



**FACULTAD DE INGENIERÍA UNAM
DIVISIÓN DE EDUCACIÓN CONTINUA**



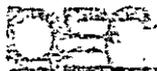
**PROTECCIÓN CATÓDICA
CA- 244**

TEMA:

CORROSIÓN QUÍMICA

EXPOSITOR: ING. SILVINA HERNÁNDEZ GARCÍA

PALACIO DE MINERÍA: JUNIO 2004



**DIVISIÓN DE
EDUCACIÓN**



CORROSIÓN QUÍMICA

ESPESORES DE ÓXIDO

Supóngase que se expone una superficie metálica limpia a la acción del oxígeno. El metal comenzará a reaccionar con el oxígeno y formará óxidos. Según la temperatura del ensayo y la concentración de oxidante se observarán diferentes comportamientos. A baja temperatura, la primera etapa será la formación de una capa adsorbida de oxígeno. Si la temperatura es suficientemente baja o la concentración del oxidante escasa, la reacción puede detenerse después 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 diferenciar las películas delgadas de las gruesas, lo cual es útil al estudiar el curso de crecimiento de los óxidos, pero es una clasificación arbitraria. Se suelen llamar óxidos delgados aquellos cuyo espesor es inferior a 10^{-7} m^(*) y óxidos gruesos a los que tienen un espesor mayor. Hasta hace poco se suponía que las películas delgadas crecían en forma continua a partir de la capa adsorbida. Se suponía que en todo momento el espesor de dicha película era uniforme, y se habían propuesto numerosos mecanismos para explicar dicho crecimiento. Sin embargo, en fecha reciente Benard y otros demostraron que, tanto en la oxidación como en la sulfuración de metales, durante la etapa inicial del crecimiento de la película, se forman núcleos de óxido o de sulfuro, respectivamente. El proceso pasa por tres etapas. Primero, la superficie del metal aparece limpia y brillante por cierto tiempo. Luego aparecen de pronto núcleos de óxido que comienzan a extenderse sobre la superficie del metal. Esta segunda etapa concluye cuando los núcleos se unen y cubren toda la superficie. La tercer etapa es la llamada de engrosamiento 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 del oxidante.

En todos los casos se ha observado que el número de núcleos es independiente del tiempo y que aumenta con la presión parcial del oxidante. Por ejemplo, en el cobre a 500°C, a una presión parcial de oxígeno de $2 \cdot 10^{-2}$ mm Hg, se contaron 6000 núcleos por mm², en tanto que a una presión parcial de oxígeno de 10^{-1} mm Hg el número de nú-

Igual a 1000 Å (la unidad 1 Å = 10^{-8} cm se uso con mucha frecuencia para medir espesores de óxidos, distancias atómicas, etc. Ahora, al adoptarse universalmente el sistema métrico, la unidad Angstrom ha caído en desuso).

cleos por mm^2 fue de 1.000.000. Aunque la nucleación sólo aparece en las etapas iniciales de la oxidación, su existencia define propiedades importantes, tales como la textura, estructura y epitaxia de los óxidos más gruesos.

CAPAS GRUESAS Y TRANSPORTE

Supóngase que se expone una superficie metálica limpia a la acción del oxígeno a alta temperatura. El metal y el oxígeno comenzarán a reaccionar formando óxidos que, si no son volátiles, se acumularán sobre la superficie metálica. Al igual que con las películas delgadas, la primera etapa es la de formación de núcleos y su posterior crecimiento.

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 agotar el oxígeno. Si el grado de corrosión se expresa por el aumento de peso por unidad de área, se observa en este caso que la corrosión se propaga en forma lineal al tiempo (Fig. 2 (a)). Se comportan de esta manera los metales alcalinos y los alcalinotérreos: sodio, potasio, calcio, bario, etc.

En 1923 Pilling y Bedworth propusieron un modo de diferenciar los metales que forman capas protectoras de óxido de los que no las forman. Según estos autores, si el volumen del óxido formado es menor que el del metal que reemplaza se tendrá un óxido de estructura porosa. Si es mayor, se formará una capa de óxido homogénea y continua. Puede demostrarse fácilmente que la diferencia entre ambas clases de estructura de óxido está determinada por la siguiente relación, conocida también como relación de Pilling y Bedworth:

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

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

Si la relación es menor que 1 se tiene un óxido poroso, si es mayor que 1 el óxido es continuo. Este mismo criterio puede aplicarse a otros compuestos distintos de los óxidos. Así, el magnesio en aire da una relación menor que 1, pero en presencia de azufre la relación es mayor que 1. En el Cuadro I se han reunido las relaciones de P. y B. correspondientes a los metales más comunes. Puede observarse aquí que los metales alcalinos y alcalinotérreos, que se oxidan de acuerdo con una ley lineal, son precisamente los que tienen una relación de P. y B. menor que 1, o sea que el producto de oxidación ocupa menor volumen que el metal consumido, y por lo tanto no puede formar una película protectora sobre el metal.

Cuando la relación es mayor que 1, una vez formada una capa de óxido adherente, el metal queda separado del oxígeno, y para que la oxidación pueda continuar, debe hacerlo por difusión a través de la película de óxido. De esta manera la velocidad de oxidación estará gobernada por la velocidad con que la especie reaccionante (metal u

oxígeno) sea transportada a través del óxido. El flujo del material y, por consiguiente, la velocidad de aumento de espesor del óxido será, según esto, inversamente proporcional al espesor del óxido ya formado;

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

y = espesor de la capa de óxido
 t = tiempo
 K = constante

que, por integración, nos da una ley parabólica de crecimiento del óxido (Fig. 2 (b)).

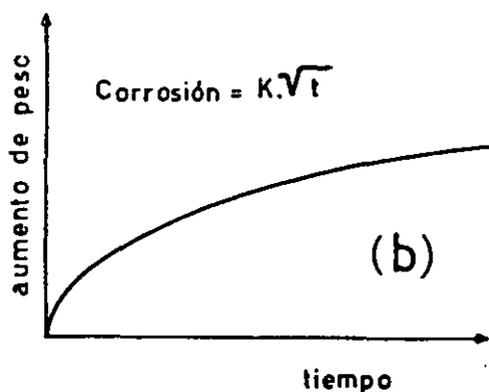
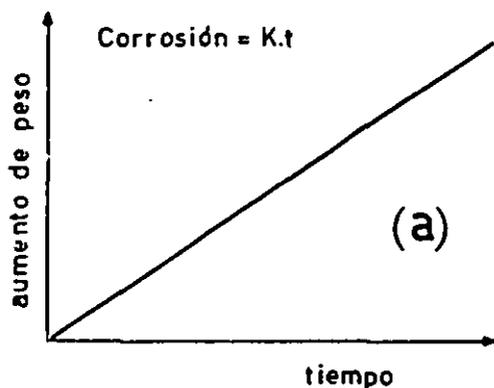


Fig. 2. Leyes de corrosión química.
 (a) Ley de crecimiento lineal. (b)
 Ley de crecimiento parabólico.

Se ha comprobado experimentalmente 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, además de los óxidos. Por ejemplo, se observó que el crecimiento de halogenuros sobre plata metálica sigue una ley parabólica cuando el metal se halla expuesto a la acción de vapores de halógenos a temperatura ambiente.

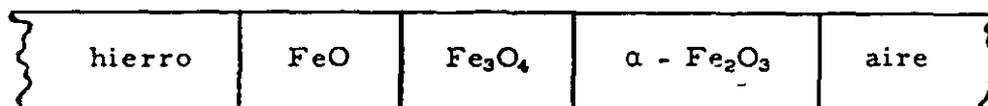
Cuadro I. Relaciones de Pilling y Bedworth para Óxidos

Aluminio	1,28	Hierro	2,06
<u>Bario</u>	<u>0,78</u>	<u>Litio</u>	<u>0,60</u>
Cadmio	1,32	<u>Magnesio</u>	<u>0,84</u>
Calcio	0,78	Manganeso	2,07
<u>Cesio</u>	<u>0,42</u>	Níquel	1,68
Cinc	1,59	Plomo	1,31
Circonio	1,55	<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	Volframio	3,30
<u>Estroncio</u>	<u>0,69</u>		

Quedaría por determinar aún cuáles la especie reaccionante que se difunde a través del óxido. Por medio de marcadores radiactivos se ha comprobado que en los metales comunes (cobre, hierro, cobalto, níquel), 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.

10

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



ESTRUCTURA Y ESTEQUIOMETRÍA DE ÓXIDOS

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 los mismos~~ acerca de la estructura de los mismos.

Se ha observado que, en general, tanto en sulfuros como en óxidos, los aniones se presentan como un apilamiento muy compacto de esferas de igual diámetro. Los cationes se hallan distribuidos en los intersticios de dicho apilamiento compacto. Se sabe también que estas estructuras no son perfectas, y que la relación entre cationes y aniones, en estos sólidos, no corresponde exactamente a lo indicado por la ecuación química común; en otras palabras, estos compuestos no son *estequiométricos*.

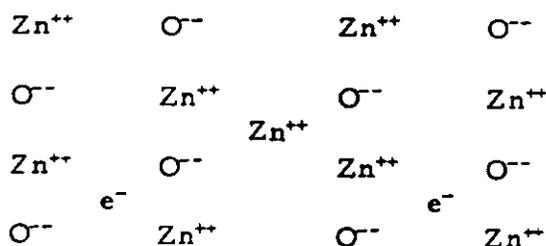
Cuando un óxido metálico está en contacto con alguno de sus componentes (metal u oxígeno), no se puede llegar al equilibrio termodinámico a menos que el óxido deje de ser estequiométrico (es decir que tenga alguno de sus componentes en exceso respecto a lo indicado por

la fórmula química). A pesar de que al introducir un componente en exceso se consume energía, hay también un aumento rápido de la entropía del sistema. El resultado de ambos procesos hace que la energía libre presente un mínimo para un cierto grado de no estequiometría. En dicho punto se alcanza el equilibrio termodinámico.

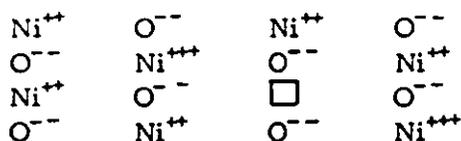
El grado de no estequiometría varía al variar la temperatura. Así, por ejemplo, el NiO a 800°C es verde, aislador, soluble en ácidos y casi estequiométrico. Su fórmula es $Ni_{1,00}O_{1,00}$. En cambio, a 1200°C el NiO es negro, semiconductor e insoluble en ácidos. Su composición presenta un exceso de O^{--} (o deficiencia de Ni^{++}), y su fórmula promedio es $Ni_{0,98}O_{1,00}$. Algo similar ocurre con el óxido de cobalto, que a alta temperatura, presenta una fórmula promedio $Co_{0,984}O_{1,00}$. Otro ejemplo de no estequiometría lo ofrece el óxido de cinc, que puede obtenerse de modo que contenga mayor número de átomos de cinc que los dados por la fórmula: ZnO. Se puede llegar hasta un exceso 0,033% de Zn. En estas condiciones, el ZnO, normalmente blanco, aparece amarillo o anaranjado brillante.

ÓXIDOS TIPO-p Y TIPO-n. DIFUSIÓN EN ÓXIDOS

En el caso de ZnO el exceso de Zn puede acomodarse como intersticial en la red de óxido, lo que esquemáticamente se representa así:



Pero en el caso del NiO los iones O^{--} son demasiado grandes para acomodarse en sitios intersticiales, y la presencia de un exceso de oxígeno conduce a la formación de vacancias de Ni^{++} . Esto se representa esquemáticamente del siguiente modo:

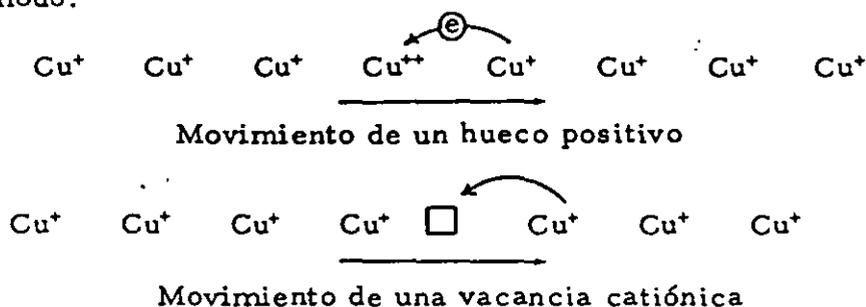


Durante el crecimiento del óxido, al formarse una nueva capa de óxido sobre el NiC, el O adsorbido toma electrones e iones Ni^{++} del interior del cristal de NiO. De esta manera, el oxígeno que se incorpora a la red de óxido crea huecos en la red cristalina, o sea, produce vacancias de cationes en la red, y vacancias o huecos de electrones en el cristal.

Óxidos de este tipo conducen la electricidad por movimiento de huecos de electrones (portadores o huecos positivos) y se los denomina óxidos tipo-p. 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, Ag_2O , MnO, Bi_2O_3 , Cr_2O_3 , Tl_2O , etc.

En cambio el óxido de cinc contiene un exceso de iones metálicos, los que se encuentran distribuidos en intersticios de la red cristalina. 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.

A alta temperatura los defectos cristalinos no permanecen estáticos en sus posiciones en la red. Una vacancia catiónica se mueve siempre que un catión vecino salta a dicha vacancia. Del mismo modo se tienen movimientos de huecos de electrones y de electrones libres. El movimiento de defectos en Cu_2O , por ejemplo, puede esquematizarse del siguiente modo:



12

Como el movimiento de huecos positivos 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 eficaz 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 pobre. En cambio, el NiO tiene una escasa concentración de defectos, y el Cr_2O_3 y Al_2O_3 son muy buenos protectores debido a su ínfimo contenido en defectos.

EFECTO DE LOS ALEANTES

Aparte de la temperatura y la presión de oxidante, hay otros medios de variar la concentración de defectos en un óxido. Verwey y otros descubrieron en 1948 que el NiO puede disolver cantidades apreciables de óxido de litio (Li_2O). Por tener un radio parecido al del ion Ni^{2+} , el ion Li^+ puede entrar en la estructura sin causar mucha distorsión. Por cada ion Li^+ que entra se debe formar un ion Ni^{3+} a fin de mantener la neutralidad eléctrica. Se obtiene así un óxido negro, buen conductor de la electricidad. Como el equilibrio de la concentración de defectos debe mantenerse, la entrada de Li^+ produce un aumento de la conductividad electrónica, pero disminuye la concentración de defectos iónicos, vacancias catiónicas. El resultado es que la velocidad de oxidación del níquel ligeramente aleado con Li^+ , o con Ag^+ , u otro metal monovalente, es mucho menor que la del níquel puro. En cambio, si se agregan iones de mayor valencia que el níquel (Cr^{3+} , Mn^{3+} , Mn^{4+}) el número de vacancias catiónicas aumenta, lo que acelera la velocidad de oxidación.

En 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 y da óxidos menos protectores; en tanto que iones de mayor valencia, Al^{3+} , disminuyen el número de defectos iónicos y producen un material más resistente.

Se tiene así un método de acrecentar la resistencia a la oxidación de un metal. Conociendo el tipo de óxido que se forma, es posible aumentar la resistencia a la oxidación aleando el metal con aleantes adecuados: aleantes de menor valencia para óxidos tipo- p y de mayor valencia para óxidos tipo- n .

MAYOR TENOR DE ALEANTES. CASO DEL Ni-Cr

Por las razones que se acaban de mencionar, la adición de cromo acelera la oxidación del níquel. Sin embargo con elevados contenidos de cromo el comportamiento varía. La velocidad de oxidación del níquel en aire a 1000°C aumenta constantemente al aumentar el contenido de cromo hasta contenidos del orden de 6% Cr. Hasta este punto la acción del cromo está concentrada en el aumento del número de vacancias catiónicas en el NiO. A mayor contenido de cromo la velocidad de oxidación comienza a disminuir y alcanza el valor del níquel puro para Ni-10%Cr, haciéndose despreciable para Ni-20%Cr. La observación metalográfica explica el comportamiento de la aleación. A bajo contenido de cromo, el óxido formado es prácticamente todo NiO, con algunas inclusiones de NiCr_2O_4 . En cambio, en las aleaciones de alta resistencia a la oxidación se observan capas continuas del NiCr_2O_4 y Cr_2O_3 que son las que determinan la elevada resistencia a la oxidación de estas aleaciones.

Tenemos así otro medio de controlar la oxidación de aleaciones. Se produce como resultado de la oxidación *selectiva* de uno de los aleantes. La formación de una capa continua de óxido de alta resistencia define el comportamiento del material. Un fenómeno similar se observa en el cobre con más del 2% de berilio, y en el hierro con más de 8% de aluminio, o de 12% de cromo. En todos estos casos, adiciones muy pequeñas de aleantes pueden no ejercer efecto benéfico alguno y es necesario superar un cierto valor mínimo de concentración de aleante para obtener un material resistente en grado aceptable.

PROTECCIÓN POR METALIZADO

En ciertos 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 a la oxidación, pero son muy difíciles de trabajar mecánicamente). En dichos casos es posible lograr una protección similar aplicando un recubrimiento superficial del metal protector. El recubrimiento puede obtenerse por proyección, por inmersión en el metal fundido, por depósito electrolítico, 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 dicha aleación superficial.

A alta temperatura, los materiales metalizados tienen una vida útil menor que las aleaciones que se pretende reemplazar. Esto se debe a que a alta temperatura el aleante de la superficie se irá difundiendo hacia el interior del metal base, empobreciendo así la superficie y reduciendo su resistencia a la oxidación.

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

POTENCIALES DE ELECTRODO

Al sumergir un metal en una solución acuosa se inicia un intercambio continuo de iones metálicos entre la fase metálica y la fase acuosa. La velocidad de intercambio en una dirección no será igual al de la otra. Predominará la que disminuya la energía libre del sistema.

Tratándose de partículas cargadas, el paso de iones del metal a la solución creará una diferencia de potencial en la interfase metal-solución, que al ir aumentando, se opondrá al paso de nuevos iones. Finalmente se alcanzará una diferencia de potencial a la cual la variación de energía libre por paso de iones a la solución o de la solución será nula. Se habrá alcanzado así el equilibrio termodinámico.

Si el metal está sumergido en una solución que contenga sus propios iones, se alcanzará una diferencia de potencial en el equilibrio, diferencia que será distinta en cada metal. Iones como los del oro y platino tenderán siempre a abandonar la solución y depositarse sobre el metal, que ganará así un potencial positivo respecto de la solución. Por otra parte, metales como el magnesio o el cinc tenderán siempre a pasar a la solución, sea cual fuere la concentración de sus iones, y a adquirir potenciales negativos respecto de la solución.

La medida directa de la diferencia de potencial entre el metal y la solución es experimentalmente impracticable. En cambio resulta factible formar una pila con dos electrodos y medir la diferencia de potencial entre ambos. Por esto se buscó un electrodo cuyo potencial fuese fácilmente reproducible y se lo tomó como patrón. Se eligió para este fin el electrodo normal de hidrógeno, que consiste en una lámina de platino platinada, sumergida en una solución ácida, de actividad de hidrógeno igual a 1,0 M (molar) (pH = 0), y sobre la cual se hace burbujear hidrógeno a la 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, véase el Cuadro II.

La energía libre de un sistema electroquímico varía al variar la concentración iónica en la solución. Del mismo modo varía el potencial de electrodo y se obtiene la *ecuación de Nernst* para potenciales de electrodo:

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

donde:

- ϵ = potencial, en escala de hidrógeno, del metal M en una solución de concentración (M^{z+}) de sus iones.
- R = constante de los gases.
- F = constante de Faraday.
- T = temperatura absoluta, en K.
- z = valencia.
- ϵ° = potencial del metal M en una solución de sus iones de concentración igual a la unidad.

Cuadro II. Serie Electroquímica

Electrodo	Potencial Normal (e°) (en voltios)
$Au^{+++} + 3e^- = Au$	+1,42
$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	+1,229
$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- = HNO_2 + H_2O$	+0,94
$Ag^+ + 1e^- = Ag$	+0,7996
$Fe^{+++} + 1e^- = Fe^{++}$	+0,770
$Cu^{++} + 2e^- = Cu$	+0,3402
$2H^+ + 2e^- = H_2$	0,000
$Pb^{++} + 2e^- = Pb$	-0,1263
$Sn^{++} + 2e^- = Sn$	-0,1364
$Ni^{++} + 2e^- = Ni$	-0,23
$Fe^{++} + 2e^- = Fe$	-0,409
$Cr^{+++} + 3e^- = Cr$	-0,74
$Zn^{++} + 2e^- = Zn$	-0,7628
$Al^{+++} + 3e^- = Al$	-1,706
$Mg^{++} + 2e^- = Mg$	-2,375
$Li^+ + 1e^- = Li$	-3,045

PILAS

Al unir dos electrodos diferentes se forma una pila. Sean por ejemplo cobre y cinc metálicos en soluciones que contengan sus propios iones. Las diferencias de potencial entre metal y solución serán las indicadas en el Cuadro II. El cobre tendrá un potencial positivo, respecto a la solución, igual a +0,34 V. El cinc, en cambio, tendrá un potencial negativo respecto a la solución, igual a -0,76 V. Nótese que estos valores son arbitrarios y se originan por haber tomado el potencial de electrodo de hidrógeno como igual a cero. (*)

Si se unen las dos soluciones entre sí mediante un puente salino habrá entre ambos metales una diferencia de potencial medible de 1,1 V. Se recurre a un puente salino, por ejemplo una solución saturada de KCl, 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 se unen ahora los metales con algún buen conductor electrónico, por ejemplo, un alambre de cobre, se tendrá una pila en cortocircuito, y la cantidad de corriente que circule estará determinada por la resistencia del electrolito y la diferencia de potencial entre las soluciones adyacentes a los electrodos.

Sobre el electrodo de cobre tendrá lugar la reacción catódica de depósito de iones cobre: $Cu^{++} + 2e^- \rightarrow Cu$, en tanto que sobre el electrodo de cinc tendrá lugar la reacción anódica de disolución del metal: $Zn \rightarrow Zn^{++} + 2e^-$.

(*) Todos los potenciales de electrodo que se mencionan en la presente monografía están referidos al electrodo normal de hidrógeno (ENH).

Cuando esta barrera es el único impedimento para la reacción, la sobretensión medida se llama sobretensión de transferencia de carga (η_t). Además puede demostrarse que la velocidad de la reacción, medida por la densidad de corriente, es una función logarítmica de la sobretensión del tipo:

$$\eta = a + b \cdot \log i$$

donde η representa la sobretensión, i la densidad de corriente, y a y b constantes. Esta ecuación se llama ecuación de Tafel.

SOBRETENSIÓN DE DIFUSIÓN (η_p)

Normalmente los iones, tanto antes de reaccionar como después de haberlo hecho, deben pasar por una serie de etapas que, a su vez, pueden frenar la reacción electroquímica. Se tienen así diversas formas de sobretensión que se suman a la transferencia de carga.

Una de estas sobretensiones es la de difusión. Su efecto es particularmente importante en los procesos de corrosión controlados por la reacción catódica. Por ejemplo, cuando la velocidad de corrosión está determinada por la velocidad de llegada de oxígeno a la superficie del metal en corrosión. También la sobretensión de difusión juega un papel importante en las reacciones de electrodeposición de metales.

Los electrodos sumergidos en un electrólito se encuentran rodeados por una película de líquido de espesor δ , cuya movilidad es prácticamente nula. El espesor de dicha película varía con el grado de agitación del electrólito. En soluciones fuertemente agitadas puede reducirse a valores de hasta 10^{-3} cm, en tanto que en soluciones estancadas suele tener unos 10^{-2} cm de espesor. El transporte de materia a través de esta película ocurre por difusión.

