Índice

Capitulo 2 – Corrosión Química.....2

Capitulo 3 – Corrosión electroquímica.....21

Capitulo 4 – Curvas de polarización.....66

Capitulo 5 – Pasividad de metales.....93

Capitulo 6 – Pares galvánicos.....101

Capitulo 7 – Corrosión intergranular.....113

Capitulo 8 – Picado u corrosión intersticial.....141

Capitulo 9 – Corrosión bajo tensión.....183

Capitulo 10 – Corrosión fatiga.....235

Capitulo 11 – Erosión corrosión – Cavitación.....247

Capitulo 12 – Disolución selectiva (Dealeado).....262

Capitulo 13 – Aleaciones resistentes a la corrosión.....277

Capitulo 14 – Corrosión microbiológica.....293

Capitulo 15 – Degradación del hormigón.....307

Capitulo 16 – Degradación de vidrios y cerámicos.....324

Capitulo 17 –Degradación de polímeros.....342

Capítulo 2

CORROSIÓN QUÍMICA [1]

2.1. ESPESORES DE OXIDO

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

TABLA 2.I

ESPESOR Å [1]	TIPO	COLOR	ESTRUCTURA	ADHESIÓN
Metal/ /Óxido	solución sólida	ninguno	cristalino	---------
1	capa absorbida	ninguno	posible cristalinidad	buena
10	oxido formado a temperatura ambiente	ninguno	alguna cristalinidad	buena
10^2	películas delgadas de óxido	generalmente colores de interferencia	cristalino	generalmente buena
10^3				
10^4	películas gruesas de óxido	gris o negro	cristalino	variable
10^5	batiduras o cascarillas de laminación	variable	macrocristalino	generalmente pobre
10^6				

[1] La unidad Angstrom: 1 Å = 10^{-8} cm, se usó con mucha frecuencia para medir espesores de óxidos, distancias atómicas, etc. Ahora, al adoptarse universalmente el sistema métrico esta unidad de medida ha caído en desuso

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

Es usual hacer una distinción entre películas delgadas y gruesas. Tal distinción es útil al estudiar los mecanismos de crecimiento de los óxidos, pero es una clasificación arbitraria. Se suelen llamar óxidos delgados aquellos cuyo espesor es inferior a los 1000 Angstroms (100 nm), y óxidos gruesos a los que tienen un espesor mayor.

Inicialmente se suponía que las películas delgadas crecían a partir de la capa absorbida en una forma continua. Se suponía que en todo momento el espesor de dicha película era uniforme, y se habían propuesto numerosos mecanismos que trataban de explicar dicho crecimiento. Sin embargo Benard y otros (2,3) demostraron que, tanto en oxidación como en sulfuración de metales, durante la etapa inicial del crecimiento de la película se forman núcleos de sulfuro u óxido. El proceso ocurre en tres etapas, ver Figura 2.1. Primero la superficie del metal aparece limpia y brillante por un tiempo. Luego aparecen súbitamente núcleos de óxidos que comienzan a extenderse sobre la superficie del metal. Esta segunda etapa concluye cuando los núcleos se encuentran entre sí y cubren toda la superficie. La tercer etapa es la de engrosamiento del óxido resultante de este conglomerado de núcleos. Se trata de un proceso de nucleación que depende de la temperatura y de la presión de oxidante.

En todos los casos se ha observado que el número de núcleos es independiente del tiempo, pero que aumenta con la presión parcial del oxidante. En cobre a 500ºC por ejemplo (4) se ha observado que para una presión parcial de oxígeno de 2.10^{-3} mm Hg se contaron 6000 núcleos por mm^2, en tanto que para una presión parcial de oxígeno de 10^{-1} mm Hg el número de núcleos por mm^2 era de 1.000.000.

La Figura 2.2 muestra un ejemplo de núcleos de óxidos de hierro formados en vapor de agua a 600ºC (5). En este caso sobre un óxido uniforme de unos 50 Å se forman núcleos de unos 400 Å de alto, que crecen lateralmente hasta cubrir la superficie del hierro.

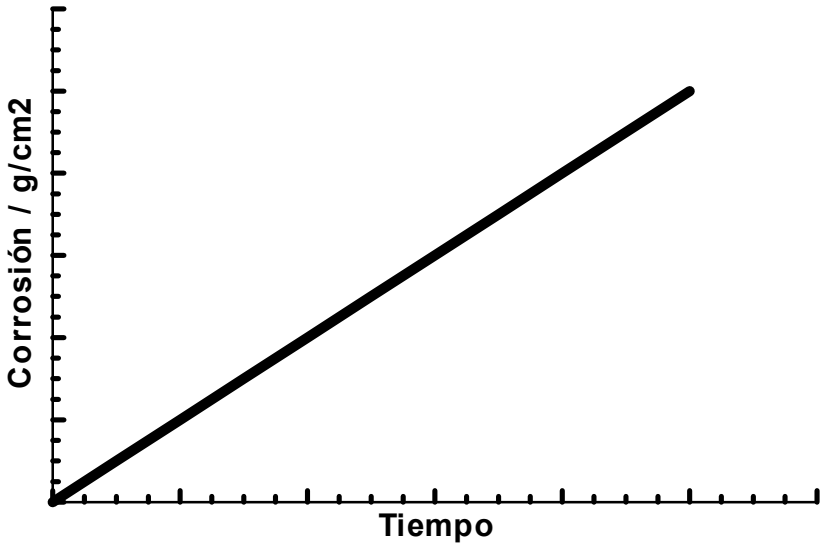
Aunque la nucleación aparece solamente en las etapas iniciales de la oxidación, su existencia define la textura estructura y epitaxia de los óxidos más gruesos.

2.2. CAPAS GRUESAS Y TRANSPORTE

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

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

Corrosión = K. tiempo



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

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

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

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

Si la relación es menor que 1 se tiene un óxido poroso, si es mayor que 1 se tiene un óxido continuo. Este mismo criterio puede aplicarse a otros compuestos aparte de los óxidos. Así el magnesio en aire da una relación menor que 1 pero en presencia de azufre la relación es mayor que 1. Los autores presentaban como confirmación los datos de la tabla 2.II.

TABLA 2.II

Aluminio - Al_2O_3	1,29	Litio - Li_2O	0,57
Bario - BaO	0,69	Magnesio - MgO	0,81
Cadmio - CdO	1,21	Manganeso - MnO_2	2,27
Calcio - CaO	0,64	Níquel - NiO	1,70
Cesio -Cs_2O	0,47	Plomo - PbO	1,28
Circonio - ZrO_2	1,49	Potasio - K_2O	0,45
Cobalto - CoO	1,75	Silicio - SiO_2	1,89
Cobre - Cu_2O	1,67	Sodio - Na_2O	0,58
Cromo - Cr_2O_3	2,02	Titanio - TiO_2	1,76
Estaño - SnO	1,28	Torio - ThO_2	1.35
Estroncio - SrO	0,65	Tungsteno - WO_2	1.88
Hierro - Fe_3O_4	2,10	Zinc - ZnO	1,59

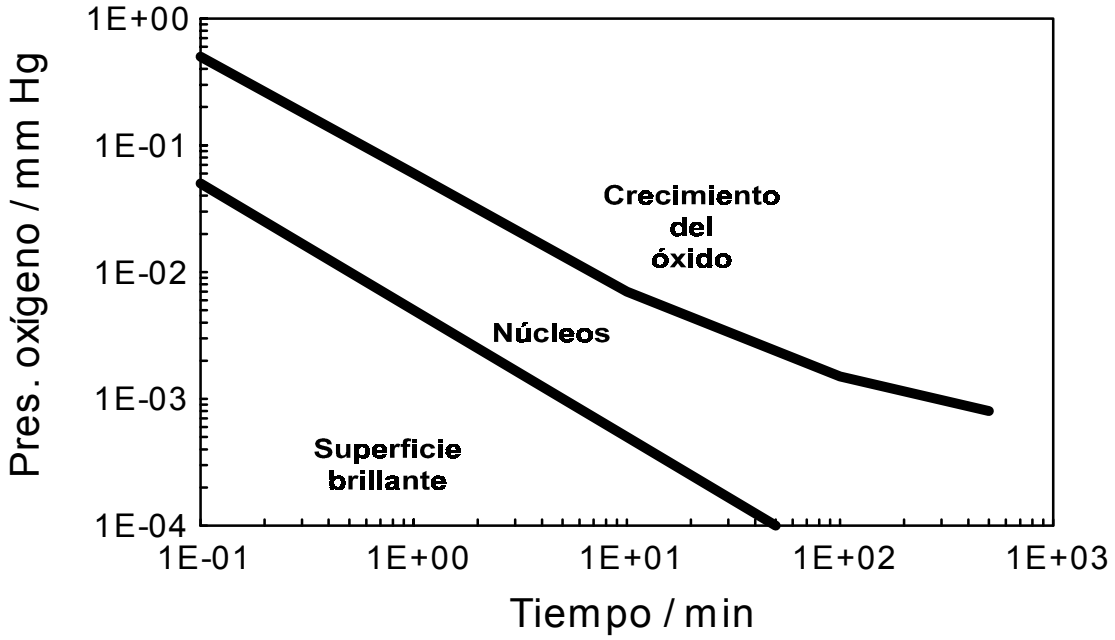


Figura 2.1. Formación de núcleos de Cu_2O sobre cobre a 550ºC. Efecto de la presión del oxígeno y del tiempo de exposición. Benard (2).

Figura 2.2. Película de óxido extraída de una superficie de hierro, mostrando núcleos de óxido. (10.000X) Taylor y col. (5).

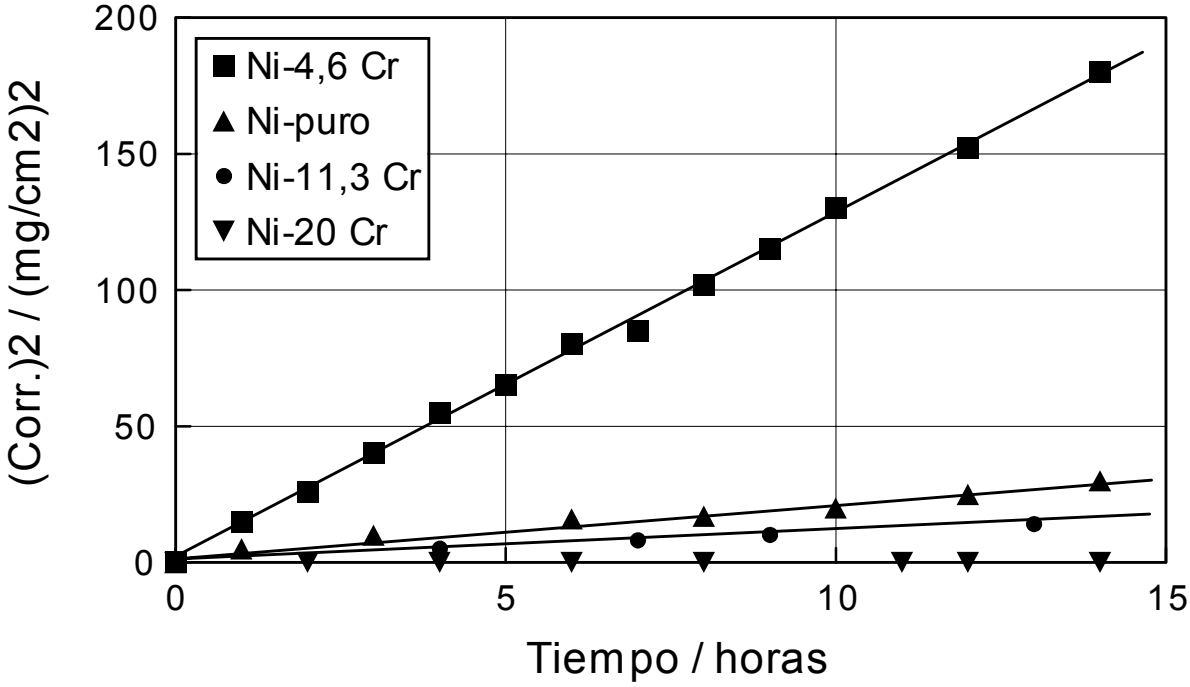


Figura 2.3. Cinética de oxidación en aire a 1000ºC del níquel puro y de aleaciones Ni-Cr, según Moreau (15). Nótese que la cinética sigue una ley parabólica y se ha representado el aumento de peso elevado al cuadrado.

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

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

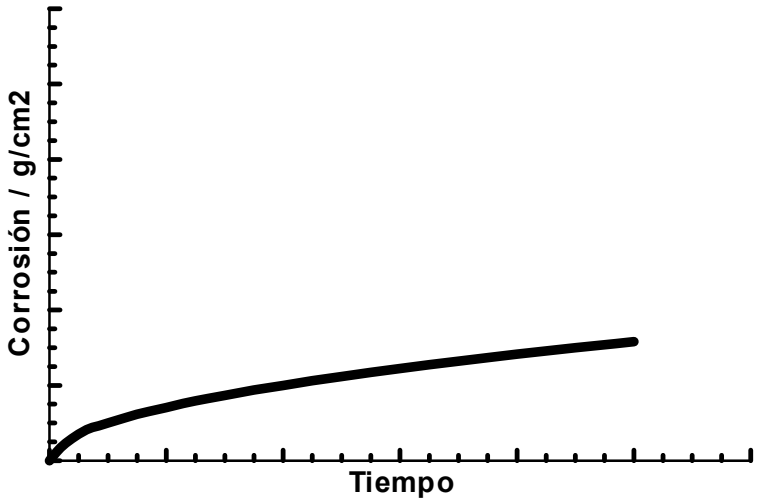
De esta manera, la velocidad de oxidación estaría gobernada por la velocidad con que la especie reactiva es transportada a través del óxido. El flujo del material y por consiguiente la velocidad de aumento de espesor del óxido será, según esto, inversamente proporcional al espesor del óxido ya formado:

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

y = espesor del óxido
t = tiempo
K = constante

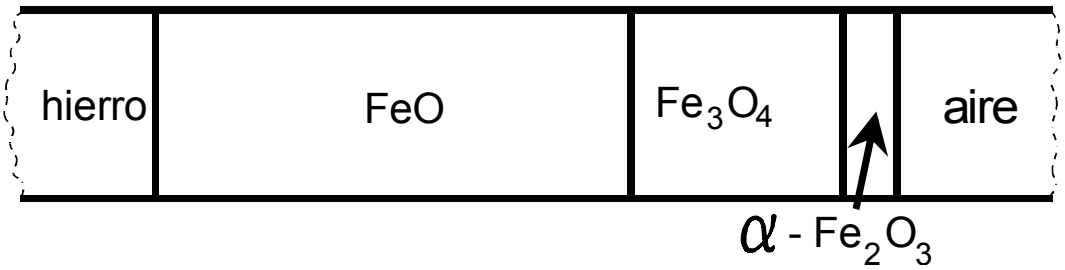
que por integración nos da una ley parabólica de crecimiento del óxido:

$$\textbf{Corrosión} = \mathbf{K \cdot t^{1/2}}$$



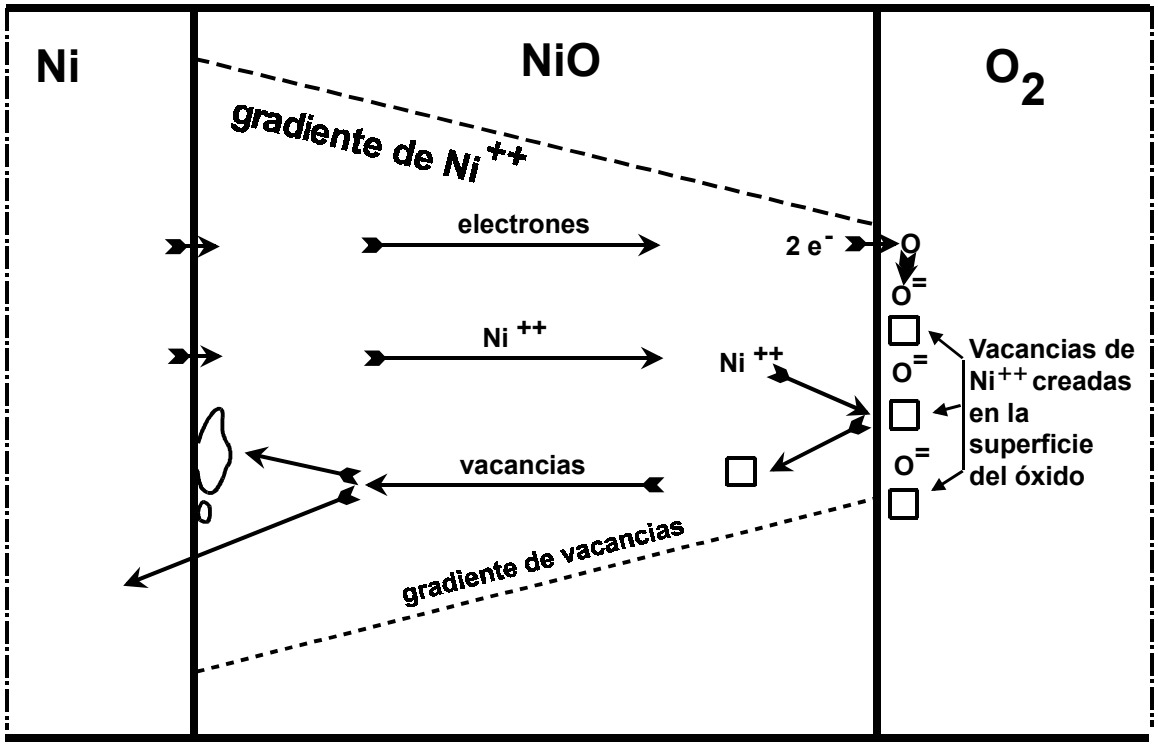
Los resultados acumulados desde 1923 hasta la fecha confirman que el crecimiento de óxidos está gobernado por difusión, y que la ley parabólica es aplicable en muchos casos. Por ejemplo, el hierro sigue una ley parabólica de oxidación entre 500° y 900°C. Otros metales que siguen esta ley son el níquel (ver Figura 2.3) y el cobalto por encima de 900°C, el cobre por encima de 400°C, etc. Esta ley parabólica de crecimiento se cumple también en otros compuestos, aparte de los óxidos. Por ejemplo, se observó que el crecimiento de halogenuros sobre plata metálica sigue una ley parabólica (7) cuando el metal es expuesto a la acción de vapores de halógenos a temperatura ambiente.

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



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

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



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

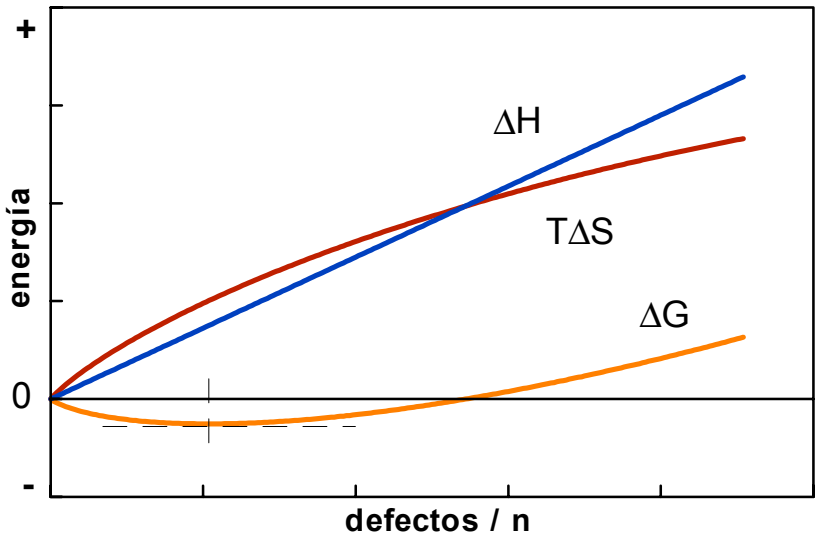
2.3. ESTRUCTURA Y ESTEQUIOMETRÍA DE ÓXIDOS

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 lo que se conoce actualmente acerca de la estructura de los mismos.

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

Por ejemplo en los óxidos de hierro el oxígeno puede presentar varias secuencias de apilamiento compactos (12). El oxígeno forma un apilamiento compacto de secuencia -ABC-ABC- en los siguientes óxidos: FeO, Fe_3O_4, γ-Fe_2O_3, γ-FeO.(OH); y apilamiento compacto de secuencia -AB-AB- en los siguientes: α-FeO(OH) y α-Fe_2O_3.

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



$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$$

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

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

2.3.a. Óxidos tipo-p

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

Para formar una nueva capa de óxido sobre el NiO el O_2 se adsorbe sobre la superficie del óxido y se disocia en átomos de O. Este O adsorbido capta electrones del NiO formando una red de $O^{=}$ sobre el óxido, en la que se intercalan luego iones Ni^{++} del mismo cristal. De esta manera el oxígeno que se incorpora a la red de óxido lo hace formando vacancias de cationes ($Ni^{++}\square$) y vacancias o agujeros de electrones ($e\square$) en el cristal. Los agujeros de electrones pueden ser representados como iones Ni^{+++} en posiciones normales de la red. La reacción química que da lugar a la formación de óxido de níquel no estequiométrico suele ser escrita de esta manera:

$$\tfrac{1}{2}\, 0_2 \rightarrow NiO + (Ni^{++}\square) + 2\,(e\square) \qquad [2.1]$$

La ecuación [2.1] indica que por cada átomo de oxígeno absorbido por la red se forman una vacancia de catión y dos agujeros de electrones. Si $n(Ni^{++}\square)$ y $n(e\square)$ son las concentraciones de vacancias y agujeros, respectivamente, en equilibrio con el oxígeno, aplicando la ley de acción de masas a la ecuación anterior queda:

$$n(Ni^{++}\square) \,.\, n^2\,(e\square) = p^{1/2} \,.\, K \qquad [2.2]$$

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

$$2 \,.\, n(Ni^{++}\square) = n(e\square) = n' \qquad [2.3]$$

e introduciendo n' en la ecuación [2.2] resulta

$$n' = 2 \,.\, K^{1/3} \,.\, p^{1/6} \qquad [2.4]$$

Como la conductividad eléctrica de óxido es proporcional a n' la ecuación [2.4] predice que dicha conductividad será proporcional a $p^{1/6}$. Como esta relación entre conductividad y presión de oxígeno puede medirse experimentalmente, es posible comprobar el tipo de defectos existentes en el NiO.

El óxido cuproso, Cu_2O, se comporta en forma similar al NiO y la relación que lleva a la no estequiometría es la siguiente:

$$\frac{1}{2}\, 0_2 \rightarrow Cu_2O + 2\,(Cu^{+}\square) + 2\,(e\,\square) \qquad [2.5]$$

La concentración de defectos estará dada por

$$n' = K^{1/4} \cdot p^{1/8} \qquad [2.6]$$

Estos óxidos conducen la electricidad por movimiento de agujeros de electrones (portadores positivos). En todos los óxidos del tipo-p la concentración de defectos, y por ende la conductividad, aumenta al aumentar la presión de oxígeno. Pertenecen a este tipo los siguientes compuestos: FeO, CoO, Ag_2O, MnO, Bi_2O_3 , Cr_2O_3, $T1_2O$, CuI, SnS, etc. (4).

Cu^{+} Cu^{+} $\square$ Cu^{+}

$O^{=}$ $O^{=}$ $O^{=}$ $O^{=}$

Cu^{+} Cu^{++} Cu^{+} Cu^{+}

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

2.3.b. Óxidos tipo-n

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

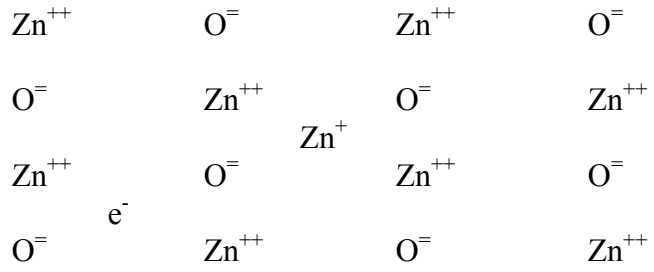
Una de las posibles reacciones de no estequiometría es la siguiente:

$$ZnO \rightarrow \frac{1}{2}\, O_2 + (Zn^{+}\, O) + (e\, O)$$

la cual llevaría a la siguiente relación:

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

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



Óxido de cinc, ejemplo de un semiconductor tipo-n.(4) La proporción de intersticiales de Zn monovalentes y divalentes depende de la temperatura.(17)

A alta temperatura los defectos cristalinos no permanecen estáticos en sus posiciones en la red. Una vacancia catiónica se mueve toda vez que un catión vecino salta a dicha vacancia. Del mismo modo tenemos movimientos de agujeros de electrones y de electrones libres. Como el movimiento de agujeros y de electrones libres es mucho más fácil que el movimiento de iones, la oxidación estará controlada principalmente por la difusión iónica.

De lo visto hasta ahora resulta que un óxido protector será tanto más eficiente cuanto menor sea el número de defectos iónicos que contenga, y cuanto más difícil sea el movimiento de los mismos. Así por ejemplo el FeO presenta una concentración de defectos muy grande, y su capacidad protectora a alta temperatura es muy pobre. En cambio el NiO tiene una concentración de defectos baja, y el Cr_2O_3 y Al_2O_3 son muy buenos óxidos protectores debido a su muy bajo contenido en defectos.

2.4. EFECTO DE LOS ALEANTES

Aparte de la temperatura y la presión de oxidante, existen otros medios por los se puede variar la concentración de defectos en un óxido. Verwey y otros (13,15) descubrieron en 1948 que el NiO puede disolver cantidades apreciables de óxido de litio (Li_2O). Al tener un radio parecido al del ion Ni^{++}, el ión Li^+ puede entrar en la estructura sin causar mucha distorsión.

Por cada ion Li^+ que entra se debe formar un ion Ni^{3+} para mantener la electroneutralidad. Se obtiene así un óxido negro, buen conductor de la electricidad. los cambios en la resistividad llegan a ser muy importantes (13), ver tabla 2.III.

TABLA 2.III

	Composición del óxido	Resistividad
$Li_xNi_{l-x}O$	$x < 10^4$	100.000 ohm.cm
	x = 0,1	0,1 ohm.cm

Como el equilibrio entre concentraciones de defectos debe mantenerse, la entrada de Li^+ produce un aumento en la conductividad electrónica, pero disminuye la concentración de defectos iónicos, vacancias catiónicas. El resultado es que la velocidad de oxidación del níquel dopado con Li^+, o con Ag^+, u otro metal monovalente, es apreciablemente menor que la del níquel puro. En cambio si se agregan iones de mayor valencia que Ni (Cr^{3+}, Mn^{3+}, Mn^{4+}) el número de vacancias catiónicas aumenta, aumentando la velocidad de oxidación.

$O^=$	Ni^{++}	$O^=$	Ni^{3+}	$O^=$
Ni^{++}	$O^=$	Ni^{++}	$O^=$	Ni^{++}
$O^=$	Ni^{3+}	$O^=$	□	$O^=$
Ni^{++}	$O^=$	Ni^{++}	$O^=$	Ni^{++}

Óxido de níquel como ejemplo de semiconductor tipo-p. (4)

$O^=$	Ni^{++}	$O^=$	Cr^{3+}	$O^=$	Ni^{++}
Cr^{3+}	$O^=$	Ni^{++}	$O^=$	Ni^{++}	$O^=$
$O^=$	□	$O^=$	Ni^{3+}	$O^=$	Ni^{++}
Ni^{3+}	$O^=$	Ni^{++}	$O^=$	□	$O^=$

Óxido de níquel conteniendo una pequeña cantidad de óxido de cromo. (4)

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

Zn^{++}	$O^=$	Zn^{++}	$O^=$	Zn^{++}	$O^=$	Al^{3+}	$O^=$
	Zn^+		e^-				
$O^=$	Zn^{++}	$O^=$	Zn^{++}	$O^=$	Zn^{++}	$O^=$	Zn^{++}
						e^-	
Zn^{++}	$O^=$	Al^{3+}	$O^=$	Zn^{++}	$O^=$	Zn^{++}	$O^=$
			e^-				
$O^=$	Zn^{++}	$O^=$	Zn^{++}	$O^=$	Zn^{++}	$O^=$	Zn^{++}

Oxidación de Zn-Al, según Bénard (15).

Zn^{++} $O^{=}$ Zn^{++} $O^{=}$ Zn^{++} $O^{=}$ Zn^{++} $O^{=}$

Zn^{+}

$O^{=}$ Li^{+} $O^{=}$ Zn^{++} $O^{=}$ Zn^{++} $O^{=}$ Zn^{++}

Zn^{+} e^{-}

Zn^{++} $O^{=}$ Zn^{++} $O^{=}$ Zn^{++} $O^{=}$ Zn^{++} $O^{=}$

Zn^{+}

$O^{=}$ Zn^{++} $O^{=}$ Zn^{++} $O^{=}$ Li^{+} $O^{=}$ Zn^{++}

Oxidación de Zn-Li, según Bénard (15).

2.5. MAYOR TENOR DE ALEANTES. CASO DEL Ni-Cr

Por las razones que acabamos de ver, el agregado de Cr acelera la oxidación del Ni. Sin embargo con contenidos altos de Cr el comportamiento varía. La velocidad de oxidación del Ni en aire a 1000°C aumenta constantemente hasta contenidos de Ni-6% Cr. Hasta este punto la acción del cromo está concentrada en el aumento del número de vacancias catiónicas en el NiO . Para contenidos mayores de Cr la velocidad de oxidación comienza a disminuir, Fig. 2.3, alcanzando el valor del Ni puro para Ni-10% Cr y volviéndose despreciable para Ni-20% Cr. La observación metalográfica explica el comportamiento de la aleación. Para bajos contenidos de Cr, el óxido formado es prácticamente todo NiO, con algunas inclusiones de $NiCr_20_4$. En cambio, en las aleaciones de alta resistencia se observan capas contínuas de $NiCr_20_4$ y Cr_20_3, que son las determinantes de la alta resistencia a la oxidación de estas aleaciones.

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

2.6 ALEACIONES RESISTENTES A LA OXIDACIÓN

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

2.6.a Aleantes heterovalentes

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

1) La oxidación del metal puro debe ser controlada por un mecanismo de difusión de defectos en la red cristalina del óxido.

2) Debe conocerse el tipo de defectos presentes en el óxido.

3) El elemento adicionado debe ser soluble en el óxido. Esto hace que el método sólo se aplique a concentraciones bajas de aleante.

4) Se debe estar seguro de que el aleante no cambia de valencia al entrar en el óxido.

2.6.b. Oxidación selectiva

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

2.7 PROTECCIÓN POR METALIZADO

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

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

Los métodos de protección por recubrimiento están siendo aplicados también a metales refractarios tales como el molibdeno, tungsteno, tantalio o niobio, cuando se requiere trabajar a muy altas temperaturas. Exigencias de este tipo se encuentran en los

materiales usados en toberas de cohetes y motores a reacción. En tales casos el material de recubrimiento puede ser de óxidos, nitruros, siliciuros o combinaciones de metal y refractario (cermets) (4).

2.8 METALIZADO DE ALEACIONES FERROSAS

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

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

El método utilizado para obtener el metalizado varía según el metal a aplicar y la utilización a la que está destinado el producto. La tabla 2.IV describe algunos de estos métodos.

2.9 OTRAS CONSECUENCIAS DE LA RELACIÓN DE PILLING Y BEDWORTH

Además de ser importante para definir el comportamiento de un metal a la oxidación, la relación de Pilling y Bedworth es útil para entender otros fenómenos observados en la corrosión de metales. Tal como se vio en la tabla 2.1, metales de uso común, tales como el hierro, al corroerse forman productos de corrosión que ocupan el doble de volumen que el metal consumido. A diferencia de los gases, tanto los líquidos como los sólidos son prácticamente incompresibles. Para producir una variación de volumen perceptible en un sólido, deben aplicarse presiones excesivamente elevadas, tal como puede verse en la figura 2.3.

Tal como lo muestra la figura 2.3, para deformar un 1% por compresión, en un sólido, se requieren presiones cercanas a los 2000 MPa. Para tener una idea de las magnitudes, la resistencia máxima de un acero comercial de muy alta resistencia llega apenas a unos 2000 MPa. Si el producto de corrosión es óxido de hierro, el volumen ocupado por el óxido es el doble del volumen ocupado inicialmente por el hierro. Para que este producto de corrosión no cause ningún efecto sobre el material que lo rodea, debería comprimirse del orden de un 50%. De acuerdo con la figura 2.3 debería aplicarse una presión de 23.000.000 de MPa.

