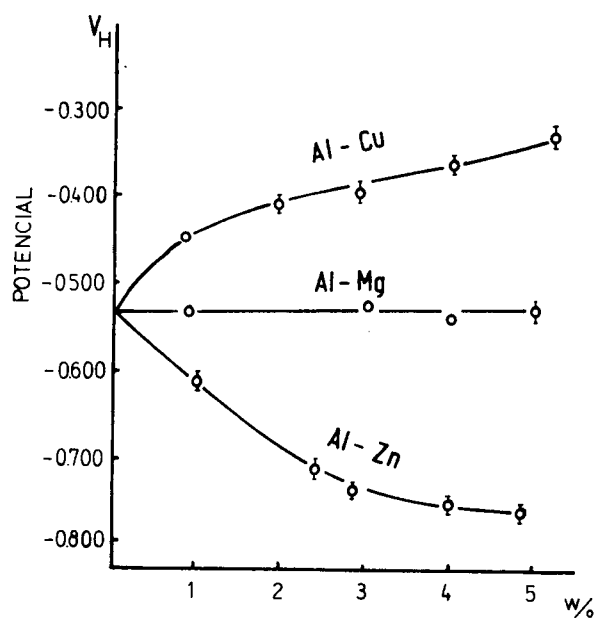


Figura 5. Efecto de la concentración de aleante sobre el potencial de picado de aleaciones binarias de aluminio-cobre, aluminio-magnesio, y aluminio-cinc en NaCl 1,0 M (19).

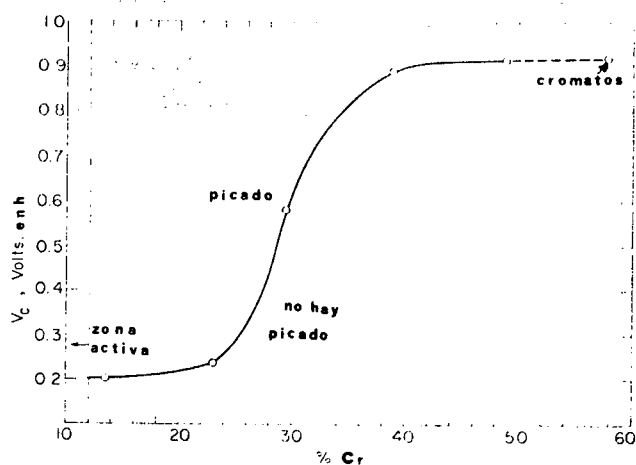


Figura 6. Efecto de la concentración de cromo sobre el potencial de picado de aleaciones de hierro-cromo, en soluciones 0,1 M de NaCl a 25°C. (10).

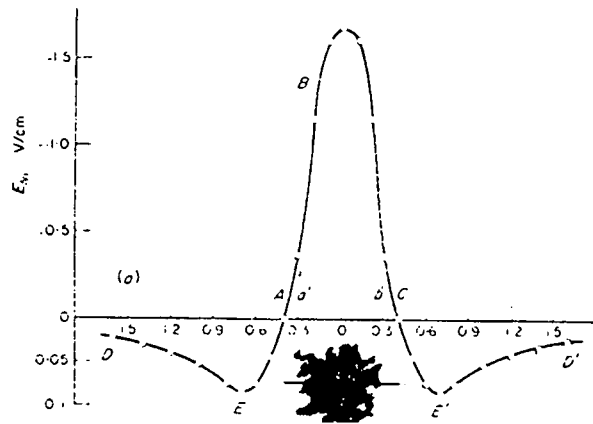


Figura 7. Distribución del campo eléctrico en un plano normal a un pit en actividad. a'-b': límites del pit. Acero inoxidable 18-8 en $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_3$ 0,05 M + NH_4Cl 1,0 M. (1).

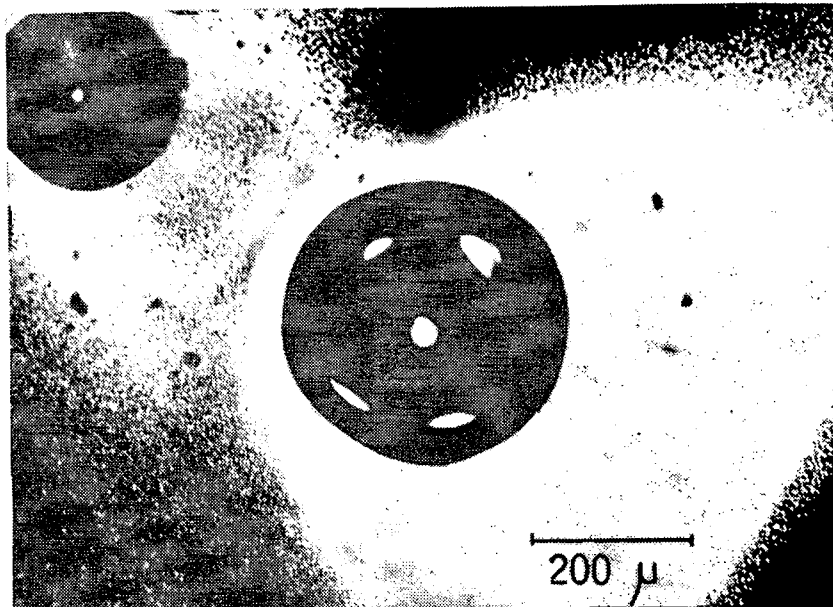


Figura 8. Pits semiesféricos de fondo pulido. Aluminio puro en una solución 1,0 M de NaNO_3 . (12).

aluminio en cloruros, por ejemplo (Fig. 5), aumenta cuando el aluminio se alea con cobre; no es afectado por el magnesio, y disminuye al alear con cinc (19). En aleaciones de Fe-Cr, Fig. 6, 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 sufriran 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 benéfico 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).

Otros aleantes que aumentan la resistencia al picado del acero inoxidable son el vanadio y el silicio (20). Contenidos del 5% de vanadio o silicio en aceros inoxidables 18 Cr-14 Ni aumentan el potencial de picado por encima de $+1,5 V_h$.

(19) I.L. Muller y J.R. Galvele, II Encontro Latina-Americano de Electroquímica. Rio de Janeiro, Octubre de 1974.

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

7.5. DISTRIBUCION DE CORRIENTE EN UNA PICADURA

Rosenfeld y Danilov (1) midieron la distribución del campo eléctrico alrededor de un pit en actividad, fig. 7. 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.

A partir de las mediciones del campo eléctrico, Rosenfeld y Danilov calcularon la densidad de corriente en la superficie de la probeta. La corriente anódica se localiza en el pit. La corriente catódica está distribuida en la superficie externa. La distribución de esta corriente catódica no es homogénea, sino que alcanza su mayor densidad cerca del pit, y disminuye rápidamente al alejarse del pit. La reacción catódica, generalmente reducción de oxígeno, provoca un aumento del pH. Al no ser su distribución homogénea, habrá una alcalinización mayor junto al pit, y esto impedirá la nucleación de nuevos pits. Se explica así porqué durante el desarrollo natural de los pits estos parecen inhibir a las zonas vecinas.

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.

En cuanto a las densidades de corriente que circulan dentro de los pits, Kaesche encuentra para el Al una densidad de corriente de $0,3 \text{ A/cm}^2$. Para el acero inoxidable se mencionan valores de aproximadamente $0,5 \text{ A/cm}^2$, para potenciales cercanos al de picado, alcanzando a 8 A/cm^2 cuando se aumenta el potencial. Vetter y Strehblow encontraron para el hierro puro densidades de corriente que varían entre $0,9 \text{ A/cm}^2$ y $2,0 \text{ A/cm}^2$, según la composición del electrolito. Para el níquel Vetter



Figura 9. Aluminio en NaCl 1 M. Fondo de un pit observado con el microscopio electrónico de barrido. Aumento aproximado: 3000X. Contrariamente a lo visto en la Fig. 8, el picado de aluminio en presencia de cloruros no se propaga al azar, sino que lo hace desarrollando ciertos planos cristalinos. Las superficies planas corresponden a los planos cristalinos (100). Este ataque penetra profundamente dentro del metal, tal como puede verse en la figura siguiente. (12).

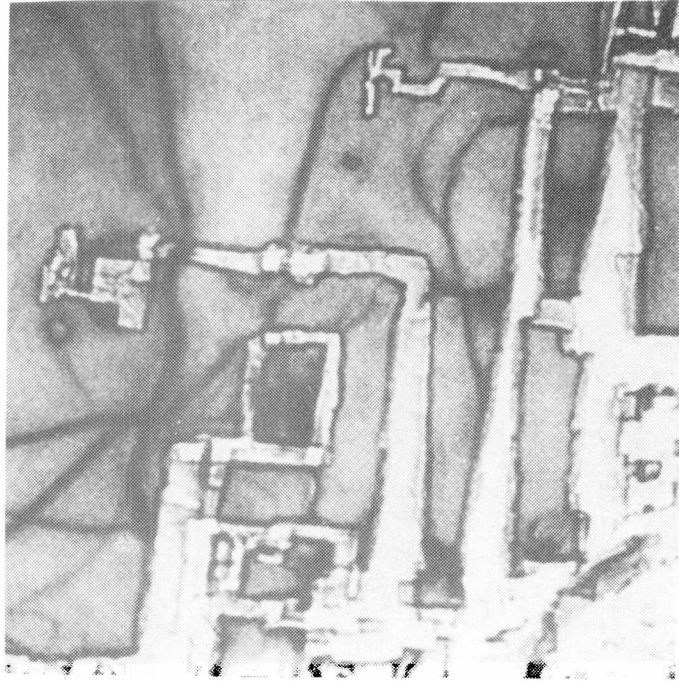


Figura 10-a. Aluminio en una solución de NaCl. Pits en forma de túneles que penetran dentro del metal. Lámina delgada observada por transparencia en un microscopio electrónico, (24.000X). (22).

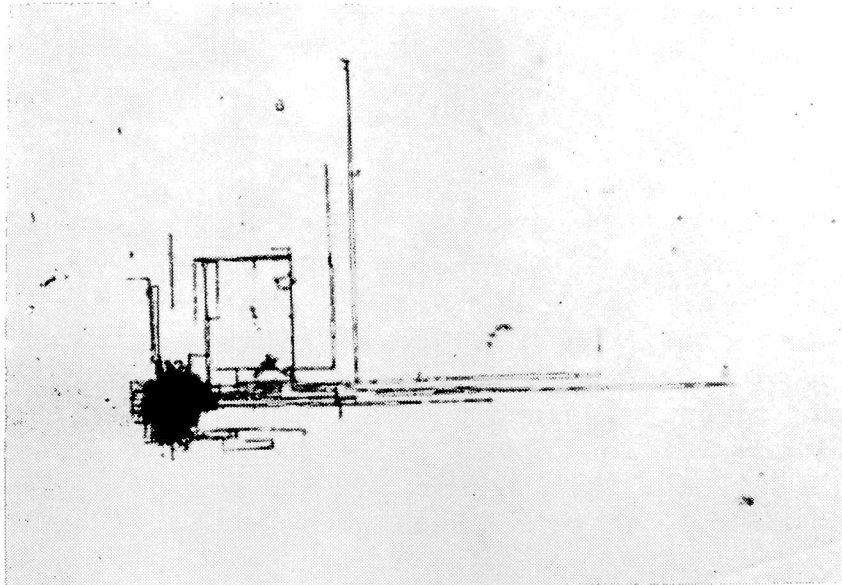


Figura 10-b. Túneles crecidos debajo del óxido formado en aire. Aluminio en HCl 1,0 N. (De Micheli y Galvele, trabajo en preparación). Aumento: 500X.

habría encontrado pits pequeños que se desarrollaron con densidades de corriente que oscilan entre 50 y 70 A/cm². (*)

7.6. MORFOLOGIA DEL PICADO

En numerosos casos el pit se propaga en forma de semi-esfera de fondo pulido. Tal es lo que se observa en hierro en cloruros y sulfatos, en acero inoxidable en cloruros, en aluminio en nitratos, fig. 8 (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, 21). 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 caso del aluminio en cloruros, Fig. 9; como también en bromuros, yoduros, y percloratos (4). También pueden tomar formas hexagonales con fondo brillante, tal como fue observado por algunos autores para el hierro en percloratos (22). A esto debe agregarse la aparición de ataque en forma de túneles, que se observa en aluminio en cloruros, figura 10 (23), en medio ácido, así como también en una gran cantidad de otros metales y aleaciones.

7.7. COMPOSICION DE LA SOLUCION 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) simulaban 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

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

(22) L.I. Freiman y Ya.M. Kolotyrkin, *Corrosion Sc.* 5, 199 (1965).

(23) C. Edeleanu, *J. Inst. Metais*, 89, 90 (1960).

(24) T. Hagyard y J.R. Santhiapillai, *J. Appl. Chem.* 9, 323 (1959).

(*) Comunicación personal (1974).

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.

Numerosos trabajos recientes demostraron en forma concluyente que dentro de los pits, al igual que dentro de las rendijas y dentro de las fisuras de corrosión bajo tensiones, la composición del electrolito es apreciablemente diferente a la que se encuentra afuera. Pourbaix (26) encontró para pits en cobre que el pH en el interior era del orden de 5, siendo en el exterior, agua de mar, aproximadamente 8. Para el hierro varios autores (27, 28) encuentran que el pH en el interior de un pit o de una fisura, es aproximadamente 3,5; aún cuando el pH exterior varíe desde 2 hasta 10. Para el aluminio (29, 30) también se mencionan valores de pH de aproximadamente 3,5; aún cuando el pH exterior fuera de 2 a 10. Para el acero inoxidable se observó que trabajando en soluciones 0,5N de NaCl, pH 7, la solución dentro del pit alcanza pH-s inferiores a 1,0; y la

-
- (25) C. Edeleanu y U.R. Evans, Trans. Faraday Soc. 47, 1121 (1951).
- (26) J. Van Muylder, M. Pourbaix y P. Van Laer, CEBELCOR RT 127, Mai 1965.
- (27) J.A. Smith, M.H. Peterson y B.F. Brown, Corrosion 26, 539 (1970).
- (28) T. Suzuki, M. Yamabe y K. Kitamura, Corrosion 29, 18 (1973).
- (29) B.F. Brown, C.T. Fujii y E.P. Dahlberg, J. Electrochem. Soc. 116, 218 (1969).
- (30) J.A. Davis, LOCALIZED CORROSION, NACE-3, 1974, p. 168.