19

Supóngase que sobre el electrodo se opera la siguiente reacción: $M^{++} + 2e^- = M$. Al potencial de equilibrio no circulará ninguna corriente externa, y la concentración de M^{++} en contacto con el electrodo será igual a la concentración en el seno de la solución (C_0). Al aplicar una cierta sobretensión catódica, 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, δ , produciéndose así un gradiente de concentraciones entre la solución y la superficie del electrodo ($\Delta C_1 = C_0 - C_1$). Al incrementar la sobretensión catódica se acelera el consumo de M^{++} y aumenta el gradiente de concentraciones ($\Delta C_2 = C_0 - C_2$). Finalmente se llega a una sobretensión en la cual la concentración de M^{++} en la interfase del metal será nula ($C_3 = 0$). Todo nuevo incremento de la sobretensión catódica no modificará la corriente de reacción, que estará determinada por la velocidad con que difunde M^{++} a través de la película de difusión. La densidad de corriente que circula en estas condiciones se denomina 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 ó aumentar la corriente límite. En un proceso de corrosión que esté gobernado por una sobretensión de difusión, la agitación del medio aumentará la velocidad de corrosión. Del mismo modo, aumentando la concentración del oxidante se aumenta la velocidad de corrosión.

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 alcanzar el valor de la corriente límite tal como se ve en la figura 3.

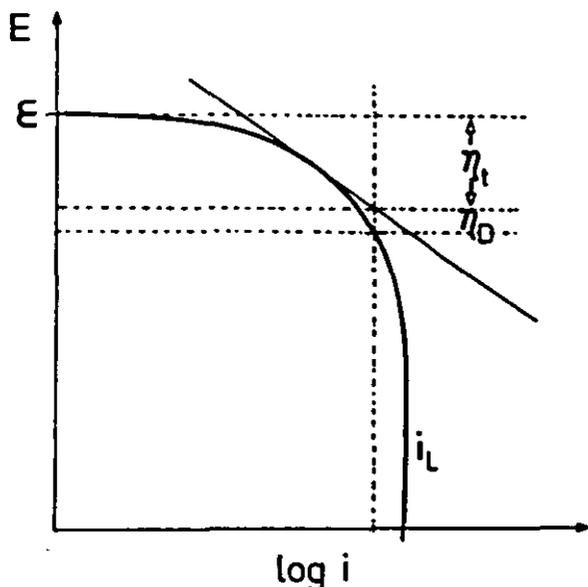


Fig. 3. Curva típica de polarización catódica. E : potencial del electrodo; ϵ : potencial de equilibrio de la reacción; η_t : sobretensión de transferencia de carga; η_D : sobretensión de difusión; i : densidad de corriente; i_L : densidad de corriente límite.

20

SOBRETENSIONES DE CRISTALIZACIÓN (η_c); DE REACCIÓN (η_R) Y ÓHMICA (η_Ω)

En un proceso de electrodeposición de metales, la etapa de difusión 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 *sobretensión de cristalización* (η_c).

Puede ocurrir en otros casos que el ion reaccionante, M^{+} , no se encuentre libre en la solución, sino que resulte de una reacción previa. Si esta reacción es lenta, interferirá con el proceso de electrodo y creará una nueva forma de sobretensión, conocida como *sobretensión de reacción* (η_R). Estas dos formas de sobretensión no son muy frecuentes en los procesos de corrosión.

Finalmente, hay una caída óhmica de potencial, o *sobretensión óhmica* (η_Ω), que puede localizarse en películas de óxido que cubren el electrodo, o puede localizarse en el electrólito. En el primer caso es causa del campo eléctrico que lleva al crecimiento del óxido. En el segundo caso, en cambio, su valor no afectará el proceso del electrodo, por lo que se debe eliminar de las mediciones.

PILA Cu-Zn

En el caso de la pila Cu-Zn que vimos arriba, el efecto de la sobretensión puede esquematizarse tal como muestra la figura 4. Cuando no circula ninguna corriente entre los dos electrodos, la diferencia de potencial entre los electrodos es de 1,1 V. En cambio, al unir los electrodos de la pila en corto circuito, la diferencia de potencial entre ellos no será 1,1 V, sino el valor indicado en el gráfico como RI ; donde R es la caída óhmica del sistema. Por el electrodo de cobre circulará una corriente catódica igual a I_- , en tanto que por el electrodo de cinc circulará una corriente anódica igual a I_+ , y debe cumplirse la condición:

$$I_+ = -I_-$$

Conociendo las curvas de polarización de ambos electrodos, esquematizadas en la figura 4, se puede predecir en forma cuantitativa la velocidad de corrosión del cinc.

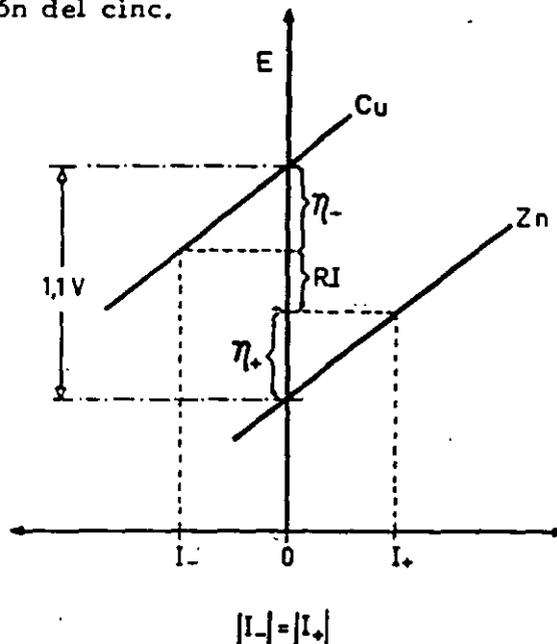
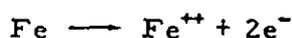


Fig. 4. Curvas de polarización esquemática correspondientes a la pila Cu-Zn.

En el caso de la pila Cu-Zn sólo consideramos la reacción anódica de solución del cinc y la reacción catódica de depósito del cobre. Veamos ahora algunas reacciones anódicas y catódicas frecuentes en corrosión.

REACCIONES ANÓDICAS

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

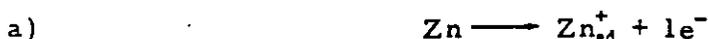


El paso directo de iones de la red metálica a la solución, tal como implica la ecuación anterior, es relativamente raro. En general el proceso de disolución de un metal suele ocurrir por etapas más o menos complejas, y la ecuación anterior muestra sólo el estado inicial y final.

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:



Un poco más compleja es la reacción de disolución anódica del cinc en ácido perclórico, que ocurre en dos etapas:

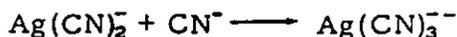


La reacción de disolución anódica de la plata en soluciones concentradas de cianuros es apreciablemente más compleja. La reacción total es: $\text{Ag} + 3 \text{CN}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{CN})_3^- + \text{e}^-$, y ocurre en dos etapas. En la primera se produce la reacción de transferencia de carga:

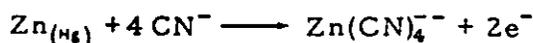


22

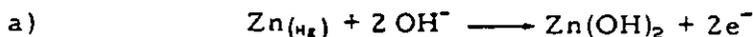
que luego es seguida por la reacción química:



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



Pero se observa que la velocidad de disolución del cinc 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 "catalizándola". Precisamente a este tipo complejo de mecanismo de disolución pertenece, por ejemplo, la disolución del hierro en medio ácido.

CURVAS DE POLARIZACIÓN ANÓDICA

Vimos hasta ahora que si un metal se encuentra al potencial de equilibrio termodinámico, habrá un intercambio de iones entre el me-

tal y la solución, pero no habrá paso neto en ninguna de las dos direcciones. Vimos también que al circular una corriente neta, el potencial del metal varía y se observa una sobretensión. Ésta, que puede mantenerse arbitrariamente en cualquier valor, es la que determina el comportamiento del metal. Cuando la sobretensión es positiva circulará una corriente positiva por la interfase metal-solución y el metal se corroerá. Midiendo la corriente que circula a cada sobretensión se obtiene una curva de polarización anódica que tendrá alguna de las formas indicadas en la figura 5.

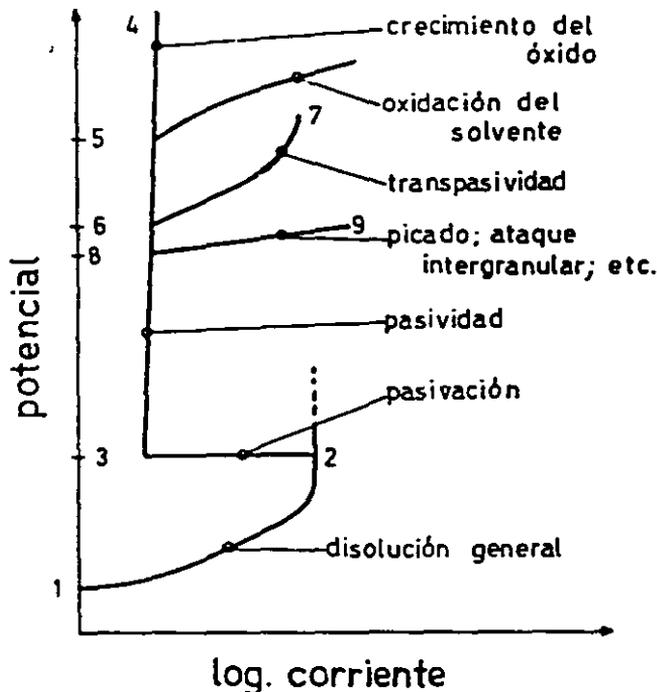


Fig. 5. Posibles formas que puede tener una curva de polarización anódica.

Si la sobretensión es pequeña se suele observar una relación lineal entre la sobretensión y el logaritmo de la corriente. A sobretensiones mayores comienzan a influir otros factores (difusión de productos o de reactantes, acumulación de productos de corrosión, formación de óxidos, etc.) y la relación lineal deja de cumplirse.

En la zona 1-2 se dice que el metal se disuelve en forma *activa*. Si se sigue elevando el potencial, se observa que en algunos casos la velocidad de corrosión permanece alta, en tanto que en otros la corriente cambia bruscamente: 2-3. En estas 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 determinan el comportamiento que presentará el metal a potenciales más altos.

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

Si el óxido pasivante es buen conductor de electrones, una vez alcanzado el potencial de desprendimiento de oxígeno, 5, la solución co-

menzará a descomponerse (por ejemplo: Fe, Ni, etc.). Si en la solución se encuentran sustancias que se oxidan a un potencial inferior al de desprendimiento de oxígeno también se notará un aumento de 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 de la corriente, 6-7, acompañado en este caso por disolución del metal. Este fenómeno se conoce como *transpasividad*, y lo presentan elementos tales como el cromo o el manganeso, así como las aleaciones de que forman parte.

En ciertas soluciones, por encima de un cierto potencial, la película pasivante puede perder su estabilidad. Esto ocurre, en general, en forma localizada y produce un aumento de la disolución del metal, 8-9. Es el fenómeno llamado picado y lo presentan metales tales como el hierro, cromo, circonio, aluminio, etc., en presencia de iones tales como cloruros, nitratos, bromuros, etc. También puede observarse en estas condiciones ataque intergranular o la aparición de corrosión bajo tensión.

En la práctica es poco probable que un metal alcance potenciales superiores al punto 8 sin la aplicación de una corriente externa. 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 y se observa ataque por *transpasividad*. Pero por lo general es usual observar que los metales se encuentran en algún potencial entre los puntos 1 y 6, y se advierte ataque general, pasivación, picado, ataque intergranular, etc.

Cuando, mediante suministro de corriente externa, el potencial de un metal es controlado y mantenido a un valor entre los puntos 3 y 8, 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 torna termodinámicamente imposible y se dice que el metal se encuentra bajo *protección catódica*. Esto último sólo es estrictamente cierto 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 podrá proseguir aun a potenciales inferiores a 1.

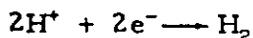
REACCIONES CATÓDICAS

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



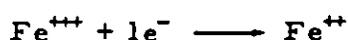
Esta reacción ocurre en casi todos los procesos de corrosión en medios acuosos.

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 proceso de corrosión. En el segundo caso el metal puede formar hidruros o fragilizarse.

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



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

Encuanto al mecanismo de reacción, las reacciones catódicas pueden presentar las mismas complicaciones que las ya vistas en las reacciones anódicas.

CURVAS DE POLARIZACIÓN CATÓDICA

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

Tal como se verá más adelante, de la reacción catódica depende que un metal permanezca pasivo, se pique, se ataque en forma activa o no sufra corrosión alguna. Las características más frecuentes de las curvas de polarización catódica son las indicadas en la figura 3.

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 Nernst, no es más que una curiosidad de laboratorio. Normalmente, sobre un metal en corrosión ocurren en forma simultánea e independiente dos o más reacciones electroquímicas.

De modo que si A , en la figura 6(a), es la curva de polarización del metal, y B la curva de una reacción que también tiene lugar sobre el metal en forma simultánea e independiente (por ejemplo, la reducción del oxígeno), la curva de polarización experimental del sistema estará dada por la suma de las dos reacciones independientes, curva C . Al o circular corriente externa, el metal se encontrará a un potencial U_{mix} , llamado potencial de corrosión, al 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.

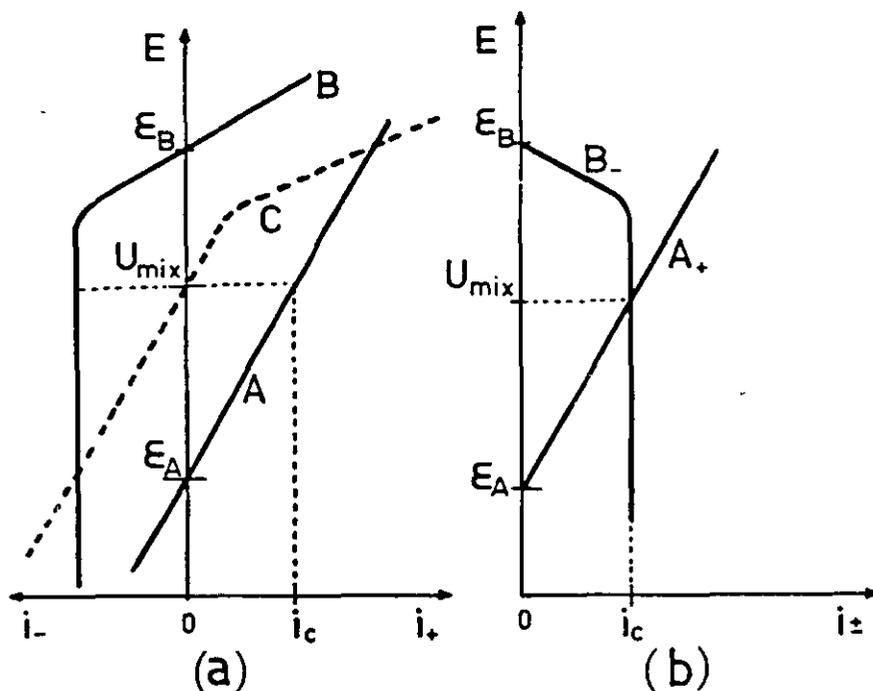


Fig. 6. (a) Reacciones simultáneas sobre un mismo electrodo; A: reacción parcial, predominantemente anódica, con potencial de equilibrio = ϵ_A ; B: reacción parcial predominantemente catódica, con potencial de equilibrio ϵ_B . La suma de ambas da la curva C. U_{mix} : potencial mixto; i_c : corriente de corrosión. (b) Las mismas curvas, representadas según el Diagrama de Evans.

26

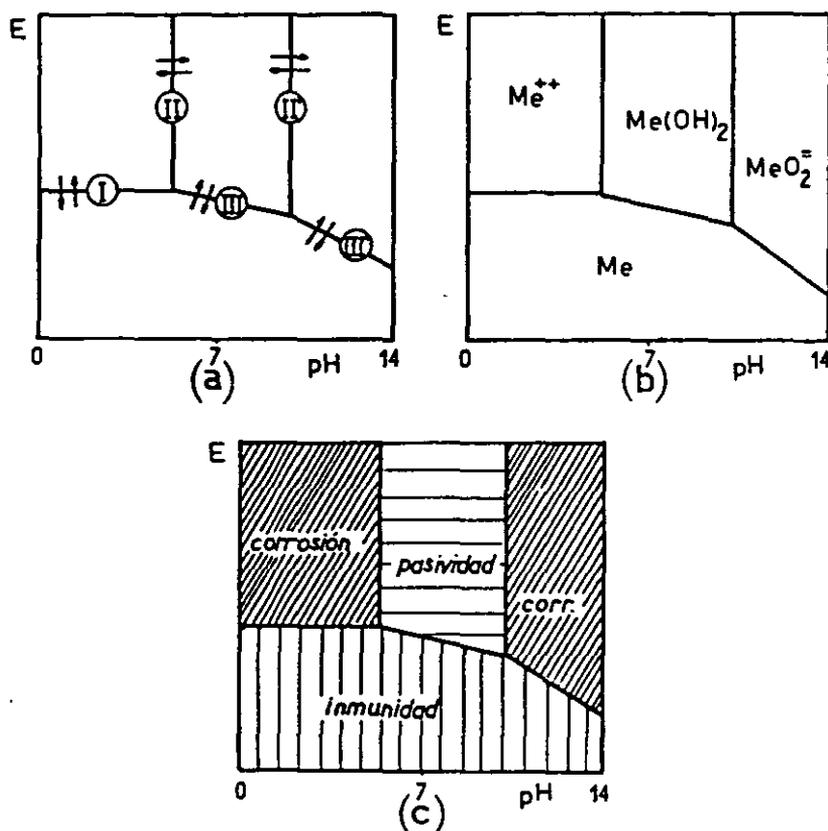
Se llama potencial mixto, o potencial de corrosión, al potencial al cual la sumatoria de las corrientes positivas, correspondientes a las reacciones electroquímicas que tienen lugar sobre el electrodo es igual a la sumatoria de las corrientes negativas. Si en vez de usar la representación anterior, se 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*, figura 6(b).

La combinación de diferentes curvas de polarización que forman los diagramas de Evans permite predecir el comportamiento de diferentes metales en diversos medios corrosivos. Por ejemplo, de acuerdo con Hoar, el hierro en medios ácidos oxidantes dará el diagrama de la figura 7, donde el trazo continuo corresponde a la curva de polarización anódica del hierro, y los trazos punteados a las diferentes curvas de polarización catódica.

Según este diagrama, en un medio ácido no oxidante el hierro sufre ataque con desprendimiento de hidrógeno en el punto 1. La presencia de oxígeno aumenta la velocidad de ataque y lleva el potencial al punto 2. La presencia de ácido nítrico diluido acrecienta aun más el ataque, llegando al punto 3. Con ácido nítrico concentrado el potencial de co-

Todo esto es importante en el estudio de la corrosión, pues en las condiciones en que se forman productos solubles es de esperar que haya ataque corrosivo. En las condiciones en que se forman productos insolubles, estos pueden entorpecer la corrosión y aun proteger el metal pasivándolo.

Por desgracia todos estos datos se hallan 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 potencial y pH dados. Pourbaix halló una forma ingeniosa de reunir estos datos en un solo diagrama. Para ello recurrió a una representación del potencial en función del pH. En este gráfico, figura 8(a), las líneas horizontales corresponden a reacciones en que hay intercambio de electrones independientes del pH.

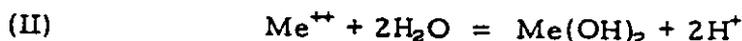


28

Fig. 8. Construcción de un diagrama de Pourbaix.



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



Aquellas reacciones que dependen a la vez del potencial y del pH pueden presentar diversas pendientes.

Todo esto es importante en el estudio de la corrosión, pues en las condiciones en que se forman productos solubles es de esperar que haya ataque corrosivo. En las condiciones en que se forman productos insolubles, estos pueden entorpecer la corrosión y aun proteger el metal pasivándolo.

Por desgracia todos estos datos se hallan 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 potencial y pH dados. Pourbaix halló una forma ingeniosa de reunir estos datos en un solo diagrama. Para ello recurrió a una representación del potencial en función del pH. En este gráfico, figura 8(a), las líneas horizontales corresponden a reacciones en que hay intercambio de electrones independientes del pH.

28

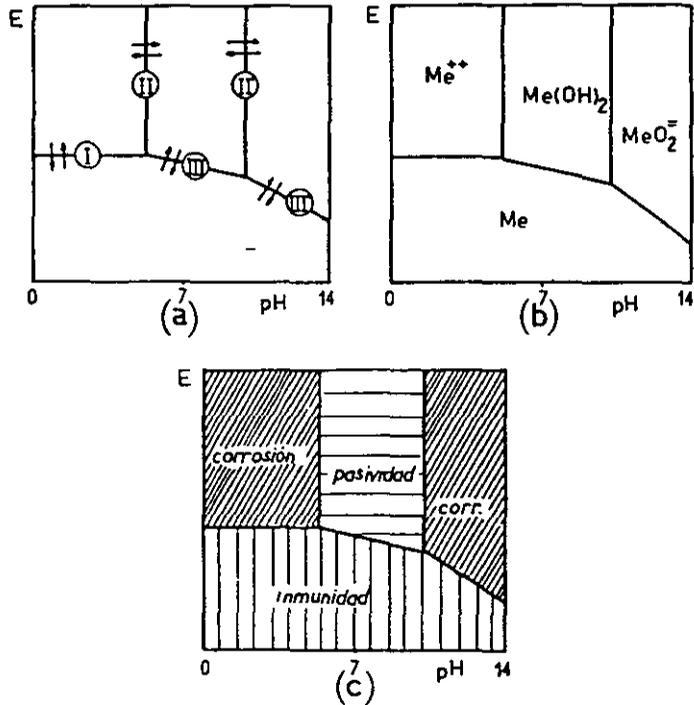
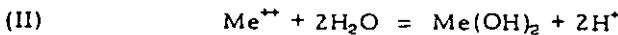


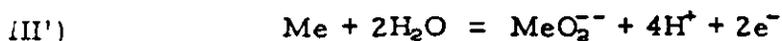
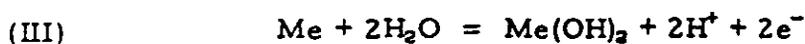
Fig. 8. Construcción de un diagrama de Pourbaix.



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



Aquellas reacciones que dependen a la vez del potencial y del pH pueden presentar diversas pendientes.



Representadas estas reacciones en el diagrama E -pH, quedan delimitadas las zonas de estabilidad termodinámica de las diferentes especies químicas, figura 8(b).

En las zonas donde la especie química termodinámicamente estable es el metal (Me), éste no sólo no será atacado, sino que si en el medio corrosivo hay iones del mismo metal (Me^{++}) estos tenderán a depositarse. Esta zona del diagrama de Pourbaix se clasifica como *zona de inmunidad* a la corrosión. En las zonas del diagrama donde las fases estables son especies disueltas, la termodinámica predice que el metal tenderá a transformarse totalmente en tales especies (Me^{++} MeO_2^-). Éstas son las *zonas de corrosión*. Finalmente, las condiciones que llevan a la formación de productos sólidos ($\text{Me}(\text{OH})_2$) deben producir un entorpecimiento del proceso de corrosión. Éstas suelen llamarse *zonas de pasividad*. De este modo el diagrama de Pourbaix permite determinar el comportamiento que se espera de un metal en diferentes condiciones de potencial y pH (Fig. 8(c)).

Debe tenerse presente que los diagramas de Pourbaix sólo ofrecen una descripción *termodinámica* del sistema metal-solución. Indican el estado final al que tiende el sistema, pero no mencionan la velocidad con que se llega a tal estado.

Por ejemplo, los diagramas de Pourbaix muestran que a 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 un potencial superior 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, tal como lo predice el diagrama, el hierro se corroerá. Una chapa de hierro de 1 mm de espesor tardará menos de 2 horas en disolverse. Pero aumentando el potencial del hierro hasta +1,0 V la misma chapa de hierro durará más de 100 años. Si en vez 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 basta saber que se está frente a un material *muy resistente* a la corrosión.

CURVAS DE POLARIZACIÓN

DETERMINACIÓN Y USO

En el capítulo anterior vimos que para predecir la velocidad de corrosión de un sistema, hay que conocer las curvas de polarización 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 se pueden determinar mediante una corriente constante y midiendo el potencial. Se repite este procedimiento a diferentes valores de corriente, midiendo en cada caso el nuevo potencial alcanzado. Se obtienen así las llamadas *curvas galvanostáticas*. Ésta es la técnica de medición más simple en cuanto a equipo se refiere, si bien sólo puede usarse cuando las curvas de polarización muestran una variación monótona. No es adecuada en casos en que hay cambios bruscos en la curva $i-E$, tal como ocurre durante la pasivación de metales.