TABLA 2.IV

MÉTODO	ESPESOR (μm)	COMENTARIOS
Electro-deposición	0,1 a 200	Capas de composición uniforme. Estas capas son relativamente finas y a menudo porosas y con tensiones internas. Ej. Cd, Cu, Cr, Ni, Sn, Zn, Ag, Au, etc.
Inmersión	25 a 1500	Capas relativamente gruesas de buenas propiedades de cubrimiento y que pueden obtenerse rápidamente. El método está limitado a ciertos metales y las capas tienden a ser porosas y discontinuas para espesores inferiores a 20 micrones. Ej: Al, Pb, Sn, Zn.
Cementación	5 a 80	Las capas tienden a ser más finas que por otros métodos de difusión, pero pueden obtenerse con buena uniformidad y estrecha tolerancia de medidas de la pieza terminada. Hay limitaciones de tamaño de los artículos a tratar, y las cubiertas pueden ser duras y frágiles. Ej. Al, Cr, Zn, etc.
Envainado	5 a 10% de substrato	Se obtiene por soldadura por presión y se aplica a aquellos casos donde es posible laminar o trefilar. Ej.: Al, latón, etc.
Metalizado por proyección	70 a 400	La superficie de los depósitos tiende a ser rugosa, con poros, y en general el depósito contiene un alto contenido en óxidos. La composición del depósito es uniforme y puede controlarse seleccionando el material a depositar. Un operario bien entrenado puede obtener depósitos gruesos con buen cubrimiento. Ej. Al, Zn, Acero Inoxidable, etc.
Metalizado por vaporización	5 a 200	Poco adecuado para formas complejas. Se usa con fines decorativos, y también en electrónica, óptica, etc. Su ventaja radica en que todos los elementos sólidos y compuestos térmicamente estables pueden ser depositados por este medio.
Reacción química en fase vapor	5 a 250	El método es muy adecuado para geometrías complejas. Las cubiertas obtenidas por este método generalmente están aleadas al substrato y muestran buena adherencia. Ej. Cr, Mo, Ni, V, etc.

La conclusión es que si los productos de corrosión se generan en un ámbito cerrado, al ocupar un volumen mayor que el metal consumido generan tensiones mecánicas que suelen ser muy elevadas. Esto puede llevar a consecuencias indeseables. Como ejemplo se mencionan dos casos hallados en la práctica.

El primer ejemplo se da en la figura 2.4. Es frecuente ver en viaductos, puentes y otras estructuras de hormigón armado que el hormigón aparece descascarado y que la armadura interior de hierro aparece expuesta a la intemperie. El hormigón, cuando se encuentra en buenas condiciones, protege al hierro contra la corrosión. Sin embargo, si

el hormigón se degrada, el hierro comienza a corroerse. Dado que los productos de corrosión del hierro ocupan un volumen mayor que el metal no corroído, se generan fuertes tensiones de tracción sobre el hormigón. Dado que este material tiene baja resistencia a la tracción, se presenta el fenómeno descripto en la figura 2.4, que obliga a realizar costosos trabajos de reparación.

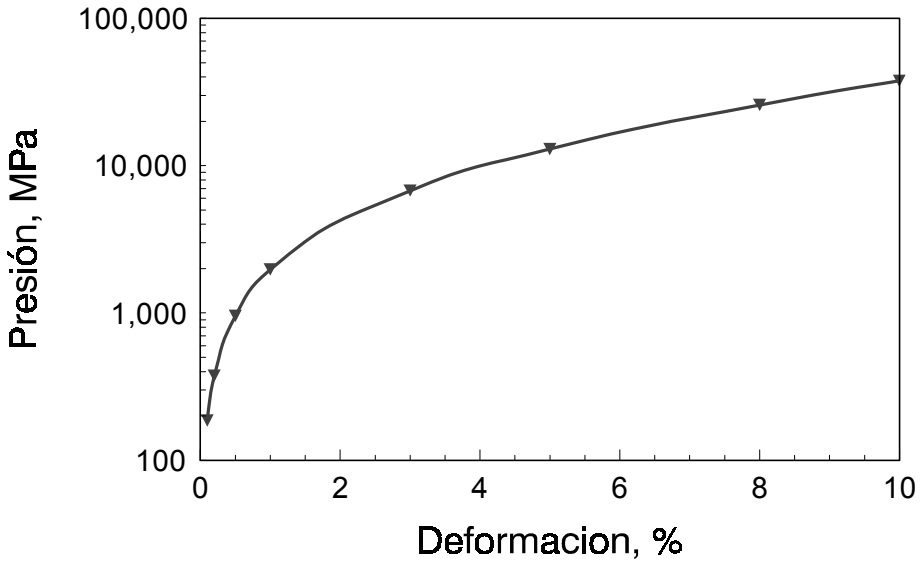


Fig. 2.3. Relación entre las presiones de compresión y la deformación producida en un sólido, por ejemplo un cristal de NaCl.

Otro ejemplo de fallas inducidas por el volumen de los productos de corrosión de un metal es el conocido como dentado o "denting" en generadores de vapor de centrales nucleoeléctricas. Estas fallas se presentaron por primera vez en 1975 en generadores de vapor de fabricación estadounidense. Estos generadores consistían en tubos de aleación de níquel, conocida actualmente en la literatura como Aleación 600, y de la cual uno de los productos comerciales es el Inconel 600. Es una aleación costosa pero de muy alta resistencia a la corrosión. En el interior de los generadores de vapor los tubos se mantenían en posición mediante placas de hierro, tal como se muestra en la figura 2.5. Por el interior de los tubos circulaba agua líquida, presurizada y a alta temperatura, proveniente del reactor nuclear. Por el exterior de los tubos circulaba el agua que se transformaba en vapor, para mover las turbinas y generar electricidad. Este sector del circuito de agua se conoce como circuito secundario, y se asemeja a una caldera convencional. El agua que circula por el interior de los tubos y por el reactor corresponde al circuito primario.

Los tubos de aleación de níquel del generador de vapor no están unidos a las placas separadoras de hierro. Esto se hace para permitir los desplazamientos entre ambos sistemas de metales. Dado que tienen diferentes coeficientes de dilatación térmica, hay un desplazamiento relativo entre ellos cuando se pasa de temperatura ambiente a la temperatura de funcionamiento del generador de vapor, aproximadamente 300 0C.

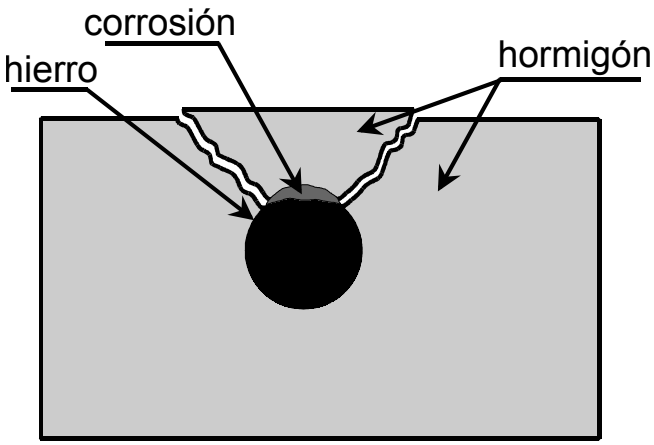


Fig. 2.4. Falla en hormigón armado. La corrosión de la armadura de hierro produce fisuras en el hormigón, el que se descascara dejando expuesta, y sin protección, a la armadura de hierro.

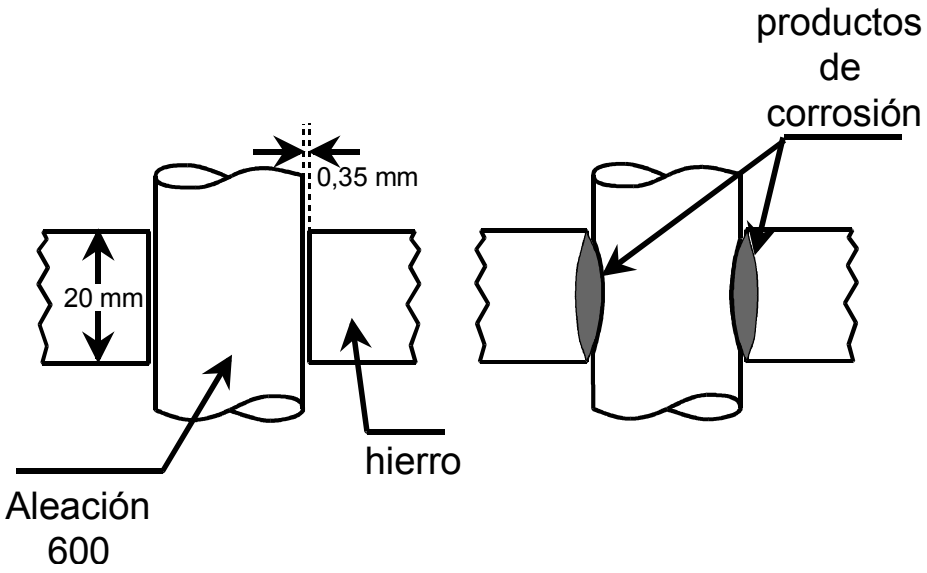


Fig. 2.5. Dentado o "denting" en generadores de vapor de centrales nucleoelécricas, provocado por los productos de corrosión de las placas separadoras de hierro.

Debido a un inadecuado tratamiento del agua del circuito secundario, y como resultado de la transferencia de calor desde los tubos, en las rendijas entre el tubo y el separador se concentran compuestos corrosivos, tales como cloruros, etc., que atacan al hierro y provocan el dentado. Esto hace que los tubos queden inmovilizados, lo que genera tensiones mecánicas suficientes para romper dichos tubos. El problema se solucionó mejorando el tratamiento del agua, reemplazando las placas de hierro con

placas de acero inoxidable, y modificando el diseño de dichas placas para evitar rendijas.

REFERENCIAS

1. E. A. Gulbransen, *Corrosion*, **21**,76 (1965).
2. J. Bénard, *Metallurgical Reviews*, **9** , 473 (1964).
3. J. Bénard, *J. Electrochemical Soc.*, **114** , 139C (1967).
4. O. Kubaschewski y B.E. Hopkins. en OXIDATION OF METALS AND ALLOYS, Butterworths, London (1962).
5. M. F. Taylor, H. E. Holmes y P. J. Boden, *Corrosion Sci*., **9** , 683 (1969).
6. N. B. Pilling y R. E. Bedworth, *J. Institute Metals*, **29**, 539 (1923).
7. J. L. Weininger, *J. Electrochemical Soc.*, **105** , 577 (1958).
8. S. Mrowec, *Corrosion Sci.*, **7**, 563 (1967).
9. A. Bruckman, *Corrosion Sci.*, **7**, 51 (1967).
10. P. S. Dobson, S. Kritzinger y R. E. Smallman, *Phil Mag*., **17**, 769 (1968).
11. R. Hales, P.S. Dobson y R.E. Smallman, *Metal Sci. Journal*, **2**, 224 (1968).
12. E. J. Fasiska, *Corrosión Sci.*, **7**, 833 (1967).
13. W. J. Moore, en SEVEN SOLID STATES, Benjamin Inc., New York (1967).
14. G. C. Wood, I. G. Wright y J. M. Ferguson, *Corrosion Sci.*, **5**, 645 (1965).
15. J. Bénard, en L'OXIDATION DES METAUX, Gauthier-Villars et Cie. Paris (1962).
16. R. Drewett, *Corrosion Sci.*, **9**, 823 (1969).
17. K. Hauffe, en OXIDATION OF METALS, Plenum Press, New York, N.Y. (1965).

Capítulo 3

CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA

3.1. INTRODUCCIÓN HISTÓRICA

Al estudiar oxidación de metales se vio que la velocidad de reacción de los metales en aire, a temperatura ambiente, es en general muy lenta. Sin embargo la experiencia cotidiana muestra que aún a dicha temperatura la velocidad de corrosión suele ser importante. Esto se debe a que entra en juego un mecanismo de ataque que no se había considerado hasta ahora y que es la *corrosión electroquímica*.

La hipótesis de que la corrosión de los metales es un proceso electroquímico es bastante antigua. La idea surgió como resultado de los primeros trabajos con pilas galvánicas, y se supuso que durante la corrosión actuaban micropilas en el metal. La primera mención sobre el tema es atribuida por algunos autores a Thernard (1819) en tanto que otros la adjudican a De la Rive (1830). La demostración de que existe una relación cuantitativa entre las corrientes eléctricas circulantes y el ataque en metales en corrosión es debida a Evans y Hoar (1932), ya que estos autores demostraron que durante la corrosión de los metales se cumplían las leyes de Faraday (1).

3.2. ALGUNOS CONCEPTOS FUNDAMENTALES

Antes de encarar el estudio de la corrosión electroquímica, se repasarán algunos conceptos fundamentales que permitirán entender mejor los procesos involucrados. Muchos de estos conceptos se aceptarán por definición, y el lector que desee profundizar en los mismos deberá recurrir a los respectivos textos de física, electroquímica, metalurgia o termodinámica.

3.2.1. Metales

Según la física clásica, cuya descripción momentáneamente nos resulta suficiente, un metal está compuesto por átomos, cada uno de los cuales ha cedido en promedio un electrón, los cuales son compartidos por todos los átomos. De esta forma se tiene un apilamiento compacto de iones positivos, con una estructura cristalográfica simple, unidos entre sí por una nube de electrones, Figura 3.1 (2, 3).

Esta estructura corresponde a la fase metálica, la fase que se pretende preservar, y que justifica el estudio de la corrosión metálica. El átomo de metal no ha perdido electrones, sino que los comparte con otros átomos. Si por algún medio, por ejemplo

calentando el metal en el vacío, se lo evapora, los átomos se desprenderán con su estructura electrónica completa, y al condensarse volverán a formar la fase metálica. Al producirse la corrosión, en cambio, el átomo deja la fase metálica, pero a su vez pierde uno o más electrones, sus electrones de valencia. Esta pérdida de electrones significa que durante el proceso de corrosión ha habido, en algún sitio, un pasaje de carga eléctrica. Este punto es de suma importancia, pues al estudiar cómo ocurre este pasaje de cargas se determinarán los mecanismos de la corrosión, y luego se podrá acelerar la misma (electromaquinado), detenerla (protección catódica) y aún invertirla (electrodeposición de metales).

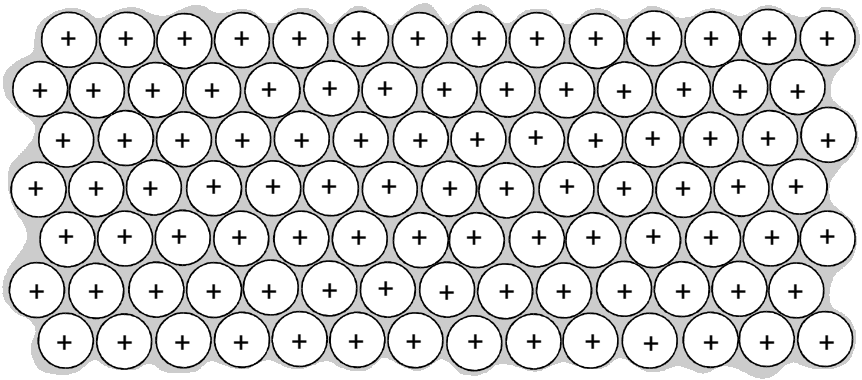


Figura 3.1. Representación esquemática de la estructura metálica (2, 3).

3.2.2. Sólidos iónicos

Uno de los modos en los que se degrada un metal es mediante la formación de cristales iónicos. El metal ionizado forma cationes (iones con carga positiva), los que en el cristal son eléctricamente neutralizados por aniones (iones con carga negativa). Los aniones pueden ser iones oxígeno, tal como se vio en el capítulo anterior, pueden ser haluros, tal como se ejemplifica en la Figura 3.2, o sulfuros, carbonatos, sulfatos, etc. Según Pauling (4) de entre los agregados atómicos, los cristales iónicos son los que requirieron el tratamiento teórico más simple. En ellos, los iones se mantienen unidos por fuerzas de Coulomb, y hay abundante literatura sobre estos sólidos.

Figura 3.2. Ejemplo de cristal iónico con defectos tipo Frenkel (vacancia más intersticial)

3.2.3. Soluciones acuosas. Electrólitos

De los diversos solventes que pueden contener iones metálicos, el agua es el más estudiado, el más extendido en la naturaleza, y el que , por lejos, se encuentra con mayor frecuencia en los casos de corrosión. La estructura particular de su molécula, que presenta un momento dipolar significativo (5), Figura 3.3, hace que las moléculas del agua en estado líquido estén altamente asociadas, dando puntos de fusión y de ebullición considerablemente más altos que hidruros similares tales como NH_3, HF o H_2S.

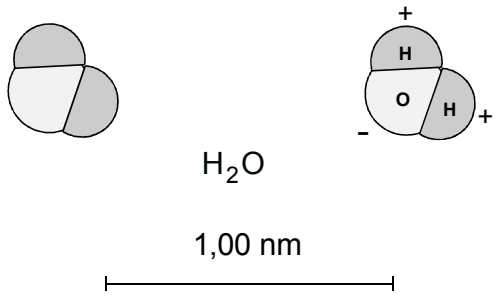


Figura 3.3. Molécula de agua

Cuando un cristal iónico se disuelve en agua, los iones se disocian, contribuyendo a esto la polaridad del agua. En este caso se forma una capa de moléculas de agua adheridas al ion, orientadas con el oxígeno próximo a los iones positivos (cationes), y por otro lado con el hidrógeno próximo a los iones negativos (aniones).

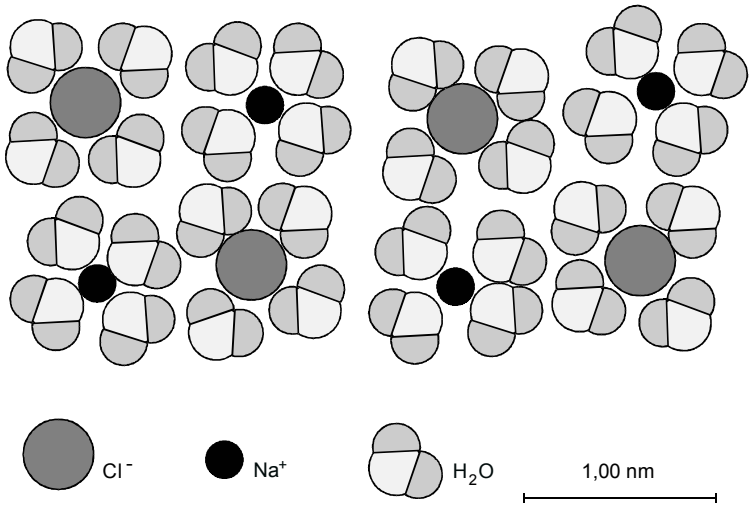


Figura 3.4. Esquema de una solución acuosa de NaCl

El número de moléculas de agua asociadas a cada ion depende del diámetro del mismo y de su valencia (6). Por ejemplo, para el Na^+ se menciona un número de hidratación primaria de 5, para el Cl^- el valor indicado es de 3, y para iones tales como el Mg^{++} o el Fe^{++} los valores indicados oscilan entre 10 y 12. A título ilustrativo, es interesante mencionar que en una solución 1 M de NaCl, si los iones estuviesen distribuidos en una hipotética red cúbica, la distancia entre los mismos (5) sería de

aproximadamente 0,94 nm, Figura 3.4. Para una solución 10 M la distancia decrecería a 0,44 nm. En cambio, en una solución diluida (0,1 M), la distancia media sería de 20 nm. Para completar la imagen de una solución acuosa, conviene indicar que en la descripción esquemática de la Figura 3.4 debe agregarse un considerable número de moléculas de agua. En una solución de NaCl 1 M, por cada molécula de NaCl debería haber del orden de 54 moléculas de H_2O.

NOTA: La expresión 1 M es una unidad de concentración aplicada a soluciones y significa 1 mol por litro de solución. En tanto los físicos están acostumbrados a trabajar con partículas atómicas, los químicos trabajan con cantidades microscópicas que deben poder pesar o medir. La unión entre estos dos campos es la constante de Avogadro (11): $N_A = 6{,}022045 \times 10^{23}$ mol^{-1}. Cuando en química se dice que la masa molecular del agua es 18,016 g, significa que $6{,}022045 \times 10^{23}$ moléculas de agua pesan 18,016 gramos. Un razonamiento similar se aplica a las masas atómicas.

Los coeficientes de difusión de los iones, en soluciones acuosas diluidas presentan pequeñas diferencias entre sí, oscilando todos ellos alrededor de 10^{-5} cm^2/seg. Las únicas excepciones son el ion hidrógeno (H^+) y el ion oxhidrilo (OH^-) cuyos coeficientes de difusión son $9{,}3 \times 10^{-5}$ cm^2/seg y $5{,}3 \times 10^{-5}$ cm^2/seg respectivamente. Estos valores tan elevados se atribuyen a reacciones de tipo cooperativo (5).

3.3. POTENCIALES DE ELECTRODO

La Figura 3.5 muestra la experiencia electroquímica más simple. Consiste en sumergir una lámina del metal Me en una solución 1 M de sus iones Me^+.

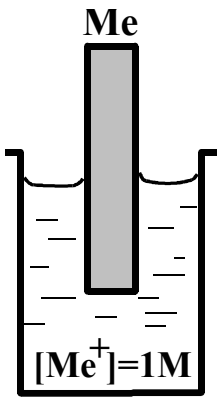


Figura 3.5. Experiencia electroquímica en la que se sumerge un metal Me en una solución 1M de iones Me^+.

NOTA: Un electrodo constituido por un metal puro (Me), inmerso en una solución que contiene iones de este mismo metal en un estado bien definido de oxidación (Me^{n+}), es denominado electrodo de primera especie y representado por Me/Me^{n+}. La barra simboliza la interfaz entre el metal Me y la solución que contiene iones Me^{n+}. Cuando es necesario, se indica entre paréntesis la concentración o actividad de los iones metálicos, y la presencia de otros iones se indica a continuación separado por comas. Por ejemplo, la inmersión de un metal Me en presencia de una solución 0,02 Molar de iones Me^{n+} que contiene iones cloruros se simboliza como Me/Me^{n+} (0,02M), Cl^- (7).

Inmediatamente después de la inmersión, y dependiendo de la naturaleza del metal, pueden ocurrir dos situaciones diferentes:

a) para metales como el oro o el platino (y en general, para los metales llamados *nobles*) los iones tenderán siempre a depositarse desde la solución (reacción de *reducción*) y el metal tomará un potencial positivo respecto de ella. Esto se representa por la expresión:

$$Me^+ + e^- \rightarrow Me \qquad [3.1]$$

b) metales como el magnesio o el zinc (y en general, los metales llamados *activos*) tenderán a disolverse y pasar a la solución como iones (reacción de *oxidación*), tomando el metal un potencial negativo respecto de la misma. Esto se representa a través de la expresión:

$$Me \rightarrow Me^+ + e^- \qquad [3.2]$$

Tratándose de partículas cargadas, el pasaje de cargas hacia uno y otro lado de la interfaz metal-solución, creará una diferencia de potencial que, al ir aumentando se irá oponiendo al pasaje de nuevas cargas. Luego de cierto tiempo, se alcanzará una diferencia de potencial tal que impedirá el pasaje neto de cargas hacia uno u otro lado de la interfaz, llegándose a una situación de equilibrio, ecuación [3.3], a partir de la cual, la velocidad de la reacción de izquierda a derecha, será igual a la de la reacción de derecha a izquierda:

$$Me^+ + e^- \leftrightarrow Me \qquad [3.3]$$

Para cualquier reacción en fase gaseosa o en solución que no implique la presencia de partículas cargadas, el equilibrio se obtendrá cuando se igualen los potenciales químicos (μ) de los productos y los reactivos. Sin embargo, cuando están involucradas cargas eléctricas, el equilibrio se obtiene cuando se igualan los *potenciales electroquímicos* ($\overline{\mu}$) de los reactivos y los productos (8), donde dicho potencial para la especie A ($\overline{\mu_A}$) está dado por:

$$\overline{\mu_A} = \mu_A + z_A F \phi \qquad [3.4]$$

siendo μ_A el potencial químico de A, z_A la carga de la especie A, F la constante de Faraday y ϕ el potencial eléctrico. De la ecuación [3.4] se deduce que el potencial electroquímico de la especie A se compone de dos términos: el primero es el potencial químico de la especie; y el segundo ($z_A.F.\phi$) describe la energía eléctrica de A (carga multiplicada por potencial)

Luego, para una reacción que implique transferencia de cargas, en el equilibrio:

$$\overline{\mu_{REACTIVOS}} = \overline{\mu_{PRODUCTOS}} \qquad [3.5]$$

Aplicando dicha condición a la expresión [3.3] teniendo en cuenta la ecuación [3.4] se llega a:

$$\left(\mu_{Me^+} + F\phi_S\right) + \left(\mu_{e^-} - F\phi_M\right) = \left(\mu_{Me}\right) \qquad [3.6]$$

donde ϕ_S y ϕ_M son los potenciales eléctricos de la solución y del metal, respectivamente. Ordenando la ecuación [3.6] se obtiene:

$$\phi_M - \phi_S = \frac{1}{F}\left(\mu_{Me^+} + \mu_{e^-} - \mu_{Me}\right) \qquad [3.7]$$

ecuación que muestra teóricamente la obtención de una caída en el potencial eléctrico o una diferencia de potencial en la interfaz metal-solución, ϕ_M - ϕ_S .

NOTA: Los potenciales químicos dependen de la concentración de la especie involucrada a través de la expresión $\mu_A = \mu_A^0 + (2{,}303.R.T) \log [A]$, donde μ_A^0 es el potencial químico estándar de la especie A, R la constante de los gases, T la temperatura absoluta y [A] la concentración de la especie A. Por ese motivo, para simplificar el análisis, se supuso en la experiencia original una concentración de iones metálicos igual a 1 Molar.

En este sistema, toda la diferencia de potencial del electrodo estará concentrada en la interfaz metal/electrólito. Esta interfaz estará actuando como un condensador. En todo momento las cargas eléctricas en el electrodo y en la solución serán iguales y de signo opuesto, $q^M = -q^S$. La carga en el metal q^M corresponde, según el signo de la carga, a un exceso o a una deficiencia de electrones, y está radicada en una capa muy delgada (<0,01 nm) en la superficie del metal (7). La carga en la solución q^S está determinada por un exceso sea de cationes o de aniones en la cercanía del electrodo. Todo este conjunto de cargas y dipolos orientados que existe en la interfaz metal/solución se conoce como doble capa eléctrica, y ha sido motivo de extensos estudios en electroquímica. El condensador que forma la doble capa eléctrica tiene una valor de capacidad que oscila entre 10 y 40 μF/cm^2.

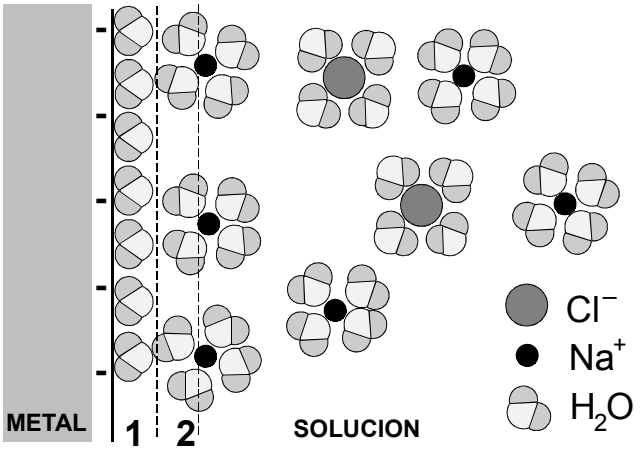


Figura 3.6. Esquema de la doble capa eléctrica.

A título ilustrativo se muestra en la Figura 3.6 una descripción esquemática sencilla de la doble capa eléctrica, tal como se la describe en electroquímica. La capa más cercana al electrodo, **1**, contiene moléculas del solvente (generalmente agua), y la línea **2** indica la distancia mínima a la que pueden acercarse los iones solvatados.

Luego, debido a la agitación térmica en la solución los otros iones que componen la doble capa se encuentran relativamente dispersos. El tamaño de esta capa dispersa depende de la concentración del electrólito, y para concentraciones superiores a 0,01 M su espesor sería inferior a los 30 nm (7).

Llegado a este punto, es razonable comparar la predicción teórica con los resultados experimentales. Sin embargo, rápidamente se llega a la conclusión que *es imposible medir el valor absoluto de la diferencia de potencial* (ϕ_M-ϕ_S) *en la interfaz electrodo-solución*. Esto puede ser apreciado considerando la experiencia mostrada en la Figura 3.7(a), en la que se intenta medir la caída de potencial en la interfaz (ϕ_M-ϕ_S) de un electrodo A empleando un voltímetro digital. Este voltímetro mide la diferencia de potencial generada entre sus dos terminales, permitiendo el paso de una corriente muy pequeña (del orden de los nanoamperios o menos).

Esto es imposible en el esquema de la Figura 3.7(a), ya que a pesar de lograrse un buen contacto entre el electrodo metálico (A) y uno de los terminales del voltímetro, el contacto entre la solución y el otro terminal es imposible, a menos que se introduzca en el sistema otro electrodo metálico (B) que haga contacto con la solución, Figura 3.7(b).

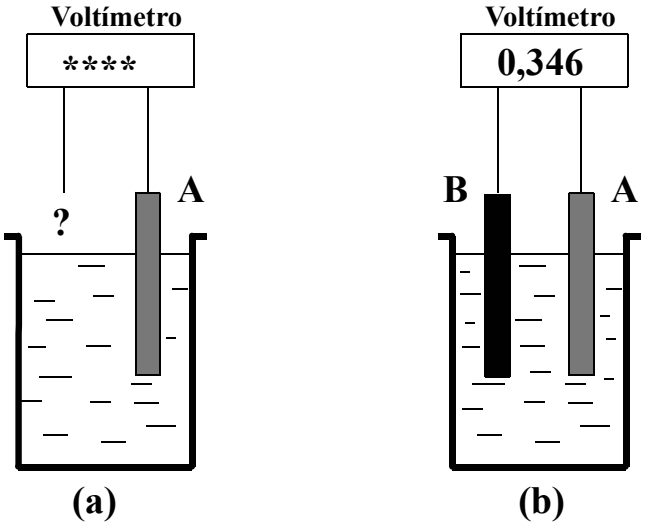


Figura 3.7. Dos posibles mediciones electroquímicas: (a) Intento de medir el potencial del electrodo A empleando una sola interfaz electrolítica; (b) Medición del potencial del electrodo A empleando un electrodo de referencia B.

De esta manera puede circular la corriente necesaria para censar la diferencia de potencial, aunque en este caso, el valor obtenido en el voltímetro ($\Delta\phi$) corresponde a:

$$\Delta\phi=(\phi_{Metal\ A}-\phi_S)-(\phi_{Metal\ B}-\phi_S)= \phi_{Metal\ A}-\phi_{Metal\ B} \qquad [3.8]$$

De esto se concluye que es necesario emplear dos electrodos en la celda. Obviamente uno de ellos corresponde al sistema de interés (electrodo A), y el propósito del segundo electrodo (B) es el de actuar como *electrodo de referencia*. Por lo tanto, el potencial medido corresponde a:

Potencial medido= $(\phi_{\text{sistema de interés}}-\phi_S)-(\phi_{\text{Referencia}}-\phi_S)$ [3.9]

Si se emplea un electrodo de referencia que opere de forma tal que $(\phi_{\text{Referencia}}-\phi_S)$ se mantenga constante, se llega a que:

Potencial medido= $(\phi_{\text{sistema de interés}}-\phi_S)$ + constante [3.10]

Esto nuevamente pone de manifiesto que el valor absoluto de $(\phi_{\text{sistema de interés}}-\phi_S)$ no puede ser medido. Sin embargo, si $(\phi_{\text{Referencia}}-\phi_S)$ es una cantidad fija, se llega a que cualquier cambio en la cantidad $(\phi_{\text{sistema de interés}}-\phi_S)$ aparece directamente reflejado en el valor del potencial medido.

Esta discusión introduce la idea de que un electrodo de referencia debe ser un dispositivo que mantenga un valor fijo de potencial respecto de la solución, $(\phi_{\text{Referencia}}-\phi_S)$, lo que impone a los electrodos de referencia ciertas propiedades específicas para asegurar que este potencial permanezca constante (8). Para lograr esto es necesario que:

a) La composición química del electrodo de referencia y la solución en la cual está sumergido sea constante. Esto es debido a que el potencial del electrodo se establece a través de una reacción de equilibrio del tipo mostrada en la ecuación [3.3], y como ya se mencionó, los potenciales químicos dependen de la concentración de las especies.

b) Una consecuencia de la composición química constante implica que sería desastroso para el electrodo de referencia el pasaje de una corriente alta, ya que producirían reacciones del tipo mostrada en las ecuaciones [3.1] ó [3.2] que modificarían las concentraciones de las especies involucradas.

c) Es de desear que el término $(\phi_{\text{Referencia}}-\phi_S)$ alcance su equilibrio termodinámico rápidamente.