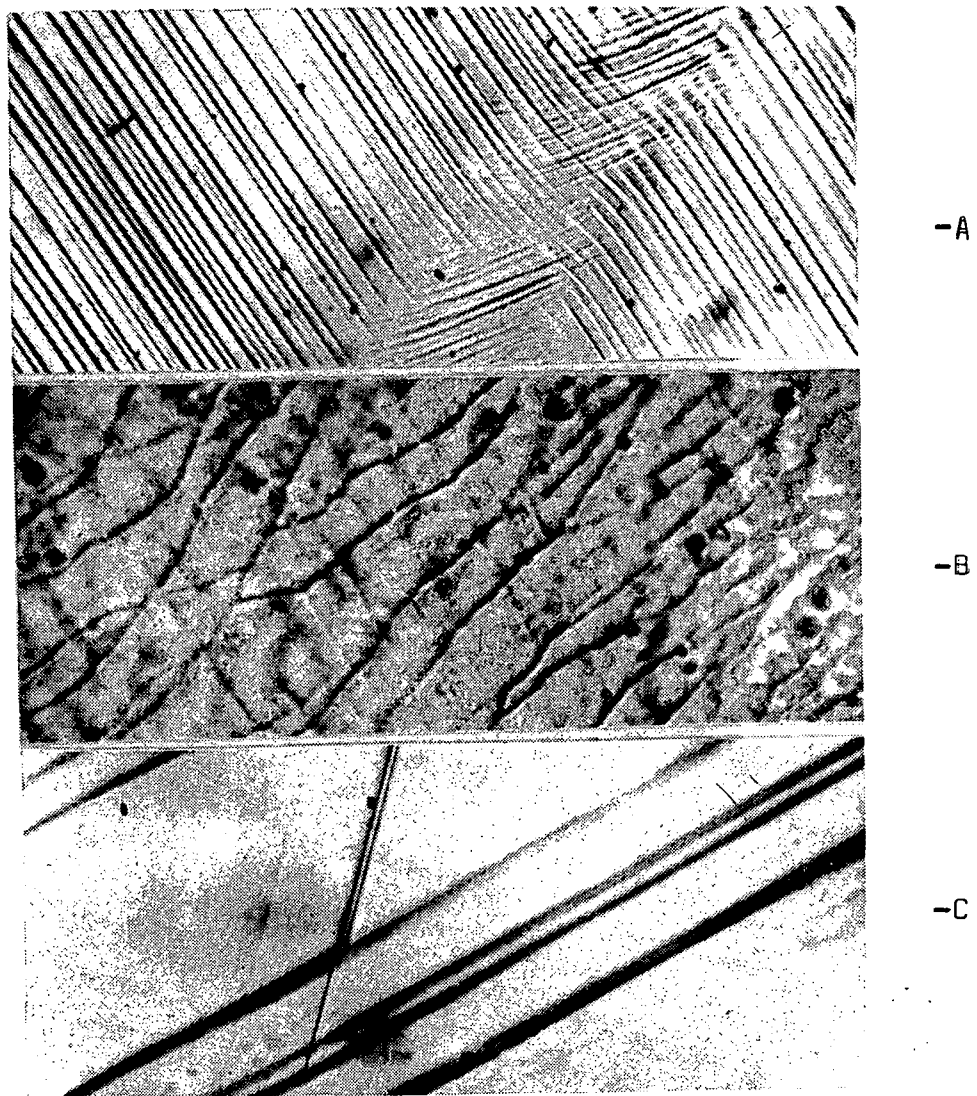


Figura 11. Bandas de deformación en metales. A: Aluminio deformado por tracción. 25% de elongación. (200X); B: Hierro-alfa deformado. (400X); C: Latón-alfa deformado. (1000X). Recopilados por A.H.Cottrell. DISLOCATIONS AND PLASTIC FLOW IN CRYSTALS. Oxford University Press, 1953.

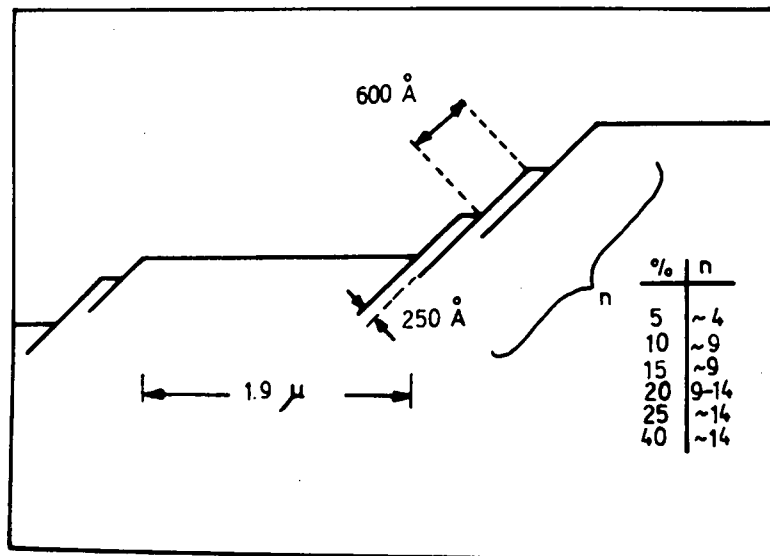


Figura 12. Microestructura de las bandas de deformación en aluminio. (G.Thomas y J.Nutting. J.Inst.Metals., 85, 1(1956-57)).

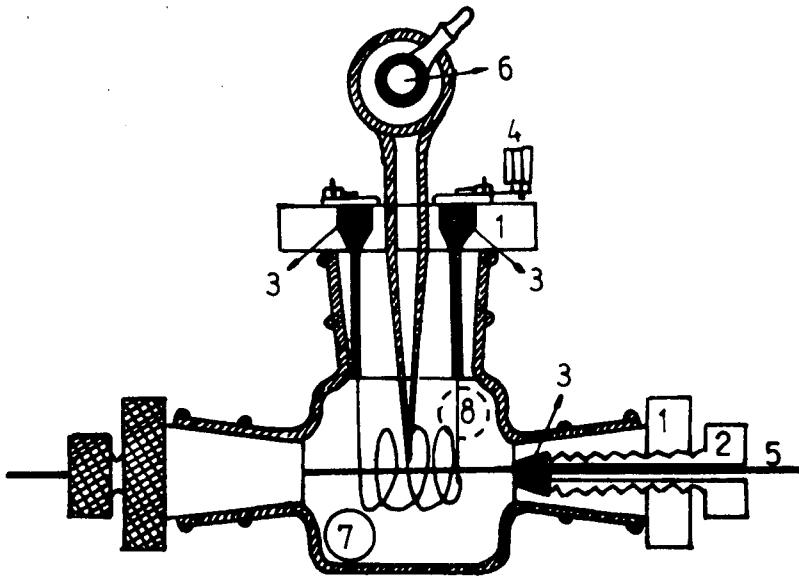


Figura 13-a. Celda utilizada en los ensayos de deformación a potencial constante. Corte, visto de arriba. 1-Tapón cónico de Teflon; 2-Tornillo de acrílico; 3-Tapones de goma de siliconas; 4-Contraelectrodo de platino; 5-Metal en estudio; 6-Electrodo de referencia; 7-Entrada de la solución degasada; 8-Salida de la solución. (12).

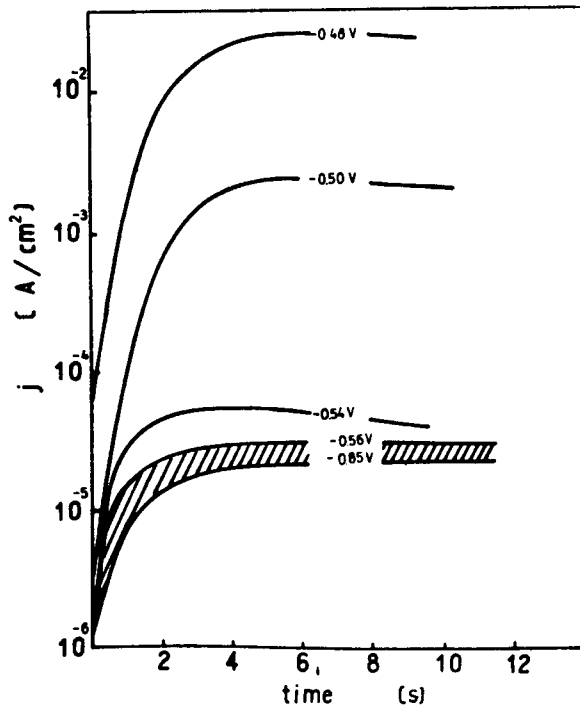


Figura 13-b. Curvas potenciales corriente-tiempo; para alambres de aluminio 99,9% traccionados en NaCl 1,0 M de-aereado, a 25°C. Velocidad de deformación: 90%/min. (12).

concentración de cloruros supera 6,2N (28). Finalmente, para aleaciones de titanio se midieron valores de pH que oscilaban entre 1,0 y 2,0; cuando la solución en el exterior era de pH 7 (31).

7.8. RUPTURA MECANICA DE LA PELICULA PASIVANTE

Cuando se tracciona un metal, el mismo no se estira en forma continua como lo haría por ejemplo la goma. Se observa en cambio que bloques cristalinos del metal se deslizan uno respecto al otro. Como resultado de ello, se forma escalones en la superficie del metal, Fig. 11. Para el aluminio, por ejemplo, la altura de estos escalones es de unos 600 Å, Fig. 12. Como el espesor del óxido formado al aire es de unos 30 Å, al deformar aluminio se expone metal libre de óxido. De esta manera se puede estudiar el comportamiento de un metal sin óxido en diferentes medios y bajo diferentes condiciones.

Traccionando aluminio a potencial constante en una solución de cloruro de sodio, Wexler y Galvele (12, 32) observaron que la corriente de disolución aumentaba rápidamente, hasta alcanzar un valor estacionario, Fig. 13. Representando estos valores de corriente estacionaria en función del potencial se ve que los mismos siguen fielmente la curva de polarización del metal sin deformar, Fig. 14. Puede demostrarse que el aumento de corriente por debajo del potencial de picado es debido exclusivamente a la formación de la película de óxido. Solamente por encima del potencial de picado el metal en deformación muestra un aumento en la velocidad de corrosión. En otras palabras, la exposición de metal libre de óxido a una solución agresiva no produce picado si el potencial es menor que el potencial de picado. Esto fue confirmado por microscopía electrónica (33) comprobándose que por debajo del potencial de

(31) R. Piccinini, M. Marek, R.F. Hochman y A.J. Pourbaix. LOCALIZED CORROSION, NACE-3, 1974, p. 179.

(32) S.B. de Wexler y J.R. Galvele, J. Electrochem. Soc. 121,; 1271 (1974).

(33) I.A. Maier y J.R. Galvele, CITEFA, Comunicación Científica N° 24, 1973.

picado no se producía ningún ataque en los escalones de deslizamiento.

Observaciones similares se realizaron traccionando aleaciones de circonio en soluciones de cloruro de sodio (34); traccionando acero inoxidable en soluciones de cloruro de sodio más ácido sulfúrico (35); o por raspado de cinc (36) o de cadmio (37) en diferentes electrolitos. En todos los casos se observó que la exposición de metal libre de óxido, a una solución agresiva, no conduce a picado si el potencial es menor que el potencial de picado.

7.9. MECANISMOS DE PICADO

En 1937 Hoar (38) observó que el picado estaba relacionado siempre con la presencia de aniones de ácidos fuertes. Esto le permitió predecir, por ejemplo, que el estaño sufriría picado en soluciones de percloratos. Según Hoar el mecanismo de picado sería el siguiente: Al disolverse un metal se producen cationes que se encuentran en la solución con una cantidad equivalente de aniones, a fin de mantener la electroneutralidad. De esta forma se obtiene una solución de la sal metálica. Si los aniones corresponden a un ácido débil, la sal metálica precipitará o formará algún complejo. De cualquier modo, no producirá ninguna variación importante en el pH de la solución. En cambio, si los aniones corresponden a un ácido fuerte, habrá una hidrólisis de la sal metálica, lo que llevará a un

-
- (34) G. Cragolino y J. R. Galvele. 1a. Reunión Latinoamericana de Electroquímica, La Plata, Agosto de 1972.
 - (35) M. De Castro y J. R. Galvele, 1a. Reunión Latinoamericana de Electroquímica, La Plata, Agosto de 1972.
 - (36) M. G. Alvarez y J. R. Galvele, Corrosion, en publicación.
 - (37) M. G. Alvarez y J. R. Galvele, II Congreso Latinoamericano de Electroquímica, Rio de Janeiro, Octubre de 1974.
 - (38) T. P. Hoar, Trans. Faraday Soc. 33, 1152 (1937).