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

CURVAS GALVANOSTÁTICAS

El equipo experimental necesario para el trazado de curvas galvanostáticas es muy simple (Fig. 9(a)), pues se requiere como única condición que la resistencia del circuito 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 use para medir el potencial sea de gran impedancia de entrada, 10^9 ohmios 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 estas condiciones.

Si la probeta muestra resistencia positiva en todo el intervalo de corrientes usado, la curva galvanostática así obtenida es idéntica a una curva potencioestática. Sin embargo, si el sistema presenta un intervalo de resistencia negativa, por ejemplo durante la pasivación, la curva galvanostática mostrará una discontinuidad en su trazado. Las curvas galvanostáticas no sirven para estudiar sistemas pasivos, razón por la que se prefieren las curvas potencioestáticas.

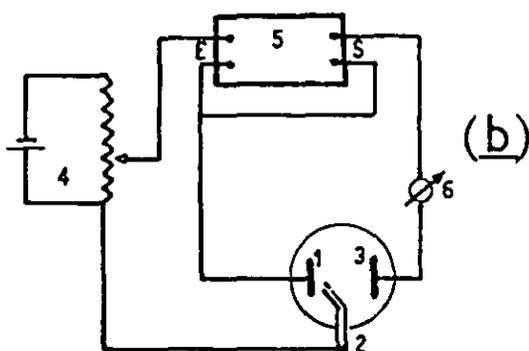
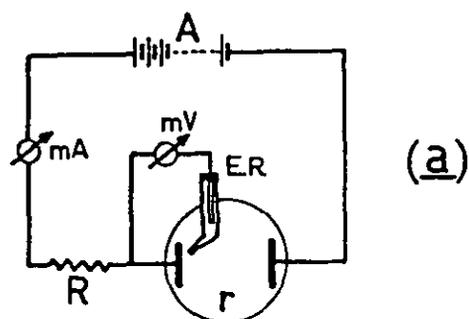


Fig. 9. (a): Circuito galvanostático de trazado de curvas de polarización. A : fuente de corriente continua; R : resistencia; r : resistencia de la celda; mV : milivoltímetro; mA : miliamperímetro; ER : electrodo de referencia. (b): Circuito potenciostático. 1: probeta; 2: electrodo de referencia; 3: contraelectrodo inerte; 4: circuito potenciométrico; 5: potenciostato; E : entrada; S : salida; 6: amperímetro o registrador de corriente continua.

CURVAS POTENCIOSTÁTICAS. POTENCIOSTATOS

Con circuitos tan simples como los galvanostáticos no es posible mantener una probeta a un potencial constante, que no sea afectado por la corriente. En general se requiere un circuito electrónico que mantenga el potencial constante y tenga una velocidad de respuesta suficientemente grande. Estos equipos, llamados potenciostatos, fueron desarrollados inicialmente por Hickling en 1942. La forma de operar de un potenciostato se ve esquemáticamente en la figura 9(b).

El potenciostato permite mantener constante el potencial de la probeta 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 de 1 a 10 microsegundos.

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

Densidad de Corriente y Velocidad de Corrosión

Conocida la densidad de corriente a que se disuelve un metal, o aleación, es posible calcular la velocidad de corrosión del mismo expresada en $\text{kg}/\text{dm}^2 \cdot \text{día}$, en $\text{mm}/\text{día}$; o en alguna otra forma conveniente.

Las leyes de Faraday establecen que se necesitan 96.493 culombios (= 1 faradio) para disolver (o liberar) un equivalente gramo de cualquier elemento. Recordando que 1 amperio corresponde al paso de 1 culombio por 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: $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$; a una densidad de corriente de $1 \text{ A}/\text{cm}^2$ se tiene (peso equivalente del Fe = 27,8 g),

$$1 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2} = 1 \frac{\text{culombio}}{\text{cm}^2 \text{ s}} = \frac{1 \cancel{\text{Cb}}}{96.493 \cancel{\text{Cb}}} \frac{\text{equivalentes gramo de Fe}}{\text{cm}^2 \text{ s}} =$$

$$= \frac{27,8}{96.493} \frac{\text{gramos de Fe}}{\text{cm}^2 \text{ s}} = 2,88 \times 10^{-4} \frac{\text{g}}{\text{cm}^2 \text{ s}} = 2,49 \frac{\text{kg}}{\text{dm}^2 \text{ día}}$$

33

De la misma manera, considerando que la densidad del hierro es $7,86 \text{ g}/\text{cm}^3$, es posible calcular la velocidad de penetración del proceso de corrosión:

$$1 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2} = \frac{27,8}{96.493 \times 7,86} = 3,67 \times 10^{-5} \frac{\text{cm de Fe}}{\text{s}} = 31,7 \frac{\text{mm}}{\text{día}}$$

A fin de familiarizar al lector con los órdenes de magnitud con que se trabaja en las curvas de polarización se han calculado en los Cuadros III y IV los valores correspondientes a una serie de metales comunes.

Se observa a "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 $1 \text{ A}/\text{cm}^2$. Si se reduce 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 asciende a casi un siglo, y finalmente a una densidad de corriente de 1 nanoamperio por centímetro cuadrado la duración estimada de la chapa es de unos ¡1000 siglos!

Cuadro III. Velocidad de Corrosión de un Metal Sometido a una Densidad de Corriente de 1 A/cm^2

Metal	Peso Equivalente g	Densidad g/cm^3	Pérdida de Peso $\text{kg/dm}^2 \text{ día}$	Penetración mm/día
Ac. Inox. (304)	26,0	7,9	2,33	29,5
Fe - Fe^{2+}	27,9	7,86	2,50	31,8
Fe - Fe^{3+}	18,6	7,86	1,66	21,2
Cu - Cu^{2+}	31,8	8,92	2,85	31,9
Cr - Cr^{3+}	17,3	7,20	1,55	21,5
Ni - Ni^{2+}	29,3	8,90	2,62	29,5
Al - Al^{3+}	9,0	2,7	0,81	29,8
Zn - Zn^{2+}	32,7	7,14	2,93	41,0
Zr - Zr^{4+}	22,8	6,49	2,04	31,4

Cuadro IV. Tiempo que Tarda una Chapa Metálica de 1 mm de Espesor en Ser Perforada

Metal	Densidad de Corriente			
	1 A/cm^2	1 mA/cm^2	$1 \mu\text{A/cm}^2$	1 nA/cm^2
Ac. Inox. (304)	49 min	34 días	93 años	92.800 años
Fe - Fe^{2+}	45 min	31 días	86 años	86.200 años
Fe - Fe^{3+}	68 min	47 días	129 años	129.200 años
Cu - Cu^{2+}	45 min	31 días	86 años	85.900 años
Cr - Cr^{3+}	67 min	46 días	127 años	127.400 años
Ni - Ni^{2+}	49 min	34 días	93 años	92.900 años
Al - Al^{3+}	48 min	33 días	92 años	91.900 años
Zn - Zn^{2+}	35 min	24 días	67 años	66.800 años
Zr - Zr^{4+}	46 min	32 días	87 años	87.200 años

APLICACIONES

Estudio de Mecanismos de Corrosión

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

Por otra parte, si se sabe que una aleación está formada por diversos compuestos, una vez conocidas las curvas de polarización de cada uno de ellos, es posible predecir el comportamiento de la aleación en conjunto.

Selección de Materiales

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

Por ejemplo, la figura 10 muestra en forma esquemática las curvas de polarización anódica de aleaciones de níquel en ácido clorhídrico 1 N. Se observa que la aleación A es poco adecuada en este medio. La más resistente, en ausencia de oxidantes, es la aleación B, en tanto que la aleación C es la que se corroe más lentamente en presencia de oxidantes. Esto es, cuando el potencial es elevado. A estas conclusiones se llega del siguiente modo. Al potencial de corrosión, E_c , las tres aleaciones se corroen lentamente. En este caso el investigador se pregunta: ¿qué pasará si el potencial del metal se eleva, por ejemplo por hallarse presente oxígeno u otros oxidantes? Las aleaciones A y C muestran, a potenciales superiores a E_c , gran aumento de corriente, o sea que se corroerán rápidamente. La aleación B es la única que mantiene una velocidad de corrosión aceptablemente baja. Si por algún medio se puede conseguir que el potencial del metal se mantenga siempre elevado, entonces se ve que hay un intervalo de potenciales al cual la aleación C muestra una corriente de disolución menor que la B. En estas condiciones C sería más aceptable que B. Sin embargo, si hubieran dudas respecto al potencial de trabajo del material, deberá preferirse la aleación B.

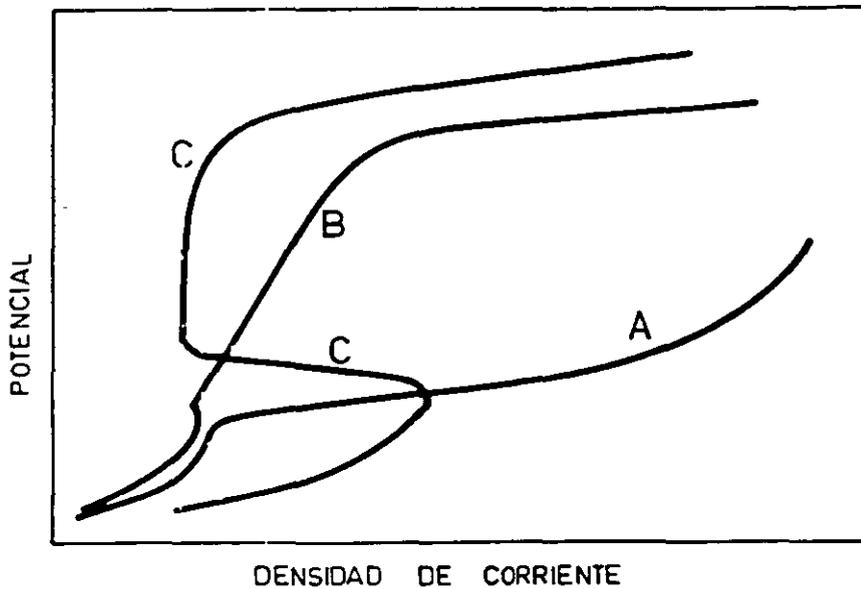


Fig. 10. Curvas de polarización anódica de aleaciones de níquel en ácido clorhídrico 1 N.

evaluación de la Actividad Corrosiva del Medio

Comparando curvas de polarización anódica de un mismo metal en distintos medios es posible comparar también la agresividad relativa de los mismos. Por ejemplo, TrabANELLI y colaboradores hallaron

PASIVIDAD DE METALES

La pasividad de los metales es un fenómeno conocido desde hace más de siglo y medio. Se estudió principalmente en hierro, teniéndoselo por un fenómeno curioso, porque el metal se comporta como si fuera noble en condiciones en que cabría esperar fuera atacado muy severamente. En 1836 Faraday atribuyó el fenómeno a la formación de una fina película de óxido sobre la superficie metálica, y tal explicación sigue aún vigente.

La figura 7 muestra en forma esquemática la curva de polarización anódica del hierro en ácido sulfúrico 1N. Se observó que por encima de +0,5 V la densidad de la corriente de disolución del hierro presenta una disminución de aproximadamente 5 órdenes de magnitud, pues pasa de unos 0,3 A/cm² en la zona activa, a menos de 10⁻⁵ A/cm² en la zona pasiva. Esta corriente se mantiene constante hasta cerca de +1,6 V. Éste es el intervalo de pasividad del hierro en ácido sulfúrico. Por encima de +1,6 V la corriente vuelve a aumentar, pero esto se debe a la reacción de desprendimiento de oxígeno.

Además del hierro, muchos otros metales presentan este fenómeno de la pasividad. 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 lograrse aplicando una corriente exterior o usando un oxidante lo bastante enérgico para hacer que el metal adquiera un potencial superior al de Flade.

37

MECANISMOS DE PASIVACIÓN

En la mayoría de los casos prácticos parece bien establecido que la pasividad se mantiene por una película superficial, probablemente de óxido o tal vez de algún otro compuesto. En todos estos casos parece tratarse de una película tridimensional de espesor definido.

Lo que no parece totalmente aclarado es el mecanismo de transición del estado activo al estado pasivo. En ciertos casos (Ag en Cl⁻, Pb en SO₄⁻) se sabe que se forman núcleos del producto pasivante que se extienden y llegan a recubrir por completo la superficie metálica. Sin embargo, en un gran número de casos, en particular los del 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 y Schwabe visualizan en forma similar la aparición de la pasivación. Según estos autores, al aumentar el potencial de un metal,

la reacción de formación directa del óxido a partir del metal se hace posible desde el punto de vista termodinámico, y acaba por entrar en competencia con la reacción de disolución del metal.

POTENCIAL DE PASIVACIÓN

La pasivación aparece siempre a un potencial determinado, el 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 y Vetter destacan que el potencial de Flade varía con el pH de las soluciones, de acuerdo con una ecuación del tipo:

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

El hecho de obtener la misma dependencia del potencial de Flade con el pH en diferentes metales apoya la idea de que se está en presencia de un electrodo del tipo metal/óxido. La reacción que se supone ocurre en dicho electrodo puede ser:



ENGROSAMIENTO DE LA PELÍCULA ANÓDICA

38

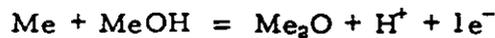
Una vez formada una película continua de óxido, su engrosamiento sólo puede ocurrir por transporte de iones a través de la misma. Si se trata de películas delgadas en extremo, se obtienen a través de las mismas campos eléctricos del orden de 10^5 a 10^7 V/cm. A campos tan altos no se aplica la ley de Ohm, y la corriente que circula por la película es una función exponencial de la intensidad del campo. A medida que aumenta el espesor de la película, si se mantiene el potencial constante, el campo eléctrico a través de la película disminuye. De esto se desprende que la velocidad de engrosamiento de la película decrece con el tiempo y llega finalmente a un estado estacionario. En este estado estacionario, la velocidad de formación de la película anódica es igual a la velocidad de disolución de la misma en el medio. A título de ejemplo, puede mencionarse que en acero inoxidable en ácido sulfúrico 1 N, a la temperatura de ebullición, se alcanza el estado estacionario luego de una hora de exposición. En cambio, a temperatura ambiente, se requieren más de 100 horas de exposición a potencial constante para alcanzar dicho estado.

El espesor de un óxido pasivante se puede medir por métodos ópticos (elipsometría) o eléctricos (culombimetría). Por el primero se relaciona el espesor de la película con el grado de alteración de la luz polarizada al reflejarse sobre el metal, en tanto que en el segundo se mide el número de culombios necesarios para producir o reducir electrolíticamente una película pasivante; la cantidad de culombios 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. Se encuentra en este caso que el espesor de la película pasivante del hierro aumenta en forma lineal al aumentar el potencial, y varía desde 2×10^{-9} hasta 5×10^{-9} m.

Al aumentar el potencial, la condición límite del engrosamiento de una película anódica está dada por el potencial al cual comienza a desprenderse oxígeno. Para óxidos semiconductores el potencial máximo alcanzable en soluciones acuosas es de aproximadamente 2 V, en tanto que para óxidos aislantes (Al, Ta), al no circular los electrones necesarios para la reacción de desprendimiento de oxígeno, se puede llegar hasta valores del orden de los 1000 V.

ESTRUCTURA DE LA PELÍCULA PASIVANTE

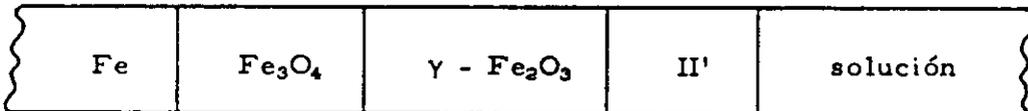
La estructura de la película pasivante es en general la más estable desde el punto de vista termodinámico del sistema. Pero suele ocurrir también que de las formas posibles de material anódico, la que compone la película no sea precisamente la más estable. Tal es el caso cuando se forman óxidos amorfos (SiO_2 , Al_2O_3 , Ta_2O_5 , etc.) o cuando se forma el óxido en condiciones en las que el hidróxido es termodinámicamente más estable (por ejemplo, formación de γ - Al_2O_3 en vez de α - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). El hecho, comúnmente observado, de que el producto anódico sea el óxido y no el hidróxido se puede explicar mediante una reacción del tipo:



que podría llevar a la deshidratación del hidróxido.

La película pasivante puede ser compleja y contener varios compuestos en distinta distribución. Por ejemplo, según Nagayama y Cohen, la película pasivante formada sobre hierro en soluciones neutras presenta la siguiente estructura:

39



Donde la fase II' sería óxido férrico con átomos de hierro de valencia superior a 3, a fin de compensar la presencia de vacantes existentes en dicha fase.

PARES GALVÁNICOS

Al hablar del potencial mixto, en el capítulo 3, se vio 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 además el potencial de corrosión del sistema. Otra forma de encarar el problema se basa en el uso de los Diagramas de Evans. En este caso no se determina la curva de polarización total del sistema, sino 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 se ampliará dicho tratamiento a otro caso de gran interés práctico. Es el que se presenta cuando hay varios metales en contacto y se desea saber cómo dicho contacto puede afectar a la velocidad de corrosión de cada uno.

MÚLTIPLES REACCIONES CATÓDICAS

41

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 cúprico. La reacción anódica estará dada por la curva de la figura 11(a).

Habrán además tres reacciones catódicas posibles: la reacción de desprendimiento de hidrógeno: $2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$ (Fig. 11(b)), la reacción de reducción del ion cúprico: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}$ (Fig. 11(c)), y finalmente, la reacción de reducción del oxígeno: $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\text{O}$ (Fig. 11(d)).

Para hallar el potencial de corrosión del hierro, y su corriente de corrosión, se superponen las cuatro curvas de polarización. Fig. 12(a). Luego, partiendo del potencial más alto, se van sumando las curvas de polarización catódica. Por encima del potencial 1 no hay reacción catódica posible en el 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 cúprico. 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 se obtiene trazada la curva de polarización catódica total, figura 12(b).

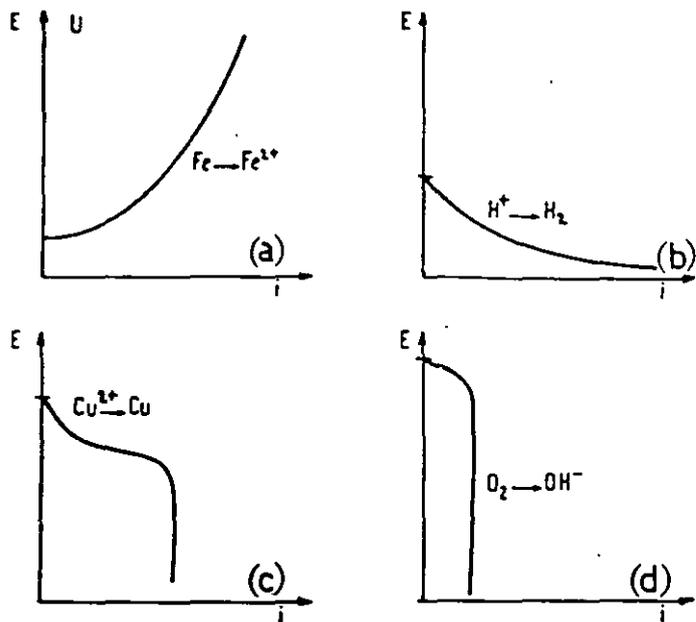


Fig. 11. Curvas parciales de polarización correspondientes al sistema formado por hierro sumergido en una solución ácida, aireada, de cloruro cúprico. (a) Curva de polarización anódica del hierro. (b) Curva de polarización catódica del hidrógeno. (c) Curva catódica de depósito de cobre. (d) Curva de polarización catódica de reducción de oxígeno.

42

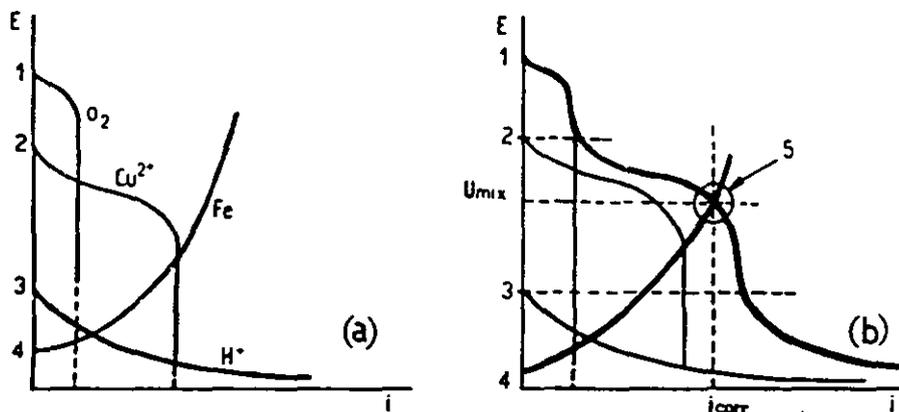


Fig. 12. Construcción del Diagrama de Evans para el polielectrodo de la figura 11.

En el presente 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 el 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 (U_{mix}) y su corriente de corrosión (i_{corr}). Tal como lo muestra la figura 12.(b),

pese a que la reacción de desprendimiento de hidrógeno era una reacción posible, se ve que la misma no puede ocurrir por cuanto el potencial de corrosión del hierro, 5, se encuentra por encima del potencial de equilibrio de la reacción de hidrógeno, 3.

MÚLTIPLES ELECTRODOS

En el caso anterior no se tuvo en cuenta si se utilizaban densidades de corriente o corriente total, por cuanto todas las reacciones ocurrían sobre una misma superficie. Sin embargo, cuando se tienen varios metales en contacto, no sólo interesan las curvas de polarización de las reacciones que ocurren sobre cada metal, sino también la relación de áreas entre los diferentes metales.

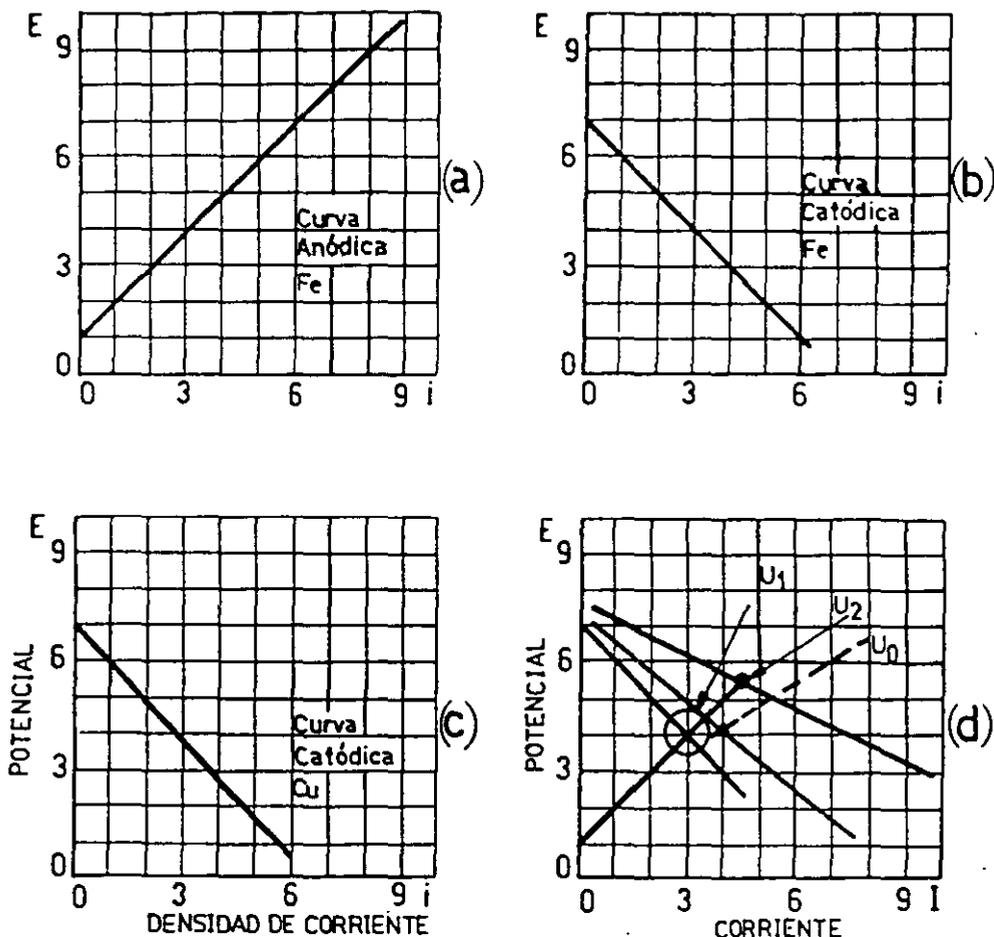
Supongamos que interesa estudiar el sistema compuesto por un electrodo de hierro en contacto con un electrodo de cobre, ambos sumergidos en una solución *desaireada* de ácido clorhídrico. La única reacción catódica posible será la de desprendimiento de hidrógeno, y en primera aproximación se supondrá 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 un potencial superior al de la reacción del hidrógeno.