El electrodo de referencia "típico" es el denominado *electrodo normal de hidrógeno*, consistente en un electrodo de platino sobre el cual se ha depositado electrolíticamente platino (*negro de platino*), sumergido en una solución de HCl cuya actividad de iones H^+ es 1 Molar, sobre la que se burbujea hidrógeno gaseoso a una atmósfera de presión (Figura 3.8). Por convención, se le asigna a este electrodo un potencial de 0,0 Volts a todas las temperaturas (vale decir, el valor de la constante en la ecuación [3.10] es igual a 0,0 Volts). De acuerdo con lo visto en el párrafo anterior, las características de este electrodo son:

a) Concentraciones constantes tanto de protones ($[H^+]$=1 M) como de hidrógeno gaseoso (presión 1atm).

b) Si el potencial es medido con un voltímetro digital de alta impedancia, se impide la circulación de grandes corrientes, por lo que la electrólisis (y por ende, el cambio de concentraciones) es despreciable.

c) El electrodo fabricado con platino recubierto con *negro de platino* en vez de platino brillante, asegura un rápido equilibrio termodinámico. El denominado *negro de platino* depositado sobre la superficie del platino, actúa como catalizador, de manera que el

equilibrio que determina el correspondiente potencial, ecuación [3.11] se establece rápidamente:

$$H^+ + e^- \leftrightarrow \frac{1}{2} H_2 \qquad [3.11]$$

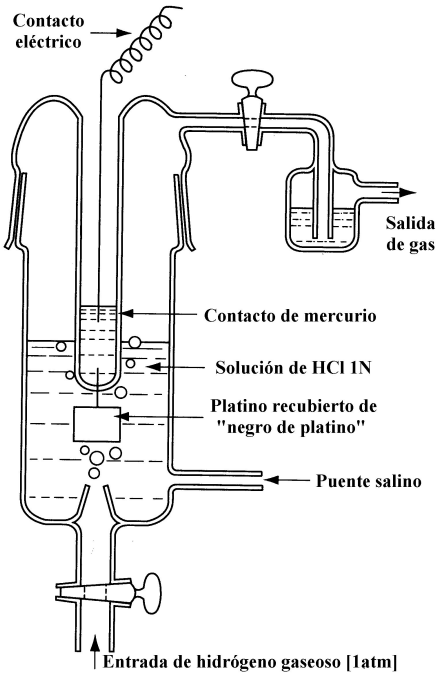


Figura 3.8. Electrodo normal de hidrógeno (8).

De esta manera, disponiendo de un electrodo de referencia estándar, es posible determinar el valor de ($\phi_{Sistema\ de\ interés}$-$\phi_S$) para cualquier equilibrio electroquímico. Los valores de ($\phi_{Sistema\ de\ interés}$-$\phi_S$) así determinados, y cuando la concentración de especies iónicas es igual a 1 M, se denominan *potenciales normales de electrodo*, se simbolizan E^0, tienen como unidades V_{enh} (donde el acrónimo *enh* indica que el potencial fue medido frente al *electrodo normal de hidrógeno*) y se encuentran tabulados en los libros de electroquímica o de corrosión (las reacciones incluidas en la Tabla de potenciales normales, se escriben siempre con los electrones en el primer miembro).

Tabla 3.I. Valores de algunos potenciales normales de electrodo (9).

Reacción	Potencial Normal/$Volts_{enh}$
$Au^{+3} + 3\ e^- \leftrightarrow Au$	+ 1,498
$O_2 + 4\ H^+ + 4\ e^- \leftrightarrow 2\ H_2O$	+ 1,229
$Ag^+ + e^- \leftrightarrow Ag$	+ 0,799
$Cu^{2+} + 2\ e^- \leftrightarrow Cu$	+ 0,342
$2\ H^+ + 2\ e^- \leftrightarrow H_2$	0,000
$Pb^{2+} + 2\ e^- \leftrightarrow Pb$	- 0,126
$Fe^{2+} + 2\ e^- \leftrightarrow Fe$	- 0,447
$Zn^{2+} + 2\ e^- \leftrightarrow Zn$	- 0,763
$Al^{3+} + 3\ e^- \leftrightarrow Al$	- 1,662
$Mg^{2+} + 2\ e^- \leftrightarrow Mg$	- 2,372

A partir de la tabla de potenciales normales de electrodo se pueden efectuar algunas generalizaciones cualitativas que son de gran interés para prever la posibilidad de la ocurrencia espontánea de una reacción electroquímica. Es menester recordar, que una reacción química evoluciona espontáneamente cuando su variación de energía libre de Gibbs es negativa ($\Delta G<0$). La relación entre la variación de energía libre con el potencial de un electrodo fue obtenida a partir de la evidencia experimental por J.Gibbs y H.L.M.von Helmholtz, y es igual a:

$$\Delta G = - n.F.E \qquad [3.12]$$

donde n es el numero de electrones intercambiados en la reacción (equivalentes/mol), F la constante de Faraday (aprox. 86500 coul/equivalente) y E el potencial de electrodo (V).

NOTA: Para reducir 1 Mol de Me^+ ($6{,}022x10^{23}$ iones) y transformarlo en 1 Mol de Me ($6{,}022x10^{23}$ átomos), son necesarios $6{,}022x10^{23}$ electrones. Esta cantidad de electrones es *un equivalente de electrones*, por lo tanto **n** para la reacción $Me^+ + e^- \rightarrow Me$ vale 1 equivalente/mol. Análogamente, si lo que se quiere reducir es 1 Mol de Me^{2+} a 1 Mol de Me, **n** valdrá 2 equivalentes/mol.

Por ejemplo, si se tiene una celda electroquímica como la de la Figura 3.9, donde en la hemicelda de la derecha se tiene un electrodo de cinc sumergido en una solución 1M de iones Zn^{2+}, y en la hemicelda de la izquierda se tiene una lámina de cobre sumergida en una solución 1M de iones Cu^{2+}, ambas celdas se encuentran unidas por un puente salino (que permite el flujo de iones entre ambas celdas), y se mide con un voltímetro de alta impedancia la diferencia de potenciales entre las láminas metálicas, se encontrará un valor igual a 1,1 V.

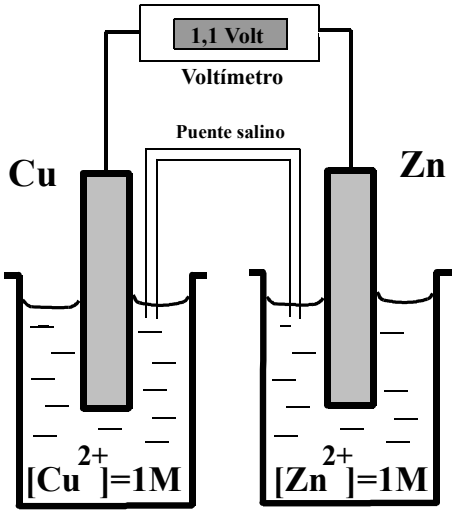


Figura 3.9. Celda electroquímica Cu/Cu^{2+} (1M)/Zn/Zn^{2+} (1M)

Esto es debido a que el electrodo de cobre tiene un potencial normal de +0,342 V_{enh}, en tanto que el de cinc tiene un potencial normal de -0,763 V_{enh}, por lo tanto su diferencia es de 1,105 V (valor medido con el voltímetro). Si ahora se unen los dos electrodos con un conductor eléctrico de baja resistencia, comenzarán a circular

electrones por dicho conductor y se observaran reacciones en ambas hemiceldas: sobre el electrodo de cobre se observará un depósito de cobre metálico y el electrodo de cinc se disolverá, es decir, ocurrirán simultáneamente las hemirreacciones siguientes:

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu \qquad [3.13]$$

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^- \qquad [3.14]$$

NOTA: el electrodo donde se produce la reacción de disolución se denomina *ánodo*. El él se producirá el proceso corrosivo y la reacción correspondiente será de *oxidación* (pérdida de electrones). Por su parte, el electrodo donde se produce la deposición se denomina *cátodo*, y la reacción que le corresponde será de *reducción* (ganancia de electrones).

Conociendo los valores de los potenciales normales, es posible predecir este comportamiento realizando los siguientes pasos:

a) con la tabla de potenciales normales se determina cual es el valor correspondiente a la reacción de reducción del cobre: 0,342 V_{enh} (recuérdese que en la tabla de potenciales normales, las reacciones se escriben con los electrones en el primer miembro, por lo tanto se expresan como reacciones de reducción);

b) como se ha escrito la reacción correspondiente al cinc como una oxidación, y en la tabla de potenciales normales se muestran las reacciones de reducción, se invierte el signo del potencial obtenido a partir de la tabla: +0,763 V_{enh};

c) se suman ambos potenciales obteniendo de esta forma el potencial de la pila E = 0,342 V + 0,763 V= 1,105 V, que es el valor medido con el voltímetro;

d) finalmente se calcula la variación de la energía libre con la ecuación [3.12], observando que el signo de ΔG siempre es opuesto al de E, por lo tanto, en el presente caso se obtendrá una variación de la energía libre negativa; correspondiente a un proceso espontáneo, con lo que se concluye que las reacciones ocurren en las direcciones tal como fueron escritas.

NOTA: Si se hubiese supuesto que el cobre se oxida y el cinc se reduce, el calculo de E daría -1,105 V, con lo que la variación de la energía libre (ΔG) seria positiva, indicando que las reacciones no son espontáneas en el sentido supuesto.

La reacción global es, por lo tanto:

$$Cu^{2+} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{2+} \qquad [3.15]$$

Como regla general, cuando se unen dos electrodos con potenciales diferentes, el que tenga el potencial mas bajo actuara como ánodo (se corroerá, dando la reacción de oxidación), mientras que el que tenga el potencial mas alto actuará como cátodo (dará la reacción de reducción).

Si se observa la tabla de potenciales normales, se ve que de los metales aquí tabulados, el oro, en las concentraciones iónicas ya mencionadas (solución 1 Molar de

iones), no se corroerá con ninguno de los otros electrodos (nunca actuara como ánodo), en tanto que el litio será el ánodo en contacto con cualquiera de los otros electrodos.

Si se analiza la ubicación del electrodo de oxígeno en la tabla de potenciales normales, se concluye que a excepción del oro, el oxígeno inducirá corrosión a todos los metales tabulados ya que siempre actuara como cátodo, en tanto que los metales en contacto con él actúan como ánodos. En soluciones acuosas ácidas, en ausencia de oxígeno (solución ácida deaereada) el electrodo que se forma es el de hidrógeno (H_2/H^+). Si se sumerge en esta solución una lamina de cobre o plata, estos metales tendrán un potencial mayor que el del electrodo normal de hidrogeno, por lo que no se producirá la corrosión de los mismos. En cambio la solución ácida deaereada inducirá corrosión en todos los otros metales que aparecen en la tabla con potenciales inferiores a 0,000 V, ya que en estos casos, el electrodo de hidrógeno actuará como cátodo mientras que dichos metales actuarán como ánodos.

En el caso particular de procesos de corrosión, como no siempre se está en presencia de metales que están en equilibrio con sus propios iones, las conclusiones de la tabla de potenciales normales pueden llevar a error. Por ejemplo, el titanio tiene un potencial normal de -1,63 V_{enh}. De acuerdo con este valor de potencial, debiera esperarse que el titanio fuera menos resistente a la corrosión que, por ejemplo, el plomo, el hierro o el cinc. Sin embargo, debido a una película protectora que se forma rápidamente en la atmósfera, el titanio es tan resistente que se lo puede comparar con un metal noble. Otro tanto ocurre con metales tales como el tantalio, el niobio o el circonio, que no aparecen mencionados en la tabla, pero cuyos potenciales patrón son inferiores al cinc. La tabla de potenciales normales es el resultado de equilibrios termodinámicos, y es todo lo que puede decir la termodinámica respecto al comportamiento a la corrosión de los metales. Para tener una visión más completa de todos los procesos que ocurren en la práctica se deben estudiar los aspectos cinéticos de estos procesos electroquímicos (que se darán más adelante).

En los casos reales, no siempre es posible -ni tiene interés práctico- tener una concentración de iones disueltos igual a 1 Molar; y tampoco la temperatura de trabajo es siempre 25°C. Para determinar los potenciales que corresponden a diversas concentraciones y temperaturas, se recurre a la ecuación de Nernst:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{oxidadas}}{a_{reducidas}} \qquad [3.16]$$

donde E es el potencial de equilibrio en las nuevas condiciones, E^0 es el potencial normal de electrodo (obtenido de la tabla correspondiente), R la constante de los gases (8,314 J/(K.mol), T la temperatura de trabajo (en K), n el número de electrones intercambiados, F la constante de Faraday, y $a_{oxidadas}$ y $a_{reducidas}$ las actividades de las especies oxidadas y reducidas, respectivamente, que pueden ser reemplazadas por sus concentraciones: [oxid] y [red].

NOTA: A riesgo de escandalizar a más de un electroquímico, en el resto del texto se emplearan exclusivamente concentraciones. La razón de ello es que es muy poco frecuente que en las tareas de corrosión se utilicen actividades, ya que las concentraciones son mucho más fáciles de medir, y el error que se comete es poco significativo.

A temperatura ambiente (25°), y transformando logaritmos neperianos en decimales, la ecuación [3.16] puede ser escrita como:

$$E = E^0 + \frac{0{,}059}{n} \log \frac{[oxid]}{[red]} \qquad [3.17]$$

Por ejemplo, para calcular el potencial de equilibrio E correspondiente a un electrodo de cinc en contacto con una solución de Zn^{2+} = 0,02M a temperatura ambiente, se emplean los siguientes valores en la ecuación [3.17]:

E^0= -0,763 V_{enh}, que es el potencial normal del cinc obtenido de tablas; n=2, que es el numero de electrones intercambiados en la reacción Zn^{2+}+ 2 e^- ↔ Zn [oxid] = 0,02 M, que es la concentraciones de iones Zn^{2+} en solución y [red]=1, ya que la especie reducida es el cinc metálico y la concentración de un metal sólido se toma como unitaria; por lo tanto:

$$E = -0{,}763 + \frac{0{,}059}{2} \log \frac{0{,}02}{1} = -0{,}813\ V_{enh} \qquad [3.18]$$

Se concluye que el potencial de equilibrio de una barra de cinc sumergida en una solución 0,02 M de sus iones, es igual a –0,813 V_{enh}.

En este momento, es preciso resaltar el significado físico del potencial de equilibrio E. A dicho potencial, las velocidades de las reacciones de la ecuación [3.3] son iguales tanto de izquierda a derecha como de derecha a izquierda, por lo que no existirá una producción neta de ningún producto. A potenciales por sobre el de equilibrio, la termodinámica (ecuación de Nernst) indica que debe aumentar el contenido de iones M^+ en solución, por lo que se producirá la reacción [3.2], disolviéndose el metal M (corrosión del metal). Por el contrario, a potenciales por debajo del de equilibrio, la termodinámica expresa que debe disminuir el contenido de iones M^+ en solución, por lo tanto se favorecerá la reacción [3.1] produciéndose la deposición del metal M. Esto es mostrado gráficamente en la Figura 3.10.

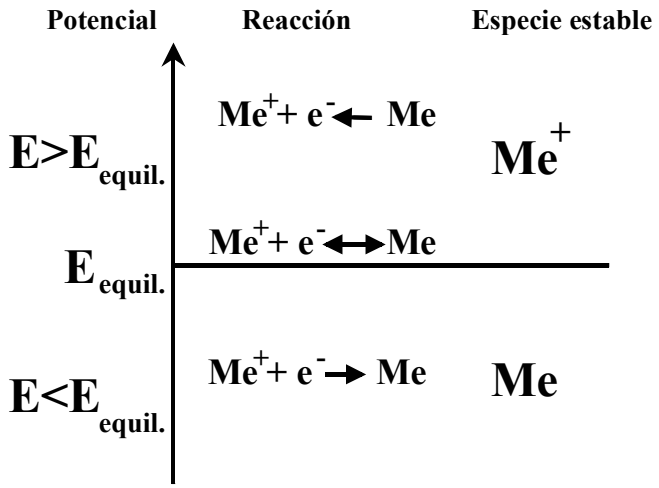


Figura 3.10. Reacciónes termodinámicamente posibles y especies estables en función del potencial de electrodo respecto del de equilibrio.

3.4. ELECTRODOS DE REFERENCIA

Además del electrodo de hidrogeno, cuyo armado y empleo es muy engorroso, pueden ser empleados otros electrodos de referencia como por ejemplo el de calomel, el de plata/cloruro de plata, el de mercurio/sulfato mercurioso o el de cobre/sulfato de cobre. Los tres primeros son denominados electrodos de segunda especie, que son los constituidos por un metal en contacto con una sal poco soluble del mismo metal, estando el conjunto inmerso en una solución que contiene aniones de la misma sal.

El electrodo de calomel consiste en mercurio en contacto con cloruro mercurioso Hg_2Cl_2 (calomel) y una solución de cloruro de potasio. Este electrodo, que es representado como Hg, Hg_2Cl_2(s)/KCl (acuoso), presenta la siguiente reacción de equilibrio:

$$Hg_2Cl_2 + 2e^- \leftrightarrow 2\ Hg + 2\ Cl^- \qquad [3.19]$$

El electrodo de plata/cloruro de plata consiste en un alambre de plata o de platino revestido en plata, que a su vez se ha convertido parcialmente en cloruro de plata a través de un tratamiento electroquímico en solución de ácido clorhídrico. El electrodo se emplea inmerso en una solución de cloruro de potasio y se lo representa como Ag, AgCl(s)/KCl(acuoso), y presenta la siguiente reacción de equilibrio:

$$AgCl + e^- \leftrightarrow Ag + Cl^- \qquad [3.20]$$

El electrodo de mercurio/sulfato mercurioso es similar al de calomel, con la diferencia que la sal poco soluble de mercurio empleada es el sulfato mercurioso y se sumerge en una solución acuosa de sulfato de potasio, con lo que se lo representa como Hg, Hg_2SO_4/K_2SO_4 (acuoso), y su reacción de equilibrio es:

$$Hg_2SO_4 + 2\ e^- \leftrightarrow 2\ Hg + SO_4^{2-} \qquad [3.21]$$

Finalmente, el electrodo de cobre/sulfato de cobre consiste en una lámina de cobre sumergida en una solución saturada de sulfato de cobre. Este electrodo no es tan preciso como los anteriores, pero es muy empleado en mediciones en campo debido a su resistencia mecánica. Su representación es $Cu/CuSO_4$, Cu^{2+} y la reacción de equilibrio correspondiente es:

$$Cu^{2+} + 2\ e^- \leftrightarrow Cu \qquad [3.22]$$

Los potenciales de estos electrodos de referencia, respecto del electrodo normal de hidrogeno se miestran en la Tabla 3.II, y en la Figura 3.11 se muestran algunos de estos electrodos de referencia.

Para convertir los potenciales medidos frente a cualquier electrodo de referencia, y referirlos respecto del electrodo normal de hidrógeno, se procede de la siguiente manera: por ejemplo, si se tiene un electrodo X/X^{n+} cuya diferencia de potencial con el electrodo de calomel saturado es de +0,482 V_{ecs} (donde el acrónimo *ecs* expresa que el potencial fue medido frente al *electrodo de calomel saturado*); como este electrodo tiene una diferencia de potencial respecto del electrodo normal de hidrogeno de +0,240

V_{enh}, se concluye que el electrodo X/X^{n+} tiene una diferencia de potencial respecto del electrodo normal de hidrogeno igual a + 0,482 + 0,240 = 0,712 V_{enh}.

Tabla 3.II.- Potenciales de electrodos de referencia respecto del enh.

Electrodo de referencia	Potencial / V_{enh}
Hg, Hg_2Cl_2/KCl (0,1M)	+ 0,3337
Hg, Hg_2Cl_2/KCl (1M)	+ 0,2800
Hg, Hg_2Cl_2/KCl (solución saturada)	+ 0,2415
Ag, AgCl/KCl (0,1M)	+ 0,2881
Ag, AgCl/KCl (1M)	+ 0,2224
Hg, Hg_2SO_4/K_2SO_4 (solución saturada)	+ 0,6400
$Cu/CuSO_4(s)$, Cu^{2+} (solución saturada)	+ 0,3180

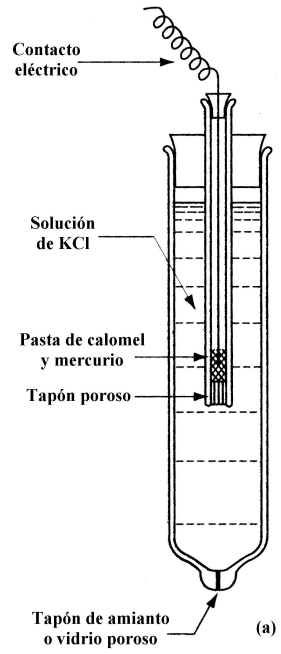


Figura 3.11.(a) Electrodo de calomel.

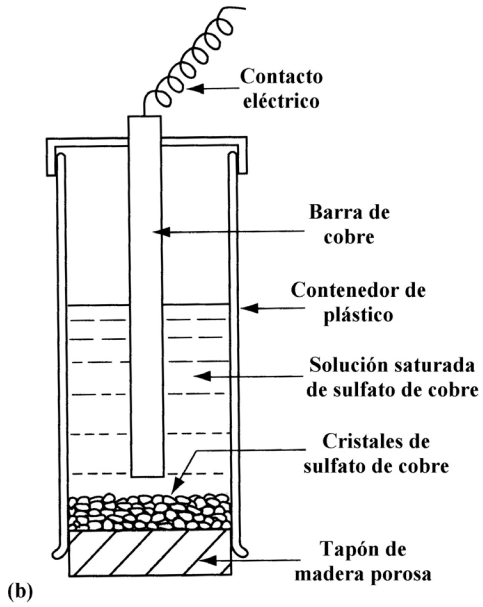


Figura 3.11.(b) Electrodo de cobre/sulfato de cobre.

3.5. **DIAGRAMAS DE POURBAIX**

Los libros de química y electroquímica dan una gran cantidad de información útil sobre las posibles reacciones que pueden ocurrir durante la corrosión de un metal. Por medio de la termodinámica se sabe que, por ejemplo, un metal se disolverá dando iones metálicos a un potencial dado. Por debajo de dicho potencial no habrá disolución, y además dicho potencial no será afectado por el pH de la solución. Se sabe también que si el metal se disuelve para dar un óxido o hidróxido, la reacción ocurrirá a un potencial que dependerá del pH; del mismo modo que es sabido que si se neutraliza una solución ácida conteniendo iones metálicos, al llegar a un cierto pH comenzarán a formarse precipitados de hidróxidos. El pH al cual dicha precipitación comienza puede ser calculado en función de la concentración de los iones metálicos y de las constantes de equilibrio iónico.

También se sabe que en numerosos casos, aumentando el pH se llega a un cierto valor por encima del cual los hidróxidos precipitados se redisuelven, dando aniones o iones complejos. Tal es el caso del aluminio, que forma un hidróxido, $Al(OH)_3$, que es anfótero, o sea que se disuelve tanto en medio ácido como en medio alcalino.

Todos estos datos son importantes en corrosión, pues en las condiciones en las que se forman productos de corrosión solubles puede esperarse la presencia de ataque, mientras que en las condiciones en las que se forman productos de corrosión insolubles, estos pueden entorpecer la corrosión y aun proteger al metal pasivándolo.

Lamentablemente todos estos datos se encuentran muy dispersos en la literatura y resulta muy engorroso tener que revisar tablas y hacer cálculos cada vez que se quiere saber qué ocurre con un cierto metal a un dado valor de potencial y de pH. Marcel

Pourbaix (11) desarrolló una forma ingeniosa de reunir estos datos en un solo diagrama (Figura 3.12). En este gráfico las líneas horizontales corresponden a reacciones con intercambio de electrones, independientes del pH:

$$\text{(I)} \qquad Me \leftrightarrow Me^{2+} + 2e^- \qquad [3.23]$$

Las líneas verticales corresponden a aquellas reacciones dependientes del pH pero independientes del potencial (no hay intercambio de electrones):

$$\text{(II)} \qquad Me^{2+} + 2\,H_2O \leftrightarrow Me(OH)_2 + 2\,H^+ \qquad [3.24]$$

$$\text{(II')} \qquad Me(OH)_2 \leftrightarrow MeO_2^{2-} + 2\,H^+ \qquad [3.25]$$

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

$$\text{(III)} \qquad Me + 2\,H_2O \leftrightarrow Me(OH)_2 + 2\,H^+ + 2e^- \qquad [3.26]$$

$$\text{(III')} \qquad Me + 2\,H_2O \leftrightarrow MeO_2^{2-} + 4\,H^+ + 2e^- \qquad [3.27]$$

Si se representan estas reacciones en un diagrama E-pH, se tiene un gráfico como el mostrado en la Figura 3.12, donde quedan delimitadas las zonas de estabilidad termodinámica de las diferentes especies químicas.

NOTA: Cuando se calculan los diagramas de Pourbaix, y se emplean las correspondientes ecuaciones de Nernst y de equilibrio químico de las diversas especies, es necesario fijar una concentración iónica para cada una de las especies solubles. Para el caso de corrosión, se emplea frecuentemente el valor de 10^{-6} M, aunque en algunos diagramas se muestran cómo varían las zonas de estabilidad de cada una de las especies, para concentraciones entre 1 y 10^{-6} M.

En aquella zona donde la especie química termodinámicamente estable es el metal (Me), éste no sólo no se atacará, sino que si en el medio corrosivo hay iones del mismo metal (Me^{++}) éstos tenderán a depositarse. Esta zona del diagrama de Pourbaix se clasifica como *zona de inmunidad* a la corrosión. En aquellas zonas del diagrama donde las fases estables son especies disueltas, la termodinámica predice que el metal (Me) tenderá a transformarse totalmente en tales especies (Me^{2+}, MeO_2^{2-}) y estas son las *zonas de corrosión*. Finalmente, las condiciones que llevan a la formación de productos sólidos ($Me[OH]_2$) deberían producir un entorpecimiento del proceso de corrosión. Estas suelen llamarse *zonas de pasividad.* De este modo el diagrama de Pourbaix permite determinar el comportamiento a esperarse de un metal en diferentes condiciones de potencial y pH.

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

Por ejemplo, los diagramas de Pourbaix muestran que a pH=0 el hierro se corroe cuando se encuentra a potenciales superiores a -0,4 V_{enh}, y el cromo también se corroe a

ese pH cuando se encuentra a potenciales superiores a -0,9 V_{enh}. Sin embargo, un estudio cinético del sistema puede dar resultados sorprendentes: en H_2SO_4, a un potencial de +0,2 V_{enh} una chapa de hierro de 1 mm de espesor tardaría menos de 2 horas en disolverse, tal como lo hace suponer el diagrama. Pero subiendo el potencial del hierro hasta +1,0 V_{enh} la misma chapa de hierro durará más de 100 años, pese a que según el diagrama en ambos casos se estaría en la zona de corrosión. Si en lugar del hierro se usase una chapa de acero inoxidable, a ese mismo potencial, la duración prevista sería superior a 6.000 años, y nuevamente el diagrama predice una zona de corrosión. Pasado este tiempo se habrá cumplido lo predicho por la termodinámica, pero desde un punto de vista práctico estamos, en este último caso, frente a un material muy resistente a la corrosión.

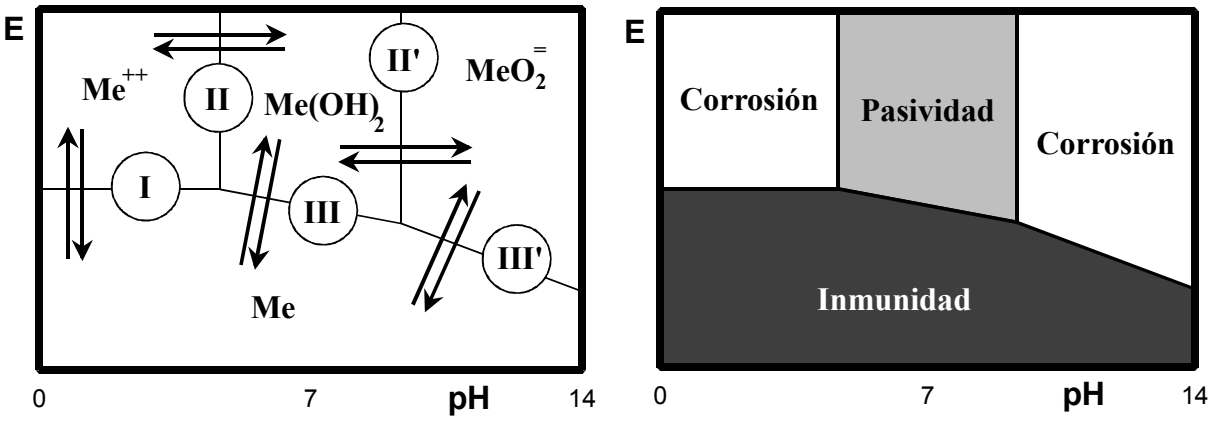


Figura 3.12. Diagramas de Pourbaix (pH-E) mostrando las zonas de estabilidad termodinámica de cada especie, y su influencia en el fenómeno de corrosión.

En el Atlas publicado por Pourbaix (12) se encuentran los diagramas E-pH de todos los elementos de la tabla periódica. Estos diagramas se han trazado en general para el sistema binario **Elemento químico-agua** y para 25°C. En dichos diagramas se incluyen las rectas correspondientes a las dos reacciones catódicas más habituales en los procesos de corrosión: la reducción de protones y del oxígeno:

$$2H^+ + 2\,e^- \leftrightarrow H_2 \qquad [3.28]$$

$$O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \leftrightarrow 2\,H_2O \qquad [3.29]$$

que de acuerdo con la ecuación de Nernst [3.17], para una presión parcial de hidrógeno y de oxígeno igual a 1 atm (actividad unitaria) presentan los siguientes potenciales de equilibrio:

$$E_{hidrógeno} = -\,0{,}059\ pH \qquad [3.30]$$

$$E_{oxígeno} = 1{,}229 - 0{,}059\ pH \qquad [3.31]$$

Graficando estas dos expresiones, el diagrama de Pourbaix queda dividido en tres regiones: la inferior donde habrá evolución de hidrógeno, ecuación [3.28], la superior donde se dará la reacción [3.29] en dirección derecha-izquierda con evolución

de oxígeno, y la central, donde el agua es termodinámicamente estable. La importancia del conocimiento de los potenciales correspondientes a las reacciones catódicas, radica en el hecho de que, como se indicó más arriba, la termodinámica permite sólo la espondaneidad de las reacciones anódicas siempre y cuando su potencial de equilibrio sea inferior al de alguna reacción catódica. Así, en el diagrama de la Figura 3.13 correspondiente al cobre, se determina que éste se puede corroer o bien pasivar únicamente en presencia de oxígeno en el medio; ya que la recta correspondiente a la reducción de protones pasa totalmente por la zona de inmunidad (estabilidad termodinámica del cobre metálico).

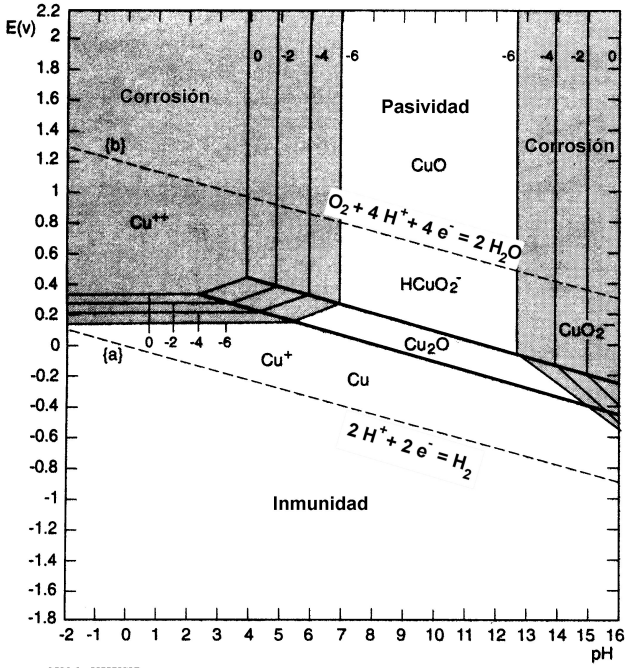


Figura 3.13. Diagrama de Porbaix del sistema cobre/agua a 25°C. (los números del 0 a –6 expresan el logarítmo de la concentración de especies solubles) (9).

En los diagramas de Pourbaix habituales no se consideran los efectos complejantes debidos a otros iones presentes en el sistema. La influencia de tales iones puede ser muy importante en la forma de estos diagramas, debiendo en cada caso trazarse uno nuevo que incluya todas las especies activas del sistema. Se conocen algunos ejemplos cuya mención puede resultar de interés.

El Zn suele usarse como ánodo de sacrificio para la protección catódica del hierro. La comparación de los diagramas de Pourbaix del Fe y del Zn puede llevar a consideraciones de interés (13). La superposición de ambos diagramas muestra que el Zn, al disolverse anódicamente, lleva al hierro a la zona de inmunidad. Sin embargo hay un ámbito de pH en el cual el Zn no protegería al hierro debido a que se pasiva con $Zn(OH)_2$. En la práctica se suele rodear al ánodo de Zn con sustancias que no permiten la formación de un óxido adherente y protector, consiguiendo así protección catódica en todo el ámbito de pH. Sin embargo cuando se usa ánodo desnudo no se puede asegurar tal condición. El problema se complica si en el medio corrosivo hay sustancias que modifiquen el ámbito pasivo del Zn. Tal es el caso de los tanques de petróleo crudo y

otros derivados de refinerías, donde el contenido de sulfuro de hidrógeno puede ser elevado. En este caso los diagramas E-pH del Fe y del Zn se modifican apreciablemente y se reduce mucho la efectividad del Zn. Esta inhibición del ánodo de Zn depende de la concentración de sulfuros así como de la presencia de sustancias, por ejemplo, cloruros, que puedan afectar la pasivación de Zn.

Son conocidos numerosos otros casos donde las condiciones del medio producen modificaciones del diagrama de Pourbaix, influyendo apreciablemente en el proceso de corrosión. Por ejemplo el amoníaco y sus sales, al ser complejantes de los iones cobre, modifican notablemente la forma del diagrama Cu-H_2O, reduciendo, entre otras cosas, la zona de inmunidad del Cu. El diagrama para el sistema Cu-H_2O-NH_3 fue trazado inicialmente por Mattsson (14), y modificado posteriormente por varios autores (15). Este diagrama fue muy utilizado en el estudio de la corrosión bajo tensión de latones en medios amoniacales. Otro ejemplo de interés es el efecto de los fosfatos sobre el sistema Mn-H_2O (16). El diagrama original de Pourbaix para el manganeso muestra que el ámbito de pasividad del mismo se extendería entre pH 11 y pH 13, por formación de $Mn(OH)_2$. En presencia de fosfatos, en cambio, se formaría $Mn_3(PO_4)_2$, y la zona pasiva se amplía, extendiéndose entre pH 2 y pH 14.