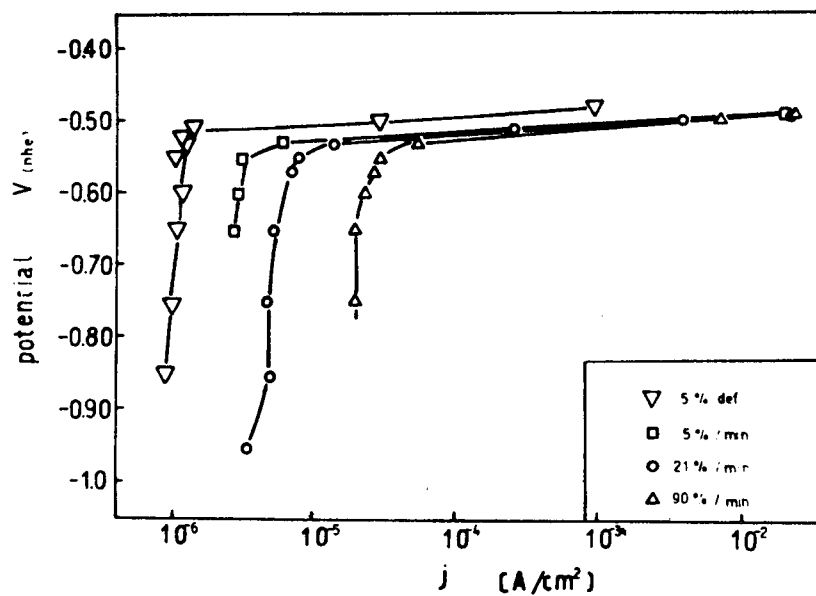


Figura 14. Densidades de corriente anódica estacionaria para aluminio en deformación. Medio: NaCl 1,0 M deaerado a 25°C. Velocidades de deformación: Δ : 90%/min; \circ : 21%/min; \square 5%/min. ∇ : curva de polarización anódica trazada sobre un alambre estático deformado previamente un 5%. (32).

aumento localizado de la concentración de protones. Esta acidificación localizada aumenta la solubilidad del óxido pasivante, y como resultado de ello, el óxido deja de formarse en contacto con el metal. Los iones metálicos difundirán hacia el seno de la solución, hasta encontrar zonas de mayor pH. Allí precipitará finalmente el óxido o hidróxido metálico. Al formarse lejos de la superficie metálica, no tendrá ninguna acción de freno sobre el proceso de disolución del metal.

Como la acumulación de los productos de corrosión aumenta la acidez y acelera el proceso de disolución este mecanismo de picado dio en llamarse "autocatalítico". Durante muchos años este mecanismo tuvo aceptación general. Sin embargo, al iniciarse el uso de técnicas potencioestáticas, y conocerse la existencia del potencial de picado, el mecanismo de Hoar se abandonó por no encontrar dentro del mismo una explicación para dicho potencial. Según Kolotyrkin (9), el mecanismo de Hoar explicaría como se propaga un pit, pero no podría explicar la iniciación del mismo.

Posteriormente se han propuesto numerosos mecanismos que trataban de explicar la iniciación del picado. Uno de ellos, propuesto inicialmente por Pryor y colaboradores (39), y generalizado posteriormente por Hoar, Mears y Rothwell (21) atribuye el proceso de iniciación del picado a la contaminación del óxido por los aniones agresivos. Según estos autores, al contaminarse el óxido, se forma un producto de mayor conductividad iónica que permitiría una disolución acelerada del metal. Sin embargo los ensayos de ruptura mecánica del óxido muestran que el mismo actúa solamente como barrera mecánica, y que aun en su ausencia no hay picado si el potencial no es suficientemente alto.

Un mecanismo largamente pregonado por Uhlig (10, 11) y Kolotyrkin (9) supone que la aparición del picado es debida a

(39) M.J. Pryor y ot.. Corrosion Sc. 2, 133 (1962); J. Electrochem. Soc. 110, 1205 (1963); id. 112, 24 (1965); id. 114, 1001 (1967).

Un mecanismo largamente pregonado por Uhlig (10, 11) y Kolotyrkin (9) supone que la aparición del picado es debida a una adsorción competitiva de aniones agresivos y aniones pasivantes. Segun estos autores, al potencial de picado los iones cloruro desplazarían de la superficie metalica 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 pueda tener lugar.

Recientemente Hoar (40) propuso otro posible mecanismo de iniciación de picado. En este caso, a diferencia del mecanismo de migración iónica que propusiera anteriormente (21), tendría en cuenta la existencia de un potencial de picado. Segun 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. Sin embargo este mecanismo no explicaria porqué algunos aniones actuan como inhibidores. El ion nitrato, por ejemplo, inhibe la corrosión por picado del aluminio en cloruros, pero a su vez a mayor potencial la provoca (4).

Segun Kaesche (41), el potencial de picado seria 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 estaria definido por la velocidad de difusión del cloruro de aluminio. Este potencial de picado sería calculable si se conoce la curva la disolución

(40) T.P. Hoar, Corrosion Sci. 7, 341 (1967).

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

del metal, 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. Tampoco este mecanismo explica todas las observaciones hechas hasta ahora sobre el potencial de picado y sus variaciones.

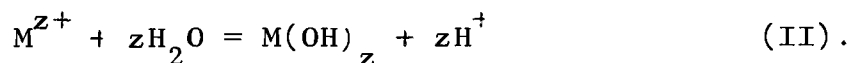
Aparte de las teorías de contaminación de óxidos que vimos antes, Vetter (42) propuso un mecanismo según el cual dentro de la picadura habría una capa delgada y compacta (de 10 a 100 Å) de cloruro, bromuro o yoduro del metal. La corriente en el pit estaría dada por la velocidad de disolución de dicha 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.

7.10. ACIDIFICACION LOCALIZADA COMO CAUSA DEL PICADO

A fin de hacer un análisis del proceso de ruptura de la pasividad que ocurre durante el picado, deben considerarse los siguientes hechos (32, 36): Cuando un metal se disuelve en un electrolito conteniendo aniones de un ácido fuerte, tienen lugar las siguientes reacciones:



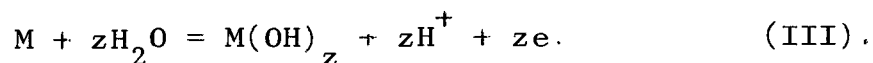
seguida por:



(42) K.J. Vetter. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 69, 683 (1965).

Si el electrolito es una solución neutra o débilmente alcalina, en ausencia de tampones, el pH en la solución junto al anodo descenderá. El valor mínimo al que puede descender el pH estará dado por el equilibrio de la reacción (II).

Si \underline{a} en la Fig. 15, es el pH inicial de la solución, y \underline{b} el pH de la zona localmente acidificada, el picado solo podrá iniciarse cuando la reacción (I) se vuelve termodinámicamente posible, esto es, cuando el potencial sea mayor que \underline{a}_2 . Entre \underline{a}_1 y \underline{a}_2 , la única reacción posible será:



Esta reacción produce la repasivación del metal. A un potencial superior a \underline{a}_2 la acidificación producida en la reacción (III) puede permitir que la reacción (I) se inicie. Esta última, seguida por la reacción (II), mantendrá la acidificación junto al metal. Según esta descripción el potencial de picado sería el correspondiente al equilibrio de la reacción (I). Un mecanismo de este tipo fue propuesto por Pourbaix (43) para explicar el picado del cobre.

Sin embargo, este mecanismo deja de aplicarse cuando se trata de metales cuyos potenciales de equilibrio se encuentran fuera de la zona de estabilidad del agua, tal como ocurre con el hierro, aluminio, cinc, etc., o cuando el picado se presenta en presencia de aniones fácilmente reducibles, tales como nitratos. Es necesario buscar un mecanismo que incluya también estos casos.

El punto fundamental del mecanismo descrito arriba es que existe una heterogeneidad en la solución, junto al metal en disolución. La subsistencia de tal heterogeneidad es una

(43) M. Pourbaix. LOCALIZED CORROSION. N.A.C.E.-3, 1974, p. 12.

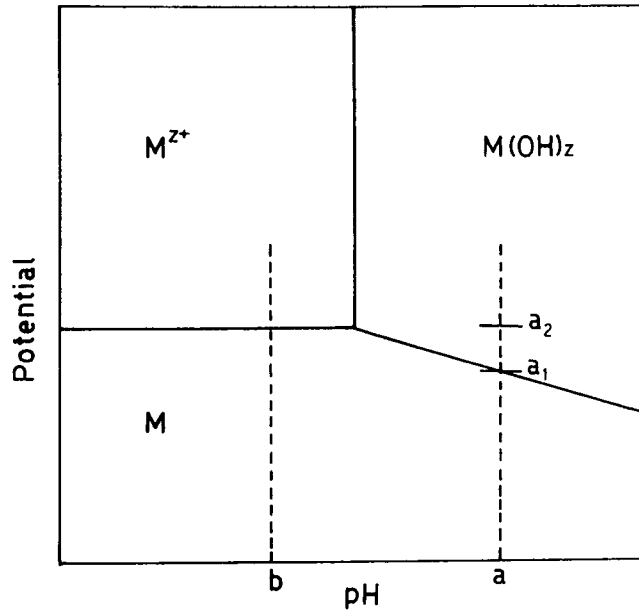


Figura 15. Potencial mínimo de iniciación del picado. (Diagrama de Pourbaix hipotético). M: zona de estabilidad termodinámica del metal; M^{Z+} : zona de corrosión; $M(OH)_z$: zona de pasividad; a: pH inicial del electrolito; b: pH local de la zona anódica; a_1 - a_2 : rango de potenciales donde se observa pasividad en el metal; a_2 : potencial de picado. (36).

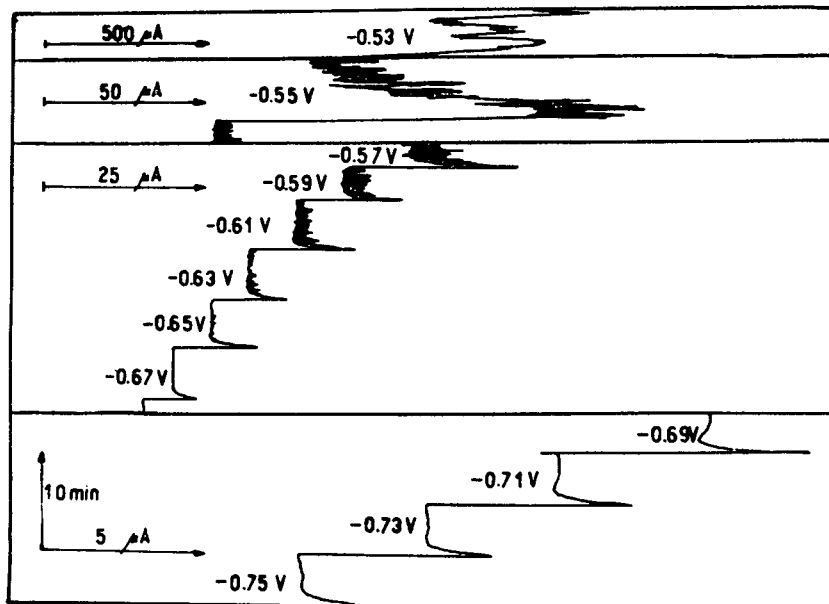
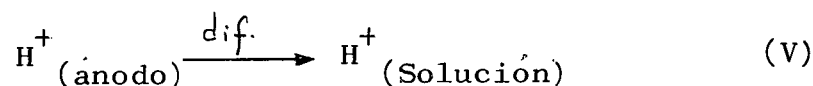


Figura 16. Aluminio puro en HCl 1,0 M deaereado. Oscilaciones de la corriente al polarizar el metal a potencial constante. (12).

condición necesaria para mantener el proceso de disolución. Bajo condiciones estacionarias, la velocidad de producción de protones, dada por las reacciones (I) mas (II), debe ser igual a la velocidad de consumo de protones. En ausencia de tampones, habra dos procesos responsables del consumo de estos protones, Uno de ellos será la reacción de desprendimiento de hidrógeno:



reacción detectada en numerosos casos de picado. El otro proceso será el de difusión de los protones desde la zona acidificada hacia el seno de la solución:



Las reacciones (I), (III) y (IV) dependen del potencial. Si la reacción (II) es rápida, la reacción (I) dará la velocidad de producción de protones. Cuanto mas alto el potencial de electrodo, tanto mayor será la velocidad de producción de protones. Por el contrario, la reacción (IV) se desarrollará tanto más rápidamente cuanto mas bajo sea el potencial. O sea que cuanto más bajo el potencial tanto mayor la velocidad de consumo de protones. El potencial al cual las velocidades de la reacción (I) y (IV) son iguales es el "Potencial de corrosión" o "potencial de circuito abierto" del metal en una solución tal como la que hay dentro del pit. Llamaremos $E_{c,a}$ a este potencial de corrosión de la zona acidificada. En principio, este potencial podría ser determinado experimentalmente. Para ello bastará con sumergir al metal en estudio, en una solución deaerada, cuya composición sea igual a la del electrolito dentro del pit; y medir el potencial que alcanza.

Volvamos ahora al metal expuesto a la solución neutra o levemente alcalina, y sin tampón. Si el potencial del metal es igual a $E_{c,a}$, no podrá haber ataque localizado. A este

potencial las reacciones (I) más (II) se desarrollarán a igual velocidad que la reacción (IV), por lo que no habrá producción neta de protones. Simultáneamente, el proceso (V) disipará cualquier acidificación preexistente.

Resulta así que a cualquier potencial menor o igual a $E_{c,a}$ el metal formará películas protectoras. Cualquier ruptura de dicha película generará un proceso de reформación de la misma.