Las curvas de polarización de este sistema serán en forma esquemática las indicadas en la figura 13(a), (b) y (c). Los valores de densidad de corriente y de potencial son arbitrarios y sólo se dan para ilustrar el método de cálculo.

El hierro, aislado del cobre, se corroería de acuerdo con las condiciones dadas por U_0 , en la figura 13(d) ($E = 4; I = 3$). En cambio, si se une con el cobre, el sistema se modifica. El área sobre la cual ocurre la reacción anódica no se modifica, pero el área sobre la que ocurre la reacción catódica aumenta, por cuanto se suman el área del hierro y la del cobre. Si la relación de áreas fuese 1:1 se tendría el valor U_1 , en la figura 13(d) ($E = 4, 5; I = 3, 5$). El hierro se corroe más rápidamente que cuando estaba aislado. Si la relación de áreas Fe:Cu fuese 1:10 se tendría un aumento mayor del potencial de corrosión y de la corriente de corrosión: U_2 , en la figura 13(d) ($E = 5, 5; I = 4, 5$).

Los ejemplos anteriores muestran que si se une cobre con hierro, en medio ácido desaireado, el cobre no es afectado, en cambio aumenta la velocidad de corrosión del hierro. Este aumento será tanto mayor cuanto mayor sea la relación de las áreas Cu:Fe. Un ánodo 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 galvánico, se procura siempre que el material con menor superficie expuesta actúe de cátodo respecto al de mayor superficie.

Por ejemplo, al soldar dos metales por soldadura fuerte ("brazing") o por cualquier otro método de soldadura con material de aporte, debe procurarse 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.



44

Fig. 13. Representación esquemática de las curvas de polarización de un par gálvanico del tipo Fe-Cu. $U_0: E = 4; I = 3$. $U_1: E = 4,5; I = 3,5$. $U_2: E = 5,5; I = 4,5$.

PROTECCIÓN CATÓDICA

Se verá ahora un caso de par galvánico donde ambos metales se corroen. Por ejemplo, el par hierro-cinc en agua de mar. Se tendrán las reacciones anódicas de disolución del hierro y de disolución del cinc. En primera aproximación se supondrá que la única reacción catódica es la de reducción del oxígeno, y que las curvas de polarización anódica y catódica sobre ambos metales son las indicadas en la figura 14(a) y (b). Si se forma un par con ambos metales, de modo que tengan igual área expuesta (relación de áreas Fe:Zn = 1:1) resultará el diagrama de la figura 14(c). 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 se tendría el diagrama de la figura 14(d). En estas condiciones la corrosión del hierro será nula, y se habrá logrado la protección catódica del hierro por el cinc. Los valores utilizados en estos gráficos son arbitrarios. Sólo sirven para mostrar que si se conocen las curvas de polarización del hierro y el cinc, y el área de hierro que se pretende proteger, se puede calcular el área de cinc necesaria para lograr la protección total del hierro.

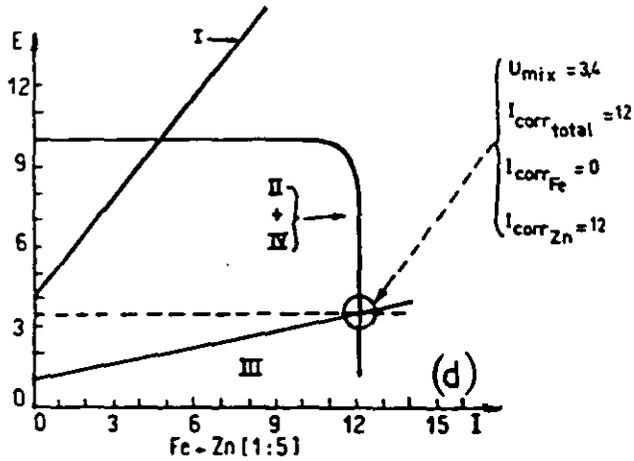
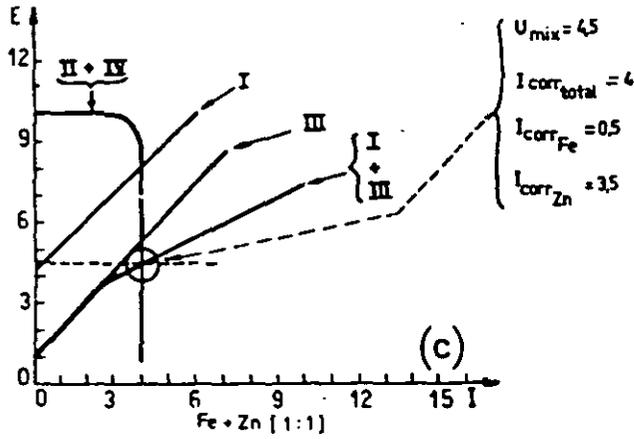
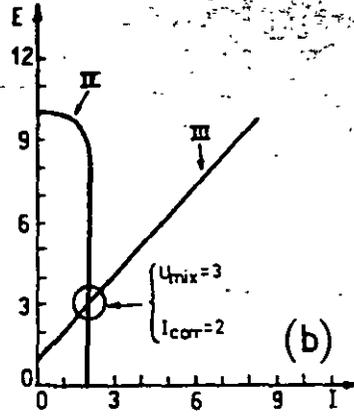
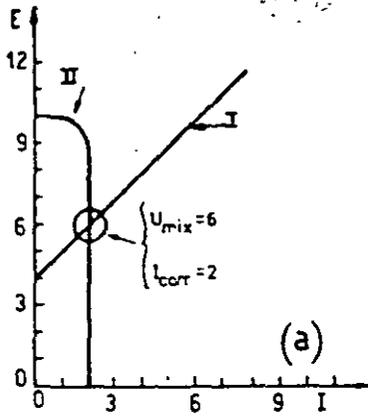


Fig. 14. Par galvánico hierro-cinc. Ejemplo de protección catódica.

ATAQUE LOCALIZADO DE METALES

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

Los mecanismos que actúan en este tipo de ataque son los mismos vistos en el capítulo 3. Se aplican también las mismas consideraciones sobre curvas de polarización, pares galvánicos, etc. El ataque localizado aparece siempre como resultado de una heterogeneidad del sistema. Debido a ella, una zona del metal es atacada más rápidamente que las otras. La heterogeneidad puede existir en el metal o puede producirse en el medio corrosivo, por lo que se puede intentar la clasificación que aparece en el Cuadro V.

Cuadro V

Localización de la Heterogeneidad	Tipo de Heterogeneidad	Tipo de Ataque
En el medio	Heterogeneidad química	1) Picado 2) Corrosión en rendijas ("Crevice corrosion")
	Heterogeneidad hidrodinámica	3) Cavitación
En el metal	Heterogeneidad estática	4) Ataque intergranular 5) Disolución selectiva
	Heterogeneidad dinámica	6) Corrosión bajo tensión 7) Corrosión-fatiga

PICADO

El ataque por picado ("pitting", en inglés) es una forma de corrosión muy localizada. Se presenta como un ataque muy intenso en áreas del orden del mm^2 , en tanto que el resto del metal permanece pasivo. La velocidad de ataque en la picadura puede ser de 30.000 a un millón de veces mayor que en el resto de la superficie. Se ha observado, dentro de las picaduras, densidades de corriente de 0,1 a 10 A/cm^2 , en tanto

que en la superficie pasiva, en el exterior de la picadura, la densidad de corriente es del orden de 10^{-6} A/cm².

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

Para que ocurra el picado se necesita que el medio corrosivo contenga ciertos aniones que suelen calificarse de "agresivos". El anión que aparece con más frecuencia como el causante de picado es el cloruro. Esto se debe a su amplia distribución en la naturaleza. Sin embargo, también causan picado otros aniones, como bromuros, yoduros, percloratos, etc. Aun ciertos aniones en apariencia no agresivos producen picado. Por ejemplo, el aluminio presenta picado en nitratos y en sulfocianuros, y el hierro puede mostrar picado en sulfatos. En general se observa que los iones agresivos son aniones de ácidos fuertes. Como se verá más abajo, esto está relacionado con el mecanismo del proceso de picado.

POTENCIALES DE PICADO. E_p

48

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. 5, pág. 23). Por ejemplo, Uhlig demostró que el acero inoxidable sólo presenta picado en cloruros si el medio corrosivo contiene algún oxidante cuyo potencial de óxido-reducción es superior a +0,15 V. A potenciales inferiores al potencial de picado no se observaba ataque, aun después de exposiciones muy largas en el medio corrosivo.

Se ha observado que el potencial de picado de un metal es afectado en medida apreciable por la composición de la solución. En general los potenciales de picado más bajos se presentan en soluciones de cloruros y son algo más altos en soluciones de bromuros y yoduros. Por otra parte, el aluminio sufre picado en soluciones de halógenos, en un intervalo de potenciales entre -0,3 y -0,6 V, en cambio, en nitratos, el picado sólo aparece por encima de +1,7 V.

Se ha observado además que el potencial de picado está relacionado con la concentración del anión agresivo por una ecuación del tipo:

$$E_p = A - B \cdot \log C_x$$

donde A y B son constantes y $\log C_x$ es el logaritmo de la concentración del anión agresivo.

Otro factor importante es el tipo y concentración de los otros aniones presentes en la solución. Se ha observado que el agregado de ciertos aniones produce grandes desplazamientos en el potencial de picado y hasta llega a evitar por completo el picado. En acero inoxidable se observa que la propensión al picado por cloruros desaparece si se agrega a la solución una concentración determinada de ciertos aniones, como nitrato, perclorato, cromato o sulfato. Uhlig y Gilman, por

ejemplo, mencionan que probetas de acero inoxidable austenítico ex-
puestas durante 25 años a una solución de 10% FeCl_3 + 3% NaNO_3 no
mostraron picado, en tanto que, sin el nitrato, el metal se picaba en
pocos minutos.

Según Leckie y Uhlig, la eficiencia inhibitoria de distintos aniones
en el picado del acero inoxidable en cloruros varía en orden decreciente
del siguiente modo:

Oxhidrilo > Nitrato > Sulfato > Perclorato

Por otra parte, en el caso del picado del aluminio en cloruros,
Bohni y Uhlig mencionan la siguiente eficiencia de aniones inhibidores,
en orden decreciente:

Nitrato > Cromato > Acetato > Benzoato > Sulfato

EFECTO DE LA COMPOSICIÓN DE LA ALEACIÓN SOBRE EL E,

La composición del metal o aleación afecta sensiblemente el poten-
cial de picado. Por ejemplo, Müller y Galvele hallaron que el poten-
cial de picado del aluminio en cloruros aumenta si dicho metal se alea
con cobre, no es afectado por el magnesio, pero disminuye sensible-
mente si se alea con el cinc.

En aleaciones de Fe-Cr, al variar el contenido de cromo de 25 a
40%, el potencial de picado en cloruros sube de +0,2 a +0,9 V. Te-
niendo en cuenta que el potencial a que se inicia la reacción catódica
de reducción del oxígeno en soluciones neutras es de +0,81 V, re-
sulta que las aleaciones de Fe-35%Cr no mostrarán picado en solucio-
nes neutras de cloruros (por ejemplo, agua de mar).

La adición de 2,4% de molibdeno a un acero inoxidable austenítico
aumenta el potencial de picado de +0,28 a +0,73 V, esto explica la buena
resistencia a la corrosión en cloruros de los aceros inoxidables del ti-
po AISI 316, cuya composición aproximada es: Fe-18%Cr-8%Ni-2,4%Mo.

PROPAGACIÓN DEL PICADO

En numerosos casos la picadura se propaga en forma de huecos se-
miesféricos de fondo liso y aspecto brillante. Tal es lo que se obser-
va en hierro en contacto con cloruros y sulfatos, en acero inoxidable en
contacto con cloruros, en aluminio expuesto a nitratos, etc.

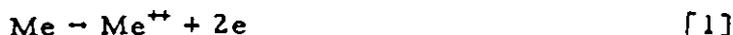
Se sabe también que el picado puede tomar otras formas geométri-
cas siguiendo planos cristalinos. Tal es el caso del aluminio en con-
tacto con cloruros, con bromuros, yoduros y percloratos. También
pueden tomar formas hexagonales con fondo brillante, como fue obser-
vado por algunos autores en el caso del hierro en contacto con perclo-
ratos. A esto debe agregarse la aparición de ataque en forma de túne-
les, que se observa en aluminio expuesto a cloruros, así como también
en una gran cantidad de otros metales y aleaciones.

Se ha observado que, en general, la solución dentro de la picadu-
ra presenta una concentración salina mayor que fuera de ella. Además,

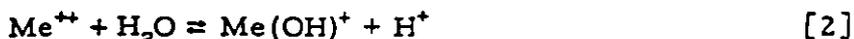
el pH dentro de la picadura suele ser muy inferior al del exterior. Por ejemplo, se ha observado que, dentro de picaduras de aluminio y hierro, el pH suele ser entre 3 y 4, en tanto que, en aceros inoxidables y en titanio, se observan valores de pH inferiores a 1. Estos valores de pH son independientes del pH exterior, el cual puede llegar a ser mayor que 10.

MECANISMO DE PICADO

Al corroerse, el metal pasa a la solución en forma de iones:



En general, en corrosión se estudian metales cuyos iones no son estables en contacto con el agua. Como resultado de ello, estos iones metálicos reaccionan con las moléculas de agua del medio corrosivo y alcanzan un equilibrio termodinámico, según la siguiente reacción:



La reacción [2] muestra una etapa simple de hidrólisis de los iones metálicos. La misma puede continuar, de modo que el ion $\text{Me}(\text{OH})^+$ reacciona con otra molécula de agua y forma $\text{Me}(\text{OH})_2$, o con otros iones iguales para dar polímeros del tipo $\text{Me}_n(\text{OH})_{(2n-1)}^+$. Por razones de simplicidad sólo se considera la reacción [2].

50

Si el medio corrosivo contiene sales de ácidos débiles, o sea sales poco disociadas, los protones producidos en [2] reaccionarán con la sal de ácido débil, dando:



Donde L^- es el anión de un ácido débil, por ejemplo acetato, borato, silicato, etc. La reacción [3] consumirá los protones producidos por la reacción [2], y no habrá modificación importante del pH de la solución como resultado de la reacción [1].

En cambio, si el medio contiene solamente aniones de ácidos fuertes (sulfatos, cloruros, bromuros, etc.), los aniones no captan protones según la reacción [3]. De este modo, al sumarse las reacciones [1] y [2] se ve que el proceso de corrosión lleva a una acumulación de protones, o sea a la formación de una zona de acidificación localizada. Tal como vimos en los diagramas de Pourbaix (capítulo 3), una disminución del pH hace que los óxidos que pasivan el metal dejen de ser estables y el metal se despasive. De esta forma, si la disolución del metal ocurre en presencia de sales de ácidos fuertes, se producen acidificaciones localizadas conducentes a la despasivación del metal y al picado. Se vio también que los iones de ácidos débiles se oponen a la acidificación localizada mediante la reacción [3] y actúan como inhibidores del picado. Tal es el caso de los boratos, cromatos, carbonatos, etc., que inhiben el picado de numerosos metales en presencia de cloruros.

Todo anión que impida la acidificación localizada actuará como inhibidor de picado. Esta inhibición puede producirse también con anio-

nes de ácidos fuertes que pueden descomponerse, tales como los nitratos. El ion nitrato, en medio ácido, como el que se encuentra dentro de una picadura, reacciona del siguiente modo:



Esta reacción consume muchos protones, e impide la acidificación localizada. Por esta razón los nitratos inhiben, por ejemplo, el picado del aluminio inmerso en una solución de cloruros.

El nitrato es además un anión de ácido fuerte, por lo que también puede producir picado. La reacción [4] sólo se produce por debajo de cierto potencial y por encima de él, el ion nitrato se vuelve estable y la reacción [4] deja de producirse. En esas condiciones el ion nitrato no inhibe y se transforma en ion agresivo. Por ello, si bien el ion nitrato actúa como inhibidor del picado del aluminio en cloruros, a potencial bajo, del orden de $-0,5 \text{ V}$, puede a su vez producir picado si el potencial del metal excede los $+1,7 \text{ V}$.

Por el razonamiento anterior se explica porqué se produce el picado y porqué los iones de ácidos fuertes son agresivos. En cambio, no se explica, salvo en el caso del nitrato, porqué el picado sólo ocurre por encima de un cierto potencial. La existencia de un potencial de picado está ligada también a la aparición de una acidificación localizada. Se verá a continuación que la acidificación localizada sólo se produce dentro de ciertos límites, y que el potencial de picado es el potencial mínimo a que la acidificación localizada es estable.

51

Se vio arriba que la reacción [1] seguida por la reacción [2] da lugar a la aparición de acidificación localizada. La reacción [1] depende del potencial de electrodo y es tanto más rápida cuanto más alto es el potencial. Por lo tanto, el fenómeno de acidificación se verá tanto más favorecido cuanto más alto sea el potencial de electrodo del metal.

En una solución ácida hay otra reacción, que también es función del potencial, y que actúa captando protones. Es la reacción de reducción de hidrógeno:



La reacción [5] es tanto más rápida cuanto menor sea el potencial del electrodo. Supóngase ahora que se opera a un cierto potencial al cual las reacciones [1] y [2] aseguran una acidificación localizada y dan lugar al picado. Si se comienza a bajar el potencial del electrodo, la reacción [1] se hará cada vez más lenta, y por consiguiente, la producción de protones, vía reacción [2], se hará también cada vez más lenta. Al bajar el potencial, la velocidad de la reacción [5] irá en aumento. Finalmente habrá un potencial al cual la cantidad de protones que se producen por [1] más [2] es igual a la cantidad de protones consumidos por [5]. Por debajo de este potencial la reacción [5] consume más protones que los producidos por [1] más [2]. De modo que si hubiera alguna acidificación desaparecería por debajo de este potencial. O sea que, si existieran picaduras activas, éstas se desactivarían. Se ve así que hay un potencial por encima del cual se puede

presentar el picado. Por debajo de dicho potencial, la acidificación localizada no puede producirse y no hay peligro de picado del metal. Este potencial, que se designará E_c^* , es el potencial de corrosión del metal en la solución ácida en el interior de la picadura. De este modo, el potencial de picado debe ser mayor o igual que dicho potencial de corrosión:

$$E_p \geq E_c^*$$

La diferencia entre ambos potenciales está dada por la polarización del electrodo dentro de la picadura y por la caída óhmica en la solución dentro de la picadura.

PROTECCIÓN CONTRA EL PICADO

De lo visto hasta aquí se deduce que el picado puede ser controlado de dos maneras: controlando el potencial o mediante inhibidores.

El control del potencial debe hacerse manteniendo el metal a un potencial inferior al potencial de picado. Ésta es una especie de "protección catódica" que evita el picado del material. Por ejemplo, en el caso del aluminio en agua de mar, es posible detener el picado poniendo en contacto el aluminio con cinc. No se trata de protección catódica propiamente dicha, ya que el aluminio no se pone a un potencial inferior al de disolución, $-1,7$ V, sino que basta que sea inferior al potencial de picado, o sea menor que $-0,5$ V. El cinc cumple esta condición por tener un potencial de corrosión en agua de mar del orden de $-0,8$ V.

52

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

Finalmente, otra forma de evitarlo consiste en una adecuada selección de aleaciones, recurriendo a aquellas que presentan gran resistencia al picado. Por ejemplo, los aceros inoxidable con alto contenido de cromo, molibdeno, etc., son muy resistentes al picado.

ATAQUE INTERGRANULAR DE METALES Y ALEACIONES

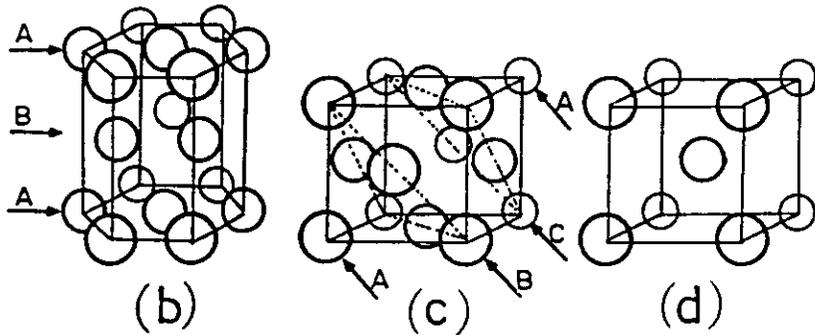
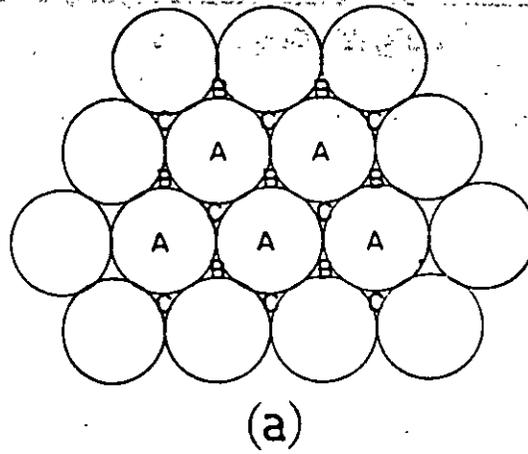
Se vio en el capítulo anterior que la heterogeneidad del medio da origen a dos formas de ataque localizado, el picado y la corrosión en rendijas. De acuerdo con el Cuadro V, también se produce ataque localizado como consecuencia de heterogeneidad del metal. A fin de estudiar estas formas de ataque localizado, se debe hacer una breve revisión de la estructura y propiedades de metales y aleaciones.

ESTRUCTURA CRISTALINA DE METALES Y ALEACIONES

La distribución de los átomos en un metal, en estado sólido, no ocurre al azar, sino que presenta estructuras cristalinas bien definidas. A diferencia de otros compuestos cristalinos, los metales muestran en general estructuras cristalinas simples, que pueden describirse como apilamientos compactos de esferas de igual diámetro. La figura 15(a) muestra un plano cristalino formado por agrupamiento compacto de esferas. Apilando planos como éste se pueden formar estructuras del tipo de las que se encuentran en los metales. Para que el apilamiento sea compacto, las nuevas capas de átomos no pueden colocarse de cualquier manera. La primera capa de átomos se denominará capa *A*, figura 15(a). La capa siguiente, para que la estructura sea compacta, debe situarse, bien en los sitios marcados *B*, o en los marcados *C*. Supóngase que la segunda capa se coloca sobre los sitios *B*. La tercer capa puede ocupar los sitios *C*, o repetir la posición *A*. Si se construye una secuencia de átomos que contenga, en forma alternativa, las capas *A* y *B*, se tendrá una estructura en el espacio del tipo *ABABAB...* Ésta es una estructura cristalina hexagonal compacta, tal como se ve en la figura 15(b). Presentan este tipo de estructura los siguientes metales: berilio, cadmio, cinc, circonio, cobalto, escandio, hafnio, magnesio, osmio, renio, rutenio, talio y titanio.

Luego de apilar las dos primeras capas, *A* y *B*, la tercera capa puede volver a ser *A*, como en el caso anterior, o puede ocupar la posición *C*. Tendremos en este caso una distribución *ABC*. Si se repiten estas tres capas: *ABCABCABC...* se tendrá otra estructura cristalina muy común en los metales, que es la estructura cúbica centrada en las caras, figura 15(c). Presentan una estructura cúbica centrada en las caras los siguientes metales: aluminio, calcio, cerio, cobre, estroncio, iridio, níquel, oro, paladio, plata, platino, plomo, rodio y torio.