Finalmente, otra variable importante en estos diagramas es la temperatura. El trazado de diagramas E-pH para el sistema Fe-H_2O a alta temperatura muestra un cambio importante en la zona alcalina. Trabajando a 200°C (17), se observa una expansión en la zona de corrosión alcalina, resultante de un aumento en la estabilidad del ion $HFeO_2^-$. Es precisamente en el ámbito donde esta fase soluble es estable que se presenta el fenómeno conocido como fragilización cáustica en calderas, una de las formas más antiguas de corrosión bajo tensión.

3.6. CINETICA DE ELECTRODO – POLARIZACION Y SOBREPOTENCIAL

Las reacciones electroquímicas producen o consumen electrones, por lo que la velocidad del flujo electrónico desde o hacia la interfaz que reacciona, es una medida de la velocidad de reacción. El flujo electrónico es medido frecuentemente como corriente, I, en Amperes, donde 1 Ampere es igual a 1 coulomb de carga ($6{,}2 \times 10^{18}$ electrones) por segundo. La proporcionalidad entre la velocidad de reacción, r, (en moles/segundo) está dada por la Ley de Faraday:

$$r = \frac{I}{F.n} \qquad [3.32]$$

donde F es la constante de Faraday (96500 coul/equivalente) y n es el número de electrones intercambiados en la reacción (equivalentes/mol). Si por su parte, la corriente se expresa en términos de densidad de corriente (i), dividiendo la corriente (I) por al área donde las reacciones se llevan a cabo (a), la velocidad de reacción también estará expresada por unidad de área.

La celda mencionada más arriba (Figura 3.9), y que consiste en un electrodo de cinc sumergido en una solución de iones Zn^{2+} y un electrodo de cobre sumergido en una solución de iones Cu^{2+}, y que se denomina *pila de* Daniell, es una de las celdas

electroquímicas más conocidas, y es empleada para la conversión de energía química en energía eléctrica.

Si en la celda de la Figura 3.9, en lugar de intercalar un voltímetro, se unen los metales con algún conector de muy baja resistencia, se tiene una pila en cortocircuito, y la corriente que circulará estará determinada por la resistencia del circuito y la diferencia de potencial entre las soluciones adyacentes a los electrodos (Ley de Ohm).

En ese momento, y tal como lo predice la termodinámica, sobre el electrodo de cobre tendrá lugar la deposición de cobre:

$$Cu^{2+} + 2\ e^{-} \rightarrow Cu \text{ (reacción catódica)} \qquad [3.33]$$

en tanto que sobre el electrodo de zinc tendrá lugar la reacción de disolución del metal, por lo que el electrodo de cinc se corroerá de acuerdo con la hemirreación:

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\ e^{-} \text{ (reacción anódica)} \qquad [3.34]$$

La corriente que circulará por la celda será una medida de la velocidad de reacción en ambos electrodos y en este caso, no habiendo otras reacciones que interfieran, la velocidad de disolución anódica del zinc (velocidad a la cual se "liberan" electrones) debe ser igual a la velocidad de deposición catódica del cobre (velocidad a la cual se "consumen" electrones).

La corriente que circulará al poner en corto circuito la pila anterior puede ser calculada fácilmente por medio de la ley de Ohm. Por ejemplo, si la resistencia total del circuito es de 0,1 ohm, y la diferencia de potencial entre electrodos es de 1,1 V (determinada a través de los valores de los potencial estándar de electrodo), debería circular una corriente de 11 amperes. Sin embargo, si se lleva a cabo esta experiencia, se determinará con gran sorpresa, que la corriente que circula es varios ordenes de magnitud menor que la calculada, lo que lleva a la conclusión de que alguno de los valores utilizados en el cálculo no es correcto.

Para analizar lo expuesto, se dispondrá de un equipamiento como el mostrado en la Figura 3.14, que corresponde a la *pila de Daniell* anteriormente descripta, pero en la que se le han agregado determinados aditamentos (18). Por medio de una resistencia variable ($R_{externa}$), se puede hacer que las reacciones mostradas más arriba, procedan a determinada velocidad, y esta velocidad (en términos de corriente eléctrica) puede ser medida por medio del amperímetro A. Al mismo tiempo, por medio de electrodos de referencia adecuados sumergidos en cada hemicelda, y con voltímetros de alta impedancia (V_1 y V_2) se determina el potencial de cada uno de los electrodos ($E_{Zn/Zn^{2+}}$ y $E_{Cu/Cu^{2+}}$).

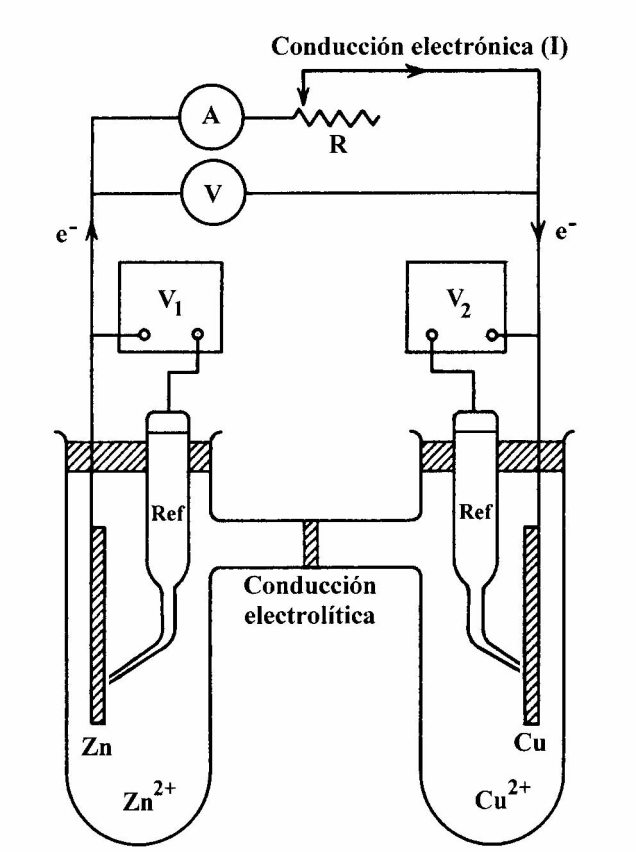


Figura 3.14. Pila de Daniell a la cual se le incorporaron electrodos de referencia (Ref) y voltímetros (V_1 y V_2) en cada hemicelda, un amperímetro (A), un voltímetro (V) y una resistencia externa variable (R).

Cuando la resistencia externa $R_{externa}=\infty$, no hay circulación de corriente, y el potencial de la celda presenta un máximo (Figura 3.15) y es igual a la diferencia entre los potenciales de equilibrio de los dos electrodos, que por razones de simplificación y generalización, se los denominará *cátodo* (donde ocurre la reacción de reducción) y *ánodo* (donde ocurre la reacción de oxidación):

$$E_{equilibrio,\ celda} = E_{equilibrio,\ cátodo} - E_{equilibrio,\ ánodo} \qquad [3.35]$$

NOTA: Para cada hemicelda, los potenciales de equilibrio estarán dados por la correspondiente ecuación de Nernst.

Luego, la fuerza impulsora para que la reacción tenga lugar, es el cambio en la energía libre de Gibbs (ΔG), la cual, tal como se mostró oportunamente, está relacionada con la fuerza electromotriz de la celda a través de la expresión:

$$\Delta G = -z.F.E_{equilibrio,\ celda} \qquad [3.36]$$

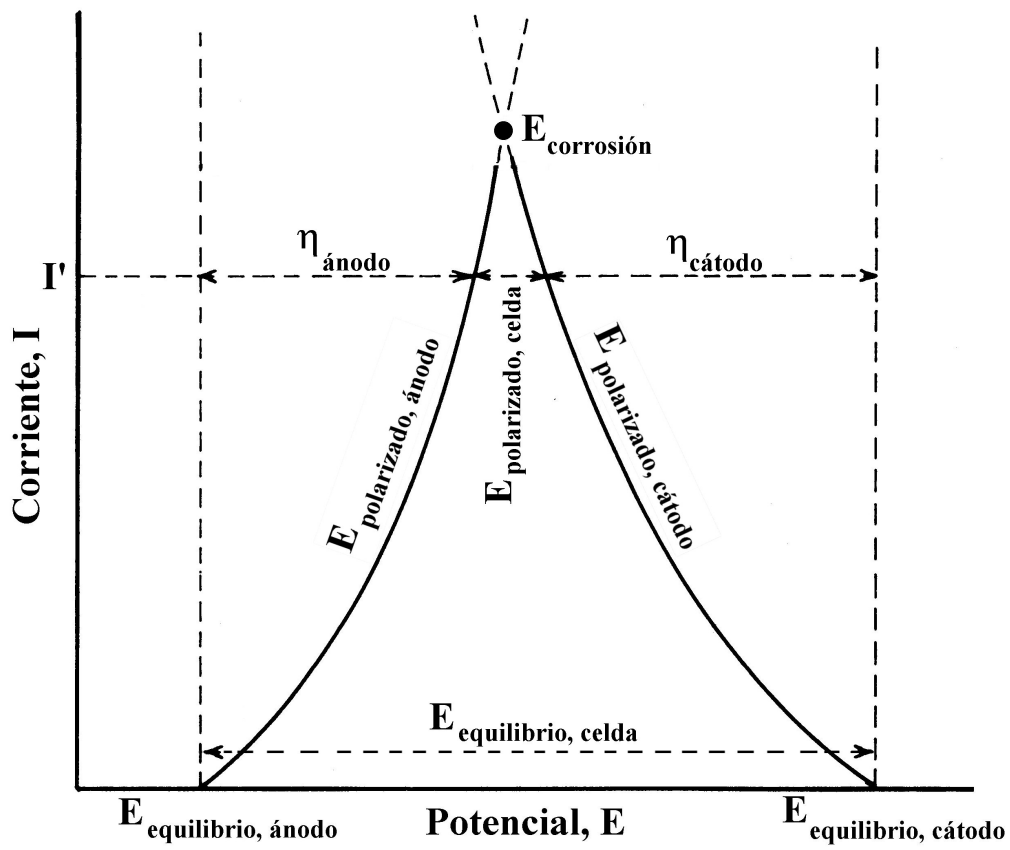


Figura 3.15. Relación I-E para cada hemicelda de la pila de Daniell descrpta en la Figura 3.14, a medida que se modifica el valor de la resistencia externa (R).

Si ahora se disminuye lentamente la resistencia $R_{externa}$, comenzarán a darse las reacciones de oxidación y reducción correspondientes a una velocidad finita (determinada por la corriente I). El hecho de que circule una corriente, desplaza el potencial de cada hemicelda desde su valor de equilibrio ($E_{equilibrio}$), tal como se muestra en la Figura 3.15. Este desplazamiento del potencial se denomina *polarización*, se dice que la celda está *polarizada* y el nuevo potencial que adopta cada hemicelda ($E_{polarizado}$) dependerá de la corriente circulante. La diferencia entre ambos potenciales, se denomina *sobrepotencial* (η):

$$\eta = E_{polarizado} - E_{equilibrio} \qquad [3.37]$$

Se observa que $E_{polarizado,cátodo}$ es menor que $E_{equilibrio,\ cátodo}$, por lo que $\eta_{cátodo}$ será negativo. Por el contrario $E_{polarizado,\ ánodo}$ es mayor que $E_{equilibrio,\ ánodo}$, por lo que $\eta_{ánodo}$ será positivo. En general, los sobrepotenciales de las reacciones catódicas serán siempre negativos, mientras que lo de las reacciones anódicas lo serán positivos.

El potencial de la celda una vez que comenzó a circular corriente ($E_{polarizado,\ celda}$) estará dado por la expresión:

$$E_{polarizado,\ celda} = E_{polarizado,\ cátodo} - E_{polarizado,\ ánodo} \qquad [3.38]$$

Si se reemplazan los potenciales de las hemiceldas polarizadas por su equivalente $E_{polarizado} = E_{equilibrio} + \eta$, y sabiendo que $E_{equilibrio,\ celda} = E_{equilibrio,\ cátodo} - E_{equilibrio,\ ánodo}$, se llega a la expresión:

$$E_{polarizado,\ celda} = E_{equilbrio,\ celda} - (\eta_{ánodo} - \eta_{cátodo}) \qquad [3.39]$$

por lo que a medida que la corriente que circula por la celda (I) se incrementa al disminuir la resistencia $R_{externa}$, y los valores absolutos de $\eta_{cátodo}$ y $\eta_{ánodo}$ también se incrementan, disminuye consecuentemente el valor de $E_{polarizado,\ celda}$.

De acuerdo con la ley de Ohm, el potencial de la celda polarizada está dado por:

$$E_{polarizado,\ celda} = I\ .\ (R_{externa} + R_{solución}) \qquad [3.40]$$

donde $R_{solución}$ es la resistencia eléctrica de las soluciones empleadas. A su vez, teniendo en cuenta la expresión [3.39], e igualándola con la ecuación [3.40] se llega a:

$$I.(R_{externa} + R_{solucion}) = E_{equilibrio,\ celda} - (\eta_{ánodo} - \eta_{cátodo}) \qquad [3.41]$$

Si ahora se asume una resistencia de la solución tan baja que se puede hacer despreciable y una resistencia externa nula (todo esto es equivalente a transformar la celda de la Figura 3.14 en una barra de cinc sumergida en una solución de iones Cu^{2+}, es decir, lo que se denomina electrodos no separables, que es el caso más frecuente en los fenómenos de corrosión), se tiene que:

$$E_{polarizado,\ celda} = 0 = E_{equilibrio,\ celda} - (\eta_{ánodo} - \eta_{cátodo}) \qquad [3.42]$$

por lo tanto:

$$E_{equilibrio,\ celda} = \eta_{ánodo} - \eta_{cátodo} \qquad [3.43]$$

$$E_{equilibrio,\ celda} = (E_{polarizado,\ ánodo} - E_{equilibrio,\ ánodo}) - (E_{polarizado,\ cátodo} - E_{equilibrio,\ cátodo}) \qquad [3.44]$$

donde reagrupando, y teniendo en cuenta la expresión [3.35] se llega finalmente a que:

$$E_{polarizado,\ ánodo} = E_{polarizado,\ cátodo} = E_{corr} \qquad [3.45]$$

donde E_{corr} es el denominado *potencial de corrosión, de reposo* o *mixto*, donde la corriente externa circulante (I) es cero, pero sin embargo están ocurriendo reacciones electroquímicas. Con esto se deduce que la velocidad de una reacción de corrosión (medida en términos de corriente) es dependiente de parámetros termodinámicos ($E_{equilibrio,\ celda}$) y cinéticos ($\eta_{ánodo}$ y $\eta_{cátodo}$), que el *potencial de corrosión* depende de $E_{equilibrio,\ celda}$ y de las relaciones $\eta_{ánodo}=f(I)$ y $\eta_{cátodo}=f(I)$; y que la medida directa de I es imposible cuando los electrodos son inseparables.

Las relaciones $\eta_{ánodo}=f(I)$ y $\eta_{cátodo}=f(I)$ dependerán del tipo de reacción involucrada, por ese motivo, existen varios tipos de *sobrepotenciales*: de transferencia de carga, de difusión, de recristalización, de reacción, óhmico, etc. A continuación, se mostrarán las relaciones entre sobrepotenciales (η) y corrientes (I) para algunos de los tipos mencionados.

3.6.1. Sobrepotencial de transferencia de carga (η_T)

La velocidad de una reacción química está determinada por la altura de la barrera de potencial que deben cruzar las especies reaccionantes para pasar a productos. Al modificarse la altura de dicha barrera, es posible modificar la velocidad de una reacción química. Este es el principio de funcionamiento de los catalizadores. En las reacciones electroquímicas, la barrera de potencial puede ser modificada modificando el potencial del electrodo. Este mecanismo es tan importante, que una variación de 1 Volt en el potencial de electrodo, puede aumentar la velocidad de una reacción electroquímica en un factor de 10^{10}.

La relación entre la corriente y el sobrepotencial es factible de ser obtenida a partir de la teoría del complejo activado (7, 19, 20). Si a un sistema electroquímico que se encuentra en equilibrio se le aplica un sobrepotencial η, la curva de energía libre se modifica tal como se muestra en la Figura 3.16.

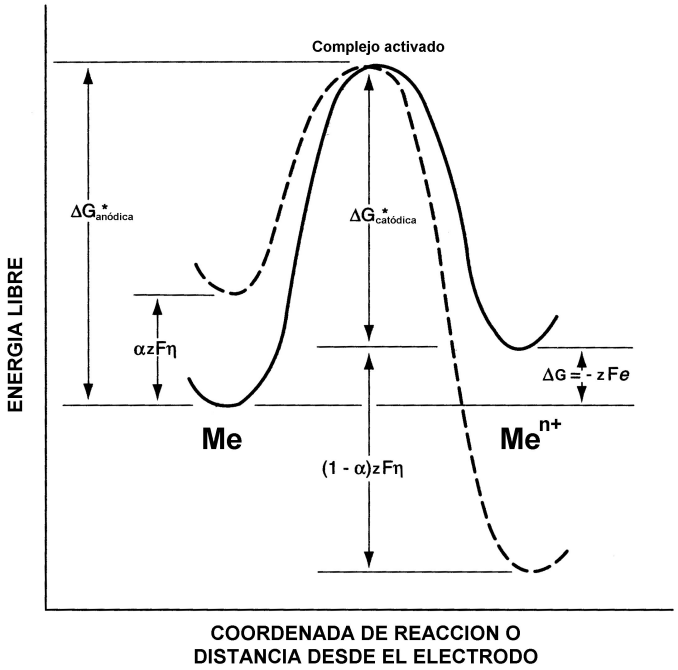


Figura 3.16. Relación entre la coordenada de reacción y la energía libre para un proceso electroquímico controlado por transferencia de carga.

La altura de la barrera de energía para la reacción anódica habrá disminuido en un valor igual a $\alpha zF\eta$, y su velocidad se incrementará en una magnitud función de dicho valor. Por su parte, la reacción catódica encontrará la barrera de potenciales incrementada en un valor igual a $(1-\alpha)zF\eta$, y su velocidad habrá disminuido en una magnitud función de este valor. El parámetro α se denomina *coeficiente de transferencia*, su valor varía entre 0 y 1 (aunque en la mayoría de los casos es igual a 0,5), y según algunos electroquímicos no tiene un sentido físico claro.

Continuando con la descripción del fenómeno, se puede demostrar que la velocidad de la reacción anódica (medida en términos de densidad de corriente) está relacionada con el sobrepotencial aplicado (η) a través de la expresión:

$$i_+ = i_0 . \exp\left(\frac{\alpha zF}{RT} . \eta\right) \qquad [3.46]$$

en tanto que la reacción catódica, tendrá una velocidad dada por:

$$i_- = -i_0 . \exp\left(-\frac{(1-\alpha)zF}{RT} . \eta\right) \qquad [3.47]$$

donde se ha hecho uso de la convención de que las corrientes (y las densidades de corriente) son positivas para las reacciones anódicas (de oxidación) y negativas para las reacciones catódicas (de reducción). En ambas expresiones, z es el número de electrones intercambiados (en los textos de electroquímica y de corrosión, se emplean indistintamente los símbolos z y n para referorse al número de electrones intercambiados en una reacción), F la constante de Faraday, R la constante de los gases y T la temperatura absoluta de trabajo. Al potencial de equilibrio, es decir, para sobrepotenciales nulos (η=0), la densidad de corriente anódica (i_+) es igual en valor absoluto a la densidad de corriente anódica (i_-). El valor de esa densidad de corriente es conocida como corriente de intercambio (i_0).

En las mediciones de corriente no es posible diferenciar entre la componente anódica y la componente catódica, sino lo que se mide es la suma algebraica de ambas componentes, por lo tanto:

$$i = i_+ + i_- = i_0 . \left[\exp\left(\frac{\alpha zF}{RT} . \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)zF}{RT} . \eta\right)\right] \qquad [3.48]$$

De esto se deduce que al potencial de equilibrio (η=0) la corriente medida externamente es nula. Al aplicar un sobrepotencial positivo (favoreciendo las reacciones de oxidación) la corriente parcial positiva aumenta en tanto que la parcial negativa disminuye; con lo que resulta una corriente medible externamente. Para valores se sobrepotenciales suficientemente altos (η>0,052 Volt), la componente negativa de la expresión [3.48] se hace despreciable, quedando sólo la componente positiva. En tal condición, se obtiene la llamada Ecuación de Tafel:

$$\eta_T = 2{,}303 \frac{RT}{\alpha zF} . \log i_0 + 2{,}303 \frac{RT}{\alpha zF} . \log i \qquad [3.49]$$

$$\eta_T = a + b_a . \log i \qquad [3.50]$$

Esta relación logarítmica entre la densidad de corriente y el sobrepotencial (para altos sobrepotenciales) es característica de los procesos controlados por transferencia de carga y al valor de b_a se lo denomina *pendiente de Tafel anódica*. Los valores de la pendiente de Tafel están comprendidos entre 0,050 Volts y 0,150 Volts, siendo su valor más frecuente 0,100 Volts.

El mismo análisis puede ser efectuado para el caso de aplicar sobrepotenciales negativos (favoreciendo la reacción de reducción). Cuando dicho

sobrepotencial es suficientemente alto en valor absoluto (η<-0,052 Volt), la componente positiva de la densidad de corriente se hace despreciable quedando sólo la componente negativa, obteniéndose una expresión similar a la [3.50] que incluye a la pendiente de Tafel catódica (b_c).

En las Figuras 3.17 y 3.18 se grafican la ecuación [3.48] en su forma lineal y logarítmica, respectivamente, incluyendo la componente anódica (i_+), la catódica (i_-) y la densidad de corriente total (i_++i_-). Se puede apreciar en la Figura 3.18 que si se determinan los segmentos lineales de las reacciones anódicas y catódicas (zonas donde se cumple la ecuación de Tafel), y se los extrapola, ambos segmentos se cortan en el potencial de equilibrio y la densidad de corriente correspondiente a dicho punto es la llamada *densidad de corriente de intercambio* (i_0). En la representación lineal se hace más engorrosa la determinación de i_0.

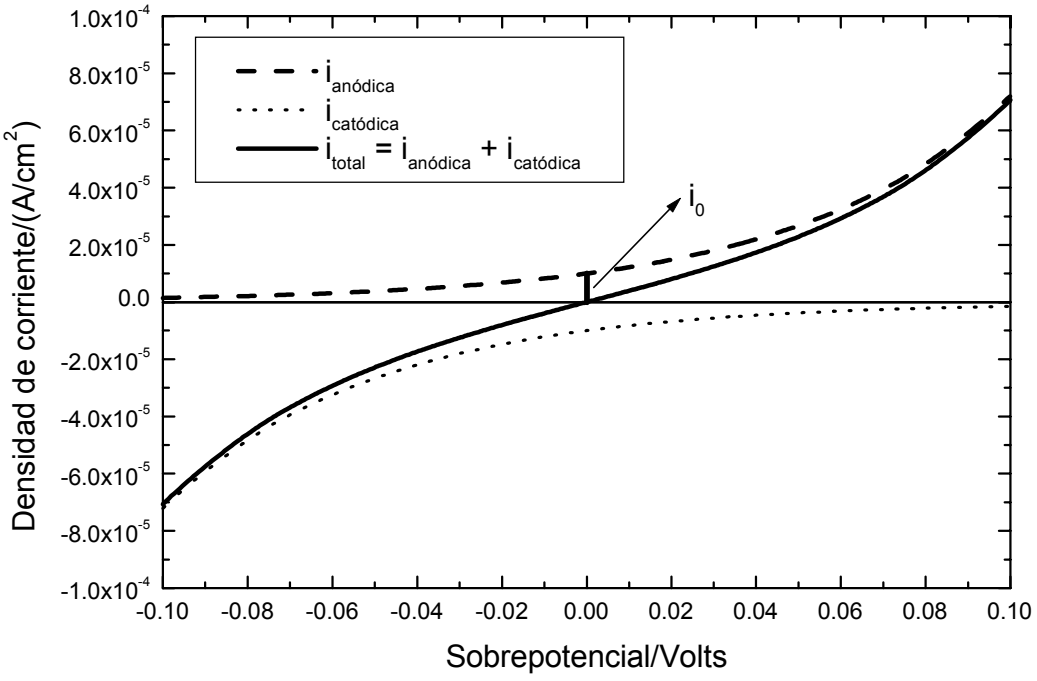


Figura 3.17. Representación lineal de la ecuación [3.48] mostrando las corrientes anódicas ($i_{anódica}$=i_+), catódicas ($i_{catódica}$=i_-) y total. (z=1 equiv/mol; α=0,5; i_0=1x10^{-5} A/cm^2; T=298K)

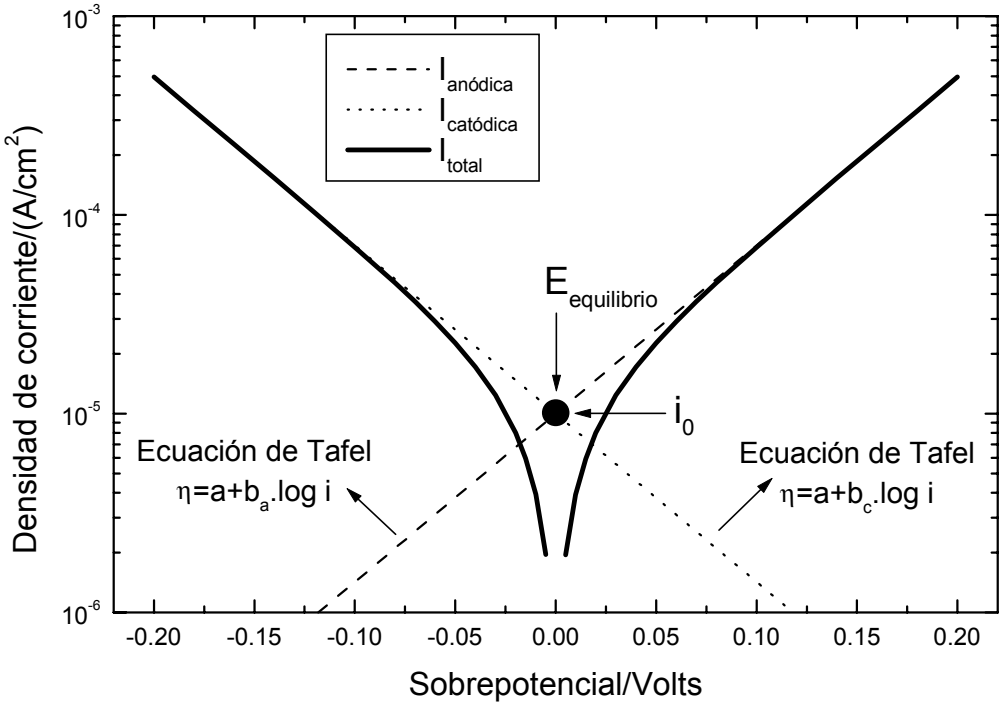


Figura 3.18. Representación logarítmica de la ecuación [3.48] donde se aprecian las zonas correspondientes a la ecuación de Tafel [3.50], y su intersección que determina la densidad de corriente de intercambio (i_0).

La ecuación [3.48] indica la velocidad a la cual se desarrolla una reacción electroquímica cuando se la aparta de su potencial de equilibrio. Dicha velocidad es la máxima que se puede obtener teniendo en cuenta que el paso controlante es la transferencia de cargas (electrones) a través de la interfaz metal-solución.

3.6.2. Sobrepotencial de difusión (η_D)

Los problemas de transferencia de calor y de transferencia de materia entre un sólido y un líquido agitado han sido extensamente estudiados por su interés tecnológico y académico. De dichos estudios surge que, aún cuando el líquido se encuentre en un régimen turbulento, siempre queda, adherida al sólido, una película de líquido prácticamente inmóvil. En los casos de transferencia de masa, que son los que interesan en corrosión, la composición en el seno de la solución se mantiene homogénea por el movimiento de convección del líquido. En cambio, en esa película superficial, que se denominará *película de difusión*, las especies químicas sólo se mueven por difusión, acelerada en algunos casos de partículas cargadas, en presencia de un campo eléctrico, por un proceso de migración. El espesor de dicha película varía con el grado de agitación del electrolito. Así, mientras que en soluciones fuertemente agitadas su espesor puede ser del orden de 10^{-3} cm, en soluciones estancas su valor puede ser hasta 50 veces mayor (19).

Cuando el transporte de alguna partícula a través de dicha película es la etapa controlante del fenómeno electroquímico, la velocidad de la reacción electroquímica estará controlada por difusión. Existen varias reacciones electroquímicas en las cuales, el paso controlante es la velocidad de llegada a la interfaz metal-solución, de las especies electroactivas. Los ejemplos típicos son la reacción catódica de reducción de oxígeno:

$$O_2 + 2\ H_2O + 4\ e^- \rightarrow 4\ OH^- \qquad [3.51]$$

y las reacciones de electrodeposición de metales:

$$Me^{n+} + n\ e^- \rightarrow M \qquad [3.52]$$

Tomando como ejemplo la reducción de metales, queda claro que al potencial de equilibrio de la reacción señalada, no circulará ninguna corriente externa, y la concentración de iones metálicos (M^{n+}) sobre el electrodo será igual a la concentración de iones metálicos en el seno de la solución (C_0 en la Figura 3.19).

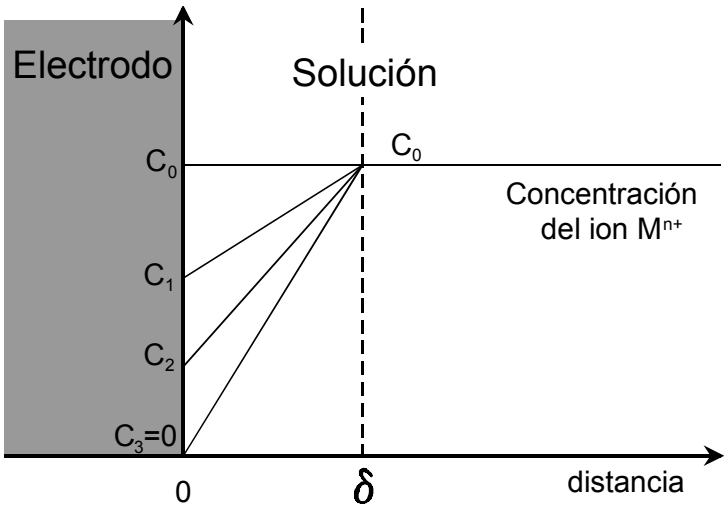


Figura 3.19. Modificación de la concentración de la especie electroactiva dentro de la capa límite (0-δ) a medida que se incrementa el sobrepotencial catódico.

Al aplicar un sobrepotencial catódico (favoreciendo la reacción de reducción de especies), parte de dichos iones comenzarán a depositarse como metal sobre el electrodo. La reposición de estos iones sobre el electrodo se llevará a cabo por un proceso difusivo, al producirse un gradiente de concentraciones (dentro de la capa límite) entre el seno de la solución (con concentración C_0) y la superficie del electrodo (donde la concentración es C_1) igual a $\Delta C=C_0-C_1$. Si se aumenta el sobrepotencial catódico (e incrementa la velocidad de la reacción de reducción), se acelerará el consumo de iones M^{n+}, con lo que disminuirá la concentración de la especie electroactiva sobre el electrodo (hasta un valor C_2) y aumentará consecuentemente el gradiente de concentraciones ($\Delta C=C_0-C_2$). Finalmente, se llegará a un valor de sobrepotencial para el cual, la velocidad de la reacción catódica produzca un consumo de iones metálicos M^{n+} tal, que su concentración sobre la superficie del electrodo sea

igual a cero (C_3=0) y el gradiente de concentraciones será máximo ($\Delta C=C_0-0$). Por más que se aumente el sobrepotencial catódico, será imposible volver a incrementar la velocidad de reducción de la especie, ya que la velocidad de reacción pasará a estar controlada por la velocidad a la que difunde la especie electroactiva (M^{n+}) a través de la capa límite. La máxima corriente que se puede alcanzar en tales circunstancias, se denomina *corriente límite* (i_L), y su valor está directamente relacionado con la concentración de especies electroactivas en el seno de la solución (C_0), con el coeficiente de difusión (D_M), el espesor de la capa límite (δ), que como se dijo anteriormente, depende del grado de agitación de la solución; y del número de electrones intercambiados en la reacción (n), a través de la Ley de Fick:

$$i_L = \frac{D_M nFC_0}{\delta} \qquad [3.53]$$

La expresión que relaciona la densidad de corriente (i) con el sobrepotencial (η) para sistemas que están controlados por difusión es:

$$\eta_D = 2{,}303.\frac{RT}{nF}.\log\left(1-\frac{i}{i_L}\right) \qquad [3.54]$$

En la Figura 3.20 se grafica la ecuación [3.54] para dos espesores de película de difusión correspondientes a dos estados hidrodinámicos diferentes. Se puede observar que, a igualdad de los otros factores, la densidad de corriente límite aumenta con el grado de agitación de la solución.