En cambio, a potenciales mayores que $E_{c,a}$ la película de óxido estará en un equilibrio inestable. La ruptura de la película pasivante llevará a un proceso de acidificación localizada que no permitiera la reформación de la película de óxido. De esta manera tenemos el valor mínimo que puede tener el potencial de picado:

$$E_p \gg E_{c,a}$$

Volvemos así a un mecanismo similar al propuesto por Hoar en 1937, con la única diferencia que se introduce una condición límite al potencial.

En las secciones siguientes veremos como este mecanismo de picado permite explicar todas las observaciones hechas sobre el efecto aleante, de composición del medio, etc. Pero antes veremos algo más sobre el proceso de iniciación en sí.

7 11 INICIACION DEL PICADO

En la sección 7 10 vimos que la exposición de metal libre de óxido puede llevar, según el potencial, a la reформación del óxido o a la localización del picado. Queda por ver como ocurre dicha ruptura cuando no se deforma al metal.

Hasta hace poco tiempo se consideraba que un metal pa-

sivado era una estructura estática, donde el óxido actuaba como barrera mecánica entre el metal y el medio corrosivo. Observaciones más recientes indican que se trata en realidad de un continuo proceso de ruptura y reformación del óxido.

En numerosos casos de picado se observó que por debajo del potencial de picado existen oscilaciones rápidas en la corriente, como si el óxido sufriese un proceso continuo de ruptura y repasivación, figura 16.

En cuanto a las razones para que aparezcan rupturas en el film pasivo, Fromhold (44) demuestra teóricamente que al migrar los iones a través del óxido, tal como ocurre en la zona pasiva, se generan tensiones suficientes para deformar plásticamente y aun romper el óxido. Okamoto (45) estudiando el ruido electroquímico que se detecta sobre metales pasivos concluye que este proceso dinámico de ruptura y repasivación sería una propiedad común a todos los estados pasivos.

Otra fuente de ruptura de la película es la variación de potencial. Vetter y Strehblow (46) encuentran que el número de pits nucleados sobre hierro pasivo es mucho mayor cuando antes de introducir los iones agresivos se varía bruscamente el potencial del metal. Por otra parte, Sato (47) encuentra que las tensiones mecánicas que se producen por electrorestricción sobre un film pasivo son suficientes para romperlo.

De todo esto se deduce que lo observado en los ensayos de tracción, al exponer metal sin óxido a la solución, es algo que también ocurre sobre un metal estático, ya que habría un proceso continuo de ruptura de la película pasivante.

(44) A. T. Fromhold, Jr. USA-Japan Passivity Seminar, Honolulu 1975

(45) Go Okamoto. USA-Japan Seminar on Passivity, Honolulu 1975.

(46) K. J. Vetter and H. H. Strehblow, Ber Bunsenges. physik Chem., 74, 449 (1970).

(47) N. Sato, Electrochimica Acta, 16, 1683 (1971).

7.12. EFEECTO DE LOS ALEANTES

Tal como viéramos en la figura 5, el potencial de picado del aluminio es afectado notablemente por la presencia de ciertos aleantes. El cobre aumenta el potencial de picado, el magnesio no lo modifica, y el cinc lo disminuye. Analizando la composición del metal en el interior de los pits (19) se encontró enriquecimiento del aleante en las aleaciones de Al-Cu y de Al-Zn, en tanto que no había variación en las de Al-Mg. Considerando los potenciales de equilibrio de cada uno de los metales involucrados, se observa que los resultados concuerdan con lo que debiera esperarse de un proceso de disolución selectiva. El aluminio debiera disolverse preferencialmente en las aleaciones con cobre o con cinc. En cambio, en las aleaciones Al-Mg la disolución preferencial sería la del magnesio. Se sabe que el Cu ofrece un cátodo más eficiente que el Al para la reacción catódica de desprendimiento de hidrógeno. Esta reacción es decisiva en la definición del potencial $E_{c,a}$. Si la eficiencia de la misma aumenta, aumentará el potencial $E_{c,a}$, y por consiguiente aumentará el potencial de picado. En cambio si la eficiencia de esta reacción disminuye, tal como ocurre sobre el cinc, bajará $E_{c,a}$, bajando consecuentemente el potencial de picado. Cuando el aleante se disuelve preferencialmente al metal base, caso del Al-Mg, el aleante tendrá poca influencia en el proceso que se desarrolla dentro del pit. Por esta razón el aleado con Mg no modifica el potencial de picado del aluminio.

Lo mismo ocurre con los diferentes aleantes que modifican el potencial de picado de los aceros inoxidable. Osozawa y col (48) hallaron una estrecha relación entre el potencial de picado de los aceros inoxidable y la corriente de pasivación de dichos aceros. Por otra parte, Wilde (49) había demostrado la estrecha relación que había entre dicha corriente de pasivación y el potencial de corrosión de los aceros.

(48) K Osozawa, N Okato, Y Fukase y K. Yokota, Boshoku Gijutsu, 24, 1 (1975)

(49) B.E. Wilde, Corrosion Sci. 7, 315 (1967).

inoxidables en soluciones ácidas. Por comparación de ambos trabajos se ve que todo aleante que sube el potencial de corrosión del acero inoxidable en medio ácido, sube en igual medida el potencial de picado. El único aleante que tiene un efecto muy superior al esperado por dicha relación es el nitrógeno. Según Osozawa y col. (48), el pronunciado efecto protector que tiene el nitrógeno se debe a que el nitrógeno reacciona dando NH_4^+ , reacción que consume protones dentro del pit.

7.13. EFECTO DE LA COMPOSICION DEL MEDIO

Galvele (50) mediante un modelo simple de transporte de iones dentro del pit demostró que el criterio de acidificación localizada permite explicar todas las observaciones hechas sobre el efecto del medio en el potencial de picado.

Suponiendo que los iones metálicos se mueven por difusión dentro del pit, y que dichos iones se hidrolizan dando protones, se puede calcular el perfil iónico dentro de un pit. El modelo de pit del que se parte está dado en la figura 17. La figura 18 muestra para el hierro los perfiles de concentración iónica, dentro del pit calculados en función de la profundidad del pit y de la densidad de corriente. Sobre la línea de concentración de protones se indica con una cruz (+) la concentración mínima necesaria para iniciar el picado. Cuando la acidificación supera dicho valor se iniciaría el picado. Aumentando el pH externo de 10 a 11 o 12, figura 19, se observa que la curva de concentración de protones dentro del pit se desplaza hacia valores mayores de corriente. Para una solución de pH=11 necesitaremos un aumento de un orden de magnitud en la corriente a fin de obtener la misma acidificación que obteníamos a pH=10. Como el potencial de electrodo

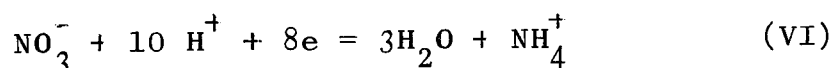
(50) J.R. Galvele. USA-Japan Passivity Seminar, Honolulu 1975. Public. Tec. Cient. ECOMAR/002/1975.

sigue en general una ley logarítmica con la corriente, llegamos a que los potenciales críticos de iniciación de picado tendrán una relación logarítmica con la concentración de OH^- , tal como vieramos en la figura 4. Este mismo modelo predice las relaciones a encontrar entre ácidos débiles y el potencial de picado, actuando estos ácidos como inhibidores del picado. En cuanto al efecto de la concentración de cloruros sobre el potencial de picado, el modelo predice una relación del tipo

$$E_p = -0,059 \log (\text{Cl}^-) + \text{constante}$$

Relación esta que se cumple para numerosos metales y aleaciones

El criterio de acidificación explica también la razón por la cual aniones tales como el nitrato actúan como inhibidores del picado. En presencia de nitratos, la reducción de estos iones dentro del pit nos da una nueva reacción de consumo de protones:



Este proceso de inhibición fue demostrado para el picado del cinc (36) y el del aluminio (32)

Según el modelo propuesto por Galvele, el potencial de picado del metal sería resultado de la suma de los siguientes factores:

$$E_p = E_{c,a} + \phi_{f(\text{Cl}^-)} + E_{f(\text{Inh})} + \eta_{\Omega}$$

siendo:

E_p : el potencial de picado;

$E_{c,a}$: el potencial de corrosión del metal en la solución interna del pit;

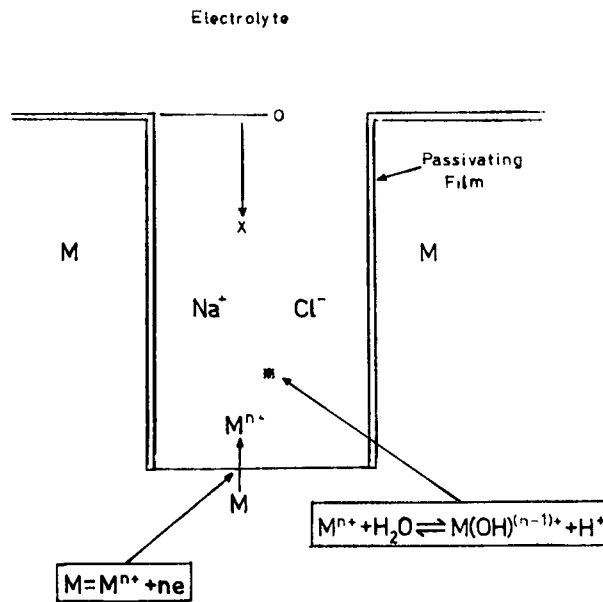


Figura 17. Modelo uni-dimensional de pit. X: profundidad del pit, medida desde la desembocadura. M: metal en disolución. Se supone que los iones metálicos, luego de formarse reaccionan con el agua según indica la figura. La sal de NaCl actúa como electrolito soporte, de modo que el transporte de los iones restantes ocurre por difusión en el electrolito. (50).

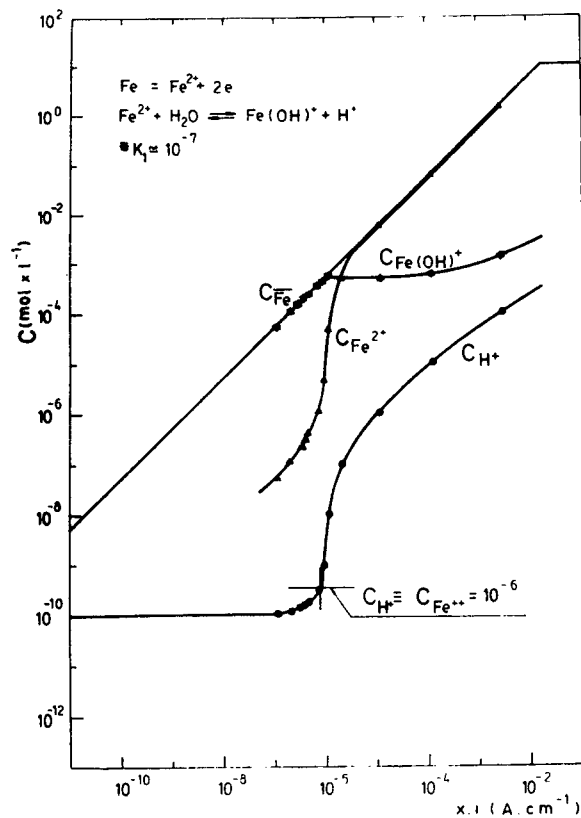


Figura 18-a. Perfil de concentraciones dentro de un pit en hierro, en función de la profundidad del pit y de la densidad de corriente dentro del pit. (50).

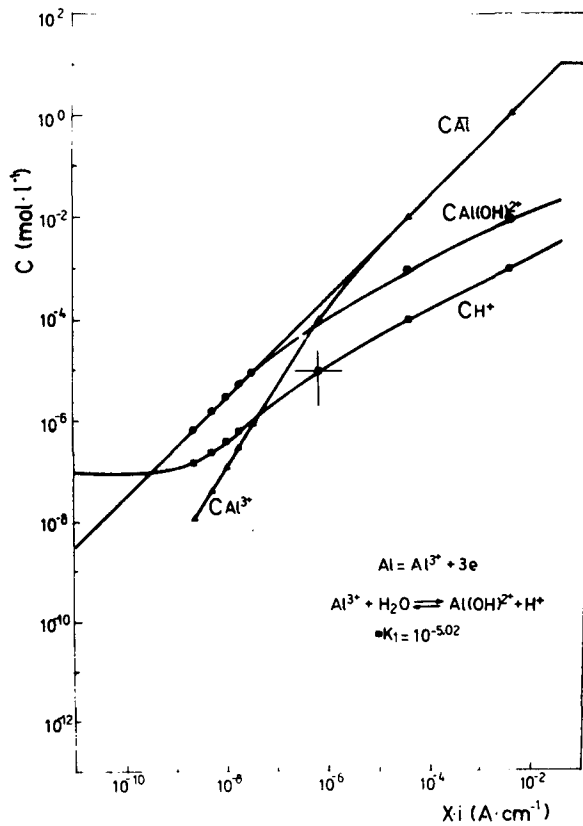


Figura 18-b. Perfil de concentraciones dentro de un pit en aluminio, en función de la profundidad del pit y de la densidad de corriente dentro del pit. (50).