Hay una tercer estructura cristalina, algo menos compacta que las dos anteriores, y que también se presenta con frecuencia en los metales. Es la cúbica centrada en el cuerpo, figura 15(d), y puede describirse como resultado de una distorsión de la estructura cúbica centrada en las caras. Presentan la estructura cúbica centrada en el cuerpo los siguientes metales: bario, cesio, cromo, hierro, litio, molibdeno, nio-



54

Fig. 15. Estructuras cristalinas de metales. (a) Plano compacto de esferas. (b) Estructura hexagonal compacta. (c) Estructura cúbica de caras centradas. (d) Estructura cúbica de cuerpo centrado.

bio, potasio, rubidio, sodio, tantalio, volframio y vanadio. Unos pocos metales, como bismuto, estaño, manganeso y uranio, presentan estructuras más complejas.

Algunos metales pueden presentar varias estructuras a diferentes temperaturas. Por ejemplo, el hierro, a la temperatura ambiente y hasta 910°C posee una estructura cúbica centrada en el cuerpo, conocida como hierro-alfa. Entre 910° y 1390°C se tiene el hierro-gamma, de estructura cúbica centrada en las caras. Por encima de 1390°C , y hasta el punto de fusión, vuelve a adoptar una estructura cúbica centrada en el cuerpo, denominada hierro-delta. Los rangos de estabilidad pueden ser modificados mediante aleantes. Así es como los aceros inoxidable austeníticos tienen la estructura del hierro-gamma a temperatura ambiente. Esta estructura es estable a dicha temperatura debido a la presencia de níquel en el acero inoxidable austenítico. Si carece de níquel, se tiene un acero inoxidable ferrítico, cuya estructura es la del hierro-alfa.

LÍMITES DE GRANO

Cuando una pieza metálica tiene, en todo su volumen, todos los planos atómicos orientados en la misma dirección se dice que es un mo-

nocristal. Los monocristales se usan con frecuencia en los trabajos

Investigación metalúrgica, pero desde un punto de vista práctico son solo una curiosidad de laboratorio. Actualmente, en la metalurgia común y corriente es imposible conseguir que un metal tenga todos sus átomos orientados en la misma dirección. Los métodos industriales comunes de producción de metales llevan inevitablemente a que todos los metales y aleaciones estén formados por agrupamientos de pequeñas colonias, de estructuras cristalinas casi perfectas, pero sin orientación determinada. Estas colonias se denominan granos, figura 16. Su tamaño depende de la composición de la aleación y de la técnica de fabricación, variando desde centésimos de milímetro de diámetro, hasta diámetros de varios milímetros.

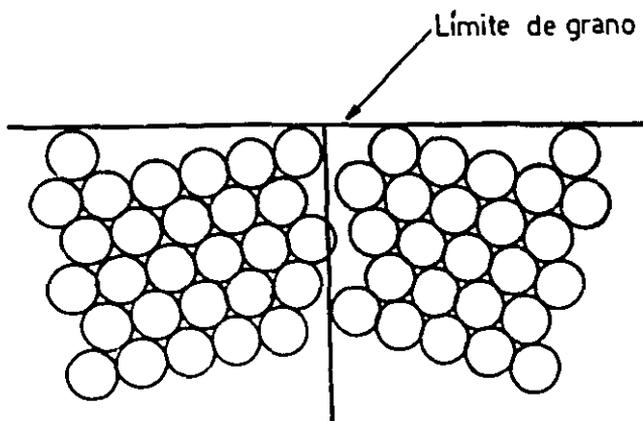


Fig. 16. Ejemplo, en forma esquemática, de un límite de grano.

Como se ve en la figura 16, la unión de dos granos hace inevitable que, en la interfase entre los mismos, los átomos presenten una distribución menos compacta que en el seno de los granos. Esto hace que estas interfases, o límites de grano, posean propiedades diferentes de las del resto de los granos. Por ejemplo, la movilidad de los átomos en los límites de grano es mucho mayor que en su interior. Otra observación importante es que las impurezas presentes en el metal tienden a concentrarse en los límites de grano. La concentración de impurezas en los límites de grano puede ser varios órdenes de magnitud mayor que en el resto del grano. Se tiene así en el metal una heterogeneidad que puede resultar en la aparición de una forma de ataque localizado, llamada corrosión intergranular.

Si la composición química del metal en el límite de grano es muy distinta a la del resto del grano, también serán muy diferentes sus propiedades electroquímicas. Si el material en el límite de grano tiene menor tendencia a corroerse que el del grano, no habrá mayores dificultades. Pero si, por el contrario, el material en el límite de grano atacado más rápidamente que el del resto del grano, pueden surgir serios problemas. La zona de influencia del límite de grano penetra unas pocas capas atómicas. Si este material se disuelve preferencialmente, los granos se separarán y con una corrosión total muy pequeña puede destruirse la resistencia mecánica de un metal. La figura 17 muestra un ejemplo de desintegración de un metal por corrosión intergranular.



Fig. 17. Ejemplo de corrosión intergranular. Aluminio de alta pureza en agua a presión. Izquierda: tras 8 h a 200°C. Derecha: otra muestra después de 2 h a 225°C (según Mazza y Galvele).

A título de ejemplo, se describirán los mecanismos de corrosión intergranular de dos casos de gran interés práctico: la corrosión intergranular de aleaciones Al-Cu y la sensibilización de los aceros inoxidables.

56

TRATAMIENTO TÉRMICO DE ALEACIONES Al-Cu

Las aleaciones Al-Cu son de gran interés práctico porque sus propiedades mecánicas pueden ser profundamente modificadas mediante tratamientos térmicos. Constituyen las aleaciones llamadas "Duraluminio"

El aluminio tiene la misma estructura cristalina y un diámetro atómico similar al del cobre, por lo que su red cristalina puede acomodar átomos de cobre, formando así una solución sólida. Sin embargo, no puede hacerse una mezcla homogénea de aluminio y cobre en todo el intervalo de composiciones. La solubilidad del cobre en aluminio es limitada. A 548°C el aluminio puede retener en solución un máximo de 5,65% de cobre. Todo el cobre que exceda esta cifra aparecerá formando un compuesto intermetálico rico en cobre, cuya fórmula química es Al_2Cu . Si la temperatura baja, la solubilidad del cobre en aluminio desciende rápidamente. A 200°C el aluminio sólo puede disolver un 0,1% de cobre.

Supóngase que se tiene una aleación de aluminio con 4% de cobre, figura 18. Por encima de 500°C todo el cobre estará disuelto en la matriz de aluminio. Por debajo de 500°C, al superarse el límite de solubilidad, el exceso de cobre comenzará a precipitarse en forma de Al_2Cu . La precipitación del Al_2Cu es un proceso gobernado por difusión y se requiere movilidad de los átomos metálicos para que se produzca. Esta movilidad es grande a alta temperatura, pero disminuye

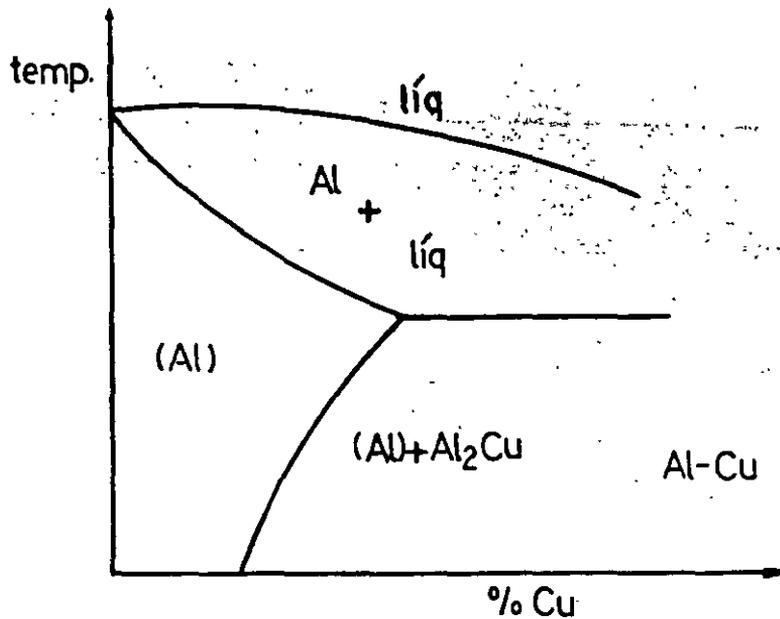


Fig. 18. Fragmento del diagrama de equilibrio del sistema Al-Cu. (Al): Solución sólida de cobre en aluminio; líq.: metal fundido; temp.: temperatura.

rápidamente a medida que la temperatura baja. Empíricamente se encuentra que la movilidad de los átomos en un metal resulta notable a temperaturas superiores a la mitad de su temperatura absoluta de fusión. En el caso del aluminio, la temperatura de fusión es de 660°C o de 933 K . Por consiguiente, la movilidad de los átomos de aluminio resulta significativa a temperaturas de 466 K , o sea del orden de 190°C .

Si se somete la aleación de Al-4%Cu a una temperatura de 550°C , todo el cobre se disolverá en la matriz de aluminio. Si a continuación se sumerge este metal en agua fría, enfriándolo rápidamente, no habrá habido suficiente tiempo para que los átomos de cobre se puedan precipitar. Como la movilidad de los átomos a temperatura ambiente es baja, el cobre será retenido en la matriz de aluminio en forma de solución sobresaturada. Técnicamente se dice que la aleación de Al-Cu ha sido solubilizada. Calentando la aleación a unos 400°C , el exceso de cobre se precipitará al término de unas pocas horas, como Al_2Cu . Desde el punto de vista mecánico la aleación solubilizada y la precipitada tienen propiedades similares. Su resistencia mecánica será superior a la del aluminio puro, pero comparable a muchas otras aleaciones de aluminio.

Supóngase ahora que se hace precipitar la aleación solubilizada a una temperatura más baja, por ejemplo 150°C . La movilidad de los átomos a esta temperatura es muy restringida, por lo que sólo habrá

un comienzo de precipitación. La aleación habrá sido "envejecida". Los cambios de estructura ocurridos sólo podrán ser detectados por técnicas muy especiales de difracción de rayos X. Sin embargo, las propiedades mecánicas mostrarán cambios muy importantes. La resistencia mecánica del Al-4%Cu envejecido puede ser de 3 a 4 veces mayor que la del material inicial. Se dice que esta aleación se endurece al envejecer, y esta propiedad es de un gran interés práctico, no sólo en aleaciones de Al-Cu, sino en un gran número de aleaciones de otros metales.

CORROSIÓN INTERGRANULAR DE ALEACIONES Al-Cu

El aluminio debe su alta resistencia a la corrosión a una película pasivante, que lo protege. Ya se vio en el capítulo anterior que esta película puede ser destruida en presencia de ciertos aniones, en particular del ion cloruro, y que esto causa el picado del aluminio.

El potencial de picado del aluminio puro, en una solución de cloruro de sodio 1N, es aproximadamente de -0,5 V. Pequeñas concentraciones de cobre disuelto en el aluminio no modifican en grado apreciable el potencial de picado del metal. Así es que una aleación de Al-0,2%Cu también tiene un potencial de picado de -0,5 V. Una aleación de aluminio con 4%Cu, que tenga todo el cobre disuelto, tiene un potencial de picado de aproximadamente -0,4 V. O sea que es unos 100 mV más elevado que el del aluminio puro. El intermetálico Al_2Cu tiene un potencial de picado similar al del Al-4%Cu solubilizado.

58

La figura 19 muestra en forma esquemática la apariencia que tendrían, vistas al microscopio, las aleaciones de Al-4%Cu después de varios tratamientos térmicos. El material solubilizado, figura 19(a), sólo tendrá una fase al tener todo el cobre disuelto. Por debajo de -0,4 V, en NaCl 1N, el Al-4%Cu solubilizado permanecerá pasivo y no habrá corrosión detectable. Por encima de -0,4 V el metal comenzará a picarse y las picaduras se distribuirán a lo largo de toda la superficie metálica.

El material totalmente precipitado, o sobre-envejecido, tendrá una estructura de dos fases, figura 19(b). En una matriz pobre en cobre, aproximadamente Al-0,2%Cu, habrá una distribución de precipitados del intermetálico Al_2Cu . El potencial de picado de la matriz, en NaCl 1N, es aproximadamente de -0,5 V y el del intermetálico unos 100 mV más alto. Por debajo de -0,5 V el material sobre-envejecido no presentará corrosión notable en soluciones de NaCl. En cambio, por encima de -0,5 V la matriz comenzará a picarse. El intermetálico, al tener un potencial de picado mayor, no presentará ataque.

Veamos ahora el comportamiento del material envejecido. Su estructura dependerá del grado de envejecimiento. Cerca del máximo de dureza se tendrá una estructura del tipo de la que se muestra en la figura 19(c). Los granos habrán alcanzado el máximo de dureza como resultado de una precipitación incipiente, pero desde un punto de vista electroquímico su comportamiento será similar al del material solubilizado. En cambio, en los límites de grano, el grado de precipitación estará mucho más avanzado. Debido a que la difusión en el límite

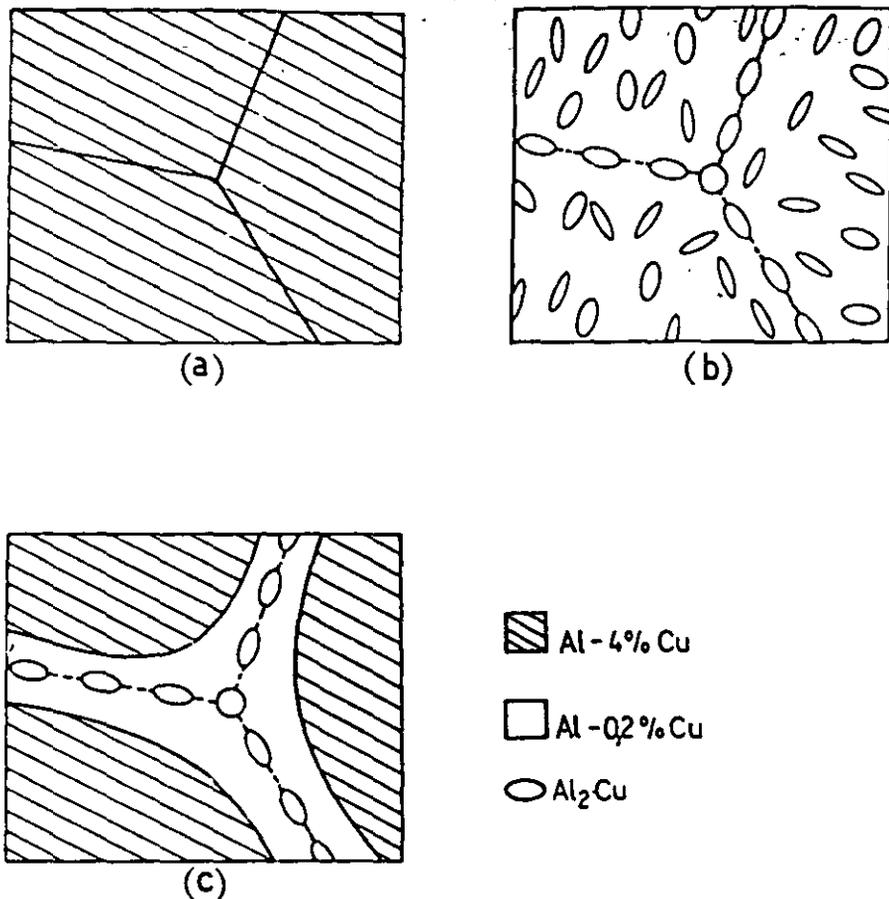


Fig. 19. Estructuras microscópicas de aleaciones de Al-4%Cu tratadas térmicamente. (a) Aleación solubilizada; (b) aleación totalmente precipitada; (c) aleación envejecida artificialmente.

de grano es mucho más fácil, el proceso de precipitación progresa con más rapidez. Por ello, en tanto que en los granos la precipitación es incipiente, en los límites de grano se habrá completado. Se tendrá así una estructura compuesta por granos de Al-4%Cu con límites de grano que tendrán una fase continua de Al-0,2%Cu e inclusiones de Al_2Cu . En NaCl 1N los límites de grano comenzarán a picarse a -0,5 V, en tanto que los granos y los precipitados de intermetálico permanecerán pasivos. Estas mediciones de potenciales de picado, hechas por Galvele y De Micheli permitieron explicar la susceptibilidad al ataque intergranular de las aleaciones de Al-4%Cu. En ausencia de oxígeno, el potencial de corrosión del Al-4%Cu en soluciones de NaCl es inferior a -0,6 V. En estas condiciones el material permanece pasivo a cualquiera de sus tratamientos térmicos. En cambio, en presencia de oxígeno el potencial de corrosión alcanza valores entre -0,45 y -0,40 V. En estas condiciones sólo se ataca la fase de aluminio pobre en cobre, a lo largo del límite de grano. Esto implica una disgregación de la aleación. Una manera de evitar el ataque intergranular de esta aleación es su leve so-

envejecimiento. De este modo comienzan a aparecer zonas escasas en cobre en el seno de los granos y el ataque deja de localizarse en los límites de grano para extenderse a toda la superficie. Se tiene así una forma de corrosión más benigna y de velocidad de propagación mucho menor.

SENSIBILIZACIÓN DE ACEROS INOXIDABLES

En el caso anterior se vio que la heterogeneidad en el límite de grano conduce a la corrosión intergranular por diferencias en el potencial de picado. Se verá ahora un ejemplo en el cual una diferencia de los potenciales de pasivación también provoca corrosión intergranular.

Los aceros inoxidables deben al cromo su alta resistencia a la corrosión. Cuando el acero contiene más de un 12% de cromo, forma en su superficie al corroerse una capa protectora de Cr_2O_3 . Esto sólo ocurre con las aleaciones que contienen por lo menos 12% de cromo. Si el contenido es menor la resistencia del acero a la corrosión disminuye bruscamente.

Los aceros inoxidables tienen numerosas aplicaciones técnicas, muchas de ellas en presencia de agentes agresivos en alto grado. En general, todas estas aplicaciones requieren diversas formas de fabricación de componentes, entre ellas deformación, soldadura, tratamientos térmicos, etc. Si un acero inoxidable común, por ejemplo AISI 304 o AISI 316, se suelda mediante técnicas apropiadas, como arco protegido con gas inerte o con fundente, se encuentra que hay una zona de metal, junto a la soldadura, que se ha "sensibilizado". Si este componente se usa en medios no muy agresivos, su resistencia a la corrosión será similar a la del acero inoxidable sin soldar. En cambio, utilizado en medios ácidos, se observa que en la zona sensibilizada hay un intenso ataque intergranular que llega a perforar el acero. Este fenómeno fue motivo de intenso estudio, y se comprobó que la susceptibilidad al ataque del acero inoxidable está ligada al carbono contenido en la aleación.

Los aceros inoxidables comunes contienen alrededor del 0,08% de carbono y su "sensibilización" se debe a una merma de cromo a lo largo de los límites de grano. Esta merma se debe a la precipitación de carburos de cromo. La cantidad de carbono presente en el acero es relativamente escasa. Sin embargo, la merma de cromo puede llegar a ser muy importante porque los carburos que se precipitan tienen una composición del tipo C_6Cr_{23} , o sea que forman precipitados cuyo contenido en peso de cromo es 94,3%. Como este proceso está gobernado por difusión, la formación de estos precipitados produce a su alrededor una zona muy empobrecida en cromo.

A un contenido de 0,08% en carbono, el carburo de cromo comienza a precipitarse en el acero inoxidable de 1050°C. Si el acero se calienta por encima de 1100°C, y a continuación se lo temple, todo el carbono es retenido en solución sólida. Éste es un tratamiento de terminación que se suele dar en fábrica a todas las chapas, tubos y alambres de acero inoxidable, antes de ponerlos a la venta. Al hacer una soldadura, parte del metal se funde y en el que no se funde se produce un amplio gradiente de temperaturas. En la franja de metal, bordeando la soldadura, donde se alcanza una temperatura de unos 800°C, la precipitación de carburos de cromo se inicia rápidamente. Como la precipitación depende de la difusión, la misma ocurre con mayor rapidez a lo largo de los límites de grano, consumiendo el cromo de las zonas vecinas. Se forman así precipitados de C_6Cr_{23} a lo largo de los límites de grano y queda una zona escasa en cromo junto a estos.

El acero inoxidable que tenga más de 12% de cromo se pasiva rápidamente en soluciones ácidas, por ejemplo en H_2SO_4 al 10%, figura 1. El acero inoxidable se pasiva alrededor de $\pm 0,0$ V, y permanece pasivo hasta aproximadamente +1,1 V. Un acero cuyo contenido en

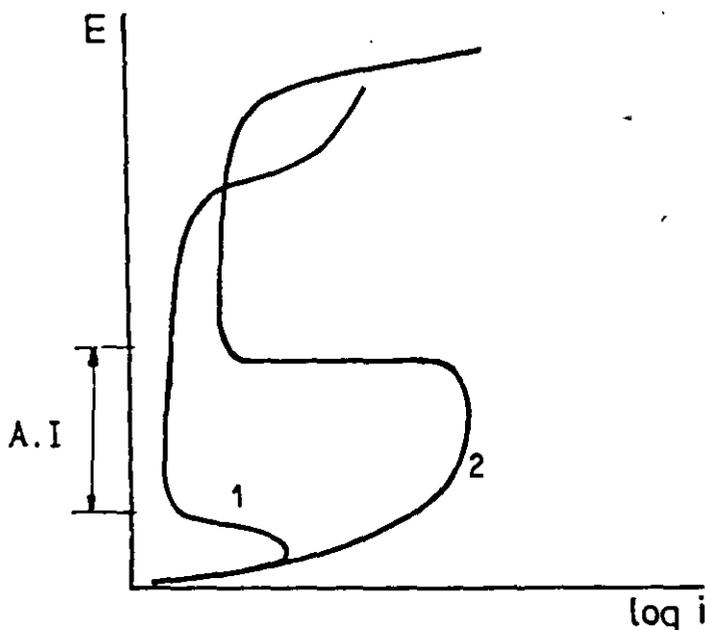


Fig. 20. Curvas de polarización anódica de aleaciones de hierro-cromo en ácido sulfúrico diluido. 1: Curva de polarización de la aleación Fe-18%Cr; 2: curva de polarización de la aleación Fe-7%Cr; A.I.: zona de corrosión intergranular de los aceros inoxidables sensibilizados.

cromo sea menor, por ejemplo, Fe-7%Cr, sólo se pasiva por encima de +0,4 V. Entre $\pm 0,0$ y $\pm 0,4$ V los granos, en un acero inoxidable sensibilizado, permanecen pasivados, en tanto que los límites de grano, zona pobre en cromo por la precipitación del carburo, no se pasivan y pueden corroerse a una velocidad incluso 10.000.000 de veces mayor. En tanto que la velocidad de propagación de la corrosión en los granos es de aproximadamente 1 mm cada 3.200 años, la de los límites de grano puede llegar a ser del orden de 1 mm cada 3 horas.

La sensibilización de los aceros inoxidables puede evitarse de varias maneras. Si se trata de piezas pequeñas, después de soldarlas, se las puede solubilizar. Para ello se somete el material a una temperatura superior a $1100^{\circ}C$ por un par de horas, hasta que los carburos se disuelvan, y luego se lo temple en agua. El tratamiento de templeado no es aplicable a todo tipo de estructuras, sea porque éstas son muy grandes, sea porque el templeado ocasionaría distorsiones mecánicas inaceptables. En tales casos puede utilizarse un acero inoxidable estabilizado con titanio (AISI 321) o con niobio y tantalio (AISI 347). Estos tres metales producen carburos térmicamente más estables que los carburos de cromo. Así todo el carbono del acero es retenido como carburo de titanio, de niobio o de tantalio y no hay merma de cromo.

Una tercera alternativa, de uso cada vez más frecuente, es la de recurrir a aceros inoxidables cuyo contenido de carbono sea menor que el 0,03% (ejemplos: AISI 304L o AISI 316L). Con tenores tan bajos de carbono no hay sensibilización durante la soldadura.