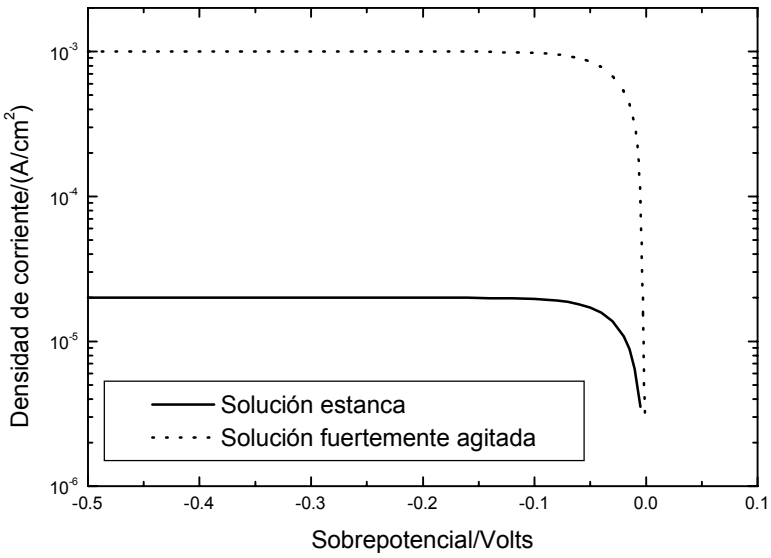


Figura 3.20. Relación I-η para un proceso electroquímico controlado exclusivamente por el sobrepotencial de difusión.

3.6.3. Sobrepotenciales de cristalización (η_C), de reacción (η_R) y ohmico (η_Ω)

En el proceso de electrodeposición de metales, la difusión superficial del metal depositado hasta ubicarse en un sitio preferencial de la red cristalina puede ser el paso controlante de la velocidad del proceso electroquímico global. Esto da origen a lo que se denomina *sobrepotencial de cristalización* (η_C). A su vez, puede ocurrir que la especie electroactiva (M^{n+}) no se encuentre libre en solución, sino que resulte de una reacción química previa:

$$MX_n \rightarrow n\,X^- + M^{n+} \qquad [3.55]$$

Si ese es el caso, y esta reacción es lenta, interferirá en el proceso global creando una nueva forma de sobrepotencial que se denomina *de reacción* (η_R). Estas dos formas de sobrepotenciales no son frecuentes en los procesos de corrosión, por lo que no se hará más hincapié en ellos. También puede ocurrir la aparición de una caída ohmica de potencial, generando el denominado *sobrepotencial ohmico* (η_Ω), que puede localizarse sobre películas de óxido que cubren al electrodo o localizarse directamente en el electrolito. El primer caso es el responsable de un campo eléctrico que llevará al crecimiento del óxido; el segundo caso, en cambio, su valor no afectará al proceso que ocurre sobre el electrodo, por lo que su componente debe ser eliminado en las mediciones. La eliminación de la caída ohmica en el electrolito, será un tema sobre el que se volverá más adelante.

3.6.4. Polarización combinada

Hay sistemas en los cuales ocurren simultáneamente distintos sobrepotenciales. En estos casos, la polarización total (η_T) será la suma de las polarizaciones que simultáneamente están teniendo lugar sobre el electrodo. Por ejemplo, si el sistema responde a un sobrepotencial de transferencia de carga y de difusión, luego, la polarización total será (Figura 3.21):

$$\eta_{Total} = \eta_T + \eta_D = (a + b.\log i) + 2{,}303.\frac{RT}{nF}.\log\left[1 - \left(\frac{i}{i_L}\right)\right] \qquad [3.56]$$

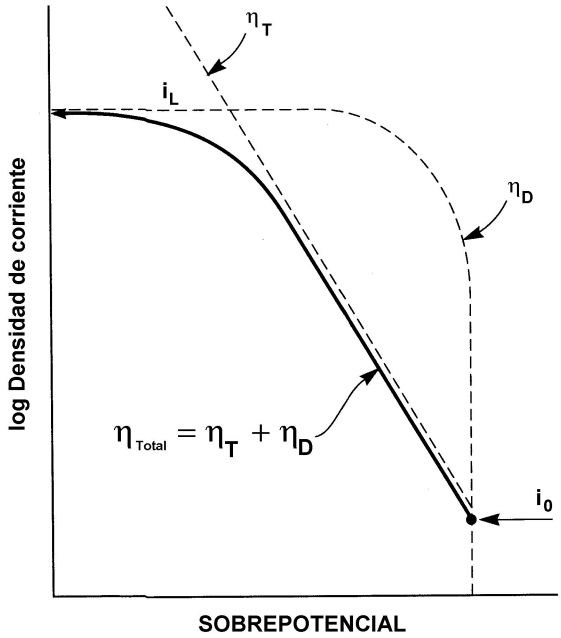


Figura 3.21. Relación I-η para un sistema electroquímico controlado por los sobrepotenciales de transferencia de carga (η_T) y de difusión (η_D) simultaneamente.

3.7. REACCIONES ANÓDICAS

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

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2\ e^- \qquad [3.57]$$

$$Cu \rightarrow Cu^{+} + e^- \qquad [3.58]$$

$$Al \rightarrow Al^{3+} + 3\ e^- \qquad [3.59]$$

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

Algunos metales siguen un mecanismo de reacción anódica simple. Por ejemplo la plata, en soluciones de ácido perclórico pasa directamente a la solución según la reacción (21):

$$Ag \rightarrow Ag^{+} + e^- \qquad [3.60]$$

El cadmio en soluciones de sulfato de potasio y de cadmio se disolvería también en una sola etapa (19):

$$Cd \rightarrow Cd^{2+} + 2\ e^- \qquad [3.61]$$

Un poco más compleja es la reacción de disolución anódica del cinc en ácido perclórico, que ocurriría en dos etapas (22). En una primer etapa el átomo de Zn perdería solamente un electrón y quedaría adsorbido a la superficie metálica y en una siguiente etapa perdería su segundo electrón de valencia, y pasaría a la solución:

$$Zn \rightarrow Zn^{+}(ad) + e^- \qquad [3.62]$$

$$Zn^{+}(ad) \rightarrow Zn^{2+} + e^- \qquad [3.63]$$

En presencia de iones complejantes la reacción de disolución puede ser simple, como en el caso siguiente (19);

$$Ag + 2\ NH_3 \rightarrow Ag(NH_3)_2^{+} + e^- \qquad [3.64]$$

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

$$Ag + 3\ CN^- \rightarrow Ag(CN)_3^{2-} + e^- \qquad [3.65]$$

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

$$Ag + 2\ CN^- \rightarrow Ag(CN)_2^- + e^- \qquad [3.66]$$

que luego es seguida por la reacción química:

$$Ag(CN)_2^- + CN^- \rightarrow Ag(CN)_3^{2-} \qquad [3.67]$$

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

$$Zn(Hg) + 4\ CN^- \rightarrow Zn(CN)_4^{2-} + 2\ e^- \qquad [3.68]$$

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

$$Zn(Hg) + 2\ OH^- \rightarrow Zn(OH)_2 + 2\ e^- \qquad [3.69]$$

$$Zn(OH)_2 + 4\ CN^- \rightarrow Zn(CN)_4^{2-} + 2\ OH^- \qquad [3.70]$$

De este modo los iones oxhidrilo no se consumen durante la reacción de disolución del cinc, pero participan en la misma "catalizándola".

Precisamente a este último tipo de reacciones complejas de disolución pertenece el mecanismo de disolución del hierro en medio ácido. Se ha comprobado que la disolución del hierro en soluciones ácidas es catalizada por los iones OH^- (23), así como

también por otros aniones tales como Cl^-, SO_4^{--}, etc. (24). Las diferentes etapas que seguiría la disolución del hierro serían las siguientes:

a) Adsorción de una molécula de agua:

$$Fe + H_2O \leftrightarrow Fe(H_2O)_{ads.} \qquad [3.71]$$

b) Disociación del agua adsorbida

$$Fe(H_2O)_{ads} \leftrightarrow Fe(OH^-)_{ads} + H^+ \qquad [3.72]$$

c) Transferencia de un electrón

$$Fe(OH^-)_{ads} \leftrightarrow (FeOH)_{ads} + e^- \qquad [3.73]$$

Las reacciones [3.71] a [3.73] serían rápidas, alcanzándose fácilmente el equilibrio. La reacción siguiente sería la más lenta, actuando así como etapa reguladora. La naturaleza de la reacción que define la etapa reguladora en la disolución del hierro no parece estar totalmente esclarecida. Varios autores proponen distintas reacciones. Según Lorenz y colaboradores (24) las discrepancias se deberían a que el estado metalúrgico del metal usado por los distintos autores no sería el mismo. Cuando se usa hierro recocido la etapa controlante correspondería a la reacción:

$$(FeOH)_{ads} \rightarrow FeOH^+ + e^- \qquad [3.74]$$

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

$$Fe + (FeOH)_{ads} \leftrightarrow Fe(FeOH)_{ads} \qquad [3.75]$$

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

$$Fe(FeOH)_{ads} + OH^- \rightarrow FeOH^+ + (FeOH)_{ads} + 2\,e^- \qquad [3.76]$$

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

$$FeOH^+ + H^+ \leftrightarrow Fe^{2+} + H_2O \qquad [3.77]$$

Tal como se puede ver, cuando se analiza a nivel atómico, el mecanismo de disolución del hierro dista mucho de ser simple. Pese a los numerosos trabajos publicados sobre este tema, el mecanismo exacto de este proceso, de tan alto interés práctico, aún no está totalmente esclarecido.

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

cristalinos del metal dando ataques de apariencia opaca. Por el contrario, una disolución a altos sobrepotenciales, al producirse al azar tiende a desarrollar superficies electropulidas.

Volviendo a la reacción del hierro, se sabe que numerosos aniones también aceleran el proceso de disolución. Según Kolotyrkin (25) el mecanismo de disolución sería igual al que acabamos de ver, hasta la reacción [3.73]. Pero ahora las reacciones lentas que controlan el mecanismo, en presencia de sulfatos, serían las siguientes:

$$(FeOH)_{ads} + HSO_4^- \rightarrow FeSO_4 + H_2O + e^- \qquad [3.78]$$

$$(FeOH)_{ads.} + SO_4^{2-} \rightarrow FeSO_4 + OH^- + e^- \qquad [3.79]$$

Mecanismos de disolución similares a los de hierro se mencionan también para el cobalto y el níquel (25).

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

a) Formación de un óxido o hidróxido:

$$Fe + H_2O \rightarrow FeO + 2\ H^+ + 2\ e^- \qquad [3.80]$$

$$2\ Cr + 3\ H_2O \rightarrow Cr_2O_3 + 6\ H^+ + 6\ e^- \qquad [3.81]$$

b) Oxidación del óxido formado en a):

$$Cr_2O_3 + 5H_2O \rightarrow 2\ CrO_4^{2-} + 10\ H^+ + 6\ e^- \qquad [3.82]$$

c) Descomposición de la solución:

$$2\ H_2O \rightarrow O_2 + 4\ H^+ + 4\ e^- \qquad [3.83]$$

Para mayor información sobre mecanismos de electrodos, así como métodos para determinar dichos mecanismos, se recomienda consultar el libro "ELECTROCHEMICAL KINETICS" de Vetter (19).

3.8. CURVAS DE POLARIZACIÓN ANÓDICA

A la gráfica de la densidad de corriente en función del sobrepotencial se lo denomina *curva de* polarización. Se ha visto hasta ahora que si un metal se encuentra al potencial de equilibrio termodinámico, habrá un intercambio de iones entre el metal y la solución, pero no habrá un pasaje neto en ninguna de las dos direcciones. Se vio también que al circular una corriente neta el potencial del metal varía, observándose un sobrepotencial. Este sobrepotencial, que puede mantenerse arbitrariamente en cualquier valor, es el que define el comportamiento del metal. Cuando el sobrepotencial es

positivo circulará por la interfaz metal-solución una corriente positiva, y el metal se corroerá. Midiendo la corriente que circula a cada sobrepotencial se obtiene una curva de polarización anódica que tendrá alguna de las formas indicadas en la Figura 3.22.

Para un sobrepotencial pequeño, al cumplirse la ley de Tafel, se suele observar una relación lineal entre el sobrepotencial y el logaritmo de la corriente. A sobrepotenciales mayores comienzan a influir otros factores (difusión de productos o de reactantes, acumulación de productos de corrosión, formación de óxido, etc.) y la relación lineal deja de cumplirse.

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

Si la película pasivante es aisladora, al aumentar el potencial el óxido pasivamente irá aumentando de espesor, sin que se note un aumento importante en la corriente, 3-4. Presentan este comportamiento metales tales como: Al, Zr. Ta, etc. Este proceso se conoce en la práctica como anodizado.

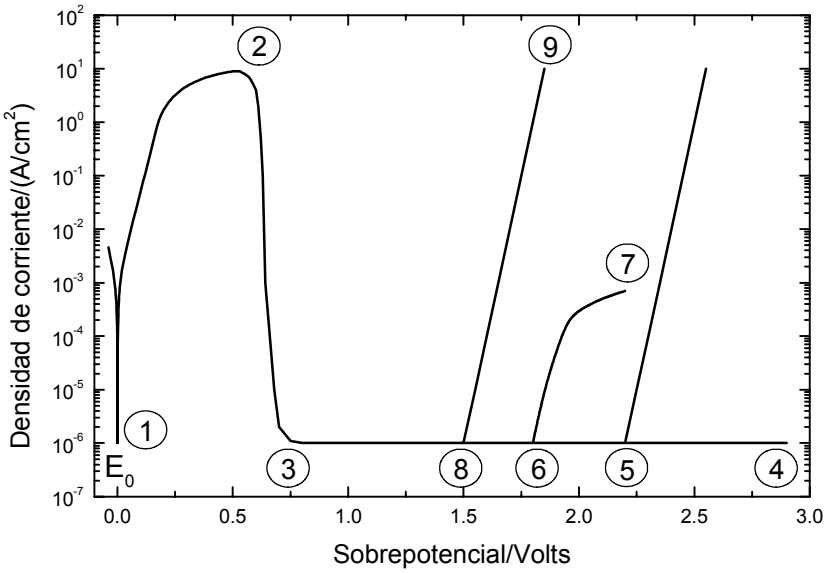


Figura 3.22. Representación esquemática de los diferentes procesos observables durante la polarización anódica de los metales. E_0: potencial de equilibrio; 1-2: disolución general o disolución activa; 2-3: pasivación; 3-4: pasividad; 5: oxidación del solvente; 6-7: transpasividad; 8-9: picado o ataque intergranular.

Si el óxido pasivante es buen conductor de electrones y el metal está siendo anodizado en una solución acuosa, alcanzado el potencial de desprendimiento de oxígeno, 5, la solución comenzará a descomponerse (Este comportamiento se observa,

por ejemplo, en: Fe, Ni, etc.). Si en la solución se encuentran presentes sustancias que se oxidan a un potencial inferior al de desprendimiento de oxígeno también se notará un aumento en la corriente.

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

En ciertas soluciones, por encima de un determinado potencial, la película pasivante puede perder estabilidad. Esto ocurre en general en forma localizada y produce un aumento sustancial en la velocidad de disolución del metal, 8-9. Es el fenómeno conocido como picado o "pitting" y lo presentan metales tales como el Fe, Cr, Zr, Al, aceros inoxidables, etc., frente a 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, al que no se le aplique una corriente externa, alcance potenciales superiores al punto 8. Una excepción importante es la corrosión del acero inoxidable y otras aleaciones con alto contenido en cromo, cuando se encuentran en presencia de ácido nítrico concentrado. En este caso puede llegarse al potencial indicado por el punto 6, observándose ataque por transpasividad. Pero por lo general es usual observar que los metales se encuentran en algún potencial, entre los puntos 1 y 6, observándose ataque general, pasividad, picado, ataque intergranular, etc.

Cuando, mediante suministro de corriente externa, el potencial del metal es controlado y mantenido a un valor entre los puntos 3 y 6, la corrosión será despreciable y se tiene la llamada **protección anódica**. En cambio si el metal es llevado, también artificialmente, a un potencial por debajo del punto 1, o sea por debajo del potencial de equilibrio, la corrosión se vuelve termodinámica imposible y se dice que el metal se encuentra bajo **protección catódica**. Esto último es estrictamente cierto sólo cuando 1 es el potencial de equilibrio, E_0, correspondiente a la disolución del metal. En cambio, si 1 es el denominado potencial mixto, E_{mix}, o potencial de corrosion (E_{corr}) tal como se verá más adelante, la corrosión del metal continuará aún a potenciales inferiores a 1.

3.9. REACCIONES CATODICAS

La reacción de evolución de hidrógeno:

$$2H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2 \quad \textbf{ó} \quad 2\,H_3O^+ + 2\,e^- \rightarrow 2\,H_2O + H_2 \text{ (en soluciones ácidas)} \qquad [3.84]$$

$$2\,H_2O + 2\,e^- \rightarrow H_2 + 2\,OH^- \text{ (en soluciones neutras o alcalinas)} \qquad [3.85]$$

y las reacciones de reducción de oxígeno:

$$O_2 + 4\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow 2\,H_2O \quad \textbf{ó} \quad O_2 + 4\,H_3O^+ + 4\,e^- \rightarrow 6\,H_2O \text{ (en soluc. ácidas)} \qquad [3.86]$$

$O_2 + 2\ H_2O + 4\ e^- \rightarrow 4\ OH^-$ (en soluciones neutras o alcalinas) [3.87]

son los dos procesos catódicos más importantes en la corrosión de metales, y eso es debido a que los protones (H^+) y las moléculas de agua se encuentran invariablemente en soluciones acuosas; y porque la mayoría de éstas en contacto con la atmósfera presentan moléculas de oxígeno disueltas en su seno. Se puede observar que, cualquiera sea el caso, las reacciones catódicas producen una alcalinización (aumento del contenido de iones oxhidrilos o disminución del contenido de protones) del medio.

En ausencia completa de oxígeno, y de otras especies reducibles (especies oxidantes), la reacción de evolución de hidrógeno es la única reaccion catódica posible. Sin embargo, en presencia de oxígeno disuelto, ambas reacciones catódicas serán posibles.

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

$NO_3^- + H_2O + 2\ e^- \rightarrow NO_2^- + 2\ OH^-$ [3.88]
$NO_3^- + 4\ H^+ + 3\ e^- \rightarrow NO_2 + 2\ H_2O$ [3.89]
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$ [3.90]
$Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu$ [3.91]

Todas estas reacciones catódicas se producen sobre la superficie de un material conductor de electrones. En el laboratorio pueden ser estudiadas, por ejemplo, sobre un electrodo de platino; pero también pueden llevarse a cabo sobre metales que se están corroyendo, o sobre metales pasivos cuyos óxidos pasivantes sean conductores de electrones.

3.10. CURVAS DE POLARIZACION CATODICA

Aunque la reacciones de evolución de hidrógeno requiere del transporte de H^+ o de H_3O^+ (ó de moléculas de agua) hacia la superficie del metal, a través de un proceso de difusión, la concentración de H^+ (ó H_3O^+) en soluciones ácidas es alta, y puesto que este ion tiene una alta velocidad de difusión, la energía de activación para la transferencia de carga es de mayor importancia (por otro lado, la vigorosa evolución de hidrógeno que se produce a bajos valores de pH, agita la solución facilita el transporte de protones a la superficie del electrodo), por lo que dicha transferencia se transforma en el paso controlante de la velocidad de reacción (sobrepotencial de transferencia de carga), y la expresión analítica de la curva catódica de evolución de hidrógeno responderá a la ecuación de Tafel:

$$i_- = -i_0 . \left[\exp\left(-\frac{(1-\alpha)zF}{RT} . \eta \right) \right] \qquad [3.92]$$

Puesto que la densidad de corriente de intercambio (i_0) es constante para cada metal en determinadas condiciones, se concluye que el valor de la densidad de corriente catódica (i_-) dependerá del valor de i_0, ya que el término exponencial será igual para todas las condiciones de trabajo. En la Tabla 3.III se dan algunos valores de la densidad de corriente de intercambio (i_0) para la reacción de evolución de hidrógeno sobre una serie de metales.

Tabla 3.III. Densidad de corriente de intercambio, i_0, en A/cm^2 para la reacción $2H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2$ para una serie de metales (26).

Metal	**Solución**	**I_0 (A/cm^2)**
Aluminio	H_2SO_4 2N	10^{-10}
Oro	HCl 1N	10^{-6}
Cobre	HCl 0,1N	$2x10^{-7}$
Hierro	H_2SO_4 2N	10^{-6}
Mercurio	HCl 1N	$2x10^{-12}$
Mercurio	HCl 5N	$4x10^{-11}$
Níquel	HCl 1N	$4x10^{-6}$
Plomo	HCl 1N	$2x10^{-13}$
Platino	HCl 1N	10^{-3}
Paladio	HCl 0,6N	$2x10^{-4}$
Estaño	HCl 1N	10^{-8}

En la Figura 3.23 se muestra como se modifica la densidad de corriente catódica (i_-) en función del sobrepotencial catódico (η) para tres metales: mercurio, hierro y platino. Se puede observar cómo para este último metal, a bajos sobrepotenciales se obtienen altas corrientes de reducción de hidrógeno. Es de destacar que con el aumento del pH de la solución, el valor de la densidad de corriente de intercambio disminuye, y que el paso controlante pasa a ser el transporte de protones hasta la superficie del electrodo más que la transferencia de carga.

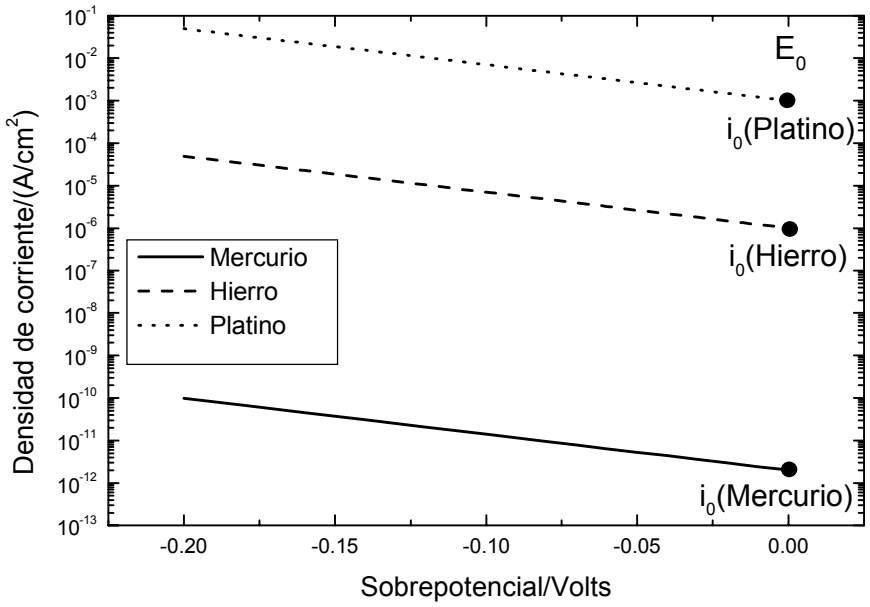


Figura 3.23. Curvas de polarización catódica correpondientes a la evolución de hidrógeno ($2H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_2$) sobre diferentes metales.

Las soluciones acuosas que están en contacto con la atmósfera contienen oxígeno disuelto, el cual puede actuar en una reacción catódica. La solubilidad del oxígeno en agua pura a 25°C es de aproximadamente 8 p.p.m. (partes por millón, miligramos de oxígeno en 1 kilogramo de agua), que equivale a una concentración molar de $2{,}5x10^{-4}$ moles/litro. Esta solubilidad decrece con el aumento de la temperatura y con la presencia de sales disueltas en el agua (27). Antes de que ocurra la reacción de reducción del oxígeno, éste debe ser transportado hasta la superficie del electrodo por un proceso difusivo, y el sobrepotencial de difusión pasará a controlar la reacción catódica, con lo que se concluye que la densidad de corriente límite (i_L) es el parámetro electroquímico más importante en la reacción de reducción del oxígeno.

A partir de la ecuación [3.53], es factible conocer el valor de i_L conociendo la solubilidad del oxígeno en agua, el coeficiente de difusión (10^{-5} cm^2/s), el número de electrones intercambiados (4 equiv/mol) y las condiciones hidrodinámicas. Así, para un electrodo estanco (δ=0,05 cm), el valor de la densidad de corriente límite es de $2x10^{-5}$ A/cm^2, mientras que para un electrodo fuertemente agitado (δ=0,001 cm) dicho valor es de $1x10^{-3}$ A/cm^2. En la Figura 3.21 se muestra esquemáticamente, la forma de la curva de polarización de la reducción electroquímica del oxígeno, que en su primera parte (bajos sobrepotenciales) está controlada por transferencia de carga.

De todas formas, hay que destacar que la facilidad con que se alcanza la corriente límite depende del material sobre el cual está ocurriendo la reacción. Sobre metales nobles, esta reacción se produce sin inconveniente, mientras que en metales que se están corroyendo, el comportamiento puede ser muy variado. Por ejemplo, la reducción del óxigeno sobre el aluminio puro requiere de sobrepotenciales muy grandes para llegar a corrientes medibles, mientras que la misma reacción ocurre con mucha facilidad sobre aleaciones alumino-cobre. Este fenómeno, que será explicado más

adelante, tiene una influencia decisiva sobre la resistencia a la corrosión de las aleaciones de aluminio.

3.11. TEORIA DEL POTENCIAL MIXTO- POTENCIAL DE CORROSION

Desde el punto de vista práctico de la corrosión, tener un metal en presencia de sus iones y que se encuentre al potencial de equilibrio termodinámico previsto por la ecuación de Nernst no es más que una curiosidad de laboratorio; ya que normalmente sobre un metal que se corroe están ocurriendo dos o más reacciones electroquímicas en forma simultánea e independiente.

Es necesario aplicar el principio de conservación de la carga sobre todas las reacciones (anódicas y catódicas) que están ocurriendo en forma simultánea sobre la superficie conductora de electrones de un metal que se corroe. La velocidad total de oxidación debe ser igual a la velocidad total de reducción; es decir, la suma de todas las corrientes generadas por las reacciones de oxidación que están ocurriendo, debe ser igual a la suma de todas las corrientes generadas por las reacciones de reducción. Esto debe ser siempre así, para evitar la acumulación de cargas sobre el electrodo.

Por ejemplo, cuando un trozo de cinc es sumergido en una solución ácida, deben ocurrir dos reacciones, de acuerdo con la termodinámica:

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\,e^- \qquad [3.93]$$

$$2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2 \qquad [3.94]$$

Cada una de estas hemirreaciones tiene su propio potencial de equilibrio (dado por la ecuación de Nernst) y su propia densidad de corriente de intercambio, tal como se muestra en la Figura 3.24. Sin embargo, tal como se vio más arriba, sobre una superficie conductora cada hemicelda polariza a la otra modificando los valores de los potenciales de equilibrio hasta estabilizarse en uno intermedio, denominado potencial mixto o de corrosión. A este valor de potencial, la velocidad de la reacción anódica (oxidación del cinc) es igual a la catódica (reducción de los protones), y a dicha velocidad se la denomina corriente de corrosión (i_{corr}).

$$i_{corr} = i_{anódica} = -i_{catódica} \qquad [3.95]$$

La representación de la Figura 3.24, donde todas las corrientes, independientemente de su signo, se grafican en el mismo cuadrante, se denomina *diagrama de Evans*.

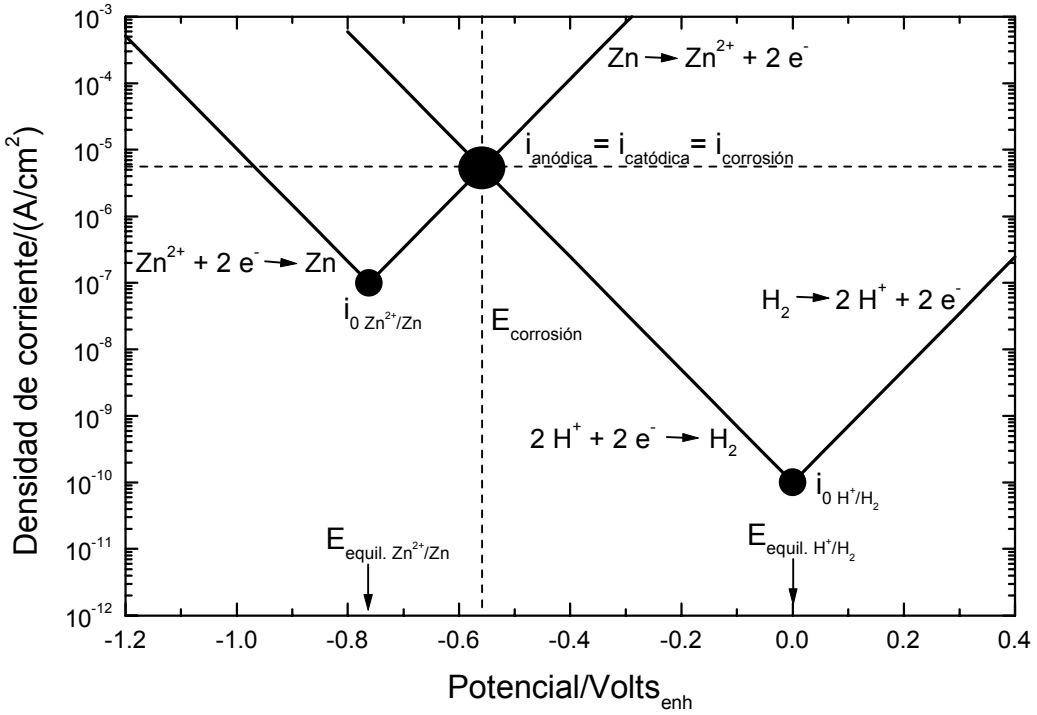


Figura 3.24. Superposición de las curvas de polarización del Zn y del H_2 para demostrar la aparición de un potencial de corrosión ($E_{corrosión}$) y una corriente de corrosión ($i_{corrosión}$).

La combinación de las diferentes curvas de polarización que forman el *diagrama de Evans* permite predecir el comportamiento de diferentes metales en diversos medios corrosivos al determinar los correpondientes potenciales de corrosión (E_{corr}) y densidades de corriente de corrosión (i_{corr}).

En la Figura 3.25 se muestra la curva de polarización anódica del hierro en presencia de diversos oxidantes, cada uno de los cuales dará una curva de polarización catódica diferente (25).

Según dicho diagrama, el hierro sufrirá ataque con desprendimiento de hidrógeno (punto 1) en presencia de ácidos no oxidantes (HCl, H_2SO_4 diluido, HNO_3 diluido, etc.). En presencia de oxígeno se incrementará la velocidad del ataque (punto 2). Si se sumerge en ácido nítrico de concentración intermedia, se incrementará aún más el ataque con desprendimiento de NO (punto 3). Empleando ácido nítrico concentrado, el potencial de corrosión correspondiente indica que el hierro se encontrará al estado pasivo (punto 4); condición que puede mantenerse si posteriormente se lo vuelve a sumergir en ácido nítrico de concentración intermedia (punto 5) ó incluso en ácidos no oxidantes pero con abundante aporte de oxígeno (punto 6). De esta manera, se observa que conociendo las curvas de polarización de las reacciones que están ocurriendo sobre un metal, es posible conocer su comportamiento frente a la corrosión.

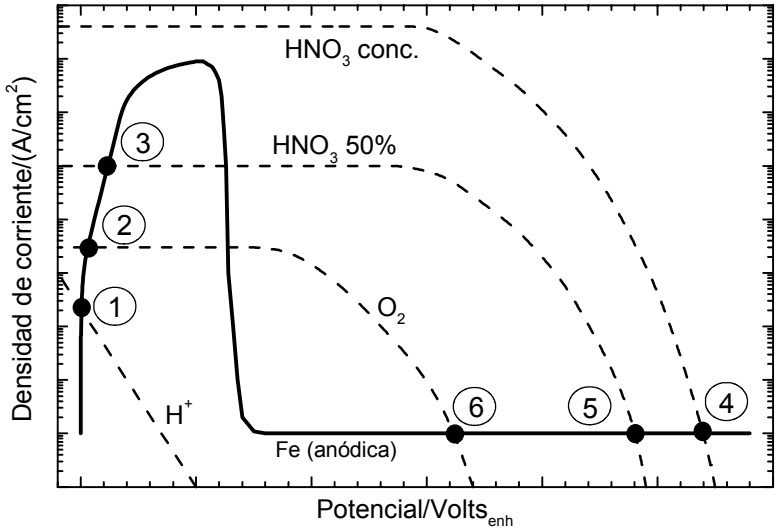


Figura 3.25. Superposición de la curva de polarización anódica del hierro con diversas curvas de polarización catódica, mostrando en cada caso los potenciales y corrientes de corrosión obtenidas.