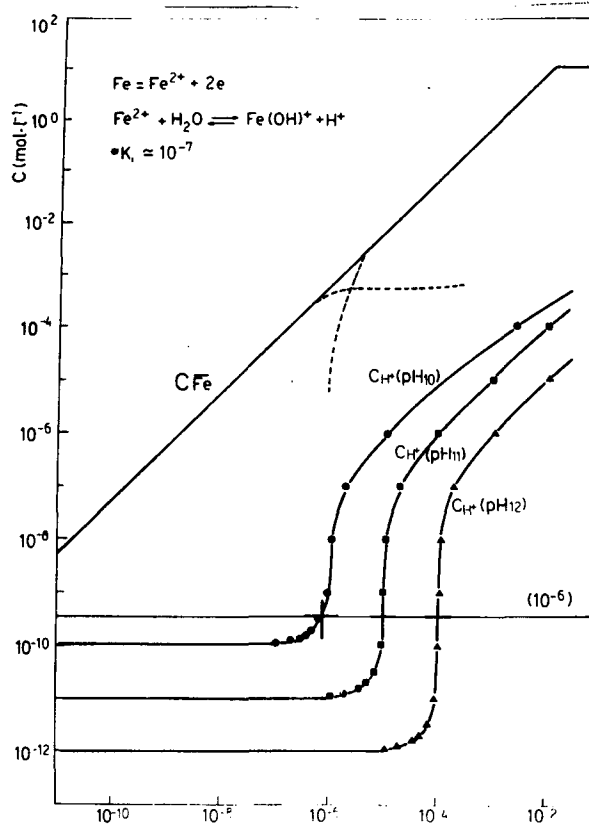


Figura 19. Efecto del pH exterior sobre el perfil de concentración de protones dentro de un pit de hierro. (50).

- $\phi_f(Cl)$: la caída de potencial que se presenta cuando se usan soluciones diluidas del anion agresivo,
- $E_f(Inh)$ el sobrepotencial causado por la presencia de inhibidores tales como iones OH , tampones, iones cromato, etc ; y
- η_Ω caída ohmica entre el pit y la solución externa

7 14 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 sufrira picado. En el caso del aluminio, por ejemplo es posible detener el picado uniendolo al cinc (13. 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 mas 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 e ion agresivo es posible evitar la aparición de picado.

Capítulo 8 ALEACIONES RESISTENTES A LA CORROSION

8.1 INTRODUCCION

Al hablar de un metal o aleacion resistente a la corrosión instintivamente se piensa en los metales nobles: platino, rodio, oro, plata, etc., o en los metales altamente resistentes, tales como el tantalio. Pese a que los metales nobles ofrecen la ventaja de poder ser recuperados en su totalidad por métodos no muy costosos, su elevado precio los convierte en una solución inaccesible en la mayoría de los casos prácticos. De este modo nos vemos abocados a la búsqueda de otros metales o aleaciones resistentes a la corrosión

Al dejar de lado los metales nobles descubrimos que el término resistencia a la corrosion es demasiado vago para ser útil. No existen las aleaciones resistentes a la corrosion. Solo existen aleaciones resistentes a ciertas formas de corrosión Para ilustrar esto podemos mencionar el caso de las aleaciones de Fe-Cr-Ni. De esta familia de aleaciones las que han encontrado un uso más extendido fueron los aceros inoxidables austeniticos con aproximadamente 18% Cr y 8% Ni. La extensión de su uso proviene de sus buenas propiedades mecánicas, su muy buena resistencia a la oxidacion en aire para temperaturas de hasta 800°C y de su excelente resistencia a la corrosión en medios acuosos levemente oxidantes. Sin embargo, cuando existe peligro de corrosion bajo tensiones, se descubre que la elección del Fe-18 Cr-8 Ni no ha sido muy feliz. Un estudio realizado por Hines y Jones (1) en 1960 mostro que los aceros inoxidables austeniticos del tipo 18-8 más comunmente usados en Inglaterra eran los peores que se podian elegir desde el punto de vista de la corrosión bajo tensiones. Según encontraron estos autores, la composición de dichos aceros coincidía con el mínimo de resistencia a la corrosión bajo tensiones.

(1) J.G. Hines and E.R.W. Jones, Corrosion Sci., 1, 88 (1961).

Otro ejemplo interesante lo tenemos en las aleaciones de aluminio. A temperatura ambiente la corrosión del aluminio es acelerada si esta en contacto con, o si esta aleado con, metales tales como el cobre, níquel, hierro, platino, etc. (2). Se observa también que cuanto más puro es el aluminio tanto más resistente es a la corrosión electroquímica a temperatura ambiente, Fig. 1. Sin embargo cuando se utiliza aluminio en agua pura a alta temperatura, del orden de 200°C, se encuentra que el comportamiento del metal es totalmente opuesto (3). Se observa en dichas condiciones que el aleado o contacto con metales tales como los arriba mencionados es favorable, y reduce la velocidad de corrosión del aluminio Fig. 2. Además se observa que en agua a alta temperatura cuanto más puro es el aluminio tanto más rápidamente se corroe.

Los ejemplos arriba mencionados muestran que al mejorar la resistencia a la corrosión de una aleación en un cierto medio puede ocurrir que se la empeore en otro. Por esto al hablar de aleaciones resistentes a la corrosión debe tenerse presente el tipo de corrosión y el medio al que se refiere.

8.2 MÉTODOS DE BÚSQUEDA DE ALEACIONES RESISTENTES

La experiencia muestra que el desarrollo de aleaciones resistentes a la corrosión se ha logrado hasta ahora siguiendo tres "métodos":

- i) Por accidente,
- ii) Por tanteo,
- iii) Por desarrollo teórico.

(2) L.L. Shreir, Corrosion, G. Newnes Ltd, London 1963, Vol 1
(3) J.R. Galvele, Corrosion del Aluminio en Agua a Alta Temperatura, Tesis, Facultad Ciencias Exactas, Universidad de Buenos Aires, 1962

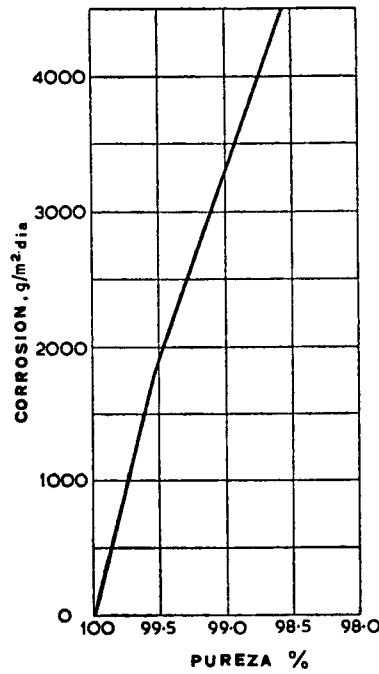


Figura 1. Efecto del contenido de impurezas sobre la velocidad de corrosión del aluminio en HCl al 40%, a 20°C. (2).

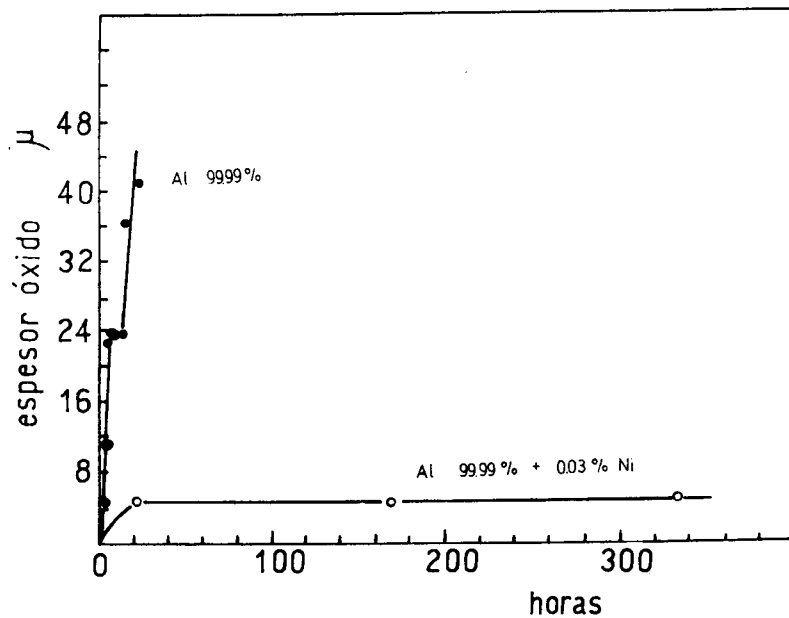


Figura 2. Ejemplo de un caso de corrosión donde un pequeño contenido de impurezas reduce la velocidad de corrosión. Aluminio en agua a 200°C, en autoclaves. 300 ppm de Ni reducen la velocidad de corrosión del Al 99,99%. (3).

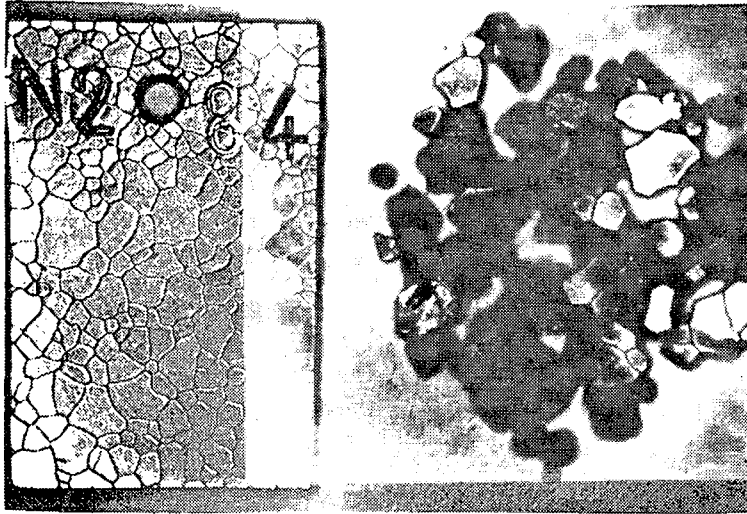


Figura 3. Probeta de aluminio 99,99% corroída en agua presurizada, a 200°C durante 8 hs; y restos de una probeta del mismo material corroída en agua presurizada a 225°C durante 2 hs. (3).

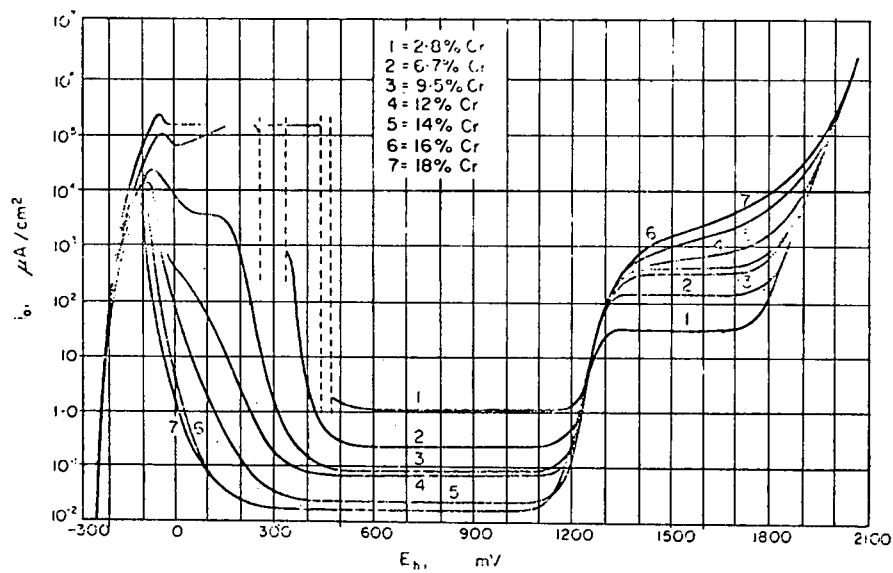


Figura 4. Curvas de polarización anódica de aleaciones de hierro-cromo en ácido sulfúrico al 10%, según R. Olivier.

i) Por supuesto que el primer método no puede ser considerado con seriedad, pero no podemos dejar de reconocer que el número de descubrimientos tecnológicos y científicos logrados por accidente es muy grande y bien conocido. Dentro del campo aquí considerado podemos mencionar la anecdótica historia del acero inoxidable. El estudio de aleaciones de Fe-Cr y de Fe-Cr-Ni se inició en varios países a principios de este siglo. Sin embargo la aplicación práctica de aceros inoxidables en cuchillería es debida a H. Bearley, de Sheffield, quien introdujo su uso en 1913. Bearley observó que probetas de Fe-Cr con contenidos de 14% Cr, que habían sido descartadas de una serie de ensayos, conservaban su brillo luego de una larga exposición a la intemperie. El mérito de Bearley consistió en encontrar una aplicación práctica a partir de una observación accidental que de otro modo podía haber pasado desapercibida.

Otro caso de mejora accidental de la resistencia a la corrosión la tenemos en el uso del Mn en aceros. La presencia de azufre en los aceros no es conveniente, porque forma un sulfuro de hierro de bajo punto de fusión. Esto hace que el acero sea frágil al ser trabajado en caliente. El manganeso en cambio forma un sulfuro de alto punto de fusión secuestrando todo el azufre presente en el acero. Recientemente, el uso de aceros obtenidos por colada continua mostró que el material así obtenido sufre una corrosión atmosférica más intensa que la observada en aceros obtenidos por otros métodos convencionales. Un estudio cuidadoso del problema (4) mostró que durante la colada continua no se deja tiempo suficiente para que todo el azufre se transforme en SMn , sino que queda también SFe retenido. Se sabe ahora que el SFe es un buen conductor electrónico y actúa como buen cátodo, acelerando la corrosión del acero, en tanto que el SMn es aislante, y por lo tanto inerte durante la corrosión. Se ve así que el agregado de Mn a los aceros, para mejorar sus propiedades mecánicas, produjo una mejora en la resistencia a la corrosión que no había sido prevista.

(4) G. Wranglen, Corrosion Sci. 9, 585 (1969)

ii) El uso del método del tanteo en el desarrollo de aleaciones resistentes es bastante frecuente, y la experiencia muestra que si bien en algunos casos es el único camino posible, en la mayoría de los casos el esfuerzo invertido es muy superior a los resultados obtenidos.