CORROSIÓN BAJO TENSIÓN

DEFINICIÓN

Normalmente los metales se seleccionan para su uso de manera tal que la acción corrosiva del medio ambiente sobre ellos sea moderada. Al mismo tiempo estos metales están sometidos a tensiones mecánicas cuyo signo y magnitud suelen variar con el tiempo. Mediante una adecuada selección de materiales y un diseño conveniente es posible conseguir que dichas acciones no tengan efecto en la vida útil del material. Sin embargo, se ha comprobado que en condiciones especiales, un metal sometido simultáneamente a la acción de tensiones mecánicas y a una acción corrosiva puede presentar el fenómeno llamado corrosión bajo tensión. En este caso, aparecen en el metal fisuras que se propagan con el tiempo hacia su interior. La velocidad de propagación de tales fisuras puede variar entre unos pocos milímetros por año hasta varios milímetros por hora. En el Cuadro VI se reseñan los casos más conocidos de corrosión bajo tensión.

VOLUCIÓN HISTÓRICA

63

La corrosión bajo tensión es una de las formas más insidiosas de ataque localizado conocidas. Se la reconoció como forma particular de ataque a fines del siglo pasado. Desde entonces se han hecho sobre ella numerosísimas investigaciones, siendo el tema del que se han hecho más publicaciones en el campo de la corrosión. Sin embargo, es mucho lo que aún se desconoce y todavía no hay medios seguros de su predicción.

El primer ejemplo que encontramos en la literatura sobre esta forma de corrosión es la que afecta a los aceros de bajo contenido en carbono en presencia de álcalis. El problema aparece con el uso de calderas de vapor y los primeros casos de fallas debidas a este fenómeno no están bien documentados. Al comienzo las rupturas y explosiones de calderas se atribuían a fallas del material o a defectos de diseño. Según Keating, entre 1865 y 1870 se registraron en Inglaterra 288 casos de explosión de calderas, atribuibles muchos de ellos a corrosión bajo tensión. En 1865 ya se tienen pruebas de la índole metalúrgica del fenómeno y se encontró que en todos los casos se producen fracturas intergranulares. En 1912 se demuestra por primera vez que el fenómeno no se debe a deficiencias del material o del diseño, sino que se relaciona con el agua de alimentación de las calderas. Finalmente, en 1930, mediante tratamiento del agua, el uso de colectores de vapor soldados y modificaciones de diseño, el problema de corrosión bajo tensión de calderas, también llamada fragilidad cáustica, comienza a ser técnicamente controlado. Los trabajos de laboratorio permitieron determinar la índole del problema, así como sus causas y, finalmente, el modo de controlarlo. Sin embargo, el mecanismo del

proceso de corrosión permaneció desconocido y sólo en fecha reciente (1967) Parkins pudo reproducir, en el laboratorio, este tipo de fallas.

Cuadro VI. Algunos Casos Típicos de Corrosión Bajo Tensión

Aleación	Medio Corrosivo	Tipo de Fisura
Al-4%Cu	Agua de mar	Intergranular
Al-Mg-Zn	Agua de mar	Intergranular
Aceros de bajo carbono	Soluciones de NaOH a alta temperatura	Intergranular
Aceros de bajo carbono	Soluciones de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NH_4NO_3 , o NaNO_3 en caliente	Intergranular
Aleaciones de níquel	Soluciones de NaOH a alta temperatura	Variable
Latones tipo 70%Cu-30%Zn	Soluciones y vapores amoniacales a temperatura ambiente	Intergranular
64 Aceros inoxidables austeníticos	Solución concentrada y caliente de MgCl_2	Transgranular
Aceros inoxidables austeníticos	Soluciones de HCl a temperatura ambiente	Transgranular
Aleaciones de titanio	En N_2O_4 líquido; en CCl_4 ; en metanol; o en HCl concentrado	Variable
Aleaciones de circonio	En soluciones de NaCl con oxidantes a temperatura ambiente	Variable

Otro caso frecuente a fines del siglo pasado era la corrosión bajo tensión de cartuchos de latón, en depósitos de municiones del Cercano Oriente y de Africa. Durante la Guerra de los Boers se plantea la urgencia de un estudio del problema, y en 1906, según Logan, aparece la primera discusión detallada de este proceso de corrosión, también conocido como "season cracking". El problema no se circunscribía exclusivamente a los cartuchos, sino que también abarcaba otros usos de latones, así como numerosas aleaciones de cobre, por lo que despertó bastante interés. Por ello en el primer simposio sobre corrosión bajo tensión, organizado en 1944, más de la mitad de los trabajos estuvieron dedicados a la corrosión bajo tensión de los latones. El "season cracking" de los cartuchos pudo controlarse mediante

tratamientos térmicos adecuados, que eliminan las tensiones mecánicas introducidas en el metal durante su fabricación. En cuanto al mecanismo del proceso, pese al gran número de trabajos publicados, no aparece aún totalmente aclarado.

En 1937 se registran las primeras fallas por corrosión bajo tensión en los aceros inoxidable. Estas se presentan como fallas transgranulares, a diferencia de las anteriores que siempre habían sido intergranulares. Desde entonces surge una avalancha tal de problemas de corrosión bajo tensión, que las fechas exactas pierden significado. Se sabe actualmente que todo metal o aleación puede, en ciertas condiciones, presentar corrosión bajo tensión. La dificultad de prever nuevos casos de corrosión bajo tensión la ilustran los problemas surgidos durante el Proyecto Espacial Apolo. En una fase muy avanzada de este proyecto se encontró que las aleaciones de titanio se corroían bajo tensión en presencia de N_2O_4 . Este descubrimiento pudo retrasar el proyecto de no haberse descubierto por casualidad un inhibidor de este tipo de corrosión bajo tensión.

DISLOCACIONES. DEFORMACIÓN PLÁSTICA DE LOS METALES

En el capítulo 8 se vio que los metales presentan imperfecciones cristalinas en forma de superficies, conocidas como límites de grano. Hay otras imperfecciones cristalinas que son puntiformes: vacancias e intersticiales. Otras, en cambio, se presentan como líneas de defectos en la red cristalina y se denominan dislocaciones. Estas son defectos de gran significación en las propiedades mecánicas de los cristales. Para deformar un metal de estructura cristalina perfecta se puede requerir una tensión mecánica 1.000 veces mayor que la exigida por los metales comunes. Esta baja resistencia mecánica de los metales preocupó durante mucho tiempo a los físicos del estado sólido. Alrededor de 1930 se pudo explicar gracias al descubrimiento de las dislocaciones. El movimiento de estas dislocaciones, cuando se aplica una tensión mecánica, es el que permite la deformación de un metal a bajas tensiones mecánicas. La figura 21 ilustra un tipo común de dislocación. Se la denomina "dislocación de borde" y se puede descri-

65

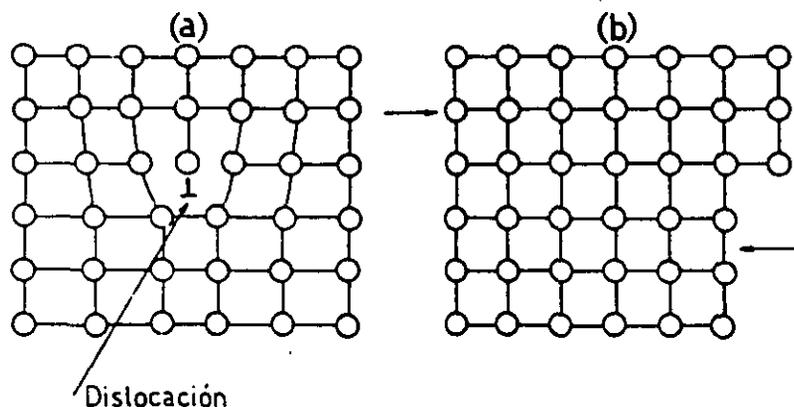


Fig. 21. Representación esquemática de una dislocación de borde. (a) Fragmento de cristal con dislocación; (b) deslizamiento de planos cristalinos como consecuencia de un esfuerzo mecánico de corte.

bir como el resultado de intercalar un plano extra en la red cristalina. La dislocación de borde viene a ser el borde de este plano extra. Este defecto cristalino es lineal porque al alejarse de dicho borde el cristal recupera su estructura perfecta. Si se aplica un esfuerzo mecánico de corte, tal como se ilustra en la figura 21(b), la dislocación se desplaza dentro del cristal, hasta llegar a su superficie, donde produce un escalón. El esfuerzo necesario para producir un escalón como el de la figura 21(b) es mucho menor que el que sería necesario si en (a) el cristal fuese perfecto. Como, en general, se presentan muchas dislocaciones en un mismo plano cristalino, los escalones producidos alcanzan una altura de muchos espaciados atómicos, por lo que pueden ser observados mediante el microscopio óptico.

RELACIÓN ENTRE DISLOCACIONES Y CORROSIÓN BAJO TENSIÓN

La corrosión bajo tensión aparece en general en metales cubiertos por una película pasivante. Cuando se aplica una deformación mecánica, las dislocaciones comienzan a propagarse, y al llegar a la superficie producen un escalón. Si el escalón es muy pequeño, o si el óxido es muy plástico, figura 22(a), no se observará ningún efecto importante en la velocidad de corrosión del metal. Si el escalón es alto, y el óxido es frágil, la propagación de dislocaciones producirá la ruptura del óxido. En este caso pueden ocurrir varios procesos, dependiendo

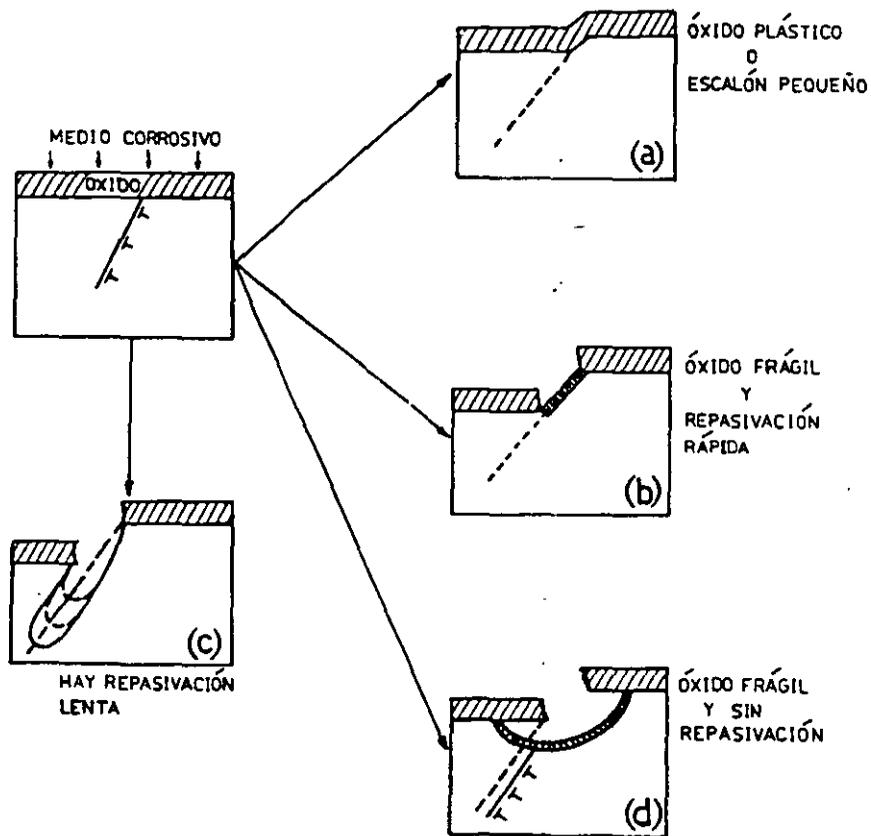


Fig. 22. Mecanismo de ruptura de óxidos en corrosión bajo tensión.

de la velocidad de repasivación del metal. Si la repasivación es muy rápida, figura 22(b), habrá un rápido paso transitorio de corriente debido a la reformación del óxido. Como el óxido es muy delgado, no habrá efectos visibles de corrosión. Si la repasivación es muy lenta, o nula, figura 22(d), se localizará picado sobre el escalón, siguiendo un mecanismo como el estudiado en el capítulo 7. Finalmente, figura 22(c), si la repasivación ocurre a una velocidad moderada, el metal en el escalón presentará un cierto grado de corrosión. Antes de una repasivación total, la llegada de nuevas dislocaciones permitirá que el ataque continúe en forma muy localizada y genere fisuras por corrosión bajo tensión.

Vemos así que el proceso de corrosión bajo tensión es el resultado de una combinación muy estrecha de procesos mecánicos y electroquímicos. Por un lado, se necesita la llegada de dislocaciones a la superficie del metal. Si se detiene la deformación, el escalón se repasiya totalmente y el ataque se detiene. Por otra parte, es muy importante el proceso electroquímico. Si la repasivación es muy rápida, no habrá ataque. Si es muy lenta habrá ataque generalizado o picado. Sólo en un intervalo estrecho de velocidades de repasivación se presenta la fisuración. Por otra parte, si se baja el potencial de modo que el metal deje de disolverse, la fisuración también se detendrá.

FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

Hay casos de corrosión bajo tensión en que la velocidad de propagación de fisuras es demasiado grande para ser explicada por un proceso de disolución anódica. Por otra parte, hay evidencia indiscutible de que en tales casos el hidrógeno juega un papel primordial. Entre estos casos se incluye la corrosión bajo tensión de aceros de alta resistencia y de aleaciones de titanio.

En todos ellos se produce hidrógeno en las caras internas de las fisuras, figura 23. Este hidrógeno podría ser absorbido por el metal y podría difundirse hacia las zonas de mayor concentración de tensiones mecánicas. En el fondo de las fisuras, el hidrógeno podría formar un hidruro frágil o burbujas de gas a muy alta presión, o actuar en alguna otra forma conducente a la decohesión del metal. El mecanismo no está aún aclarado.

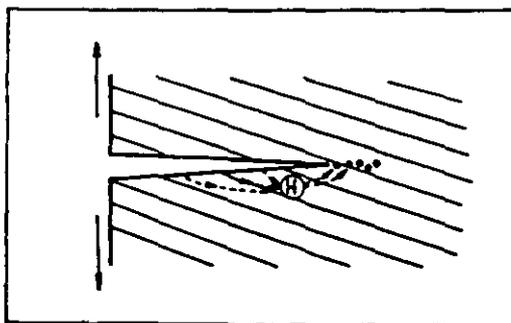


Fig. 23. Mecanismo de acción del hidrógeno en la corrosión bajo tensión.

ALEACIONES RESISTENTES A LA CORROSIÓN

Al hablar de un metal o aleación resistente a la corrosión, se piensa de inmediato en los metales nobles: platino, rodio, oro, plata, etc., o en los metales muy resistentes, como el tantalio. Pese a que los metales nobles ofrecen la ventaja de poder ser recuperados en su totalidad y por métodos no muy costosos, su elevado precio los hace inaccesibles en la mayoría de las aplicaciones prácticas. De este modo surge la necesidad de buscar otros metales o aleaciones resistentes en cierto grado a la corrosión.

Al dejar de lado los metales nobles descubrimos que el término *resistencia a la corrosión* es demasiado vago para ser útil. No existen las *aleaciones resistentes a la corrosión*. Sólo existen *aleaciones resistentes a ciertas formas de corrosión*. Para ilustrar esto cabe mencionar el caso de las aleaciones de Fe-Cr-Ni. De esta familia de aleaciones las que han encontrado uso más amplio son los aceros inoxidable austeníticos con aproximadamente 18% Cr y 8% Ni. La amplitud de sus aplicaciones proviene de sus propiedades mecánicas, su resistencia a la oxidación en aire a temperaturas de hasta 800°C y de su excelente resistencia a la corrosión en medios acuosos levemente oxidantes. Sin embargo, cuando hay peligro de corrosión bajo tensión, se descubre que dicha elección no ha sido muy feliz. Un estudio realizado por Hines y Jones mostró que de los aceros inoxidable austeníticos, el que presenta menos resistencia a la corrosión bajo tensión es precisamente el Fe-18%Cr-8%Ni.

69

Otro ejemplo interesante es el de las aleaciones de aluminio. A temperatura ambiente la corrosión del aluminio es acelerada si está aleado con metales tales como el cobre, el níquel, hierro, platino, etc. Se observa también que cuanto más puro es el aluminio tanto más resistente es a la corrosión electroquímica a temperatura ambiente. Sin embargo, cuando se utiliza aluminio en agua pura a alta temperatura, alrededor de 200°C, se encuentra que el comportamiento del metal es totalmente opuesto al anterior. Se observa en dichas condiciones que su aleación o contacto con metales como los arriba mencionados es favorable y reduce la velocidad de corrosión del aluminio. Además se observa que en agua a alta temperatura cuanto más puro es el aluminio tanto más pronto se corroe (véase la Fig. 17, pág. 56).

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.

MÉTODOS DE BÚSQUEDA DE ALEACIONES RESISTENTES

La experiencia muestra que la obtención de aleaciones resistentes a la corrosión se ha logrado hasta ahora siguiendo estos tres "métodos": i) por accidente; ii) por tanteo; iii) por consideraciones teóricas.

i) Por supuesto, el primer método no se puede tomar muy en serio, pero hay que reconocer que el número de hallazgos de índole técnica y científica debidos a accidente es muy grande y bien conocido. Dentro del campo aquí considerado se puede mencionar la anecdótica historia del acero inoxidable. El estudio de aleaciones de Fe-Cr y de Fe-Cr-Ni data en varios países de principios de este siglo. Sin embargo, la aplicación práctica de aceros inoxidables en cuchillería se debe a H. Bearley, de Sheffield (Inglaterra), quien introdujo su uso en 1913. Bearley observó que probetas de Fe-Cr con un 14% de cromo, que habían sido descartadas de una serie de ensayos, conservaban su brillo tras 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 pudo haber pasado desapercibida.

ii) El uso del método de tanteo en la búsqueda 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 ellos los resultados obtenidos no compensan el esfuerzo realizado.

70

Un buen ejemplo del método de desarrollo por tanteo es la búsqueda de aleaciones aplicables en reactores nucleares de potencia. El desarrollo de estos reactores para la producción de energía eléctrica despertó gran interés en la búsqueda de aleaciones resistentes a la corrosión en agua a alta temperatura. Para este uso se requieren aleaciones de baja sección de captura de neutrones, y esto restringe el número de materiales utilizables, pues los metales que poseen este requisito son el berilio, el magnesio, el silicio, el circonio y el aluminio. En cuanto al agua a alta temperatura sólo dos recibieron apreciable atención, el circonio y el aluminio.

Como ninguno de estos metales poseía aceptable resistencia a la corrosión en agua a alta temperatura, se inició una búsqueda sistemática de aleaciones resistentes.

Para ello se prepararon aleaciones binarias de circonio y de aluminio, con distintos contenidos de casi todos los elementos de la tabla periódica, y se ensayó la resistencia a la corrosión de todas ellas. De esta manera se llegó finalmente a los Zircalloy, (Zr-1,5%Sn), así como a la aleación de aluminio X-8001 (Al-1%Ni-0,6%Fe). Si se considera que el efecto de cada aleante debe ser ensayado a varias concentraciones, y que además es necesario ensayar combinaciones de aleantes en mezclas ternarias y cuaternarias, se deduce que el número de aleaciones a ensayar cuando se aplica este método es sumamente elevado.

iii) El desarrollo de aleaciones resistentes a partir de consideraciones teóricas es el método más adecuado. Para aplicarlo hay que conocer el mecanismo del proceso corrosivo que se quiere evitar. Esta condición no es fácil de cumplir por lo que este método ha alcan-

zando aplicación apreciable sólo en algunos campos de la corrosión metálica. En la oxidación a alta temperatura, por ejemplo, el amplio conocimiento de los mecanismos de oxidación ha permitido "diseñar" numerosas aleaciones resistentes a esta forma de corrosión. En cambio, en los casos de corrosión electroquímica, lo sabido en la actualidad es demasiado pobre aún, por lo que las aleaciones resistentes a este tipo de corrosión han progresado en forma muy desigual.

Las aleaciones resistentes a la oxidación se estudiaron en el capítulo 2. En éste nos limitaremos al problema de aleaciones resistentes a la corrosión electroquímica. Las teorías sobre aleaciones resistentes son pocas y la mayoría de ellas se encuentran en sus etapas iniciales. Tomashov tal vez sea quien más trabajó en este tema. Según este autor hay tres formas de reducir la corrosión de una aleación y de hacerla más resistente: 1) Reduciendo el grado de inestabilidad termodinámica de la aleación (o sea, acercando entre sí los potenciales de equilibrio de las reacciones anódica y catódica), figura 24(a). 2) Inhibiendo el proceso catódico (es decir, aumentando la pendiente de la curva catódica), figura 24(b). 3) Inhibiendo el proceso anódico (esto es, aumentando la pendiente de la curva anódica) figura 24(c).

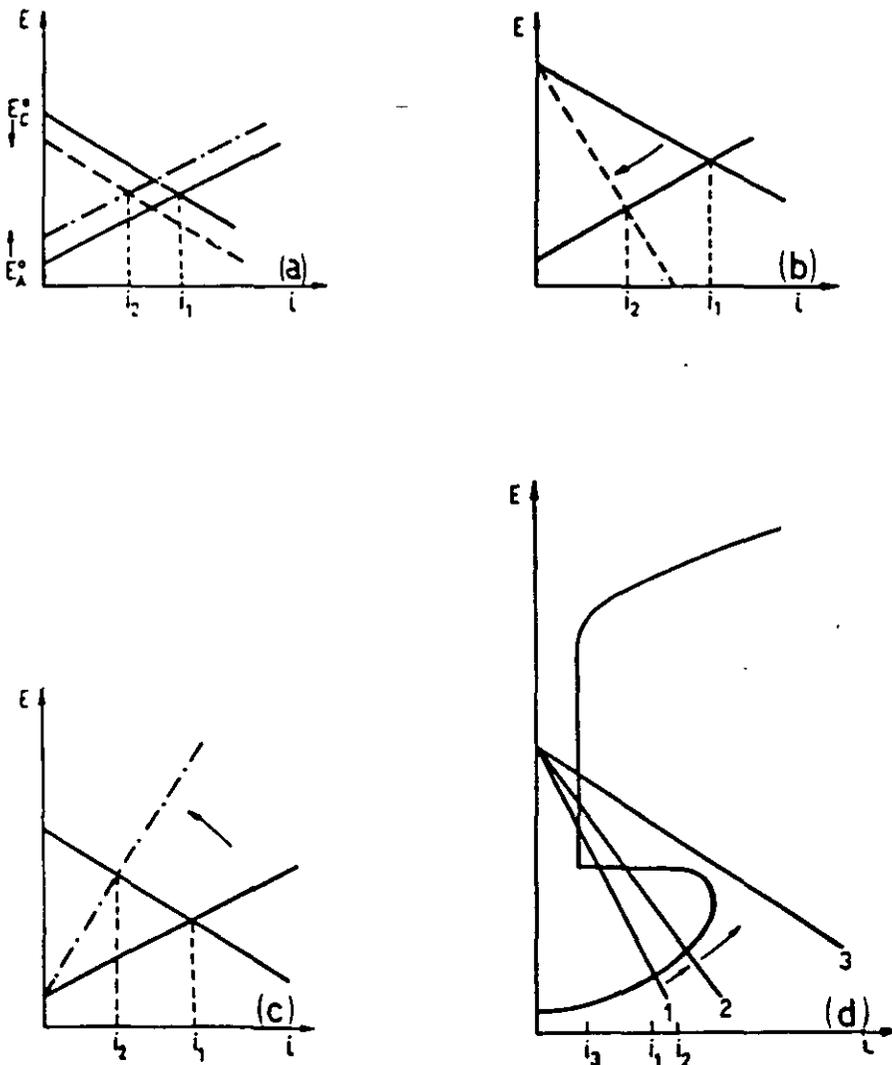


Fig. 24. Principios básicos de obtención de aleaciones resistentes, según Tomashov.