3.11.1. Reacciones catódicas simultáneas durante el proceso corrosivo

La teoría del potencial mixto implica que para determinar el potencial de corrosión, y por ende la corriente de corrosión, se deben tener en cuenta las corriente generadas por todas las reacciones que simultáneamente están ocurriendo sobre el electrodo, es decir:

$$i_{corr} = \sum i_{anódicas} = \sum i_{catódicas} \qquad [3.96]$$

Imagínese un metal que sufre un solo proceso anódico dado por la reacción:

$$M \rightarrow M^{n+} + n\, e^- \qquad [3.97]$$

y que sobre dicho metal, ocurren dos reacciones catódicas, cada una con su correspondiente curva de polarización, que están mostradas en la Figura 3.26:

$$2\, H^+ + 2\, e^- \rightarrow H_2 \qquad [3.98]$$

$$O_2 + 2\ H_2O + 4\, e^- \rightarrow 4\, OH^- \qquad [3.99]$$

En la misma figura está graficado también $\Sigma\ i_{catódica}$ ($i_{catódica}$ Total), que corresponde a la suma de las curvas de polarización de ambas reacciones catódicas. Si sólo se produce la reducción de protones, el potencial de corrosión y la correspondiente corriente de corrosión estarían representados por el punto **B**. Si por el contrario, la única reacción catódica fuera la reducción del oxígeno, los valores del potencial de

corrosión y la densidad de corriente de corrosión, estarían dados por el punto **A**. Cuando las dos reacciones de reducción ocurren simultáneamente, hay que tener en cuenta la curva catódica total, que es la suma de ambas reacciones catódicas, y que en su intersección con la curva de polarización anódica (punto **C**) presenta el potencial de corrosión del sistema, E_{corr} y la correspondiente corriente de corrosión i_{corr}. En tales condiciones, mientras el metal se disuelve a una velocidad dada por i_{corr}, el oxígeno se sigue reduciendo a la misma velocidad (punto **E**) que cuando era la única reacción catódica (ya que alcanzó su densidad de corriente límite) y los protones se reducen a una velocidad menor (punto **D**) que cuando era la única reacción catódica, pero se cumple que $i_{corr} = i_{catódica}\ H^+ + i_{catódica}\ O_2$)

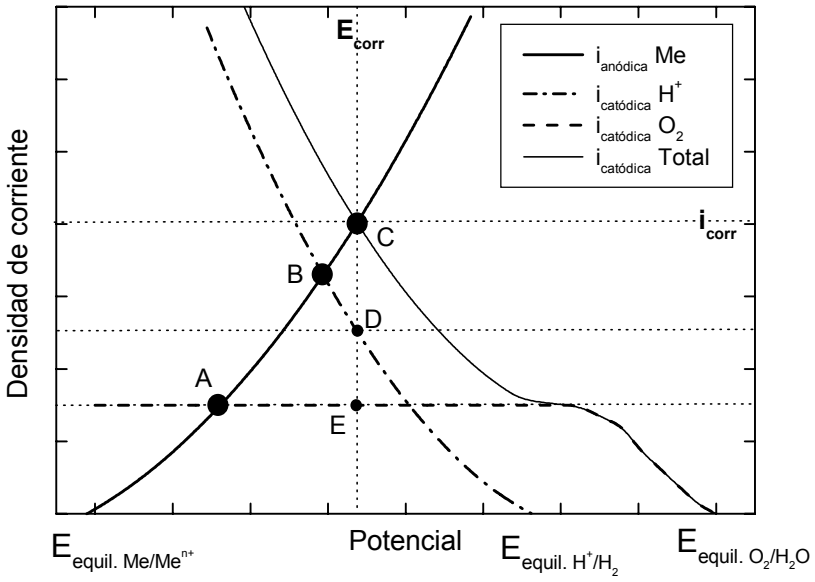


Figura 3.26. Superposición de una curva de polarización anódica de disolución de un metal, con dos curvas de polarización catódicas cuyas reacciones ocurren simultáneamente sobre el mismo electrodo.

REFERENCIAS

1. J.R. Galvele, en CORROSION, Secretaría General de la Organización de Estados Americanos, Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico, Monografía N° 21, Washington (1979).
2. E. A. Moelwyn-Hughes, en PHYSICAL CHEMISTRY, Pergamon Press, Oxford (1964).
3. R. W. Cahn y P. Haasen (editores), en PHYSICAL METALLURGY, 3rd Ed., North-Holland Physics Publishing, Amsterdam (1983).
4. L. Pauling, en THE NATURE OF THE CHEMICAL BOND, 3rd Ed., Cornell University Press, Ithaca, N.Y. (1960).
5. R. A. Robinson y R. H. Stokes, en ELECTROLYTE SOLUTIONS, 2nd Ed., Butterworths, London (1970).

6. B. E.Conway y J. O'M. Bockris, en MODERN ASPECTS OF ELECTROCHEMISTRY, (J. O'M. Bockris, editor), No. 1, Butterworths, London (1954).
7. A. J. Bard y L. R. Faulkner, en ELECTROCHEMICAL METHODS, John Wiley & Sons, New York, N.Y. (1980).
8. R.G. Compton y G.H.W. Sanders, en ELECTRODE POTENTIALS, Oxford Science Publications, Oxford (1991).
9. D.A. Jones, en PRINCIPLES AND PREVENTION OF CORROSION, 2nd Ed., Prentice Hall, New Jersey (1996).
10. V. Gentil, en CORROSAO, Guanabara Dois, 2da. Ed., Río de Janeiro (1987).
11. M. Pourbaix, en THERMODYNAMIQUE DES SOLUTIONS AQUEUSES DILUÉES, CEBELCOR, Bruxelles (1953).
12. M. Pourbaix, en ATLAS OF ELECTROCHEMICAL EQUILIBRIA IN AQUEOUS SOLUTIONS, Pergamon Press, Oxford (1966).
13. J. Horvath, L. Hackl y F. Marta, en 3rd INTERNATIONAL CONGRESS ON METALLIC CORROSION, Moscow 1966. Distribuido por Swets-Zeitlinger, Amsterdam (1969), Vol. 2, pág. 511.
14. E. Mattsson, *Electrochimica Acta*, **3**, 279 (1961).
15. T. P. Hoar y G. P. Rothwell, *Electrochimica Acta*, **15**, 1037 (1970).
16. A. Melendez y J. Brenet, *Electrochimica Acta*, **15**, 173 (1970).
17. H. E. Townsed, *Corrosion Sci.*, **10**, 343 (1970).
18. L. L. Shreir (editor), en CORROSION, Newnes-Butterworths, London, Vol. 1, 2nd Edition (1978).
19. K. J. Vetter, en ELECTROCHEMICAL KINETICS, Academic Press, New York (1967).
20. J. O'M. Bockris y A. K. N. Reddy, en MODERN ELECTROCHEMISTRY, Vol. 1 y 2, Plenum Press, New York (1970).
21. H. Gerischer, en THE SURFACE CHEMISTRY OF METALS AND SEMICONDUCTORS (H. C. Gatos, Ed.) J. Wiley & Sons, N.Y. (1959).
22. L. Gaiser y K. E. Heusler, *Electrochimica Acta*, **15**, 161 (1970).
23. W. J. Lorenz y G. Eichkorn, en 3rd INTERNATIONAL CONGRESS ON METALLIC CORROSION, Moscow (1966). Distribuido por Swets & Zeitlinger, Amsterdam 1969, Vol. 1, pág. 186.
24. J. R. Galvele, en MODERN ASPECTS OF ELECTROCHEMISTRY (R. E. White, J. O'M. Bockris y E. E. Conway, Eds.) Vol. 27, pag. 294, Plenum Press, New York, (1995).
25. Ya. M. Kolotyrkin, en 3rd INTERNATIONAL CONGRESS ON METALLIC CORROSION, Moscow (1966). Distribuido por Swets & Zeitlinger, Amsterdam 1969, Vol. 1, pág. 73.
26. J.A. González Fernandez, en CONTROL DE LA CORROSION, ESTUDIO Y MEDIDA POR TECNICAS ELECTROQUIMICAS, CENIM, CSIC, Madrid (1989).
27. L. L. Shreir (editor), en CORROSION, Newnes-Butterworths, London, Vol. 2, 2nd Edition (1978), ó Vol. 2, 3rd Edition (1995).
27. T. P. Hoar, *J. Appl. Chemistry*, **11**,121 (1961).

Capítulo 4

CURVAS DE POLARIZACIÓN

4.1. SU DETERMINACIÓN Y USO

En el capítulo anterior se vio que para poder predecir la velocidad de corrosión de un sistema, se deben conocer las curvas de polarización (relaciones i *vs* E) de cada una de las reacciones electroquímicas que lo componen, por lo que la determinación y estudio de las curvas de polarización es fundamental importancia en los trabajos de corrosión. Las curvas de polarización se pueden determinar de dos formas:

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

b) Aplicando un potencial constante y determinando la forma en la que varía la corriente. Estas **curvas potenciostáticas** requieren un equipamiento más complejo que las anteriores, pero son las que encuentran mayor aplicación en los estudios de corrosión de metales.

4.2. CURVAS GALVANOSTÁTICAS

El equipo experimental necesario para el trazado de curvas galvanostáticas es muy simple, y se esquematiza en la Figura 4.1.

La única condición requerida es 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, independiente de los fenómenos que ocurren en la celda electroquímica.

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

Si la probeta muestra resistencia positiva en todo el ámbito de corrientes empleado, la curva galvanostática así obtenida es idéntica a una curva potenciostática. Sin embargo, si el sistema presenta un ámbito de resistencia negativa, como por ejemplo durante la pasivación (Figura 4.2), la curva galvanostática mostrará un salto en el potencial de la probeta al superar el máximo de la densidad de corriente activa, por lo que se conluye que las curvas galvanostáticas no sirven para estudiar sistemas pasivos, razón por la que se prefieren las curvas potenciostáticas.

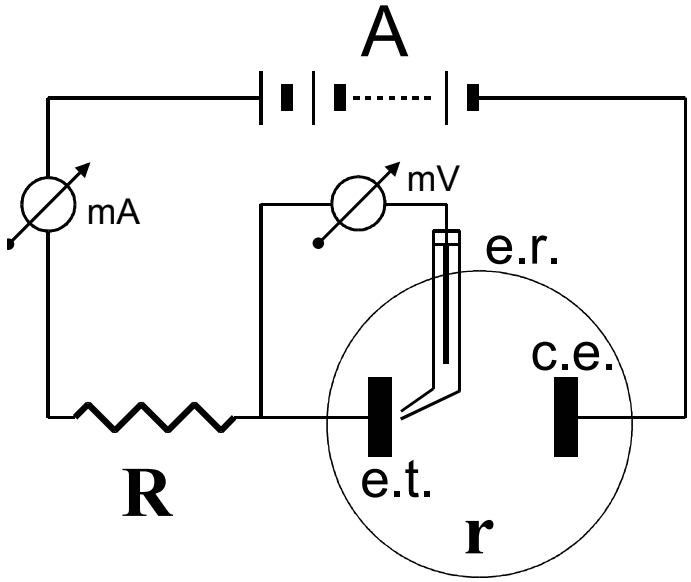


Figura 4.1. Circuito eléctrico utilizado en mediciones galvanostáticas. **A**: fuente de corriente continua; **R**: resistencia del circuito; **r**: resistencia de la celda (**R** >> **r**); **mV**: milivoltímetro; **mA**: miliamperímetro; **e.t.**: electrodo de trabajo o probeta; **c.e.**: contraelectrodo; **e.r**.: electrodo de referencia.

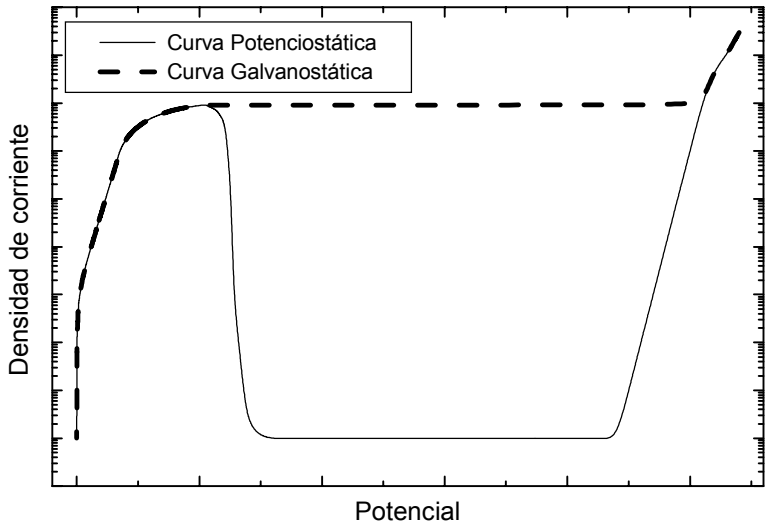


Figura 4.2. Comparación entre curvas de polarización galvanostática y potenciostática de un metal que presenta zona pasiva.

4.3. CURVAS POTENCIOSTÁTICAS

Conservar una probeta a un potencial constante y que no sea afectado por la corriente que circula por el sistema, no puede conseguirse con circuitos tan simples como los galvanostáticos. En general se requiere un circuito electrónico que mantenga el potencial constante, y tenga una velocidad de respuesta suficientemente grande. Estos circuitos, conocidos como potenciostatos, fueron desarrollados inicialmente por Hickling en 1942 y por Roberts en 1954, y el principio de su funcionamiento se describe esquemáticamente en la Figura 4.3.

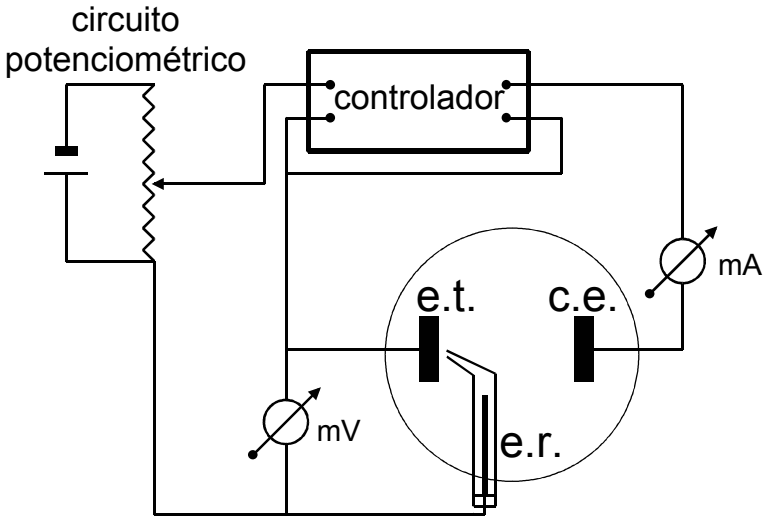


Figura 4.3. Descripción esquemática del funcionamiento de un potenciostato. **e.t.**: electrodo de trabajo o probeta; **e.r.**: electrodo de referencia; **c.e.**: contraelectrodo inerte; **mV**: milivoltímetro; **mA**: amperímetro o registrador de corriente.

Con el circuito potenciométrico se fija el potencial deseado entre el electrodo de trabajo **e.t.** y el electrodo de referencia **e.r.**. Cualquier diferencia que surja entre el potencial fijado y el potencial existente entre el **e.t.** y el **e.r.** es detectada como una señal de error por el controlador, que rápidamente ajusta la corriente que circula entre el electrodo de trabajo **e.t.** y el contraelectrodo **c.e** hasta que la señal de error es reducida a cero.

Todo esto implica que una característica importante de un potenciostato es su velocidad de respuesta. En general se logra que desde la detección de la señal de error hasta su compensación se tarda del orden de 1 a 10 microsegundos. Otras características frecuentes en los potenciostatos comerciales son: ámbito de regulación en ±5 V, con una estabilidad del orden de 0,2 mV/día, salida ± 20 volts (alcanzando en algunos equipos especiales ±250V) y corrientes máximas del orden de 0,5 a 2 amperios (algunos equipos llegan hasta 50 a 100 amperios).

La corriente medida en el instrumento **mA** es igual a la que circula por la probeta, y se usa como medida de la velocidad de corrosión del espécimen. La curva de polarización potenciostática se obtiene a partir de los valores de corriente medidos en **mA**, para cada potencial. Algunos potenciostatos miden la corriente de corrosión sobre la conección que termina en **e.t.**.

En la literatura se encuentran publicados numerosos circuitos de potenciostatos (1), encontrándose además variados equipos comerciales aplicables a estudios de corrosión (Tacussel, Wenking, P.A.R., L.Y.P., Gamry, Autolab, etc.).

4.4 EQUIPAMIENTO

4.4.1. Celdas

Es difícil describir una celda de uso general en corrosión puesto que cada problema presenta diferentes exigencias y deben tenerse en cuenta diferentes factores como por ejemplo la agitación del medio corrosivo, temperatura, iluminación, ausencia de oxígeno, etc.

A título de ejemplo se mencionan dos celdas usadas para estudios de corrosión. La celda de la Figura 4.4 es la usada actualmente en el laboratorio de corrosión de la CNEA para el trazado de curvas de polarización. La misma está totalmente construida en vidrio Pyrex y permite trabajar a temperatura constante y con burbujeo permanente de gas. Por su parte, la Figura 4.5 muestra una celda de vidrio y Teflón usada en el mismo laboratorio, para estudios de corrosión bajo tensión. También fueron descritas celdas enteramente hechas en Teflón (2). Este criterio es frecuente en los trabajos de corrosión para evitar que la solución corrosiva se contamine con el material de construcción de la celda.

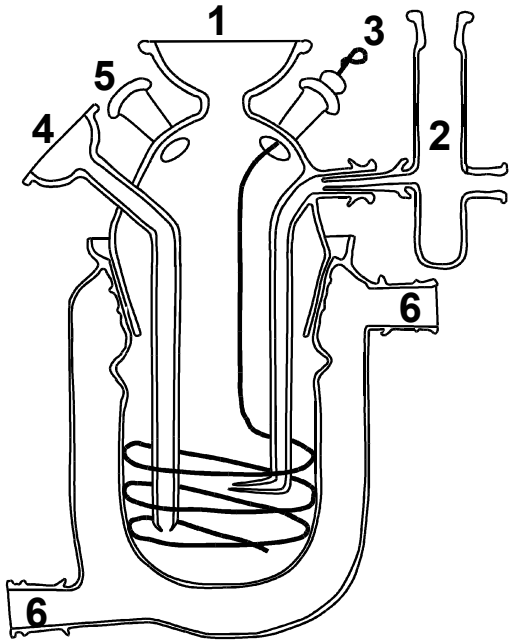


Figura 4.4. Vista en corte de la celda de corrosión en uso en el Laboratorio de Corrosión de la CNEA. **1**: entrada de portaprobeta; **2**: electrodo de referencia y Luggin; **3**: contraelectrodo de platino; **4**: entrada de nitrógeno; **5**: salida de nitrógeno; **6-6**: circulación del líquido termostatizante.

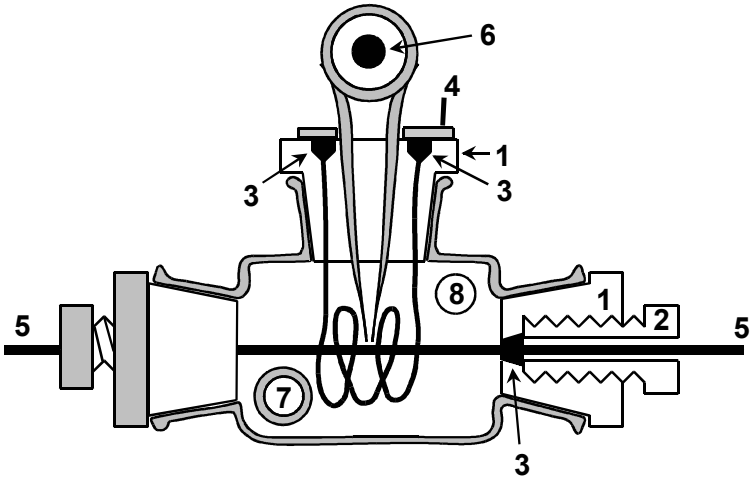


Figura 4.5. Celda de polarización para alambres en tracción mecánica, en uso en el Laboratorio de Corrosión de la CNEA. **1**: tapón de teflón; **2**: tapón de Lucite; **3**: tapón de goma de siliconas; **4**: contraelectrodo de platino; **5**: probeta (alambre); **6**: electrodo de referencia y capilar de Luggin; **7-8**: circulación de medio corrosivo o de gas.

Cuando se quiere estudiar el comportamiento de diferentes materiales en un medio corrosivo particular (suelo, cemento, agua de mar, pozos petrolíferos, fluidos del cuerpo humano, etc.) la celda debe reproducir en el laboratorio las mismas condiciones que se supone se presentarán en la práctica. Por otra parte, cuando se quiere estudiar el mecanismo de un proceso de corrosión en particular, es necesario que durante el experimento se puedan controlar todas aquellas variables que puedan tener algún efecto sobre el proceso de corrosión. En la Figura 4.6 se muestra el aspecto de probetas armadas especificamente para estudiar la corrosión de armaduras en hormigón (3).

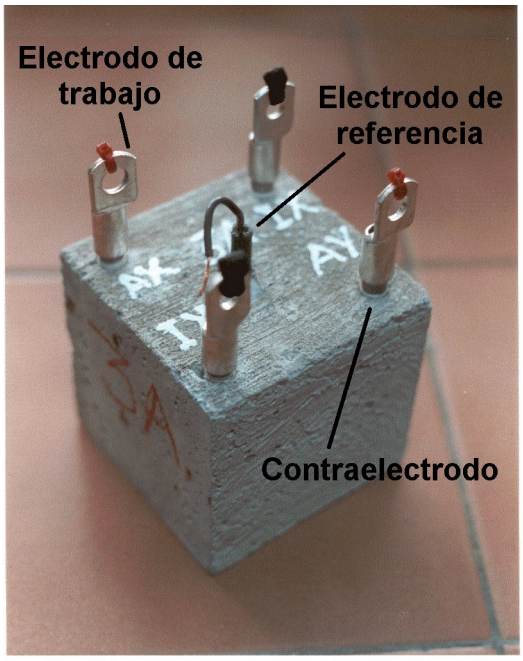


Figura 4.6. Probeta para el estudio de la corrosión de aceros en estructuras de hormigón armado (3).

4.4.2. Probetas

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

Un montaje de probetas que expone a la solución solamente la probeta, Teflon y vidrio, es el propuesto por Stern y Makrides (4), y se muestra en la Figura 4.7.

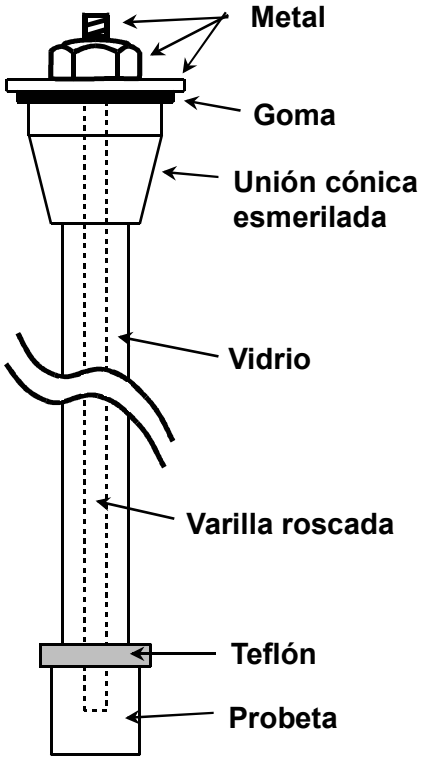


Figura 4.7. Montaje de probeta propuesto por Stern y Makrides (4).

En este caso los autores usan una probeta cilíndrica que va comprimida contra una arandela de Teflón. Este montaje fue modificado ligeramente por Feller y Osterwald (5), a fin de obtener una mejor distribución de la corriente. En este caso la probeta está comprimida entre dos arandelas de Teflón, y sólo queda expuesta la superficie lateral del cilindro. De esta manera, según los autores, se obtiene un ataque más homogéneo de la probeta. Myers y otros (6) describen un montaje de electrodo para probetas planas, y en este caso también se trata de que haya en contacto con la solución solamente Teflón u otros polímeros inertes.

Un montaje interesante de electrodos es el que usaron Hoey y Cohen (7) para estudiar el comportamiento electroquímico del magnesio, Figura 4.8. Es más recomendable usar vidrio y resina epoxi curada, en lugar de la Bakelita usada en el diseño original.

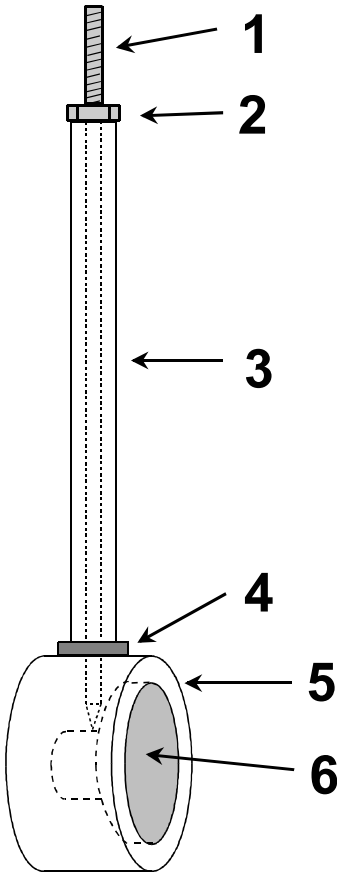


Figura 4.8. Montaje de probetas según Hoey y colaboradores (7). **1**: varilla roscada de metal; **2**: tuerca de metal; **3**: Bakelita; **4**: arandela de Teflón; **5**: Bakelita; **6**: probeta. (para evitar contaminación de las soluciones, en la actualidad se prefiere usar en **3** un tubo de vidrio Pyrex y hacer **5** de resina epoxi curada en caliente).

Greene y col. (8) hicieron un estudio sobre el efecto del material de montaje de las probetas sobre el comportamiento electroquímico del metal. Compararon el efecto de diferentes materiales sobre el comportamiento anódico de probetas de acero inoxidable en ácido sulfúrico 1 N. Usaron como elemento de comparación una probeta montada según el método de Stern-Makrides (4). Los materiales de montaje estudiados fueron: resina epoxi curada en frío, la misma curada durante 4 horas a 77° C, Glyptal (barniz alquídico), Bakelita y Lucite. Encontraron que las probetas que más se apartaban del comportamiento del montaje Stern-Makrides eran las preparadas con resina epoxi curada en frío. Las probetas montadas con Bakelita y con Lucite mostraron un comportamiento normal en las zonas de actividad y transpasividad, pero dieron corrientes altas en la zona pasiva. El material que presentó el mejor comportamiento, y que no se distinguía del montaje de Stern-Makrides fue el de resina epoxi curada 4 horas a 77° C. Se concluye de este trabajo que las probetas montadas con resina epoxi curada en caliente se comportan igual que las montadas en Teflón.

4.4.3. Equipos auxiliares

Aparte de un potenciostato y de un voltímetro electrónicos, otros equipos necesarios para el trazado de curvas de polarización son:

i) Amperímetros que permitan medir corrientes desde fracciones de microamperio, para la zona pasiva, hasta cerca del amperio en la zona activa.

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

La necesidad de otros equipos auxiliares quedará determinada por el tipo de ensayo que se desee hacer: barridos de potencial, efectos de la temperatura, etc. Actualmente los potenciostatos suelen venir equipados para ser controlados con una computadora, de modo que se puede programar a voluntad la variación de potencial con el tiempo, y reemplazar los registradores con adquisidores de datos que retienen la información en la memoria de la computadora para luego ser procesados adecuadamente.

4.5. MÉTODOS

4.5.1. Medición del potencial

Tal como se vió en el Capítulo 3, no existe forma de medir la diferencia de potencial en la interfase metal-solución, pero si es posible hacerlo frente a otra interfase que se denomina electrodo de referencia. De este modo, tomando arbitrariamente el potencial del electrodo de referencia igual a cero, se tiene una escala de medición de potenciales metal-solución. El electrodo al cual se le ha asignado un potencial igual a cero, es el electrodo normal de hidrógeno.

En la práctica, el uso del electrodo normal de hidrógeno suele ser engorroso como electrodo de referencia. Por esta razón es común usar otros electrodos de referencia, cuyo potencial respecto a dicho electrodo es bien conocido. En los trabajos de corrosión un electrodo de referencia muy usado, por su robustez, facilidad de trabajo, reducido tamaño, y facilidad de construcción, es el electrodo de calomel. Es quizás un electrodo poco adecuado para mediciones electroquímicas muy precisas, pero en trabajos de corrosión, donde la precisión de las medidas no suele ser mayor de ±10 mV, ha tenido gran aceptación. Para una revisión cuidadosa de electrodos de referencia, su forma de preparación, usos y limitaciones se recomienda consultar el libro de Ives y Janz sobre electrodos de referencia (9).

Se han descrito también numerosos electrodos de medida aplicables específicamente a problemas de corrosión. Por ejemplo Mori y otros (10), describen la construcción de microelectrodos que permiten medir el pH de la solución corrosiva hasta 0,1 mm de distancia del metal en corrosión. Encontrándose también en la literatura menciones de microelectrodos para medir además del pH, el potencial de electrodo y la concentración de oxígeno cerca del metal en corrosión (11).

4.5.2. El capilar de Luggin

Tal como se vió al estudiar celdas electroquímicas, el potencial que interesa medir en un proceso de corrosión es el de la interfase metal-solución. Al alejarse de la superficie del electrodo hay una caída óhmica del potencial debida a la resistencia de la solución. Al trazar las curvas de polarización, la medición del potencial debe hacerse eliminando toda posible contribución óhmica de la solución.

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

Se han estudiado numerosas geometrías de capilares de Luggin, encontrándose como las más convenientes las siguientes (12):

4.5.2.a. Capilar frontal

Este tipo de capilar, Figura 4.9, es el de más simple construcción. Es muy adecuado para estudiar metales pasivos, y su presencia no afecta la distribución de la corriente sobre el electrodo siempre que la distancia entre la probeta y el capilar sea igual a dos a tres veces el diámetro exterior de este último. El potencial que se mide corresponde a una superficie equipotencial cercana al extremo del capilar. Por lo tanto, si la caída óhmica es grande puede ser necesario hacer una corrección para determinar el potencial en la superficie de la probeta.

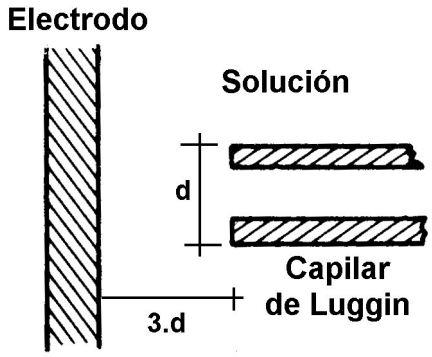


Figura 4.9. Capilar de Luggin frontal.

4.5.2.b. Capilar trasero

En algunos casos el capilar frontal puede provocar interferencias, en particular cuando se estudia el comportamiento del electrodo en diferentes condiciones hidrodinámicas. En tales condiciones suele ser muy conveniente el uso del capilar trasero (13), Figura 4.10. Es el que produce menos perturbaciones a los procesos de

difusión. Según Aletti y col. (12), es conveniente que el diámetro del capilar sea el menor posible. Estos autores obtuvieron buenos resultados con capilares de 1 mm. También es importante que el espesor de las paredes del capilar sea el menor posible. Debe asegurarse que el capilar esté en contacto íntimo con las paredes de la perforación del electrodo a fin de que no se localice allí ningún ataque, y también debe cuidarse que la desembocadura del capilar esté al ras con la superficie de la probeta.

4.5.2.c. Capilar de Aletti y col. (12)

Estos autores proponen el uso de un capilar con abertura lateral, y cuyo frente apoya sobre la superficie de la probeta, Figura 4.11. Para su construcción se parte de un capilar de 3 mm de diámetro, se suelda al mismo un alambre de platino, y luego se pule el frente del capilar hasta llegar al alambre de platino. Finalmente se disuelve el alambre de platino en agua regia. De este modo se consigue que la abertura del capilar quede ubicada de 5 a 10 micrones de la superficie del metal. El frente del capilar debe apoyar perfectamente sobre la superficie de la probeta a fin de que no se localice allí ningún ataque. Los autores recomiendan este tipo de capilar en aquellos casos en los que no se presenta pasividad del metal. Cuando el metal está pasivado o cuando el ataque de la probeta es inhomogéneo, es preferible usar el capilar frontal.

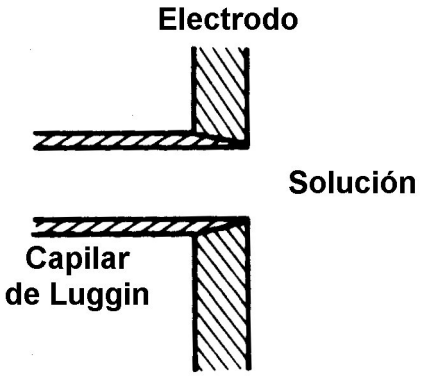


Figura 4.10. Capilar de Luggin trasero.

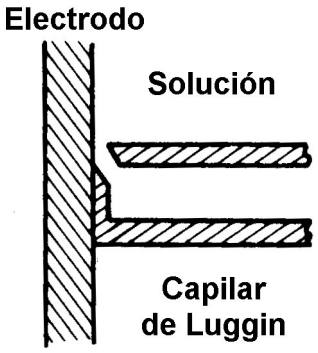


Figura 4.11. Capilar de Luggin según Aletti y colaboradores (12).

4.5.3. Limitaciones del capilar de Luggin

Cuando se trabaja con densidades de corriente altas (mayores de 1 mA/cm^2), o en soluciones muy diluidas, la caída óhmica entre la punta del capilar y la probeta es significativa. Como ilustración Makrides (14) menciona los errores que se cometen al usar con una probeta cilíndrica de 4 mm de diámetro, un capilar frontal de 0,7 mm de diámetro exterior, colocado a 1,4 mm de la superficie de la probeta, y los resultados se muestran en la Tabla 4.I.