Un buen ejemplo del método de desarrollo por tanteo lo tenemos en la búsqueda de aleaciones resistentes para reactores nucleares de potencia. El uso de reactores nucleares de potencia para la producción de energía eléctrica despertó gran interés en el desarrollo de aleaciones resistentes a la corrosión en agua o anhídrido carbónico a alta temperatura. Para este uso se requieren aleaciones que tengan una baja sección de captura a los neutrones. Esto restringe el número de materiales utilizables, siendo los metales de menor sección de captura el Be, Mg, Si, Zr, y Al. Para el uso en agua a alta temperatura dos materiales que recibieron apreciable atención fueron el Zr y el Al. Los resultados finales obtenidos fueron totalmente distintos en cada caso.

El circonio puede mencionarse como un ejemplo feliz de este método de desarrollo de aleaciones resistentes. El circonio presentaba propiedades físicas adecuadas para su uso en reactores, pero su resistencia a la corrosión en agua a alta temperatura era pobre. La razón principal de esta baja resistencia era que el metal producido industrialmente (Circonio Kroll) era relativamente impuro. Dado que un metal de mayor pureza no era económicamente accesible se decidió buscar una aleación de circonio que tuviera una resistencia adecuada a la corrosión. Para ello se prepararon diferentes aleaciones binarias de circonio con prácticamente todos los elementos de la tabla periódica y se ensayó la resistencia a la corrosión de las aleaciones así obtenidas. Por este camino se llegó finalmente a los Zircalloy. Estas son aleaciones que contienen aproximadamente 1.5% de estaño y pequeñas cantidades de Fe, Cr, y a veces Ni (5). Al no tenerse una idea clara de las

(5) G. Cragolino, Corrosión del circonio y sus aleaciones en agua a alta temperatura, Revisión Bibliográfica, CNEA, Dpto. Metalurgia, TE 2/37, Buenos Aires, 1970

razones por las cuales el estaño aumenta la resistencia a la corrosión resulta difícil seguir mejorando esta aleación.

El aluminio, en cambio, se nos presenta como un ejemplo poco feliz del uso de este método de desarrollo de aleaciones resistentes. Debido a que el circonio es caro y su tecnología es compleja, se consideró que el aluminio podía ser un competidor muy serio. El mayor inconveniente que se encontró al tratar de usar aluminio fue su baja resistencia a la corrosión en agua a alta temperatura, Fig. 3. Se buscó entonces algún aleante que mejorara la resistencia a la corrosión (3). Al igual que con el circonio, se recorrió la tabla periódica en busca de aleantes adecuados. 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 la búsqueda llevó a la preparación de aleaciones como la X-8001 (Aluminio con 0.15% Cu; 1.0% Ni; 0.6% Fe y 0.10% Si). Estas aleaciones de aluminio presentaban una resistencia aceptablemente buena a la corrosión en agua a alta temperatura. Sin embargo se tropezó con el inconveniente que las propiedades mecánicas del aluminio a alta temperatura son pobres. Se sumó a esto el hecho que el precio de las aleaciones de circonio en el mercado fue disminuyendo. El resultado fue que pese al esfuerzo invertido en su desarrollo las aleaciones de aluminio dejaron de presentar interés para aplicaciones en reactores de potencia.

Un balance de estos trabajos muestra que el método de tanteo, cuando es exitoso, permite obtener resultados útiles en tiempos cortos. Siendo condición necesaria que se invierta un gran esfuerzo en la búsqueda del material resistente. Pero, si no se obtienen resultados satisfactorios, el esfuerzo invertido se pierde totalmente. Además, como método de producción de materiales resistentes, tiene un alcance muy restringido, ya que se basa en una búsqueda a ciegas a lo largo de la tabla periódica. Los resultados que se obtienen por este método no pueden aplicarse luego a problemas similares al no tenerse información sobre los mecanismos actuantes. En el caso de las aleaciones arriba mencionadas, la corrosión en agua a alta temperatura interesa no solo en el caso del aluminio y circonio,

sino también en el uso del hierro y aceros en calderas. Sin embargo, al no haberse hecho estudios sistemáticos, es muy poca la información obtenida con Al y Zr que puede ser usada ahora al estudiar hierro y aceros

iii) El desarrollo de aleaciones resistentes en base a fundamentos teóricos es el camino más adecuado, y es el que consideraremos con más detalle.

Para aplicar este método se requiere conocer el mecanismo del proceso de corrosión que se quiere evitar. Esta condición no es fácil de cumplir por lo que este método de desarrollo de aleaciones resistentes ha alcanzado una extensión apreciable sólo en algunas áreas de la corrosión metálica. En el campo de la oxidación a alta temperatura, por ejemplo, el amplio conocimiento que se tiene de los mecanismos actuantes ha permitido "diseñar" numerosas aleaciones resistentes a la oxidación (Ver capítulo 2). En los casos de corrosión electroquímica, en cambio, el nivel de conocimientos actuales es aún demasiado pobre, por lo que el desarrollo de aleaciones resistentes a la corrosión electroquímica ha progresado en forma muy despareja.

Las aleaciones resistentes a la oxidación, fueron estudiadas en el capítulo 2. En el presente capítulo nos limitaremos exclusivamente al problema de aleaciones resistentes a la corrosión electroquímica.

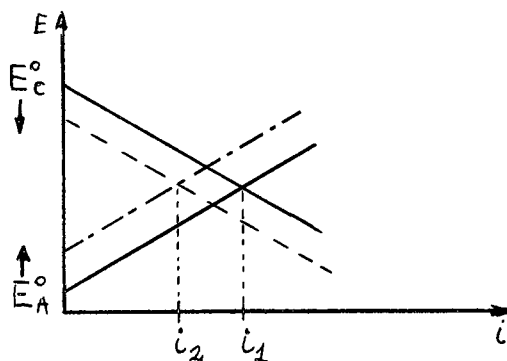
El número de teorías sobre aleaciones resistentes es reducido y en su mayoría se encuentran en etapas iniciales de desarrollo.

8.3. PRINCIPIOS BASICOS DE OBTENCION DE ALEACIONES RESISTENTES SEGUN TOMASHOV

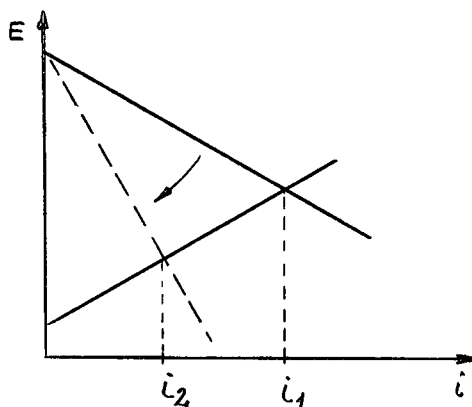
Tomashov (6, 7) es probablemente quien mas trabajo en este tema.

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

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

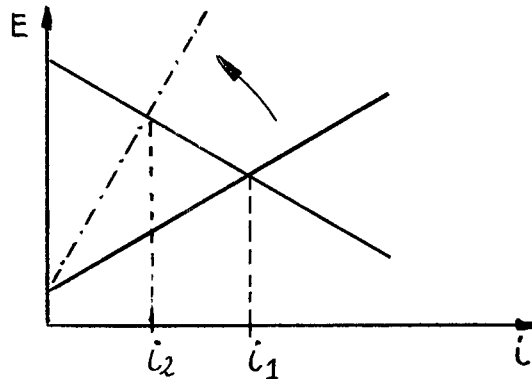


- 2) Inhibiendo el proceso catodico. (Es decir, aumentando la pendiente de la curva catódica).



-
- (6) N.D Tomashov, 3rd International Congress on Metallic Corrosion, Moscow 1966, Swets & Zeitlinger, Amsterdam 1969, Vol.1, p.37.
 - (7) N.D. Tomashov y G.P. Chernova, Passivity and Protection of Metals Against Corrosion, Plenum Press, New York 1967.

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



8.3.1 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 esta 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 tercera 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 aleantes sin formar nuevas fases que complican el sistema.

8.3.2. Inhibición del proceso catódico

En los comienzos de la teoría electrolítica de la corrosión, a principios del siglo pasado, se dio mucha importancia a la relación entre presencia de zonas catódicas y la velocidad de 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 aluminio, figura 1, el cinc, 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 (hierro, níquel, etc.).

8.3.3. 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 aumentan la pasividad anódica;
- iii) Aleando con elementos que aumenten la eficiencia catódica.

i) Disminuyendo el 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 (por ejemplo Al-Cu).

El autor no menciona el peligro de ataque localizado que existe cuando se tiene un anodo pequeño en contacto con un catodo grande, lo que haria a este metodo poco aconsejable.

ii) Aleado que aumenta la pasividad de la aleacion

El hecho de que una aleacion sea mas pasivable que otra es dificil de definir. La unica forma de relacionarlas, segun Tomashov, es comparando las características de las curvas anódicas de cada aleacion. Los valores que pueden ser afectados, y que surgen de tal comparacion, 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 pasivacion, 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, observandose que cada elemento actua en forma diferente. Se comprueba que el Cr, Ni, Mo, Si, Nb, V, W, y Ti en general aumentan la pasivabilidad del hierro, siendo el Cr el elemento que modifica favorablemente el mayor numero de factores. La figura 4 muestra el efecto del cromo sobre la curva anódica del hierro, y la figura 5 presenta un resumen del efecto de distintos aleantes sobre el comportamiento anódico del hierro y aceros en soluciones de ácido sulfurico.

La figura 6 muestra el efecto de varios aleantes sobre el comportamiento del titanio en soluciones de acidos sulfurico y clorhidrico.

Otro intento similar de racionalizacion del efecto de aleantes sobre las curvas anodicas fue hecho por Prazak y Barton(8)

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

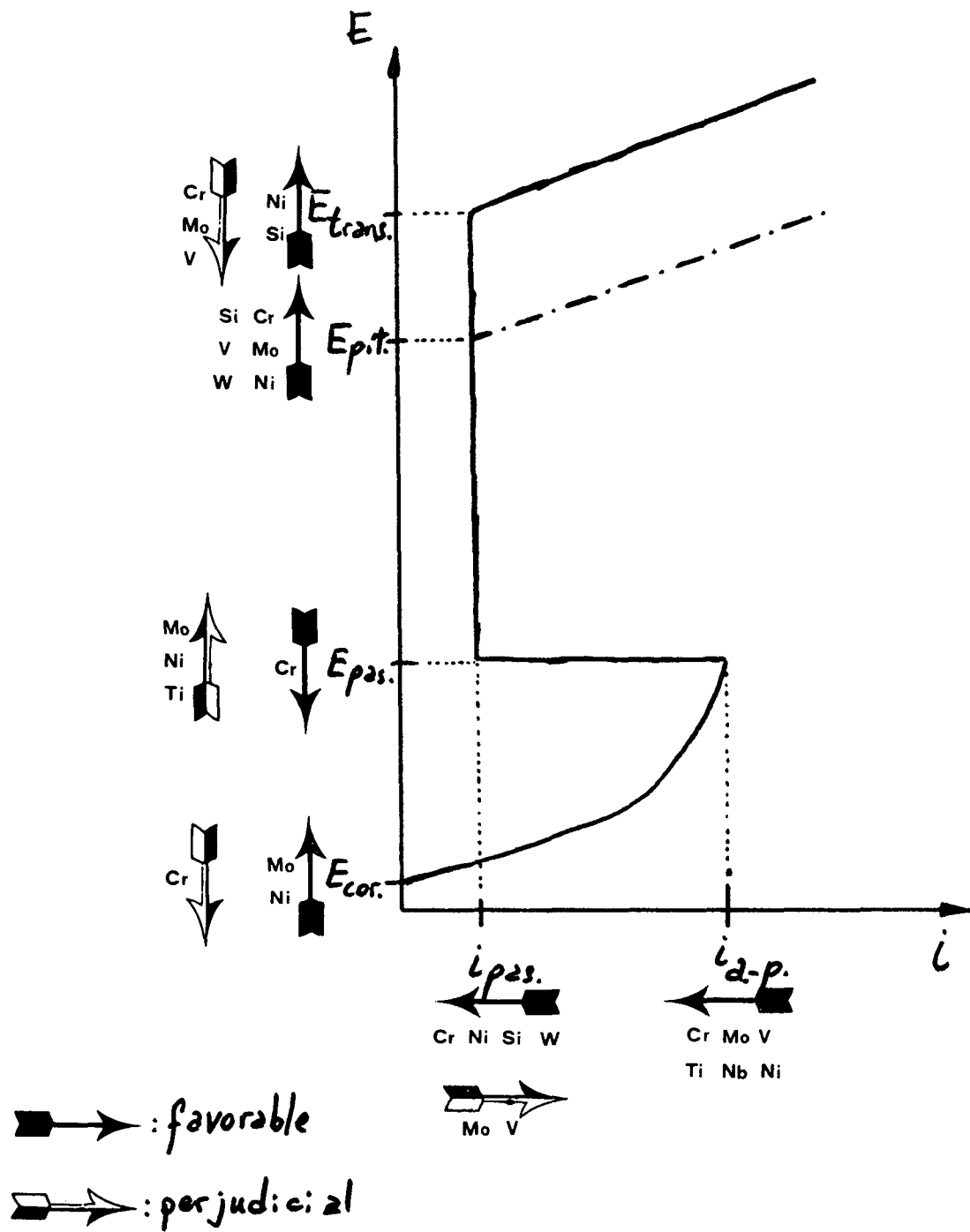
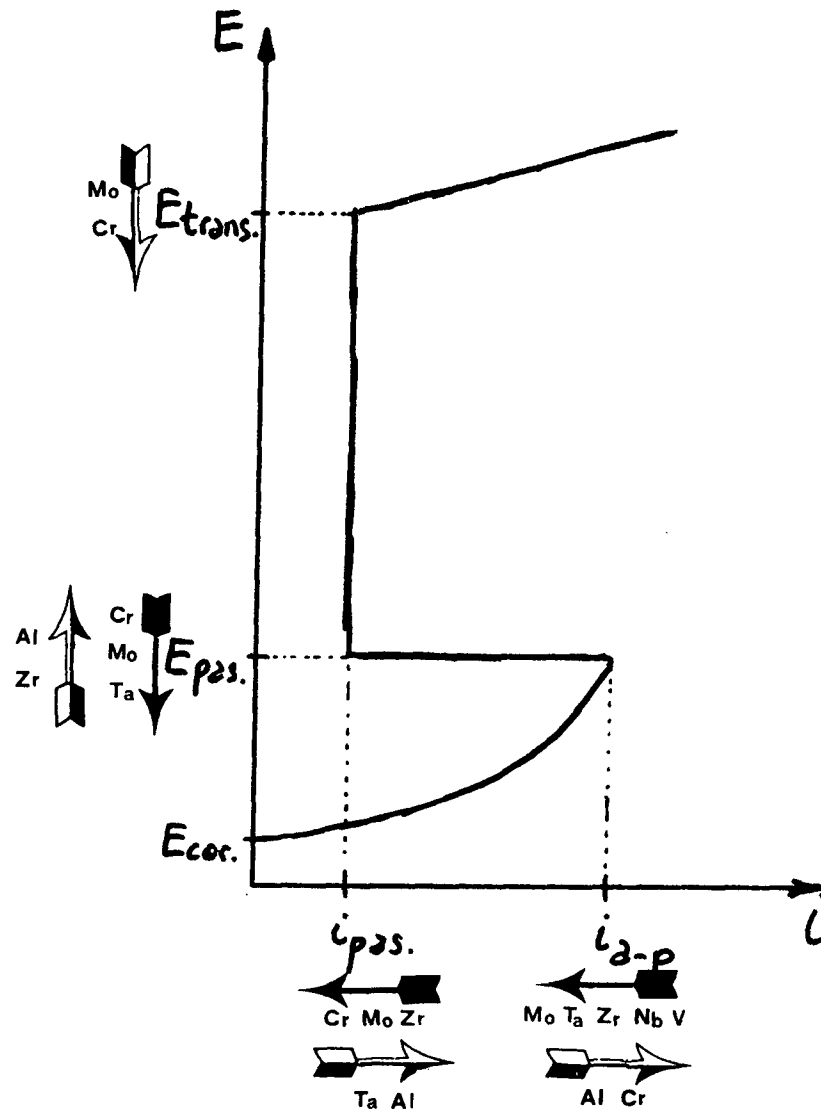