Reducción de la Inestabilidad Termodinámica de una Aleación

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

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 la presencia de zonas catódicas y la velocidad de corrosión y se concluyó que cuanto más puro fuese un metal tanto más resistente sería a la corrosión. Pero ahora se sabe que los méritos de este método son mucho más modestos. Pueden mencionarse como ejemplos el aumento de la resistencia a la corrosión por ácidos no oxidantes de metales como el aluminio, el cinc, etc., en los que al disminuir el contenido de impurezas se disminuyó también el número de sitios catódicos. Sin embargo el método es ineficaz cuando las reacciones catódicas pueden tener lugar sobre el metal puro, como ocurre en la mayoría de los otros metales (hierro, níquel, etc.).

Inhibición del Proceso Anódico

72 Éste es el método de obtención de aleaciones resistentes más utilizado en la práctica. Hay dos maneras de lograr la inhibición del proceso anódico:

a) Mediante aleación con elementos que aumenten la pasividad anódica.

b) Mediante aleación con elementos que aumenten la eficacia catódica.

a) Aumento de la Pasividad de la Aleación

Es difícil de evaluar el hecho de que una aleación es más pasivable que otra. La única forma de hacerlo, según Tomashov, consiste en comparar las características de las curvas anódicas de cada aleación. Los valores que pueden ser afectados y que surgen de tal comparación son: i) el potencial inicial de corrosión, E_{cor} ; ii) el potencial al que se inicia la pasivación, E_{pas} ; iii) la corriente necesaria para iniciar la pasivación, i_{sp} ; iv) la corriente que circula en la zona pasiva i_{pas} ; v) el potencial al cual comienza el picado E_{pit} , y vi) el potencial al que se inicia la transpasividad E_{trans} .

Se han publicado numerosos trabajos sobre el efecto de múltiples aleantes en el comportamiento de aleaciones ferrosas y se observó que cada elemento actúa de manera distinta. Se comprueba que el cromo, el níquel, el molibdeno, el silicio, el niobio, el vanadio, el volframio y el titanio aumentan en general la capacidad de pasivación del hierro, siendo el cromo el elemento que modifica el mayor número de factores.

b) Aumento de la Eficiencia del Proceso Catódico

Al comenzar el estudio de procesos electroquímicos y comprobarse que la corrosión es también un proceso electroquímico, se formó la idea de que es nocivo para un metal unirlo con otro más catódico. Esto es cierto cuando la reacción catódica pasa de (1) a (2), figura 24(d). En tal caso la disolución activa del metal aumenta. Pero si se trata de un metal que presenta pasividad, un aumento posterior de la reacción catódica hasta (3) no aumenta la corrosión, sino que la disminuye bruscamente. Este criterio de protección, esbozado inicialmente por Tomashov en 1948, permitió aumentar la resistencia a la corrosión del acero inoxidable y del titanio. En estos casos se utilizan como aleantes metales nobles como el platino, paladio, etc. Las concentraciones son muy bajas, de unos 0,1-0,2%. Las aleaciones obtenidas son resistentes en medios tan agresivos como el ácido sulfúrico o el ácido clorhídrico a alta temperatura.



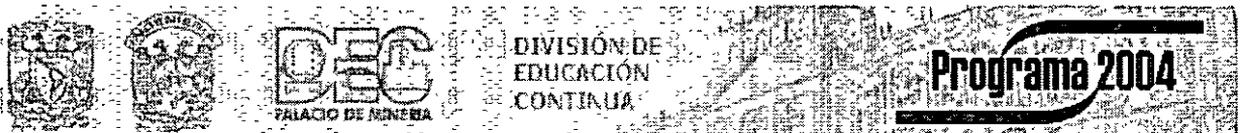
CURSO
CA244 PROTECCIÓN CATÓDICA

TEMA:

DUCTOS

EXPOSITOR: ING. ESPERANZA SEGOVIANO AGUILAR

PALACIO DE MINERÍA: JUNIO 2004

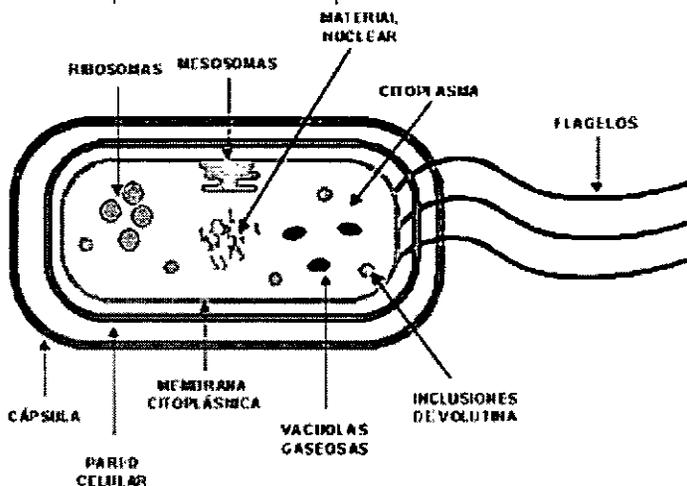


Ductos

Corrosión Microbiológica en los ductos de Pemex.

Objetivo:

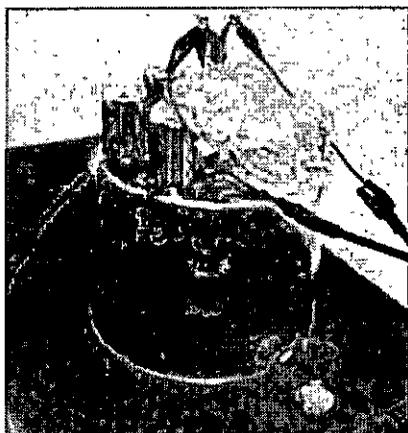
Localizar, identificar y clasificar fenómenos de corrosión provocados por microorganismos en los ductos y encontrar soluciones para minimizar las pérdidas.



ESTRUCTURA CELULAR DE LAS BACTERIAS

Objetivos específicos:

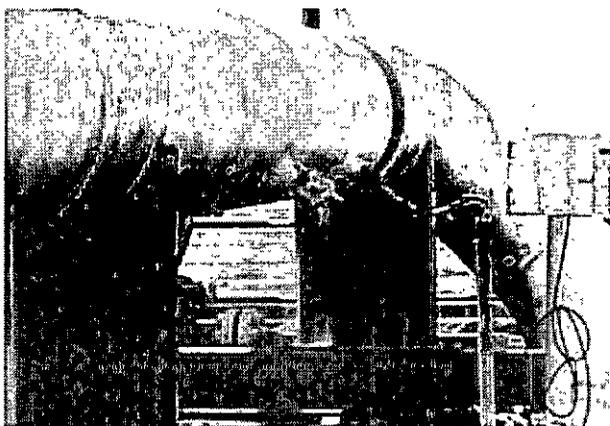
- Aislar, identificar y clasificar de microorganismos que causan problemas de corrosión en ductos de PEMEX.
- Determinar las velocidades de corrosión inducida por los microorganismos sobre aceros utilizados por PEMEX.
- Caracterizar los mecanismos y productos de corrosión.
- Construir un mapa de corrosión microbiológica en la red de ductos de PEMEX en el Golfo de México.
- Identificación y selección de nuevos biocidas inhibidores de la corrosión microbiana.
- Instalar laboratorios avanzados para el estudio del fenómeno de corrosión microbiológica, biotecnología, electroquímica y microscopía electrónica.



Beneficios:

Realizar un estudio multidisciplinario para conocer los microorganismos y los procesos de corrosión en los ductos de Pemex. El estudio se basa en la instalación de una amplia red de estaciones de campo distribuidos en las zonas de mayor interés para la industria petrolera. Así como el análisis de la diversidad microbiológica mediante técnicas convencionales apoyadas en métodos avanzados de ingeniería genética; de caracterización metalúrgica y de electroquímica de procesos y productos de corrosión, de sustancias inhibidoras de ésta y biocidas, y de nuevos recubrimientos y aleaciones con elementos tóxicos contra los microorganismos.

Se obtendrán también conocimientos profundos del fenómeno de corrosión producido por microorganismos. Además de conocer los microorganismos específicos que provocan daño. Se contará con un mapa de biocorrosión, lo que permitirá una mejor selección y la optimación de productos anticorrosivos.



Metodología.

- Recolección de microorganismos en ductos.
- Biotecnología.
- Microscopía electrónica.
- Agresividad corrosiva.
- Selección y evaluación de biocidas.

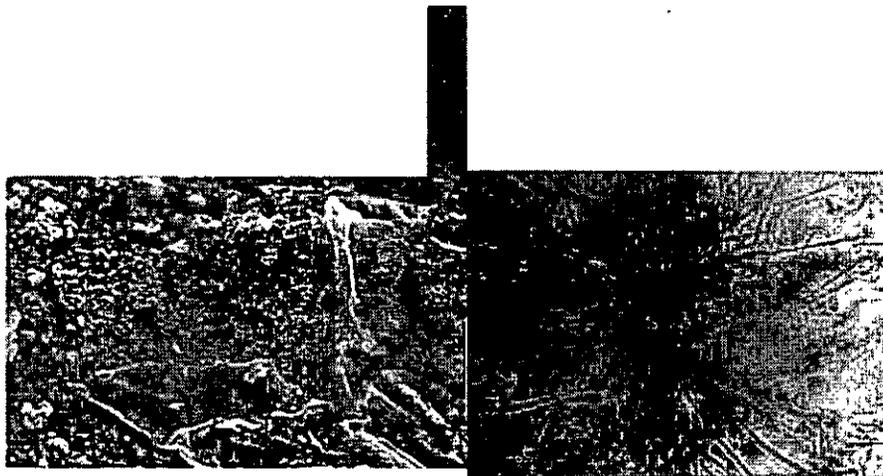
Por sus características y su misión las **áreas de interés** tecnológico para el Programa de Ductos son:

Corrosión

- Corrosión Microbiológica en los ductos de Pemex.
- Estudio por corrosión asistida por CO₂ y H₂S.
- Confiabilidad y análisis de riesgos
- Detección de fugas
- Análisis de integridad de materiales (mecánica de la fractura, nuevos materiales, análisis de esfuerzos, etcétera)

Creación del Centro de Excelencia en Ductos

- Capacitación
- Servicios de ingeniería
- Certificación
- Desarrollo tecnológico

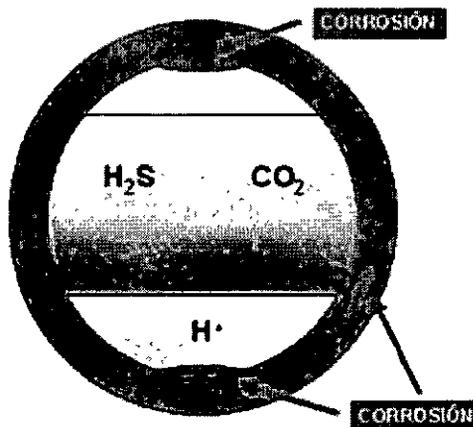


corrosión formados en ductos, obtenidas con un microscopio electrónico de barrido.

Micrografías de productos de

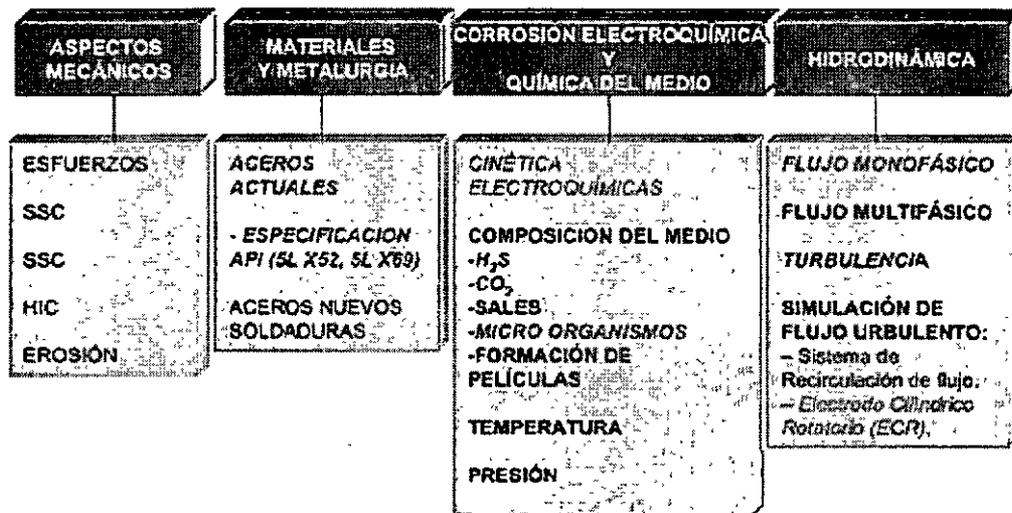
Estudio por corrosión asistida por CO₂ y H₂S.

Objetivo: Estudiar los fenómenos de corrosión acelerados por CO₂ y H₂S que se dan en aceros avanzados para generar conocimientos científicos en las áreas de corrosión electroquímica y su interrelación con flujo de fluidos, metalurgia y aspectos mecánicos.





Factores de la corrosión interna de ductos por CO₂ y H₂S



NOTA: Los conceptos en cursivas indican los conceptos considerados en los proyectos actuales de Corrosión del IMP

Líneas de investigación.

- **Metalurgia y aspectos mecánicos**
 - Se realizará un seguimiento tecnológico, a nivel mundial, de los nuevos aceros para ductos, y se determinará su factibilidad de uso para las condiciones de operación de PEMEX de los próximos 5-10 años.
 - Se determinarán las características metalúrgicas de los aceros avanzados (composición de los elementos aleantes, microestructuras y fases presentes, propiedades mecánicas, etc.)
 - Se implementarán en los diferentes laboratorios las pruebas para caracterizar el comportamiento "material-ambiente- esfuerzos" de los aceros avanzados.
 - Se desarrollará, con base en los resultados de laboratorio, la teoría de la fractura de los aceros avanzados para los casos de corrosión bajo esfuerzo.
- **Electroquímica e hidrodinámica turbulenta**
 - Se determinarán las condiciones de flujo en campo, y las condiciones críticas de operación y se adecuarán para las pruebas de laboratorio
 - Se describirá la cinética electroquímica del proceso corrosivo de aceros avanzados en flujos monofásicos y multifásicos turbulentos conteniendo H₂S y CO₂, empleando el Electrodo Cilíndrico Rotatorio (ECR) y el Sistema de Recirculación de Flujo.
 - Se determinarán las correlaciones existentes entre los parámetros hidrodinámicos de flujo (esfuerzo de corte, números adimensionales) y los parámetros de transferencia de masa (cinética de corrosión)
 - Se realizarán los primeros estudios de laboratorio de cinética de corrosión in situ empleando las técnicas: Sonda de Barrido Electroquímico (ECSPM) y Espectroscopía Localizada de Impedancia Electroquímica (LEIS).
- **Química del medio y de productos de corrosión**
 - Se realizarán simulaciones del laboratorio con medios corrosivos "sencillos" (salmueras de NaCl) y se irán agregando especies (Ca, Mg) para obtener un medio mas "complejo" de simulación de las aguas de formación y condensados presentes en los ductos.

- Se caracterizarán los productos de corrosión, las películas formadas y depósitos de las superficies con técnicas de microscopía electrónica (MEB) y análisis superficial (EDS, WDS, FLRX, DFRX).
- Se determinará el efecto de la composición del medio, de los productos de corrosión y/o de las películas formadas, sobre el mecanismo de corrosión de los aceros avanzados.

Relevancia para PEMEX.

- Los fluidos que son transportados en los ductos de la Industria Petrolera Nacional contienen importantes cantidades de CO₂, H₂S y condensados.
- La corrosión asociada a la presencia de CO₂ y H₂S de ductos de PEMEX que transportan hidrocarburos, es considerada como un grave problema, causante de diversos accidentes y fallas.
- El aumento de la producción de gas natural requerirá de la construcción de nuevos ductos de distribución y transporte, los cuales podrán ser construidos con materiales avanzados de mejor resistencia a la corrosión por CO₂ y H₂S y superiores propiedades mecánicas.
- Actualmente no existe un grupo que apoye a PEMEX en el estudio científico de los fenómenos de corrosión por CO₂ y H₂S.
- La exploración y explotación de nuevos yacimientos, situados a altas profundidades (de 500 m hasta 3000 m) del Golfo de México, demandará materiales con mejores propiedades mecánicas y mayor resistencia a la corrosión por CO₂ y H₂S.

Originalidad.

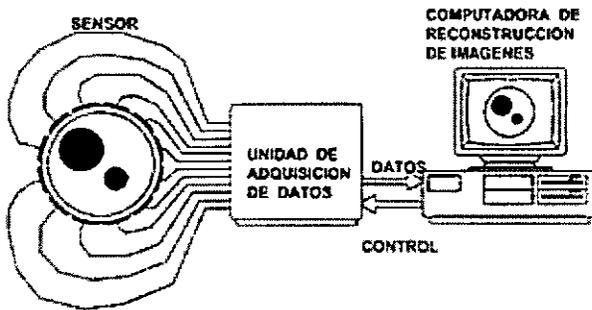
- Nuevos diseños de aleaciones de aceros para ductos de más alta resistencia a la corrosión por CO₂ y H₂S.
- Estudios de corrosión en medios multifásicos de alta turbulencia, que representen de manera realista, las condiciones de operación de ductos de PEMEX.
- La consideración del CO₂ como agente corrosivo en adición al H₂S y los condensados.
- La inclusión de las técnicas más avanzadas en el estudio de la corrosión en materia electroquímica, de análisis superficial y la obtención de los primeros resultados con el uso de la microscopía de sonda de barrido electroquímico.

Medición de flujo multifásico usando métodos tomográficos.

Objetivo: Investigar y desarrollar nuevas tecnologías de medición de flujo multifásico gas/aceite/agua, basadas en la aplicación de técnicas de tomografía de procesos, en particular tomografía de impedancia eléctrica.

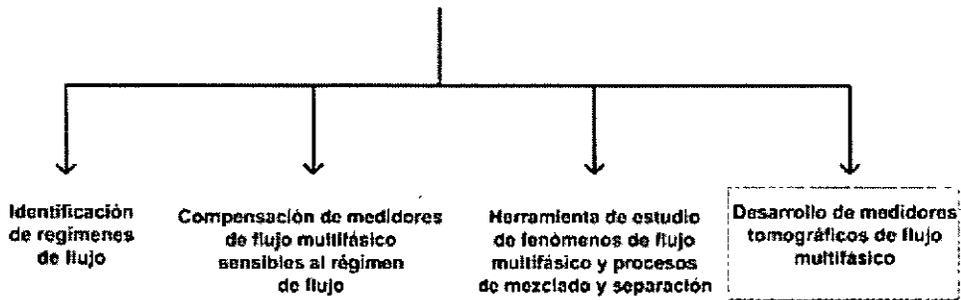
Antecedentes:

La tomografía de procesos abarca una variedad de técnicas para la visualización interna de procesos industriales dinámicos, (fines de los 80's) y aún en etapa de desarrollo, que ofrece, sin embargo, una amplia gama de aplicaciones potenciales en el **estudio, diseño, medición y control de procesos multifásicos**. De estas técnicas, la más avanzada es la **tomografía de capacitancia eléctrica**, pero hay otras basadas en mediciones de resistencia eléctrica, rayos gama o ultrasonido.



SISTEMA DE TOMOGRAFIA DE CAPACITANCIA

TOMOGRAFIA DE PROCESOS



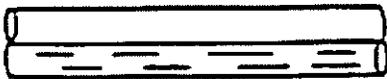
La tomografía de procesos puede ser usada para determinar el régimen de flujo y ello permitiría compensar el efecto que dicho régimen tiene sobre la respuesta de los medidores multifásicos actualmente disponibles.

Por otro lado, la tomografía de procesos puede conducir al desarrollo de una nueva clase radicalmente distinta de medidores de flujo multifásico, basados exclusivamente en el uso de técnicas tomográficas, los cuales serían inherentemente insensibles a los cambios en el régimen de flujo. Esta es, sin duda, una de las aplicaciones más importantes de la tomografía de procesos y constituye el objetivo principal de este proyecto.

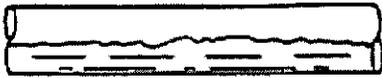
dirección del flujo



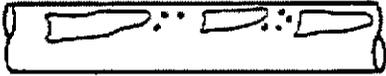
"Buble flow"



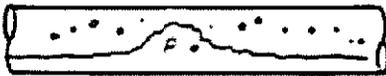
"Stratified flow"



"Wavy flow"



"Plug flow"



"Semi-slug flow"



"Slug flow"



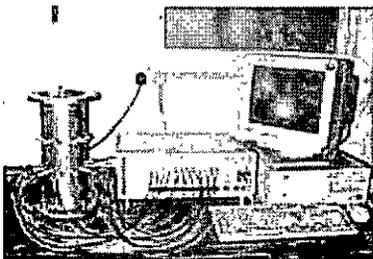
"Annular flow"

Beneficios del proyecto.

La superación de la principal limitación de los medidores multifásicos actuales: su sensibilidad a los cambios del régimen de flujo. Esto extenderá el campo de aplicación de la medición multifásica a nuevas áreas y permitirá, por ejemplo, la instalación de medidores en el interior de pozos

inclinados, horizontales y multiterminales, donde los regímenes de flujo generalmente impiden el uso de las técnicas convencionales de medición multifásica

Está tecnología permitirá un mejor manejo y control de la producción de los yacimientos petroleros.



Tomógrafo de capacitancia desarrollado en Inglaterra por el Dr. Gamio, líder en el IMP del proyecto de medición de flujo multifasético usando métodos tomográficos.

Confiabilidad y optimación en la toma de decisiones relacionadas con la seguridad en ductos terrestres.



Objetivo: Evaluar el riesgo en ductos, con base en cálculos de probabilidades de falla y en estudios analíticos de confiabilidad y de generar modelos costo-beneficio basado en funciones que relacionen confiabilidad con consecuencias (económicas, sociales, ambientales, etcétera) de posibles fallas para enfrentar decisiones de diseño, inspección, mantenimiento y operación de líneas de Pemex.

Antecedentes.

El medio de transporte masivo de hidrocarburos más utilizado en el mundo son los ductos. No obstante el avance tecnológico patente en toda la infraestructura del transporte por ductos, el riesgo está siempre presente en la operación de los mismos.

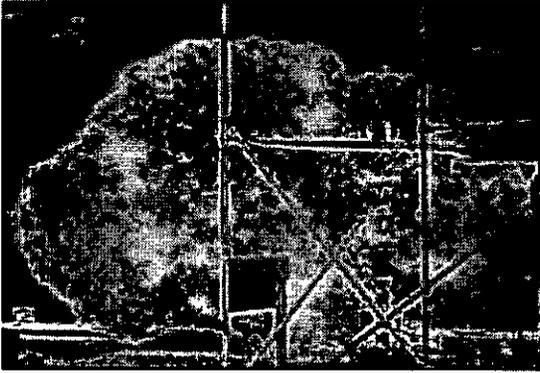
Los accidentes en tuberías de conducción de hidrocarburos se distribuyen aproximadamente de la siguiente manera: 41% corrosión, falla de material 25%, golpes de maquinaria 13%, toma clandestina 4.5%, fisura en soldaduras 3%, otras causas 13.5%.

Si bien el riesgo existirá siempre, su cuantificación es una parte esencial para su mejor administración y prevención, por lo que se debe contar con herramientas adecuadas para evaluarlo de la mejor manera posible.

Los métodos actuales de diseño toman en cuenta la parte aleatoria de las variables únicamente mediante factores de seguridad. Este nivel de aproximación es muy limitado.

Evaluación del riesgo basada en confiabilidad

La confiabilidad es la probabilidad de que el sistema evaluado cumpla con las condiciones y expectativas para las que fue creado, en un **periodo de tiempo determinado**.



La confiabilidad puede evaluarse para **operación** (plantas industriales, equipos en plataformas, equipos industriales, plantas núcleo-eléctricas, etc) o para **sistemas estructurales** (plataformas, tuberías, edificios, presas, puentes, etc.).

Puede evaluarse también **por elementos o por sistemas**, ya sean éstos en serie, en paralelo o mixtos.

Estado del Arte

Para evaluar el riesgo de un sistema en primer lugar es necesario caracterizar los diferentes modos de falla (falla del material, fisura en el material, corrosión, desplazamiento excesivo, falla de operación, etc).