Se puede apreciar en la Tabla 4.I, que en algunos casos el error es demasiado alto como para ser aceptado. En esos casos debe recurrirse a otros métodos de medición del potencial para descontar la contribución óhmica.

Tabla 4.I. Error por caída óhmica para varias densidades de corriente

Solución	Densidad de corriente		
	10^{-4} A/cm^2	10^{-3} A/cm^2	10^{-2} A/cm^2
HCl 0,1 N	0,27 mV	2,7 mV	26,9 mV
NaOH 0,1 N	0,48 mV	4,8 mV	47,7 mV
Na_2SO_4 0,1 N	1,17 mV	11,7 mV	117,0 mV
NaCl 0,1 N	0,98 mV	9,8 mV	98,1 mV

El uso de capilares de Luggin para la medida de potenciales de electrodos polarizados es una práctica común en electroquímica. Sin embargo suelen verse trabajos de corrosión donde dicha práctica no se aplica. Para ilustrar la necesidad del uso de tales métodos se muestran en la Figura 4.12 dos curvas de polarización trazadas con y sin capilar de Luggin. Estas curvas corresponden al comportamiento del hierro en ácido sulfúrico 0,1 N. El trazado de las curvas se hizo potenciocinéticamente, con una velocidad de barrido de 80 mV/min. El ensayo con capilar de Luggin se hizo colocando el capilar a 1 mm de la probeta. El otro ensayo se hizo sumergiendo el electrodo de referencia en la celda a unos 25 mm de la probeta. Tal como puede verse, la curva sin capilar de Luggin aparece totalmente distorsionada y con un error en el potencial de pasivación de más de 300 mV.

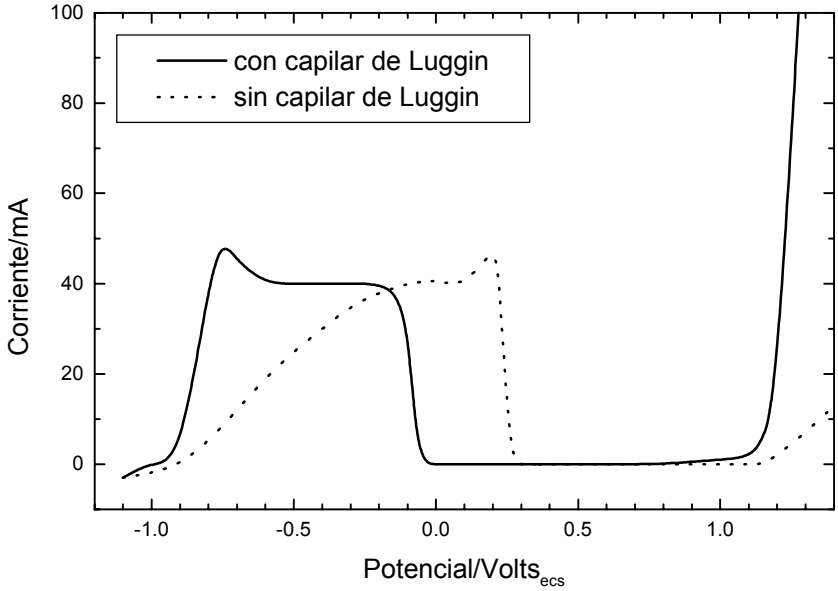


Figura 4.12. Efecto del método de medida del potencial sobre la forma de una curva de polarización anódica de hierro en ácido sulfúrico 0,1 N.

4.5.4. Medición del potencial en medios de alta resistencia

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

Una forma de corregir el error es hacer mediciones con dos capilares de Luggin colocados a distancias conocidas de la muestra, y extrapolar los valores a distancia cero. Otra alternativa de aplicación usual en electroquímica es el uso de interruptores de corriente. Esta opción fue aplicada en numerosos trabajos de corrosión (15, 16) y aparece descrita en (17). Generalmente se utiliza con mediciones galvanostáticas. Se aplica una corriente constante, durante un tiempo suficientemente largo para alcanzar un régimen estacionario, y luego se interrumpe la corriente (Figura 4.13). El potencial de electrodo debe medirse dentro de los microsegundos de haber interrumpido la corriente, por lo que se recurre a un osciloscopio. La caída óhmica desaparece en forma casi instantánea ($<10^{-12}$ seg), siempre y cuando no haya capacitancias importantes en paralelo con los componentes óhmicos. El método no puede aplicarse cuando se tiene una distribución inhomogénea de corriente, tal como ocurre por ejemplo durante el picado del un metal. Como el tiempo de decaimiento de las diferentes formas de sobrepotencial es mucho más largo que el de la caída óhmica, este método permite medir el sobrepotencial del electrodo sin el error por caída óhmica. Repitiendo las mediciones para diferentes valores de corriente se va trazando la curva de polarización.

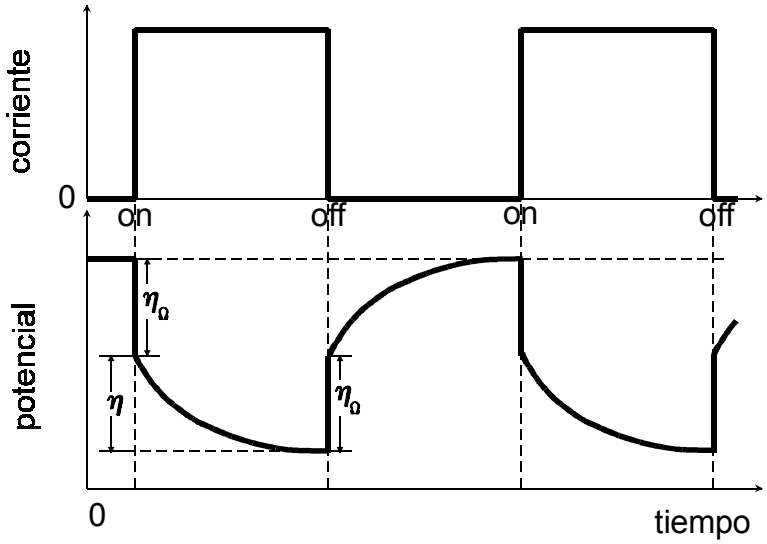


Figura 4.13. Ejemplo de uso de interruptores de corriente para determinar la caída óhmica presente en el potencial medido. La contribución del sobrepotencial óhmico, η_Ω, desaparece en forma casi instantánea, en tanto que las otras formas de sobrepotencial, $\eta_{Total} = \eta_T + \eta_D + \eta_C + \eta_R$, tienen diferentes velocidades de decaimiento.

4.5.5. Deaereado de las soluciones

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

Una reacción muy frecuente, en el ámbito de potenciales más usados en corrosión electroquímica, es la reducción del oxígeno presente en la solución. La solubilidad del oxígeno en agua es relativamente baja. El agua en equilibrio con aire, a temperatura ambiente, contiene del orden de 8 a 9 partes por millón de oxígeno. La corriente límite catódica para esta concentración de oxígeno (como se vio en el Capítulo 3) es del orden de $3x10^{-5}$ A/cm^2. Esta corriente catódica puede ocultar la mayoría de las reacciones anódicas presentes en los metales en estado pasivo, donde la corriente a medir oscila entre 10^{-5} y 10^{-9} A/cm^2.

Gilroy y Mayne (18) realizaron un estudio crítico de los diferentes métodos conocidos para degasar soluciones acuosas. Encontraron que el método más eficiente es burbujear en la solución nitrógeno previamente purificado. Usando el sistema de purificación descrito por dichos autores se obtienen, luego de una hora de degasado, concentraciones de oxígeno del orden de 0,0005 ppm. La corriente límite catódica, para tales concentraciones, es del orden de 10^{-9} A/cm^2, lo que es prácticamente despreciable su aporte a la medida de corriente total.

4.5.6. Método potenciostático vs. potenciocinético

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

El trazado de curvas de polarización con control de potencial suele hacerse de dos maneras: potenciostática o potenciocinéticamente. Una curva potenciostática se obtiene midiendo la corriente luego que ésta haya alcanzado para cada potencial, un valor estacionario. En algunos potenciales, alcanzar una corriente estacionaria requiere esperas relativamente cortas, del orden de los minutos. En tanto que en la zona de pasivación la corriente estacionaria suele ser alcanzada sólo después de una larga espera a potencial constante. La Figura 4.14 muestra por ejemplo que para acero inoxidable 304, en ácido sulfúrico 1N y a un potencial de 0,3 V_{ecs} se requiere una exposición de alrededor de una semana para alcanzar un valor de densidad de corriente estacionaria (19). De todos modos la búsqueda de este valor de corriente estacionaria en el ámbito pasivo no suele ser necesario para definir el comportamiento del material. En el presente caso la densidad de corriente en la zona activa es del orden de $3x10^{-3}$ A/cm^2, en tanto que los primeros valores medidos en la zona pasiva son del orden de 10^{-6} A/cm^2, lo que indica claramente que el metal ha pasado de disolución activa a un comportamiento pasivo.

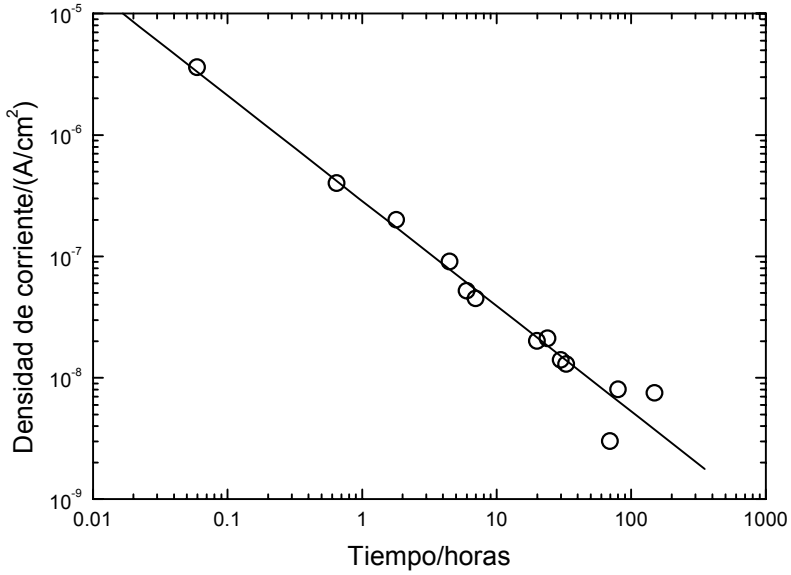


Figura 4.14. Efecto del tiempo sobre la densidad de corriente en la zona pasiva de un acero inoxidable AISI 304 en ácido sulfúrico 1N, expuesto a 0,3 V_{ecs} (19).

La otra forma de trazado de curvas de polarización es la potenciocinética, que a su vez puede hacerse de dos maneras:

a) variando el potencial en escalones de igual valor y esperando siempre el mismo tiempo antes de leer la corriente,

b) variando el potencial a una velocidad constante y registrando simultáneamente la variación de la corriente.

Greene y Leonard (20) estudiaron el efecto de diferentes velocidades de barrido sobre la forma de las curvas de polarización. Encontraron que la curva de polarización es afectada notablemente por el método de trazado, siendo la zona pasiva la que muestra mayores diferencias, Figura 4.15.

Otra zona que aparece afectada por la velocidad de barrido es la de picado. Se ha observado, usando acero inoxidable en cloruros (21) que con una velocidad de barrido de 2 V/h el potencial de picado aparece a unos 200 mV más alto que con un barrido de 0,02 V/h.

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

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

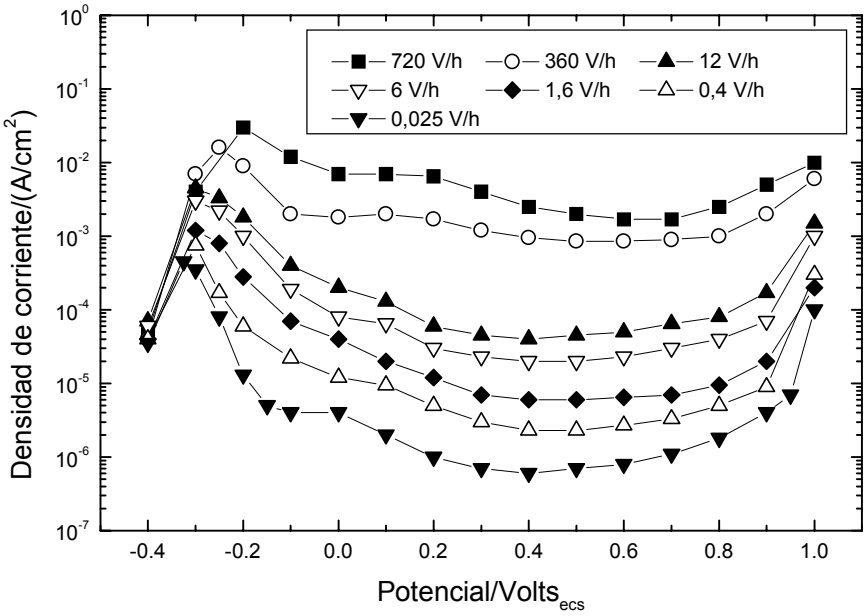


Figura 4.15. Efecto de la velocidad de barrido sobre la forma de la curva de polarización anódica del acero inoxidable AISI 304 en ácido sulfúrico 1N a 25° C (20).

4.6. INTERPRETACIÓN DE LAS CURVAS DE POLARIZACIÓN

Tal como se viera en el Capítulo 3, sobre una probeta en corrosión tienen lugar en general varias reacciones simultáneas. La curva de mayor interés es la de disolución anódica del metal en estudio, y se busca el trazado de la misma eliminando las otras reacciones que interfieren. Las primeras curvas de polarización trazadas para acero inoxidable, en ácido sulfúrico sin deaerear, presentaban la forma que se ve en la Figura 4.16.

Un estudio más cuidadoso de las mismas, Figura 4.17, mostró que estas curvas estaban compuestas por la suma de: I) la curva anódica de disolución del acero, II) la curva catódica de reducción del oxígeno y III) la curva anódica de desprendimiento de oxígeno.

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

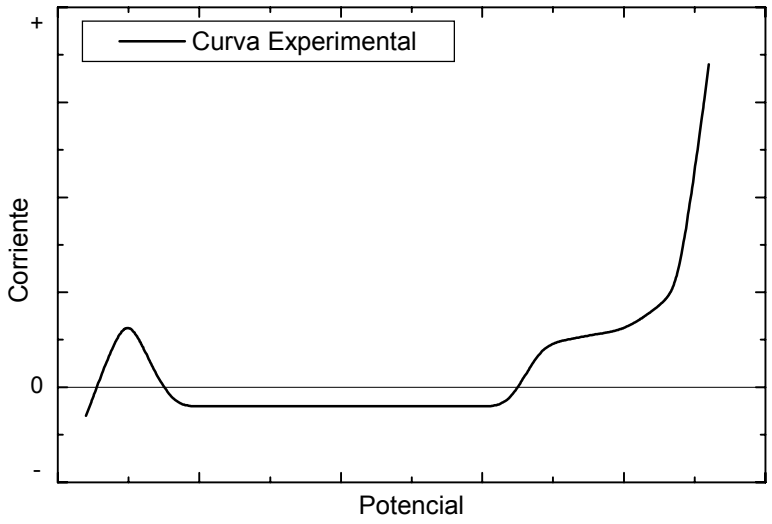


Figura 4.16. Apariencia de las primeras curvas de polarización trazadas con aceros inoxidables en soluciones aereadas de ácido sulfúrico.

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

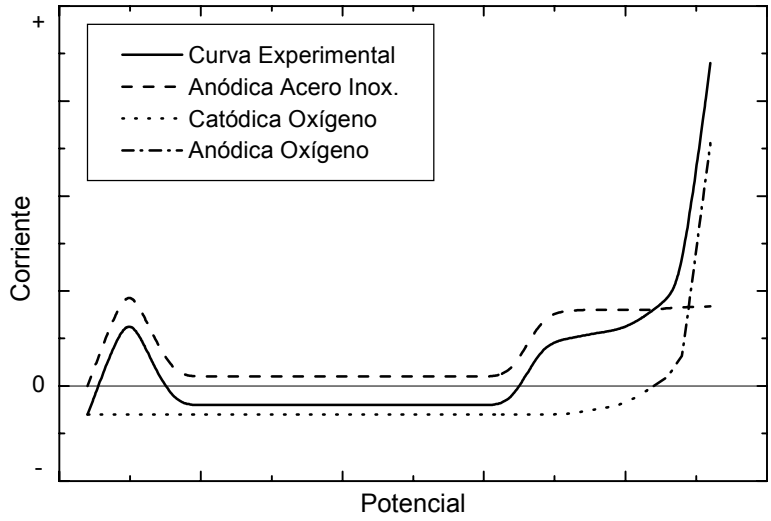


Figura 4.17. Reacciones parciales que componen la curva de polarización de la Figura 4.14. Se observa que la curva de la figura anterior es la suma de la reacción anódica del acero inoxidable, la reacción catódica del oxígeno presente en la solución y la reacción anódica de desprendimiento de oxígeno.

4.6.1. Densidad de corriente y velocidad de corrosión

Tal como se viera en el capítulo 3, existe una relación entre la velocidad a la cual transcurre una reacción electroquímica (r) y la densidad de corriente involucrada (i):

$$r = \frac{i}{n.F} \qquad [4.1]$$

donde si **i** está expresado en A/cm^2, **F** en Coul/equiv y **n** en equiv/mol, la velocidad de la reacción electroquímica (**r**), estará dada en moles/(cm^2.s).

Esta velocidad de reacción, puede ser transformada en velocidad de corrosión (w) o de pérdida de peso (en términos de masa disuelta por unidad de área expuesta al electrolito y por unidad de tiempo), multiplicandola por la masa atómica (A) del elemento en cuestión:

$$w\left(\frac{g}{cm^2.s}\right) = \frac{i\left(\frac{A}{cm^2}\right)A\left(\frac{g}{mol}\right)}{F\left(\frac{coul}{equiv}\right)n\left(\frac{equiv}{mol}\right)} \qquad [4.2]$$

En electroquímica, al cociente A/n se lo denomina *Peso equivalente electroquímico* (PE) del elemento y tiene unidades de g/equiv. Cuando se trata de una aleación, el *Peso equivalenle electroquímico* de la misma se calcula como:

$$PE = \sum \frac{f_i . A_i}{n_i} \qquad [4.3]$$

donde f_i, A_i y n_i son las fracción atómica en la aleación, la masa atómica y el número de electrones intercambiados de cada elemento **i** de la aleación.

Así, la ecuación [4.3] se transforma en:

$$w = \frac{i.PE}{F} \qquad [4.4]$$

Cuando se desea transformar la velocidad de pérdida de peso por unidad de área, en términos de velocidad lineal del ataque corrosivo (en longitud por unidad de tiempo), a la expresión [4.4] se la divide por la densidad (δ) del elemento o la aleación en cuestión:

$$v\left(\frac{cm}{s}\right) = \frac{i\left(\frac{A}{cm^2}\right)A\left(\frac{g}{mol}\right)}{F\left(\frac{coul}{equiv}\right)n\left(\frac{equiv}{mol}\right)\delta\left(\frac{g}{cm^3}\right)} \qquad [4.5]$$

A fin de familiarizar al lector con los órdenes de magnitud con que se trabaja en las curvas de polarización, en las Tablas 4.II y 4.III se han calculado algunos valores correspondientes a una serie de metales y aleaciones comunes.

Se observa "grosso modo" que la vida de una chapa metálica de 1 mm de espesor será de menos de 1 hora cuando la densidad de corriente es de 1 A/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 sube a cerca de un siglo, y finalmente para una densidad de corriente de 1 nanoamperio por centímetro cuadrado la duración estimada de la chapa es de unos **¡ 1000 siglos !**. En la actualidad el máximo requerimiento de duración de un metal se encuentra en el diseño de los repositorios de residuos nucleares de alta actividad. En este caso se exige que el material resista como mínimo 1000 años (22), que es el plazo que tarda en decaer la mayor parte de la actividad radioactiva de estos residuos. Tal como se ve en la tabla anterior, velocidades de corrosión inferiores a 10^{-7} A/cm^2 cumplirían con este requerimiento.

Tabla 4.II. Velocidad de corrosion de un metal correspondiente a una corriente de corrosión de 1 A/cm^2.

METAL	Peso Equivalente	Densidad	Pérdida de Peso	Penetración
	g/equivalente	g/cm^3	Kg/(m^2.día)	mm/día
Ac.Inox.(304)	26,0	7,9	233	29,5
$Fe \rightarrow Fe^{2}$	27,9	7,86	250	31,8
$Fe \rightarrow Fe^{3+}$	18,6	7,86	166	21,1
$Cu \rightarrow Cu^{2+}$	31,8	8,92	285	32,0
$Cr \rightarrow Cr^{3+}$	17,3	7,20	155	21,5
$Ni \rightarrow Ni^{2+}$	29,3	8,90	262	29,4
$Al \rightarrow Al^{3+}$	9,0	2,7	81	30,0
$Zn \rightarrow Zn^{2+}$	32,7	7,14	293	41,0
$Zr \rightarrow Zr^{4+}$	22,8	6,49	204	31,4

Tabla 4.III. Tiempo que tarda en perforarse una chapa metalica de 1 mm de espesor en función de la densidad de corriente de corrosión.

METAL	Densidad de corriente			
	1 A/cm^2	1 mA/cm^2	1μA/cm^2	1nA/cm^2
Ac.Inox.(304)	49 min	34 días	93 años	92.977 años
$Fe \rightarrow Fe^{2+}$	45 min	31 días	86 años	86.206 años
$Fe \rightarrow Fe^{3+}$	68 min	47 días	129 años	129.309 años
$Cu \rightarrow Cu^{2+}$	45 min	31 días	86 años	85.834 años
$Cr \rightarrow Cr^{3+}$	67 min	46 días	127 años	127.352 años
$Ni \rightarrow Ni^{2+}$	49 min	34 días	93 años	92.949 años
$Al \rightarrow Al^{3+}$	48 min	34 días	92 años	91.800 años
$Zn \rightarrow Zn^{2+}$	35 min	24 días	67 años	66.815 años
$Zr \rightarrow Zr^{4+}$	46 min	32 días	87 años	87.102 años

4.7 APLICACIONES

4.7.1. Estudio de mecanismos de corrosión

Si se conoce la curva de polarización anódica de un metal en un determinado medio, aplicando los diagramas de Evans es posible predecir el comportamiento de dicho metal en presencia de diferentes oxidantes. Por ejemplo Piotrowski y Lebet (23) trazaron la curva de polarización de un acero inoxidable (Fe-18%Cr-5%Ni-8%Mn) en ácido sulfúrico 1N. Superponiendo a dicha curva anódica, las curvas catódicas de diversos oxidantes, medidas sobre el acero inoxidable pasivado, pudieron predecir el comportamiento de dicho acero en presencia de tales oxidantes. La Figura 4.18 muestra el diagrama de Evans de acero inoxidable en ácido sulfúrico 1N conteniendo sulfato férrico 0,25 M y sulfato ferroso 0,0025 M. El diagrama indica que el potencial de corrosión para este sistema es de 0,770 V_{enh}. Por lo tanto, una probeta de acero inoxidable activo, sumergida en esta solución se pasiva rápidamente y alcanza efectivamente el potencial de 0,770 V_{enh}.

La Figura 4.19 muestra un diagrama del mismo acero en presencia de otro oxidante. En este caso se trata de quinona 0,02 M más hidroquinona 0,0002 M. Confirmado lo indicado por el diagrama, se encuentra experimentalmente que el acero no se pasiva espontáneamente en esta solución. Una probeta inicialmente activa, permanece en la misma condición al introducir el oxidante. En cambio, si se pasiva inicialmente el metal, la presencia del oxidante conserva dicha pasivación.

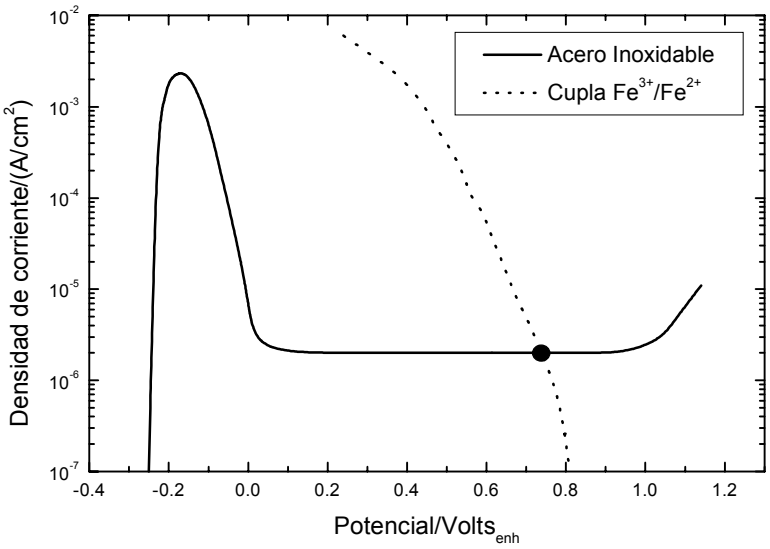


Figura 4.18. Curva de polarización anódica de un acero inoxidable (Fe-18%Cr-5%Ni-8%Mn) en ácido sulfúrico 1N. Se muestra superpuesta la curva de polarización catódica de una solución ferroso-férrica. El acero, en presencia de dicha solución, se pasiva a 0,770 V_{enh} (23).

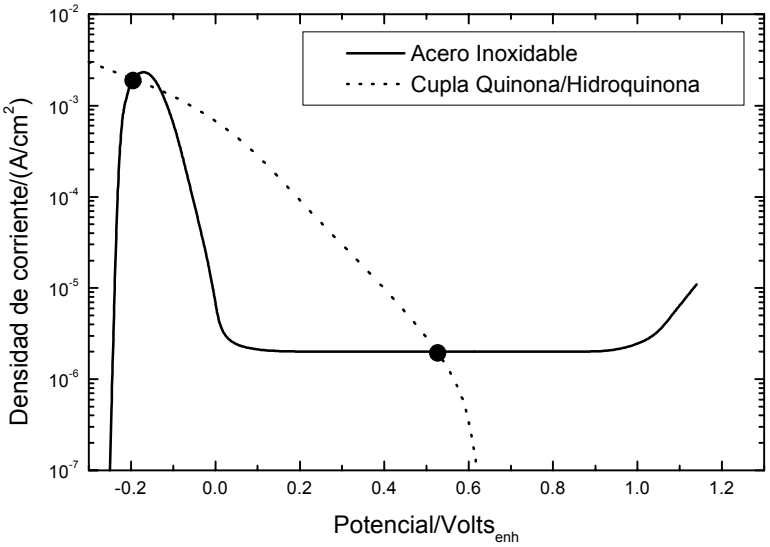


Figura 4.19. Curva de polarización anódica de un acero inoxidable (Fe-18%Cr-5%Ni-8%Mn) en ácido sulfúrico 1N. Se muestra superpuesta la curva de polarización catódica de una solución de quinona 0,02 M más hidroquinona 0,0002 M. El acero no se pasiva espontáneamente en esta solución (23).

Finalmente, en la Figura 4.20 se tiene el acero inoxidable en presencia de una solución de sulfato cérico 0,05 M más sulfato ceroso 0,0005 M. En este caso, con una agitación moderada la corriente límite de la reacción catódica no es suficiente para pasivar espontáneamente al acero, en tanto que con mayor agitación se consigue una pasivación del metal. El presente es un buen ejemplo de lo visto en la página 3.29 sobre la relación entre la corriente límite y la agitación de la solución.

Otro ejemplo de aplicación al estudio de mecanismos de corrosión se encuentra en el estudio del mecanismo de ataque intergranular de aleaciones de Al-Cu (24). Tal como se verá más adelante, a partir de las curvas de polarización de cada una de las fases presentes en la aleación Al-Cu fue posible determinar el mecanismo de ataque intergranular de dicha aleación.

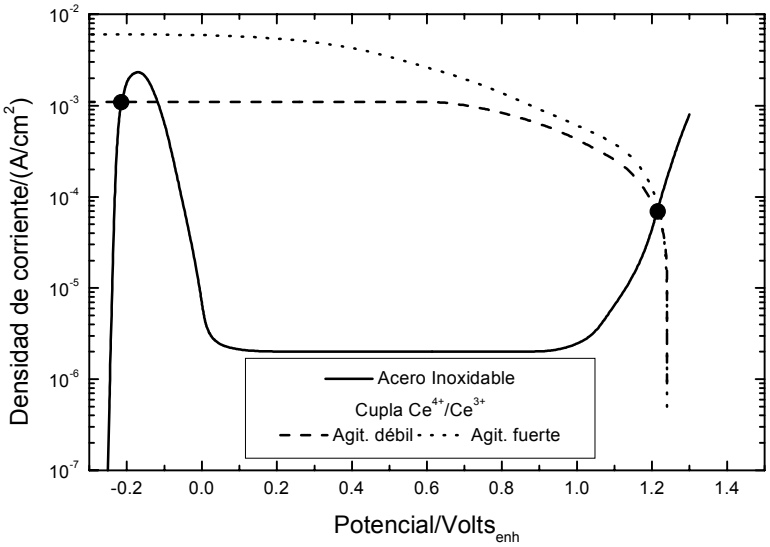


Figura 4.20. Curva de polarización anódica de un acero inoxidable (Fe-18%Cr-5%Ni-8%Mn) en ácido sulfúrico 1N, y curvas de polarización catódica de una solución de sulfato cérico 0,05 M más sulfato ceroso 0,0005 M con diferente grado de agitación. El acero, en presencia de dicha solución, sólo se pasiva si hay agitación fuerte (23).

4.7.2. Selección de materiales

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

Por ejemplo, Greene (25) trazando curvas de polarización anódica de aleaciones de níquel en ácido clorhídrico 1 N, muestra, Figura 4.21, que el Hastelloy B (Ni-26%Mo-5%Fe-%Cr) es poco adecuado en este medio. El más resistente, en ausencia de oxidantes, es el Hastelloy C (Ni-16%Mo-15%Fe-5%W), en tanto que en medio clorhídrico con oxidantes el Hastelloy F (Ni-22%Cr-20%Fe-7%Mo) se corroe más lentamente que el Hastelloy C.

Otro ejemplo interesante se encuentra en el trabajo de Trabanelli y col. (26) donde estudian la resistencia de aceros inoxidables y aleaciones de níquel en diversos ácidos orgánicos. Por ejemplo, en ácido fórmico 5 N, estos autores trazaron curvas de polarización anódica de Níquel (99%), Monel (Ni-30%Cu), Inconel (Ni-15%Cr-8%Fe) y Ni-o-nel (Fe-40%Ni-21%Mo-2%Cu). En las mismas observaron que en este medio el níquel no presenta una zona pasiva neta, en tanto que las aleaciones conteniendo cromo se pasivan. Estas últimas aleaciones muestran una aceleración en la corrosión cuando, a potenciales altos, comienza a formarse cromo hexavalente soluble.

También pueden usarse las curvas de polarización para seleccionar diferentes métodos de acabado de materiales. Ross y col. (27) usaron curvas de polarización

anódica para evaluar el efecto de tratamientos superficiales sobre la corrosión de amalgamas dentales en saliva artificial. Hoar y Mears (28) recurrieron al trazado de curvas de polarización para seleccionar aleaciones resistentes para implantes en cuerpo humano, mientras que Duffó y col. (29) las emplearon para seleccionar aleaciones para prótesis dentales.

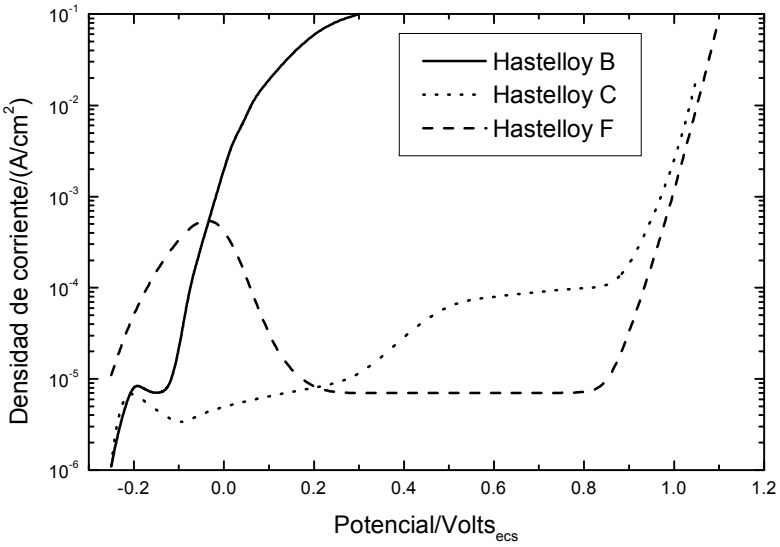


Figura 4.21. Curvas de polarización anódica de aleaciones Hastelloy en ácido clorhídrico 1 N, a temperatura ambiente (25).

4.7.3. Evaluación de la agresividad del medio

Comparando curvas de polarización anódica de un mismo metal en diferentes medios es posible comparar las agresividades relativas de los mismos. Del trabajo de Trabanelli y col. (26), por ejemplo, resulta que para los aceros inoxidables la **agresividad** de los ácidos orgánicos, en orden decreciente, es la siguiente:

ácido fórmico > ácido acético > ácido láctico > ácido cítrico

Otro ejemplo de aplicación se encuentra en el trabajo de Heuzé (30), quien desarrolló un método de medida "in situ" de la agresividad de suelos y aguas, basado en el trazado de curvas de polarización.