Figura 5. Efecto de diferentes aleantes sobre el comportamiento anódico del hierro y el acero en soluciones de ácido sulfúrico. (6).



■→ : favorable
 □→ : perjudicial

Figura 6. Efecto de diferentes aleantes sobre el comportamiento anódico del titanio en ácidos sulfúrico y clorhídrico. (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 (9), por lo cual resulta difícil predecir el efecto de un aleante sobre un metal.

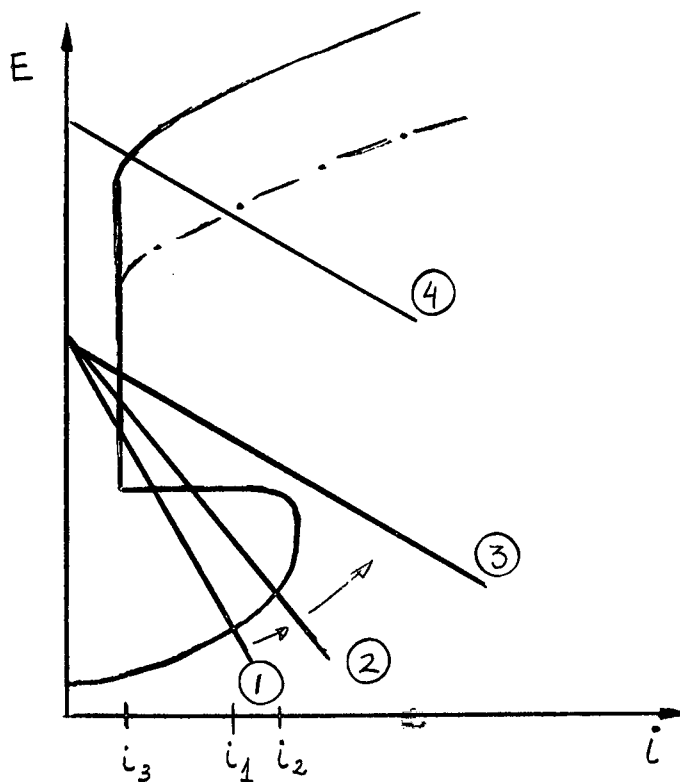
Vimos en el capítulo 2 que numerosas aleaciones resistentes a la oxidación, deben su resistencia al ataque selectivo de aleante. El mismo criterio puede aplicarse al desarrollo de aleaciones resistentes a la corrosión electroquímica. Desde el punto de vista de la corrosión electroquímica presentan interés aquellos metales o aleaciones que tienen un rango de pasividad que abarque la zona de estabilidad del agua. Es preferible que el potencial de pasivación esté por debajo del potencial de desprendimiento de hidrógeno, de modo que la reacción catódica de evolución de hidrógeno pueda pasivar al metal, tal como ocurre con el Ti, Cr, Ta, Al, Zr, etc. Todos estos metales son muy reactivos, pero son muy útiles desde el punto de vista de la corrosión debido a la resistencia del óxido pasivante que forman. Tal como se ve en la figura 7, el hierro puro es un material muy poco resistente a la corrosión, en tanto que el cromo se muestra como muy resistente. En la figura 8 se ve que aleando hierro con cromo hay un cambio brusco en el comportamiento de la aleación al superar el 12% de cromo. Debieran esperarse resultados similares usando como aleantes aluminio, berilio, circonio, etc. Este es un campo en el cual aun no se ha hecho una revisión sistemática, y que podría dar lugar a aleaciones tanto o más resistentes que los aceros inoxidable comunes.

iii) Aumento de la eficiencia del proceso catódico.

Cuando comencé el estudio de procesos electroquímicos y se comprobó que la corrosión era también un proceso electro-

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

químico, se formó la idea de que era nocivo para un metal unir-
lo a otro que fuera más catódico. Esto es cierto cuando 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.

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

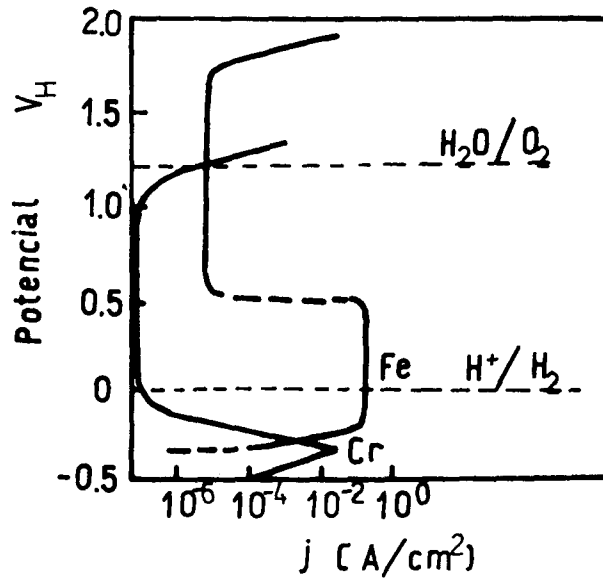


Figura 7. Curvas de polarización anódica de hierro y cromo puros en ácido sulfúrico 1,0 N a 25°C. (7).

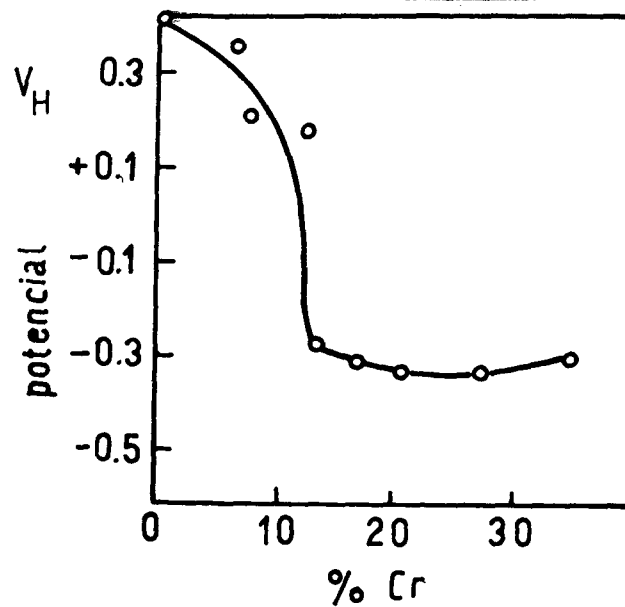


Figura 8: Efecto del tenor de cromo sobre el potencial de pasivación de aleaciones hierro-cromo en ácido sulfúrico 0,1 N a 25°C. (7)

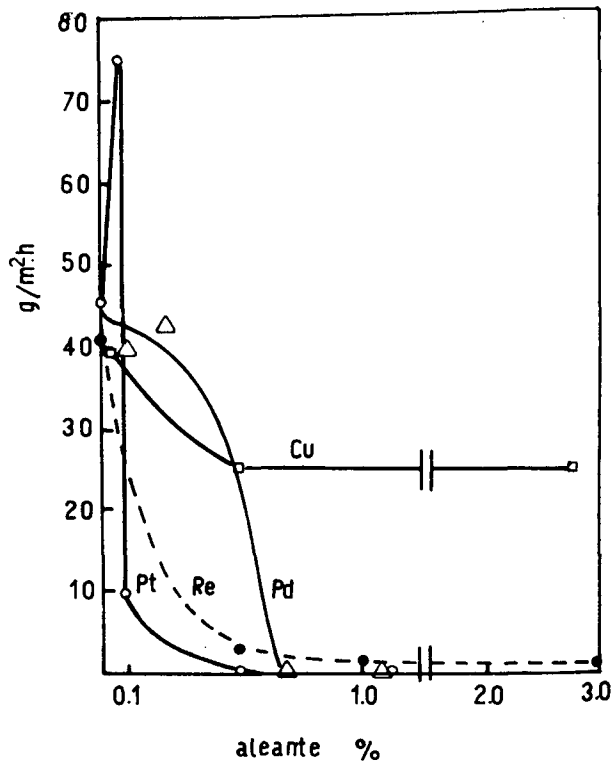


Figura 9. Efecto de aleantes nobles (Pt, Pd, Re, Cu) sobre la corrosión de un acero inoxidable Fe-27% Cr. Los aceros con Re se ensayaron en ácido sulfúrico al 5%, los demás en ácido sulfúrico al 20%. Temperatura: 20°C. (6).

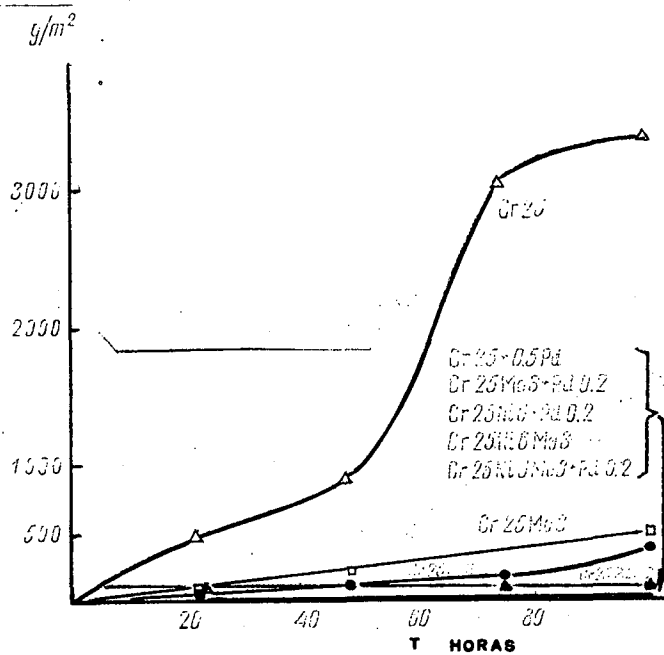


Figura 10. Efecto de un aleante catódico (Pd) sobre la velocidad de corrosión de un acero inoxidable Fe-25% Cr en ácido sulfúrico al 30% a una temperatura de 20°C. (6).

material.

Se conocen numerosos casos de mejora de la resistencia de materiales pasivables, tales como aceros inoxidables, 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 9 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 10 muestra el efecto de agregar paladio a un acero inoxidable al hierro-cromo. El Fe-25%Cr en ácido sulfúrico al 30% muestra una velocidad de ataque de 50 g/m² h, en tanto que el Fe-25%Cr-0,2%Pd 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 aun en estos medios.

Las aleaciones pasivables con metales nobles, desarrolladas por Tomashov, también fueron estudiadas por otros autores. Stern y Bishop (10) 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, Figura 11.

El uso comercial de aceros inoxidables mejorados por este método es muy limitado por el elevado costo del aleante,

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

y porque se aumenta la susceptibilidad al picado del metal. Con el titanio, en cambio, se han obtenido aleaciones de uso comercial. Se recurre al titanio cuando se trabaja en medios muy corrosivos, en los que otros metales no resistirían adecuadamente. Sin embargo el titanio presenta corrosión en rendijas cuando se lo usa en salmuera a alta temperatura. Esta forma de corrosión desaparece si se alea al titanio con 0,15% de paladio. Esta es una aleación comercial, desarrollada por la IMI (11), y su costo es aproximadamente un 20% más alto que la aleación sin paladio.