En esta etapa se deben identificar todas las manera posibles de falla y las causas, incluso las más remotas (o menos factibles), así como algunas pocas veces tomadas en cuenta tales como errores humanos.

Posteriormente, se requiere identificar las variables aleatorias, su nivel de incertidumbre y su nivel de participación, su tipo de distribución de probabilidades y su posible grado de correlación.

A continuación se evalúan las probabilidades de falla del sistema (o de sus componentes) y también la manera de cómo evaluar el riesgo.

Estimar las consecuencias de cada uno de los modos de falla identificados. Consecuencias económicas, ambientales, sociales, políticas, imagen corporativa, etc. Cada una de ellas le dará un peso específico al modo de falla en cuestión; algunas se miden en pesos, otras en daños causados, en tiempo de reparación, en vidas humana. Para poder sumar todas las consecuencias se deben expresar en las mismas unidades (costos asociados o equivalentes).

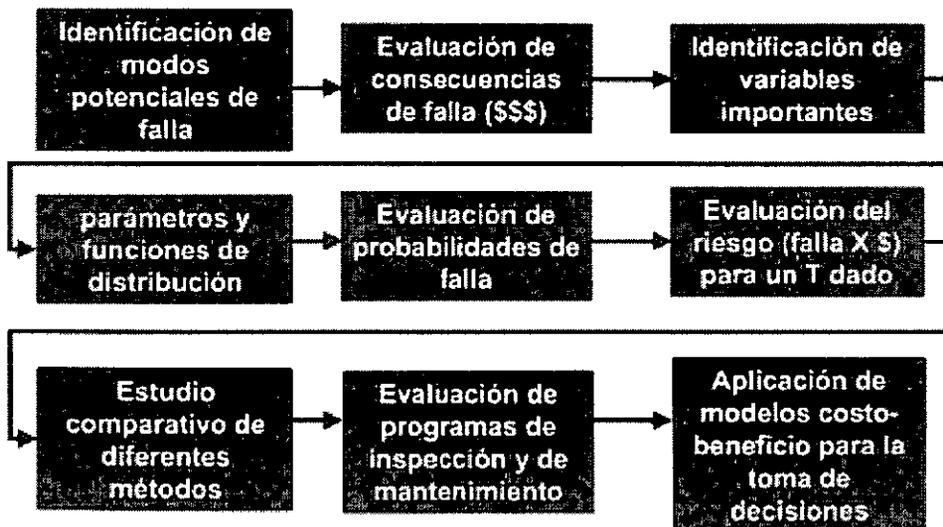
Finalmente, a partir de los resultados obtenidos, es indispensable llegar a la toma de decisiones, las cuales pueden estar basadas en valores subjetivos del riesgo, en valores analíticos de confiabilidad o en estimaciones económicas obtenidas mediante técnicas de evaluación costo – beneficio.

El análisis de riesgo permite responder preguntas tales como:

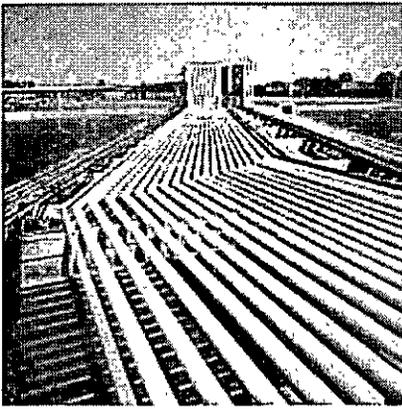
- ¿ Qué factor de seguridad se debe utilizar en el diseño para garantizar el funcionamiento deseado?

- ¿Cuál es la probabilidad de falla de una línea particular?
- Si ésta falla, ¿Cuál es el costo por suspensión del suministro y cuales serían sus consecuencias?
- ¿Qué tan probable es que la falla se presente en una zona altamente poblada?
- ¿Qué criterio se debe de seguir para reparar o cambiar un tramo de la línea?
- ¿Qué cantidad de dinero se debe de invertir en los diferentes rubros (mantenimiento, inspección, reparación, etc.) para mantener en óptimas condiciones a la línea?
- ¿Cuál es el diseño óptimo que nos proporciona la mejor relación costo beneficio?

Metodología



Glosario

**Ducto:**

Tubería para el transporte de crudo o gas natural entre dos puntos, ya sea tierra adentro o tierra afuera.

Ducto de transmisión:

Red de ductos que distribuye gas natural de una estación terrestre, vía estaciones de compresión, a centros de almacenamiento o puntos de distribución.

Asfalteno: Macromoléculas complejas de agregados aromáticos.

Biocidas: Producto químico utilizado para el control del crecimiento microbiano, (algas, hongos y bacterias).

Confiabilidad: La probabilidad de que un sistema cumpla las condiciones para las que fue creado. Complemento de la probabilidad de falla.

Corrosión electroquímica: Fenómeno de corrosión en presencia de una solución acuosa que involucra la transferencia de cargas o electrones.

Diablos instrumentados: Artefacto adaptado con sensores que pueden detectar corrosión o defectos en los ductos. Se inserta en el ducto y es arrastrado por el flujo de aceite o gas.

Flujo multifásico: Cualquier flujo donde estén presentes dos o más sustancias inmiscibles como, por ejemplo gas/aceite, aceite/agua o gas/aceite/agua. Este tipo de flujo ocurre con frecuencia en la salida de los pozos petroleros.

Gas amargo: Gas natural que contiene cantidades significativas de ácido sulfhídrico. El gas amargo se trata usualmente con trietanolamina para remover los elementos indeseables.

Gas dulce: Gas natural que contiene cantidades muy pequeñas de ácido sulfhídrico y bióxido de carbono. El gas dulce reduce las emisiones de bióxido de azufre a la atmósfera.

Gas natural: Mezcla de hidrocarburos, generalmente gaseosos presentes en forma natural en estructuras subterráneas. El gas natural consiste principalmente de metano (80%) y proporciones

significativas de etano, propano y butano. Habrá siempre alguna cantidad de condensado y/o aceite asociado con el gas.

Mecánica de la fractura: Es la ciencia que estudia la cuantificación de las combinaciones críticas de esfuerzos y tamaños de grietas que producirán extensiones de grieta y la falla mecánica de elementos estructurales sujetos a cargas.

Protección Catódica: Reducción de la velocidad de corrosión de un metal que se encuentra con un potencial oxidante, mediante un cambio de su potencial aplicando una fuerza electromotriz externa.

Riesgo: Probabilidad de que ocurra un suceso no deseado por el costo de las consecuencias, para un tiempo determinado.

Tomografía: Consiste en obtener imágenes de la estructura interna de un objeto en un plano determinado, a partir de una serie de mediciones externas de algún parámetro físico que se vea afectado por la composición interna del objeto. Por ejemplo, en la tomografía médica se mide la atenuación de los rayos X al atravesar el cuerpo en múltiples direcciones, mientras que en la tomografía eléctrica se hacen mediciones de impedancia entre diversos pares de electrodos colocados alrededor del objeto a examinar.

PROTECCIÓN CONTRA LA CORROSIÓN EN TUBERÍAS

Ing. José Gregorio Rendón

La corrosión es la principal causa de fallas en tuberías alrededor del mundo. Cuando una tubería falla, ocasiona grandes impactos en términos de pérdidas de producción, daños a la propiedad, contaminación y riesgo a vidas humanas.

Tuberías desprotegidas, enterradas bajo tierra, expuestas a la atmósfera o sumergidas en agua son susceptibles a la corrosión. Sin el apropiado mantenimiento, cualquier sistema de tuberías eventualmente puede deteriorarse. La corrosión puede debilitar la integridad estructural de la tubería y convertirla en un vehículo inseguro de transporte de fluidos. Sin embargo existen técnicas para extender indefinidamente la vida de las líneas de transporte de fluidos.

El presente trabajo tiene por objeto ilustrar el fenómeno de la corrosión, así como los tipos y métodos para controlarlas.

LEY DE LA ELECTRÓLISIS

Por definición, la corrosión es la destrucción de un metal o metales, a través de la interacción con un ambiente (ejem. suelo o agua) por un proceso electroquímico, es decir, una reacción que envuelve un flujo de corriente eléctrica e intercambio de iones.

En tuberías enterradas, o sumergidas en elementos acuosos, el proceso de corrosión es similar a la acción que tiene lugar en una pila de linterna, formada por un electrodo de carbón que ocupa el centro de la pila y un electrodo de zinc que hace de recipiente, separados ambos electrodos por un electrolito compuesto en esencia por una solución de NH_4Cl (fig. 1). Una lámpara incandescente conectada a ambos electrodos se

enciende continuamente debido a la energía eléctrica que suministran las reacciones químicas que tienen lugar en ambos electrodos. En el electrodo de carbón (polo positivo-cátodo), tiene lugar una reducción química y en el electrodo de zinc (polo negativo-ánodo), se realiza la oxidación por la cual el zinc metálico es convertido en iones hidratados, $Zn^{2+} - nH_2O$. Cuanto mayor es el flujo de electricidad a través de la pila, mayor es la cantidad de zinc que se corroe. Esta relación es cuantitativa como la demostró Michael Faraday a principios del siglo XIX (ley de Faraday):

$$\text{Peso del metal reaccionante} = kIt.$$

donde I es la intensidad en amperios, t es el tiempo y k una constante llamada *equivalente electroquímico*. El valor de k en el caso del zinc es $3,39 \times 10^{-4}$ g/C, definiéndose como culombio la cantidad de electricidad que pasa cuando una corriente de 1 A circula en 1 s.

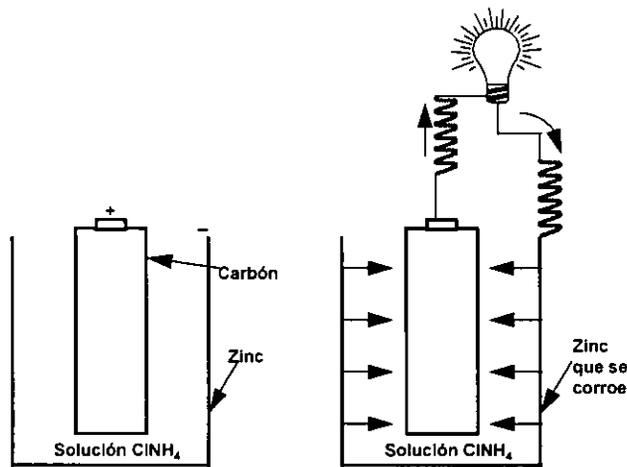


Figura 1 Pila Seca

EL CASO DE UNA TUBERÍA DE ACERO

Una tubería de acero vista al microscopio presenta una configuración similar a la fig. 2, es decir, granulada. Cada uno de estos "granos", de acuerdo al proceso de fabricación y calidad del material, se comporta como un electrodo con una tendencia anódica o catódica específica.

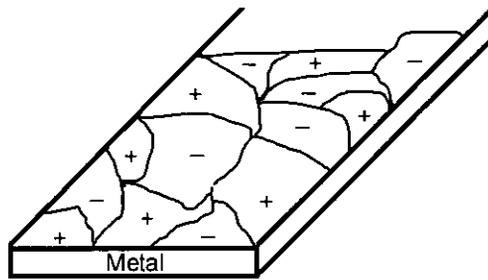


Figura 2 Vista ampliada de una superficie metálica.

Para que se conforme una pila o se cierre el circuito entre estos polos, es necesario un cable o medio electrolítico que transporte los electrones. Para el caso de la tubería enterrada este medio de transporte de electrones lo conforma el suelo y la tubería misma. (Ver fig.

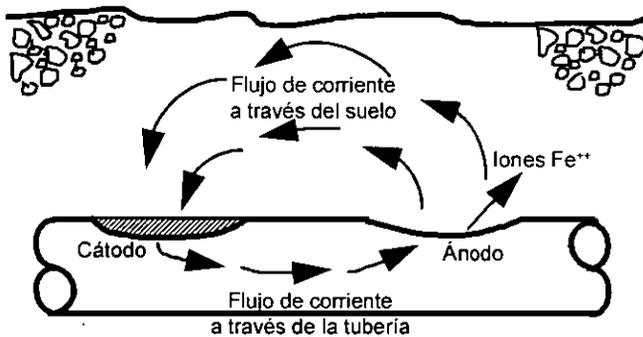


Figura 3

La zona con tendencia anódica cede electrones y la zona de tendencia catódica los recibe. El equivalente eléctrico de este circuito o celda de corrosión lo observamos en la figura 4.

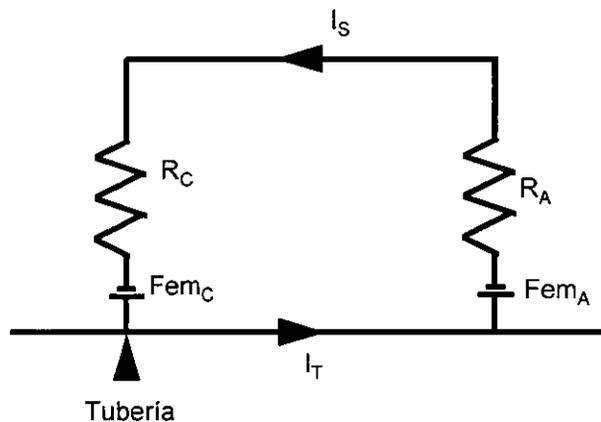


Figura 4

En el interfase entre el metal y el suelo existe una fuerza electromotriz (FEM), también llamado potencial de referencia. Cuando la corriente fluye, la fuerza electromotriz cambia de tal manera que las proximidades entre el metal y el suelo pueden ser representada por una resistencia en serie con una fuente de FEM.

Estos dos circuitos juntos representan una celda de corrosión en la cual Fem_C es el potencial del cátodo, R_C la resistencia del cátodo, Fem_A es el potencial del ánodo, R_A es la resistencia del ánodo y finalmente I es la corriente a través del circuito.

PROTECCIÓN CONTRA LA CORROSIÓN

Todo material metálico sin la debida protección y en un medio que propicie el intercambio de electrones es susceptible a corroerse.

Existen cuatro métodos comúnmente utilizados para controlar la corrosión en tuberías, estos son recubrimientos protectores y revestimientos, protección catódica, selección de materiales e inhibidores de corrosión.

Recubrimientos y revestimientos: estas son las principales herramientas contra la corrosión, a menudo son aplicados en conjunción con sistemas de protección catódica para optimar el costo de la protección de tuberías.

Protección Catódica: es una tecnología que utiliza corriente eléctrica directa para contrarrestar la normal corrosión externa del metal del que esta constituido la tubería. La protección catódica es utilizada en los casos donde toda la tubería o parte de ella se encuentra enterrada o sumergida bajo el agua. En tuberías nuevas, la protección catódica ayuda a prevenir la corrosión desde el principio; en tuberías con un período de operación considerable puede ayudar a detener el proceso de corrosión existente y evitar un deterioro mayor.

Selección de Materiales: se refiere a la selección y empleo de materiales resistentes a la corrosión, tales como: acero inoxidable, plásticos y aleaciones especiales que alarguen la de vida útil de una estructura, por ejemplo de la tubería. Sin embargo, en la selección de materiales resistentes a la corrosión el criterio fundamental no es, en esencia, la protección de una estructura, sino la protección o conservación del medio donde esta existe.

Inhibidores de Corrosión: son sustancias que aplicadas a un medio particular, reducen el ataque del ambiente sobre el material. bien sea metal o acero de refuerzo en concreto. Los inhibidores de corrosión extienden la vida de las tuberías, previniendo fallas y evitando escapes involuntarios.

Evaluar el ambiente en el cual está la tubería o en el sitio donde se ha de colocar, es muy importante para el control de la corrosión, no importa cual método o combinación de estos se emplee. Modificar el ambiente en las inmediaciones de la tubería, como por ejemplo reducir la humedad o mejorar el drenaje, puede ser una manera simple y efectiva de reducir la potencialidad de la corrosión.

Además, emplear personal entrenado en el control de la corrosión es crucial para el éxito de cualquier programa de mitigación de corrosión.

PROTECCIÓN DE TUBERÍAS SUPERFICIALES

Las tuberías expuestas al aire libre, son propensas al depósito o acumulación de agua, polvo, herrumbre, escapes de vapor, salitre, etc. La acumulación de estas sustancias en tuberías aéreas forma pequeñas pilas galvánicas que eventualmente corroen la superficie del metal. La aplicación de pintura y un programa de limpieza superficial y mantenimiento es suficiente para alargar la vida útil de la tubería. Sin embargo la aplicación del recubrimiento de pintura debe hacerse con especial cuidado, para que cumpla su misión de aislante de agentes externos. A continuación se describe el tratamiento que debe aplicar.

- - Eliminar la grasa y depósitos de aceite, depositada en la superficie del metal, mediante el empleo de trapos limpios saturados con un adalgazador o gasolina blanca (libre de plomo).
- - Para eliminar el barniz de fábrica, escamas de laminación, herrumbre, salpicaduras de soldadura y humo, tierra, etc. deberá frotarse la tubería con un cepillo de alambre hasta obtener una superficie completamente limpia, de color gris metálico brillante. En caso de existir depósitos fuertes de óxido y escorias de fundición, se removerán, con martillo y cincel y luego se utilizará cepillo de alambre.
- - Antes de aplicar el fondo o pintura base, la superficie deberá limpiarse cuidadosamente con un paño humedecido en solvente para eliminar partículas de hierro y alambre producidas al utilizar la limpieza con cepillo metálico.
- - Como primera capa de recubrimiento se debe aplicar dos manos de un imprimador de agarre. Como película intermedia se utiliza comúnmente rojo óxido de plomo, igualmente a dos capas. Por último como

capa de acabado utilice dos manos de un esmalte compatible con el sistema imprimante y película intermedia.

- - En aquellos puntos donde la pintura tienda a deslizarse dejando puntos propicios para la corrosión, tales como: soldadura, ángulos, bordes y esquinas se efectuarán retoques de fondo a fin de aumentar el espesor de la película.

Es recomendable que, como sistema de recubrimiento, se apliquen las películas de imprimante, capa intermedia y capa de acabado de un mismo fabricante de pintura. Igualmente conveniente es cumplir con las recomendaciones del fabricante del recubrimiento en cuanto a la preparación de la superficie, implementos de pintura, mezcla del producto y técnica de aplicación.

El cumplimiento de este proceso y un programa de inspección y mantenimiento de la línea nos garantizará la prolongación de la vida útil de la tubería.

PROTECCIÓN DE TUBERÍAS ENTERRADAS

Las tuberías enterradas, a diferencia de las superficiales, se encuentran completamente sumergidas en un medio electrolítico. Cada suelo tiene características particulares de resistividad-conductividad específicas, y a lo largo de la longitud de la línea esta resistividad varía por efectos de cercanías a cuerpos de agua, instalaciones enterradas, bases de edificaciones, torres de alta tensión, otras tuberías, etc.. Para garantizar la protección contra la corrosión de una tubería enterrada no es suficiente un recubrimiento de pintura. Es necesario la aplicación de revestimientos que aislen la tubería del medio en que se encuentra. Estos revestimientos pueden ser: polietileno o polipropileno, resina epóxica, breca epóxica, imprimante y cinta plástica adhesiva (teipe), etc.. El polietileno, polipropileno y resina epóxica son de aplicación industrial y las tuberías deben enviarse a plantas de revestimiento especializadas en aplicar este tipo de protección a los tubos. La breca y la combinación de imprimantes y teipes pueden aplicarse en sitio.

Ningún revestimiento garantiza una protección del 100%. Impurezas en el material o proceso de aplicación de la capa protectora, golpes o ralladuras al momento del transporte o instalación pueden desmejorar el aislamiento. Es por esta razón que para garantizar la prolongación de la vida útil de una tubería revestida se acompaña de un sistema de protección catódica.

La manera básica como funciona un sistema de protección catódica se ilustra en la figura 5.

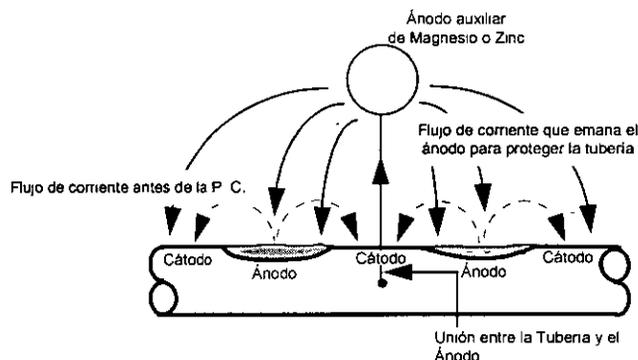


Figura 5

Esta figura muestra como el área afectada del tramo de tubería mostrado en la figura 3 es convertido en cátodo con la cancelación de todas las áreas de descarga de corriente a través de la superficie de la tubería; es decir, el ánodo auxiliar suministra la corriente que antes suministraban las áreas anódicas de la superficie del tubo. El circuito eléctrico equivalente se muestra en la figura 6.

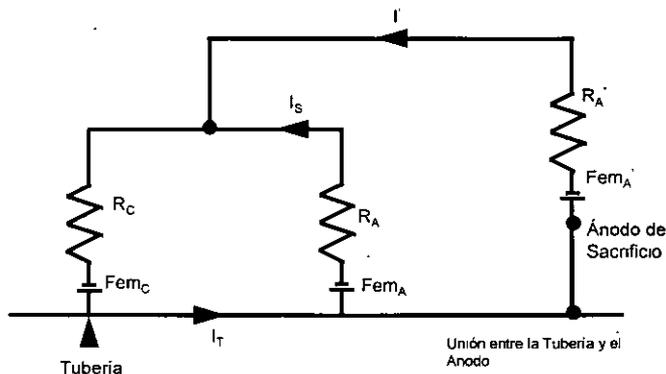


Figura 6.

A diferencia del circuito de celda de corrosión, este muestra una F_{em_A} como potencial auxiliar del ánodo, una R_A como una resistencia auxiliar entre el ánodo y el suelo e I' como la corriente proveniente del ánodo externo.

El circuito mostrado en la figura 6, puede plantearse de una manera más compleja si incluimos la resistencia del revestimiento y la resistencia de los rellenos utilizados en los lechos de ánodos para mejorar la capacidad de emisión de corriente del mismo. Igualmente pudiéramos incluir el rectificador utilizado en los sistemas de protección por corriente impresa, donde la corriente cedida por el ánodo es aportada por una fuente de corriente directa. Sin embargo para todos los casos el principio es el mismo, un elemento denominado ánodo de sacrificio, suplente la corriente que, eventualmente, las zonas anódicas de la superficie de la tubería (puntos de corrosión) estarían en situación de entregar para hacer funcionar la celda de corrosión.

Otras situaciones como interferencia con estructuras metálicas, distanciamiento entre líneas enterradas y torres de alta tensión son áreas de atención especial donde debemos tomar previsiones adicionales, para evitar fugas de carga o corrosión acelerada de alguno de los dos elementos en interferencia. Igualmente cuando la tubería aflora a la superficie o se interconecta con alguna instalación superficial, debemos colocar empaaduras aislantes para evitar escapes de corriente de protección no necesarias en instalaciones aéreas.

Consideraciones finales

El control de la corrosión es un proceso continuo y dinámico. La clave de un efectivo control de la corrosión en tuberías está en la calidad del diseño y la instalación de los equipos; en el empleo de la tecnología apropiada, un mantenimiento continuo y monitoreo ejecutado por personal entrenado. Un efectivo programa de monitoreo e inspección puede ser la mejor garantía contra problemas relacionados con la corrosión.

El control efectivo de la corrosión extiende la vida útil de cualquier tubería. El costo de una parada inesperada por un escape supera en magnitud los gastos que acarrea la instalación de un sistema de protección contra la corrosión. Controlar el deterioro de las tuberías por corrosión ahorra dinero, preserva el ambiente, protege la integridad de las instalaciones y de las vidas humanas.

Dirección de correos del autor: José Gregorio Rendón mmr1@telcel.net.wv

Fuente

NACE, "PIPELINE CORROSION" An Issue Paper from NACE International, Approved March 12, 1997

CORBETT, RICHARD A "Cathodic Protection as an Equivalent Electrical Circuit" 1985.

SOLDITECA, "PROTECCIÓN CATODICA" 1991