8.4. OXIDOS DE TIPO SALINO

Un criterio de obtención de aleaciones resistentes propuesto por Hoar (12) 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:

- 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 estanita 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.

(11) J B Cotton, comunicación personal (1971)

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

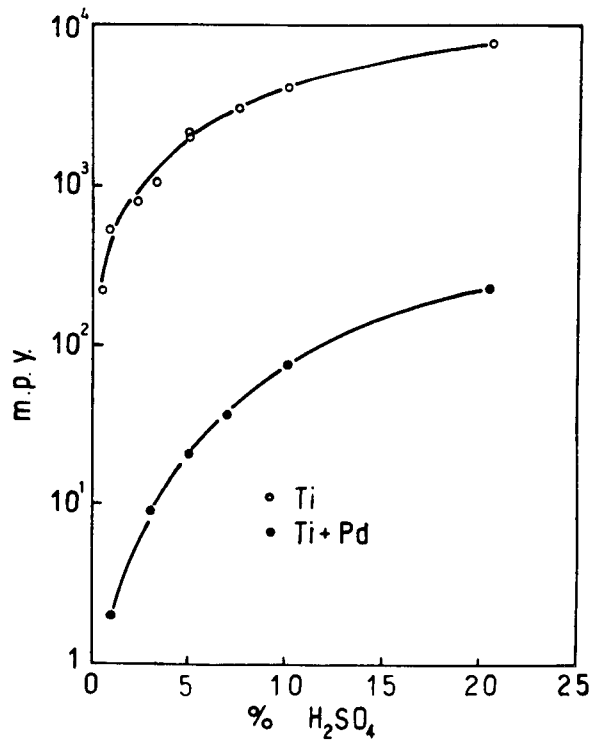


Figura 11. Velocidades de corrosión del titanio puro y de una aleación de titanio con 0,2% de paladio en ácido sulfúrico a ebullición. (10).(m.p.y.: milésimos de pulgada por año).

- 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 precipitación. Según Hoar, no es descabellado suponer que dicho producto protector sería un aluminato de cinc.

8.5 DESARROLLO DE ALEACIONES NO RESISTENTES

En algunas aplicaciones prácticas suele ocurrir que se busque una aleación cuya resistencia a la corrosión sea mínima. Tal es el caso de los ánodos de sacrificio utilizados en protección catódica. En este caso se quiere que la corrosión se desarrolle con el menor impedimento posible, evitando por ejemplo, la formación de películas pasivantes. También se busca que la reacción catódica sobre el ánodo sea mínima, a fin de lograr una mayor eficiencia eléctrica del mismo.

La presencia de microcatodos que dan lugar a reacciones parasitarias de corrosión pueden evitarse purificando el metal a utilizar. Sin embargo, esta purificación está limitada por el costo que involucra. Se habla en estos casos de contenidos de impureza menores del 0.0001%, que para una aplicación de nivel industrial alcanza costos prohibitivos.

Los metales que han alcanzado aplicación comercial como material para ánodos de sacrificio son el magnesio, el cinc, y más recientemente el aluminio. El electrodo de magnesio es el que tiene el potencial más bajo, y tiene gran aplicación en medios de alta resistencia eléctrica. Se han buscado aleaciones eficientes de magnesio, recurriendo al método de tanteo descrito arriba. Robinson y George (13) hacen una revisión del desarrollo de estas aleaciones. Se encontró que una de las impurezas más nocivas en los ánodos de magnesio es el

(13) H.A. Robinson y P.F. George. Corrosion, 10, 182 (1954).

hierro, que al formar cátodos reduce la eficiencia eléctrica del ánodo. Sin embargo, ensayando diferentes agregados se encontró que serían aceptables tenores de hierro de hasta 0,003%, siempre y cuando haya un contenido no menor de 0,15% de manganeso. Con una pequeña reducción en la eficiencia del electrodo, se podría aceptar un contenido de hasta 0,035% de hierro si se sube el tenor del manganeso hasta 0,2%. El manganeso inhibe la acción del hierro de dos formas: 1) Reduce el contenido en hierro por sedimentación del mismo en el magnesio fundido; y 2) durante la solidificación el manganeso envuelve a las partículas de hierro volviéndolas inactivas como cátodos.

Otras impurezas cuya presencia es perjudicial en los ánodos de magnesio son: níquel, cobre y silicio, y en tenores más elevados también son perjudiciales el estaño y el plomo.

En medios de alta conductividad, tal como el agua de mar, los ánodos de magnesio no son adecuados por su bajo potencial. Al inducir una fuerte reacción catódica sobre las estructuras protegidas, provocan efectos nocivos, tales como saponificación de pinturas, ataque alcalino, fragilización por hidrógeno, etc. En estos casos resulta mucho más conveniente los ánodos de cinc.

En los ánodos de cinc también se encontró que muy bajas concentraciones de ciertas impurezas tiene efectos nocivos sobre el ánodo. Reichard y Lennox (14) comprobaron que contenidos superiores al 0,0002% de hierro reducen notablemente la eficiencia del ánodo del cinc. Sin embargo, si el ánodo contiene alrededor de 0,1% de aluminio junto con 0,05% de cadmio, pueden aceptarse contenidos de hierro de hasta 0,0014% de hierro.

Como puede verse, la forma en que se llegó a las composiciones óptimas de los ánodos de sacrificio actualmente en uso es totalmente empírica. Existe una gran probabilidad que estas aleaciones puedan ser mejoradas si se hace un estudio cuidadoso de los fenómenos involucrados, y de las razones que hacen que ciertos aleantes sean nocivos.

(14) E.C.Reichard y T.J.Lennox, Corrosion, 13, 410t (1957).

Un ejemplo interesante de aplicación sistemática del método del tanteo lo encontramos en el desarrollo de ánodos de sacrificio a base de aluminio, realizado por Reding y Newport (15). Teóricamente el aluminio presenta perspectivas interesantes como ánodo de sacrificio, tal como lo muestra la tabla siguiente:

	Magnesio	Aluminio	Cinc
Potencial teórico (V_h) para $C_{Me} = 10^{-6}M$	-2,54	-1.78	-0,94
<u>Amperios.hora</u> kilogramo	2.204	2.980	820
costo: $\frac{U\$S}{Kg}$	0,77	0,54	0,32
costo de la corriente: <u>U\$S centavos</u> Amperio.hora	0,035	0,018	0,039

El ánodo de sacrificio de aluminio, teniendo un potencial intermedio entre el magnesio y el cinc, costaría la mitad.

Sin embargo, el aluminio presenta una película pasivante

(15) J.T. Reding y J.J. Newport. Materials Protection, 5, N° 12, 15 (1966).

que dificulta la corrosión. En presencia de cloruros se corroe por picado, pero en ese caso el potencial estaría en el orden de -0,5 V, tal como vieramos al estudiar picado. Este potencial es demasiado alto para que el aluminio pueda ser utilizado como ánodo de sacrificio.

Reding y Newport iniciaron un estudio sistemático de aleaciones de aluminio a fin de encontrar alguna cuyas características la hicieran útil como ánodo de sacrificio. No se tenía ninguna información sobre los mecanismos de corrosión envueltos, pero las experiencias anteriores con magnesio y cinc permitían alentar cierta esperanza.

Partiendo de aluminio 99,9% comenzaron a ensayar aleaciones binarias de aluminio con prácticamente todos los elementos de la tabla periódica. Las figuras 12 y 13 muestran todos los elementos ensayados y los resultados obtenidos. Los ensayos con aleaciones binarias mostraron que los resultados más satisfactorios se encontraban en las aleaciones que contenían galio, indio, estaño, mercurio, o bismuto. En el caso del bismuto los resultados eran erráticos.

En la etapa siguiente, Reding y Newport encararon el estudio del efecto de dos aleantes sobre el comportamiento del aluminio. Como el número de variables se volvía demasiado grande, los autores se limitaron a estudiar un número limitado de elementos que aparentaban ser promisorios. De esta manera se estudiaron todas las combinaciones posibles de aluminio con otros dos metales, usando como aleantes el mercurio, estaño, galio, indio, magnesio, cadmio, bismuto, cinc, plomo y bario(*). Concluyen su estudio Reding y Newport diciendo que las aleaciones que mostraron mejores resultados fueron las de: aluminio-mercurio-cinc; aluminio-estaño-cinc; y aluminio-indio-cinc.

Trabajos posteriores de diferentes autores llevaron al desarrollo comercial de ánodos de sacrificio basados en las tres aleaciones arriba mencionadas (16). Aparentemente los

(16) T.J.Lennox, Jr., R.E.Groover, y M.H.Peterson, *Materials Protection and Performance*, 10, N° 9, 39 (1971).

(*) En total se estudiaron unas 2.500 aleaciones.

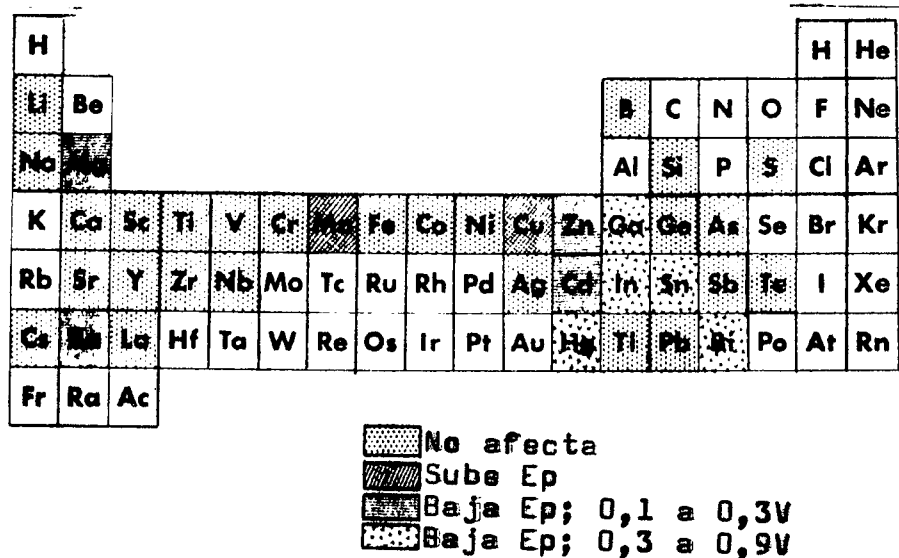


Figura 12. Elementos ensayados durante la búsqueda de un aleante adecuado para ánodos de aluminio. (15).

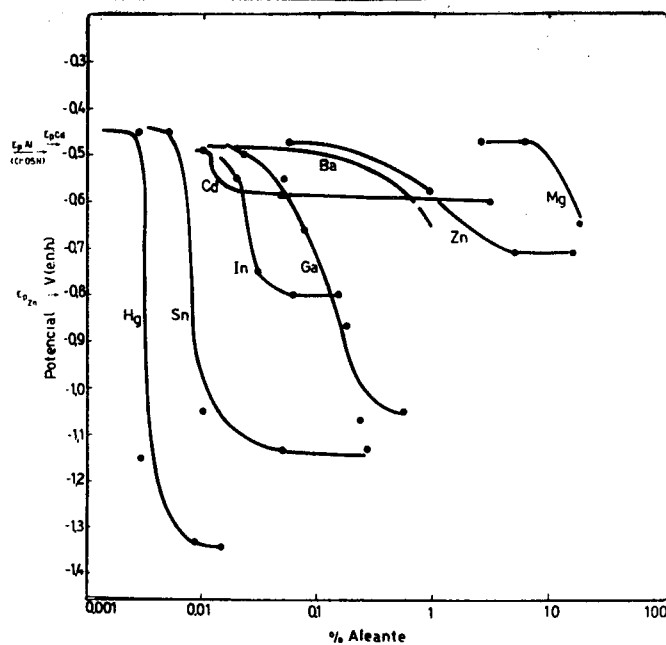


Figura 13. Potencial estacionario de aleaciones binarias de aluminio en agua de mar, con una densidad de corriente anódica de aproximadamente 1 mA/cm². (15).

ánodos de aluminio-mercurio-cinc son los que tienen mayor aceptación en U S A en tanto que los de aluminio-indio-cinc se desarrollaron principalmente en Japón. Los de aluminio-estaño-cinc requieren un tratamiento termico para mejorar su eficiencia, y no parecen ser tan satisfactorios como los otros dos.

Si se observa la via por la cual se llegó a estas aleaciones ternarias, es evidente que no se ensayaron todas las posibilidades de combinación de aleantes, y es muy probable que se pueda desarrollar alguna otra combinación con resultados similares o mejores

Analizando el trabajo de Reding y Newport se observa que lo que midieron en realidad estos autores, figura 12, fue el efecto de los aleantes sobre el potencial de picado del aluminio en agua de mar. En el capítulo 7 vimos que todo aleante que reduzca la reacción catódica de desprendimiento de hidrógeno disminuirá el potencial de picado. Precisamente aquellos elementos que tienen un mayor sobrepotencial de hidrógeno fueron los aleantes más eficientes. Un estudio orientado en base a este mecanismo puede llevar a la obtención de ánodos de sacrificio más eficientes.

Finalmente, es oportuno destacar que la figura 13 nos muestra porque no pueden usarse pinturas antiincrustantes conteniendo mercurio, sobre cascos de aluminio. Una muy pequeña cantidad de mercurio que se amalgame sobre el aluminio será suficiente para destruir la película pasivante del aluminio