4.7.4. Aplicación a la metalografía

Las curvas de polarización mostraron ser muy útiles cuando se quiere atacar, con fines metalográficos, una aleación de varias fases. Conociendo las curvas de polarización de cada fase puede determinarse el ámbito de potenciales que dará ataque selectivo de ciertas fases, sin afectar las otras (31, 32).

También pueden aplicarse las técnicas potenciostáticas en la extracción de fases de una aleación. Según West (33) la puesta a punto de la técnica puede ser engorrosa, pero una vez halladas las condiciones, la utilización de un potenciostato asegura la buena reproducibilidad del método. En las curvas de polarización de aleaciones de varias fases es frecuente observar picos de corriente correspondientes a la disolución activa de las diferentes fases. Mediante una selección adecuada de electrólitos (por ejemplo variando el pH, la concentración de haluros, el contenido de complejantes, etc.) es posible separar dichos picos de corriente a fin de poder disolver una sola de las fases sin afectar a las otras.

En la búsqueda de un electrólito adecuado, West recomienda seguir la siguiente secuencia: ensayar inicialmente ácido sulfúrico (pH=0); probar luego bicarbonato de sodio (pH=8); hidróxido de sodio concentrado (pH=14); ácido oxálico o cianuro de sodio; ácido fosfórico; ácido sulfúrico o bicarbonato de sodio con contenidos variables de cloruro de sodio; otros complejantes; modificación de la temperatura de trabajo. Se barre un ámbito de potenciales con el potenciostato, para detectar la presencia de picos de corriente. Luego sobre una nueva probeta se ensaya a potencial constante, en alguno de los picos hallados, y se observa microscópicamente cual es la fase en disolución.

4.7.5. Resistencia de polarización

Cuando sobre un electrodo están ocurriendo varias reacciones, como es el caso de un
metal que se corroe, las relaciones entre corrientes y sobrepotenciales sigue una ley del tipo de la ecuación [3.48], donde la densidad de corriente de intercambio (i_0) es reemplazada por la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), y los sobrepotenciales (η) están medidos respecto del potencial de corrosión del sistema (E_{corr}) y no respecto de los potenciales de equilibrio de cada una de las reacciones involucradas:

$$i = i_{corr}.\left[\exp\left(\frac{\alpha zF}{RT}.\eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)zF}{RT}.\eta\right)\right] \qquad [4.6]$$

expresión que puede ser escrita en función de los valores de las respectivas pendientes de Tafel anódica y catódica (b_a y b_c), tal como se mostró en las ecuaciones [3.49] y [3.50]:

$$i = i_{corr}.\left[\exp\left(\frac{2{,}303}{b_a}.\eta\right) - \exp\left(-\frac{2{,}303}{b_c}.\eta\right)\right] \qquad [4.7]$$

Teniendo en cuenta que para $x \to 0$, $e^x=(1+x)$ y $e^{-x}=(1-x)$; se obtiene que para pequeños sobrepotenciales ($\eta \to 0$), la relación entre la densidad de corriente y el sobrepotencial se transforma en lineal:

$$i = i_{corr}.2{,}303.\eta.\left(\frac{1}{b_a} + \frac{1}{b_c}\right) \qquad [4.8]$$

Derivando la densidad de corriente respecto del potencial, se llega a:

$$\frac{\partial i}{\partial \eta} = i_{corr}.2{,}303.\left(\frac{1}{b_a} + \frac{1}{b_c}\right) \qquad [4.9]$$

Se define como Resistencia de polarización (R_P) a la pendiente de la curva de polarización al potencial de corrosión, es decir, para η=0:

$$\left.\frac{\partial i}{\partial \eta}\right]_{\eta=0} = \frac{1}{R_P} = \frac{\Delta i}{\Delta E} \qquad [4.10]$$

Luego:

$$\frac{1}{R_P} = i_{corr}.2{,}303.\frac{(b_a + b_c)}{b_a.b_c} \qquad [4.11]$$

Se define finalmente una constante $B=(b_a.b_c)/[2{,}303.(b_a+b_c)]$, resultando finalmente que:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_P} \qquad [4.12]$$

De esta forma, las técnicas potenciostáticas pueden utilizarse para determinar la velocidad de corrosión de un equipo aplicando una pequeña polarización de forma tal de no perturbar al sistema (ΔE de 5 a 10 mV) y midiendo la corriente resultante (ΔI); de esta forma se obtiene la Resistencia de polarización (R_P). El valor de B se obtiene, o bien de las correspondientes pendientes de Tafel anódica y catódica del sistema en cuestión (b_a y b_c) o se emplea el valor que está tabulado para algunos sistemas conocidos. El interés de esta técnica radica en que la medición de ΔE y ΔI puede hacerse automáticamente y se tiene así una forma de determinar la velocidad de corrosión en planta, en forma continua.

Es probable que, de acuerdo con Hoar (34), la medición de resistencia de polarización presente poco interés como técnica de investigación. Sin embargo no ocurre lo mismo desde un punto de vista práctico (35). Esta técnica permite determinar velocidades de corrosión "in vivo" en aplicaciones biomédicas, en estructuras de hormigón armado, seguir velocidades de corrosión en forma continua en planta, o evaluar en forma rápida efectos de cambios del medio sobre velocidades de corrosión, por ejemplo como resultado del uso de inhibidores. Sin ambargo, se han citado serias limitaciones al empleo indiscriminado de esta técnica (36).

4.8 APENDICE. Cálculo de R_Ω

Tal como se planteó en la Sección 4.5.3, cuando las corrientes son altas, aún usando un capilar de Luggin, hay una caída óhmica que no es despreciable. Se transcribirá a continuación las ecuaciones usadas para el cálculo de la caída óhmica (37).

4.8.1. Superficies planas

La resistencia del electrólito R_Ω, que produce la diferencia de potencial $\Delta E = i.R_\Omega$ en las mediciones, es igual a la resistencia entre la superficie del electrodo y la superficie equipotencial que pasa frente al capilar de Luggin. En el caso de electrodos planos, con superficies equipotenciales paralelas a la superficie del mismo, Vetter menciona la siguiente ecuación:

$$R_\Omega = \frac{d}{\kappa} \quad (\Omega.cm^2) \qquad [4.12]$$

donde d es la distancia desde el electrodo a la punta del capilar y κ es la conductividad específica del electrólito. Esta ecuación supone que el capilar de Luggin no produce ninguna distorsión en la distribución de corriente. Según Vetter esta condición se alcanza cuando d es superior a tres veces el diámetro del Luggin.

4.8.2. Superficies cilíndricas

Cuando el electrodo es un alambre de radio r, y el capilar se encuentra a una distancia **a**, se tiene:

$$R_\Omega = \frac{r}{\kappa}.\ln\left[\frac{r+a}{r}\right] \quad (\Omega.cm^2) \qquad [4.13]$$

donde el valor de la expresión ln[(r+a)/r] es del orden de 1. Tal como se observa, una forma de reducir la caída óhmica es reduciendo el diámetro del alambre.

REFERENCIAS

1.-D. R. Gabe, *Br. Corrosion J.*, **7**, 236 (1972).
2.-R. G. Raicheff, *Rev. Scientific Instr.*, **38**, 919 (1967).
3.-M. Moreno, W.Morris, G.Alvarez y G.S.Duffó, XXVI Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear. S.C. de Bariloche (1999).
4.-M. Stern y A. C. Makrides, *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 782 (1960).
5.-H. G. Feller y J. Osterwald, *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 119 (1964).
6.-R. J. Myers, E. G. Gruenler y L. A. Smulczenski, *Corrosion*, **24**, 353 (1968).
7.-G. R. Hoey y M. Cohen, *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 245 (1958).
8.-N. D. Greene, W. D. France y B. E. Wilde, *Corrosion*, **21**, 275 (1965).
9.-D. J. Ives y G. J. Janz, en REFERENCE ELECTRODES, Academic Press, New York (1961).
10.-S. Mori, R. E. Loess y J. E. Draley, *Corrosion*, **19**, 165t (1963).
11.-H. J. Cleary, *Corrosion*, **24**, 159 (1968).
12.-R. Aletti, U. Bertocci, G. Bianchi, C. Guerci, R. Piontelli, G. Poli y G. Serravalle, en PROCEEDINGS CITCE 1951, vol. 3, pag. 30.
13. M. Eisenberg, C. W. Tobias y C. R. Wilke, *J. Electrochem, Soc.*, **102**, 415 (1955).
14.-A. C. Makrides, *Corrosion*, **18**, 338t (1962).

15.-J. E. Draley, W. E. Ruther, F. E. De Boer y C.A. Youngdahl, *J. Electrocem. Soc.*, **106**, 490 (1959). y también C. A. Youngdahl y R. E. Loess. *J. Electrochem, Soc.*, **114**, 489 (1967).
16.-D .A. Jones, *Corrosión Sci.*, **8**, 19 (1968).
17.-E. Yeager y A. J. Salkind. en TECHNIQUES OF ELECTROCHEMISTRY, Wiley Interscience, New York 1972, Vol. 1, pag. 177.
18.-D. Gilroy y J. E. O. Mayne, *J. Appl. Chem.*, **12**, 382 (1962).
19.-N. D. Greene, en FIRST INTERNATIONAL CONGRESS ON METALLIC CORROSION, London 1961. Butterworths, London 1962, pag. 118.
20.-N. D. Greene y R. B. Leonard, *Electrochim Acta*, **9**, 45 (1964).
21.-G. Herbsleb y W. Schwenk, *Corrosion Sci.*, **9**, 615 (1969).
22.-N. Sridhar, G.Cragnolino, J.Walton y D.Dunn, in APPLICATION OF ACCELERATED CORROSION TESTS TO SERVICE LIFE PREDICTION OF MATERIALS, ASTm STP 1191, G.Cragnolino y N.Sridhar Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia (1994).
23.-A. Piotrowski y R. Lebet, en THIRD INTERNATIONAL CONGRESS ON METALLIC CORROSION, Moscow 1966. Distribuido por Swets & Zeitlinger, Amsterdam, 1969, vol. 1, pag. 417.
24.-J. R. Galvele y S. M. de De Micheli, en FOURTH INTERNATIONAL CONGRESS ON METALLIC CORROSION, Amsterdam 1969.
25.-N. D. Greene, en FIRST INTERNATIONAL CONGRESS ON METALLIC CORROSION, London 1961, Butterworths, London 1962, pag. 113.
26.-G. Trabanelli, F. Zucchi y A. Betti, *Corrosion Sci.*, **7**,423 (1967).
27.-T. K. Ross, D. A. Carter y D. C. Smith, *Corrosion Sci.*, **7**, 373 (1967).
28.-T. P. Hoar y D. C. Mears, *Proc. Royal Society*, **A294**, 486 (1966).
29.-O. Riesgo, G.L.Bianchi y G.S.Duffó, *Revista de Metalúrgia*, Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas - Madrid), **28** (5), 306 (1992).
30.-B. Heuzé, *Corr. et Anticorrosion*, **12**, 75 (1964).
31.-P. Lacombe,in SURFACE CHEMISTRY OF METALS AND SEMI-CONDUCTORS, Ed. H. C. Gatos, J. Wiley & Sons, New York 1960, pag. 244.
32.-N. D. Greene, P. S. Rudaw y L. Lee, *Corrosion Sci.*, **6**, 371, (1966).
33.-J. M. West, *Br. Corros. J.*, **5**, 65 (1970).
34.-T. P. Hoar, *Corrosion Sci.*, **7**, 455 (1967).
35.-M. G. Fontana, *Corrosion*, **27**, 137 (1971).
36.-J. A. Gonzáles Fernandez, en CONTROL DE LA CORROSION, ESTUDIO Y MEDIDAS POR TECNICAS ELECTROQUIMICAS, CENIM, CSIC, Madrid (1989).
37.-K. J. Vetter, en ELECTROCHEMICAL KINETICS, pp. 392-395, Academic Press. New York (1967).

Capítulo 5

PASIVIDAD DE METALES

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

La Figura 5.1 muestra la curva potenciostática de polarización anódica del hierro en ácido sulfúrico 1 N deaereado, recopilada por Kaesche (1) a partir de datos de varios autores. En dicha figura se observa que por encima de 0,5 V_{enh} la densidad de corriente de disolución del hierro presenta una disminución de aproximadamente 5 órdenes de magnitud. Esta corriente se mantiene constante hasta cerca de 1,6 V_{enh}. Este es el ámbito de pasividad del hierro en sulfúrico. Según Franck (2) el salto de densidades de corriente en el pasaje activo-pasivo sería aun mayor que el observado en la Figura 5.1. En el estado activo, antes de la pasivación, no toda la superficie del hierro se encuentra en disolución sino que parte de ella está cubierta por productos de corrosión. Las partes al descubierto presentarían densidades de corriente locales del orden de 10 a 20 A/cm^2.

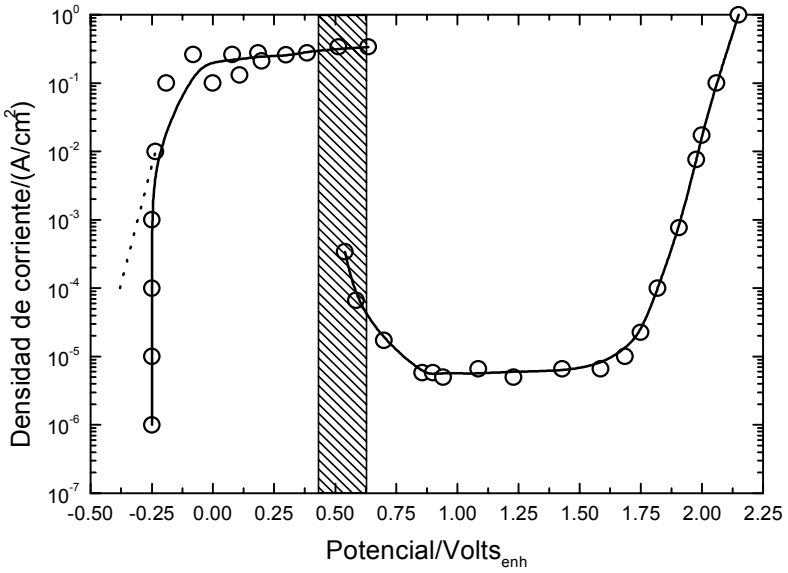


Figura 5.1. Curva de polarización anódica potenciostática del hierro en ácido sulfúrico 1 N, deaereado, según datos recopilados por Kaesche. (1)

Además del hierro, muchos otros metales presentan este fenómeno de pasivación, y la Figura 5.2 muestra, junto con la del hierro, curvas de pasivación del oro, cinc, níquel y cromo, recopiladas por Franck (2). En todos los casos se observa una característica común: la pasividad aparece por encima de un cierto potencial, llamado potencial de Flade. La pasivación puede producirse aplicando una corriente exterior o usando un oxidante suficientemente enérgico como para llevar al metal a un potencial por encima del de Flade.

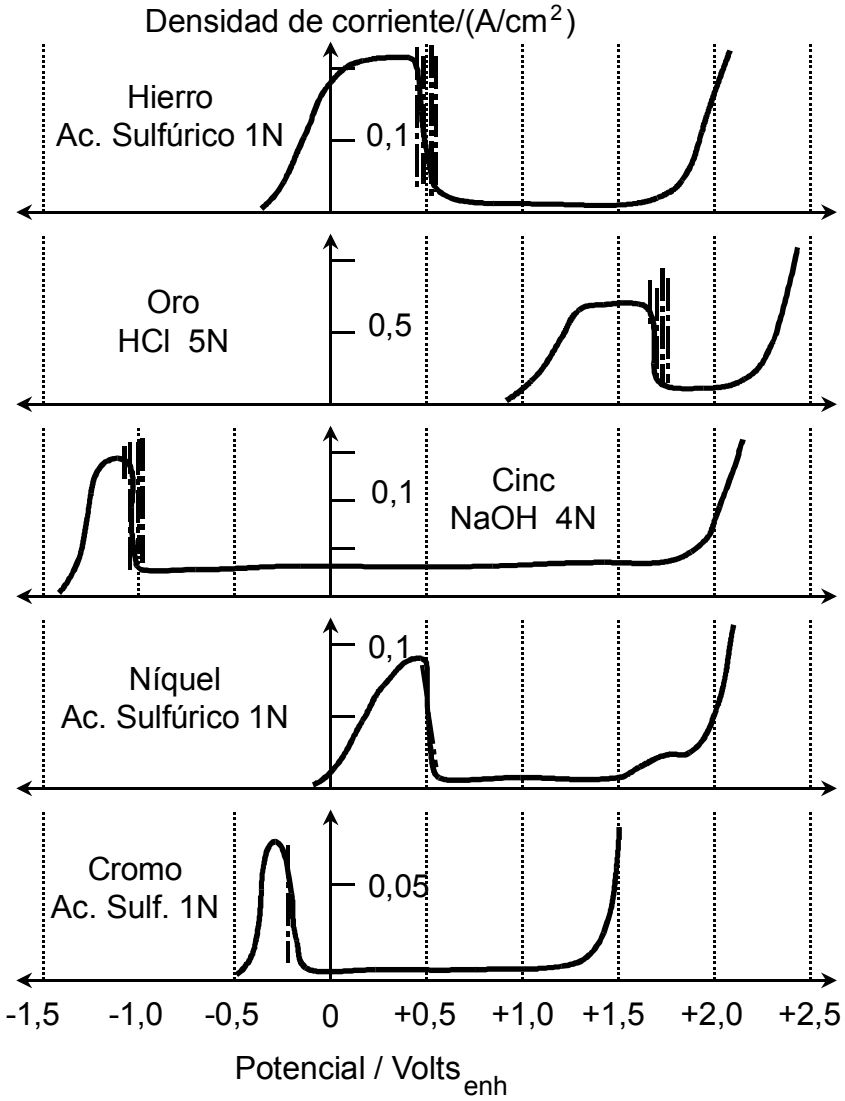


Figura 5.2. Curvas de polarización anódica potenciostáticas de diversos metales pasivables. Datos recopilados por Franck (2).

5.1 MECANISMOS DE PASIVACIÓN

En la mayoría de los casos prácticos parece claramente establecido que la pasividad es mantenida por una película superficial, probablemente de óxido o

eventualmente de algún otro compuesto (3). Se trataría en todos estos casos de un película tridimensional de espesor definido.

Lo que no parece totalmente aclarado es el mecanismo de pasaje del estado activo al estado pasivo. En algunos casos (plata en cloruros, plomo en sulfatos) se sabe que se forman núcleos del producto pasivante que se extienden sobre la superficie metálica hasta cubrirla. El estudio de los transientes corriente-tiempo, a potencial constante, permite determinar el mecanismo de crecimiento de estos núcleos del material pasivante (3,4). Sin embargo, en un gran número de casos, en particular con el hierro y el acero inoxidable, la explicación de la pasivación como un proceso de nucleación y crecimiento de óxido no parece suficiente por la rapidez del proceso. Se cree que en tales casos la pasivación aparece por formación de una monocapa de óxido o hidróxido del metal en disolución.

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

Según Hoar, los átomos de la superficie de un metal, expuestos a una solución acuosa diluida (ca. 55 M en H_2O) que no contenga iones fácilmente adsorbibles, están en contacto con moléculas de agua absorbida. A potenciales más positivos que el potencial de carga cero (se refiere a la escala real de potenciales metal-solución, no a la escala arbitraria del electrodo de hidrógeno) los dipolos del agua están orientados con el oxígeno cercano al metal. Por encima del potencial termodinámico de formación del óxido, un proceso fácil, cinética y atomísticamente, es la pérdida de protones hacia otras moléculas de agua y la toma de átomos de metal. Esta reacción podría ocurrir sobre cualquier punto de la superficie, no necesitando la presencia de sitios activos.

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

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

5.2 POTENCIAL DE PASIVACIÓN

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

Franck (2) y Vetter (8) destacan que el potencial de Flade varía con el pH de las soluciones, según una ecuación del tipo:

$$E_F = E_o - 0{,}059\ pH \qquad [5.1]$$

La Figura 5.3 muestra los datos recopilados por Vetter, para el potencial de pasivación de varios metales. El hecho de obtener la misma dependencia del potencial de Flade con el pH para diferentes metales apoya la idea de que se está en presencia de un electrodo del tipo metal-óxido. La reacción que ocurriría en dicho electrodo sería:

$$Me + H_2O \rightarrow MeO + 2\ H^+ + 2\ e^- \qquad [5.2]$$

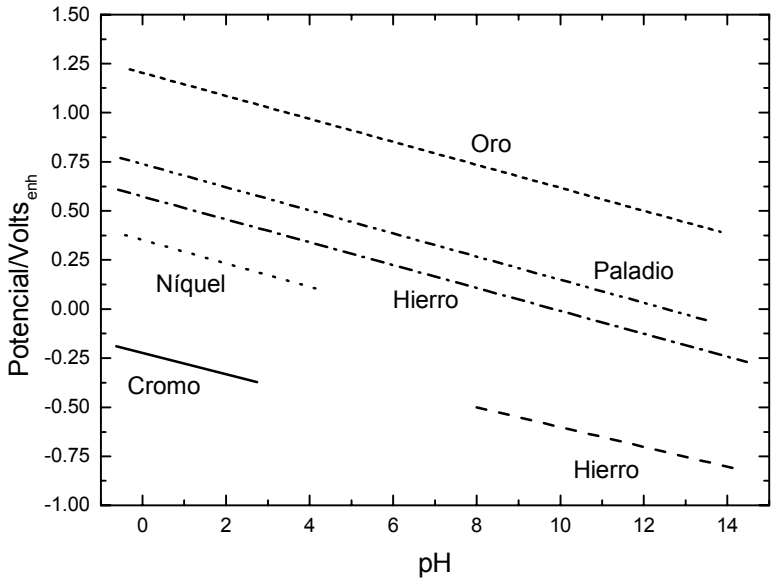


Figura 5.3. Efecto del pH sobre los potenciales de Flade de varios metales. Datos recopilados por Vetter (8).

Algunos autores tratan de relacionar el potencial del Flade con un potencial de equilibrio termodinámico al cual se produciría la reacción de formación del óxido (5). Sin embargo tal correlación no parece estar apoyada por los resultados experimentales. Por ejemplo, los datos de potenciales de Flade dados en la Figura 5.3, si se comparan con los valores termodinámicos de formación de los respectivos óxidos, muestran discrepancias que oscilan entre 60 y 400 mV. (Tabla 5.I).

Es oportuno citar las observaciones que hace Vermilyea en su trabajo sobre películas anódicas (4). Menciona este autor que la nucleación y crecimiento de una película anódica requiere generalmente sobrepotenciales apreciables. Los sobrepotenciales observados experimentalmente oscilan entre 10 y 1000 mV, siendo en general mayores para la nucleación de un óxido sobre otro que para la nucleación de un óxido sobre un metal. El mismo autor menciona que una estimación aproximada de la energía libre de las interfaces metal-solución, metal-óxido, y óxido-solución, indica que la formación de un núcleo de óxido iría acompañada por una disminución de la energía libre. Esto explica, según Vermilyea, que pese a que la

formación de un óxido requiere un cierto sobrepotencial, se conozcan casos donde tal formación aparece aproximadamente a los potenciales de equilibrio termodinámico.

5.3 ENGROSAMIENTO DE LA PELÍCULA ANODICA

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

Tabla 5.I. Potenciales de Flade para varios metales a pH = 0 (9).

MET AL	E_F $Volts_{enh}$	COMPARACIÓN CON POTENCIALES REVERSIBLES DE FORMACIÓN
Au	1,36	Próximo al valor de la reacción Au_2O_3/Au
Pt	0,87	Equivalente al de PtO/Pt
Fe	0,58	0,62 Volts > Fe_2O_3/Fe
Ag	0,40	Equivalente al de Ag_2O/Ag
Ni	0,36	0,24 Volts > NiO/Ni
Cr	-0,22	0,54 Volts > Cr_2O_3/Cr
Ti	-0,24	0,94 Volts > TiO_2/Ti

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

El espesor de un óxido pasivante puede ser medido mediante métodos ópticos (elipsometría) o eléctricos (coulombimetria). En el primero se relaciona el espesor de la película con la alteración de la luz polarizada reflejada sobre el metal, en tanto que en el segundo se mide la cantidad de coulombs necesaria para producir o reducir electrolíticamente una película pasivante; la cantidad de coulombs permite calcular la cantidad de óxido producido o descompuesto. Mediciones hechas por ambos métodos, sobre hierro pasivado en soluciones alcalinas de boratos muestran buena coincidencia entre sí (11). Se encuentra en este caso que el espesor de la película pasivante del hierro aumenta en forma lineal con el potencial, variando desde 20 hasta 50 Angstroms, Figura 5.4.

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

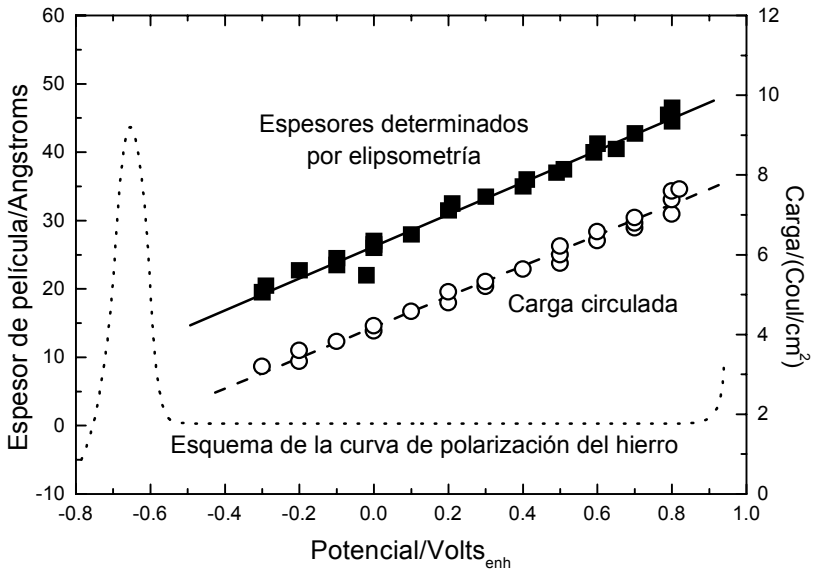


Figura 5.4. Espesores de la película pasivante sobre hierro determinados por elipsometría y comparación con la carga circulada determinada por coulombimetría. La curva de puntos muestra el esquema de la curva de polarización anódica del hierro (11).

5.4 ESTRUCTURA DE LA PELÍCULA PASIVANTE

La estructura de la película pasivante suele ser en general la esperable en base a los datos termodinámicos del sistema. Pero suele ocurrir también que, de las formas posibles de material anódico, la que compone el film no sea precisamente la más estable. Tal es el caso cuando se forman óxidos amorfos (SiO_2, Al_2O_3, Ta_2O_5, etc.) o cuando se forma un óxido en condiciones para las que un hidróxido es termodinámicamente más estable (por ejemplo formación de γ-Al_2O_3 en lugar de α-$Al_2O_3.H_2O$). Según Vermilyea (4), el hecho comúnmente observado que el producto anódico sea el óxido y no el hidróxido puede ser explicado por una reacción del tipo.

$$Me + MeOH \rightarrow Me_2O + H^+ + e^- \qquad [5.3]$$

que llevaría a la deshidratación del hidróxido.

La película pasivante puede ser compleja, y contener varios compuestos en diferentes distribuciones. Por ejemplo la película pasivante formada sobre hierro en soluciones neutras presenta la estructura mostrada en la Figura 5.5 (12), donde la fase II sería óxido férrico conteniendo átomos de hierro de valencia superior a 3, para compensar la presencia de vacancias existentes en dicha fase.

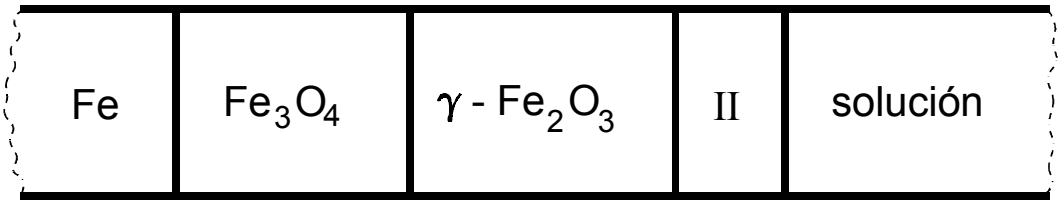


Figura 5.5. Estructura de la película pasiva formada sobre hierro (12).

5.5 CONTAMINACIÓN DE ÓXIDOS PASIVANTES

Las películas pasivantes pueden estar contaminadas por iones presentes en el electrolito. La contaminación alcanza en algunos casos proporciones importantes, especialmente cuando se trabaja en soluciones concentradas. Amsel y col. (13) encuentran que las películas anódicas formadas sobre tantalio en ácidos concentrados pueden contener cantidades apreciables de aniones poliatómicos. Dichos autores hallaron que en ácido sulfúrico al 95% la concentración de aniones poliatómicos en la película de tantalio llega hasta el 30%. En este caso la contaminación de las películas anódicas es tan grande que se considera discutible aplicar la denominación de óxidos a tales productos anódicos.

Otro ejemplo de contaminación se tiene en las películas anódicas formadas sobre circonio (14,15). Se observa que las películas anódicas formadas en ácidos sulfúrico, fosfórico, cítrico, láctico, etc, están contaminadas por aniones de dichos ácidos. La presencia de tales contaminantes afecta notablemente las propiedades eléctricas de la película anódica.

REFERENCIAS

1. H. Kaesche, en DIE KORROSION DER METALLE, Springer-Verlag, Berlin 1966. Traducido al inglés: METALLIC CORROSION, National Association of Corrosion Engineers, Houston, Tx., (1985).
2. U. F. Franck, *Corr. et Anticorrosion*, **7**, 83 (1959).
3. M. Fleischmann y H. R. Thirsk, *J. Electrochem.Soc.*, **110**, 688 (1963)

4. D. A. Vermilyea, en ADVANCES IN ELECTROCHEMISTRY, Ed. P. Delahay, Interscience, New York 1963, Vol. 3, pág. 211.
5. T. P. Hoar, *Corrosion Sci.*, **7**, 341 (1967).
6. K. Schwabe, en THIRD INTERNATIONAL CONGRESS ON METALLIC CORROSION, Moscow 1966, Vol.1, pag. 52. Distribuido por Swers & Zeitlinger, Amsterdam, 1969.
7. U. Ebersbach, K. Schwabe y K. Ritter, *Electrochim. Acta*, **12**, 927 (1967).
8. K. J. Vetter, en ELECTROCHEMICAL KINETICS, Academic Press, New York, 1967.
9. J. F. West, en ELECTRODEPOSITION AND CORROSION PROCESSES, van Nostrand Reinhold Co. Ltd., London, 90 (1970).
10. M. Prazak, en THIRD INTERNATIONAL CONGRESS ON METALLIC CORROSION, vol 1,p. 336.
11. K. Kudo, T. Shibata, G. Okamoto y N. Sato, *Corrosion Sci.*, **8**, 809 (1968).
12. M. Nagayama y M. Cohen, *J. Electrochem Soc.*, **109**, 781 (1962).
13. G. Amsel, C. Herki, G. Feullade y J. P. Nadai, *J. Physic. Chem. Solids*, **30**, 2117 (1969)
14. N. J. M.Wilkins, *J. Electrochem Soc.*, **109**, 998 (1962).
15. J. C. Banter, *J. Electrochem Soc.*, **114**, 508 (1967).

Capítulo 6

PARES GALVÁNICOS

Al hablar del potencial mixto 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 obtiene la curva de polarización total y el potencial de corrosión del sistema. Otra forma de encarar el problema es mediante el uso de los Diagramas de Evans. En este caso no se determina la curva de polarización total del sistema, pero se obtiene 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 extenderá dicho tratamiento a otro caso de gran interés práctico. Es el que se presenta cuando se tienen varios metales en contacto y se desea saber como puede afectar dicho contacto a la velocidad de corrosión de cada metal.

6.1. MÚLTIPLES REACCIONES CATÓDICAS

En la presente sección, se hará un repaso de lo visto en 3.11.1, en lo concerniente a reacciones catódicas simultáneas durante el proceso corrosivo. Como primer paso se verá 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 6.1.

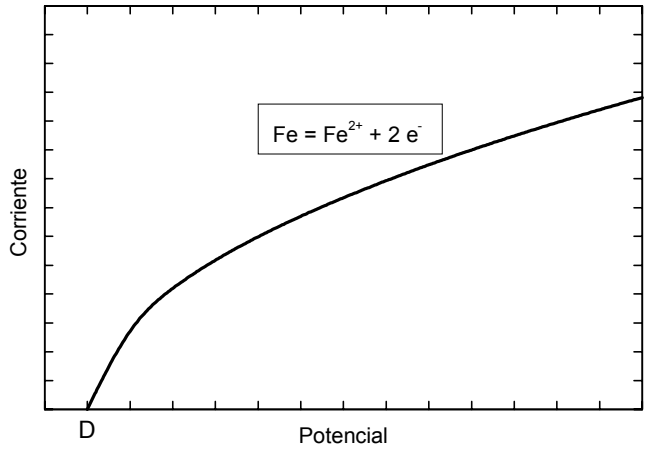


Figura 6.1. Curva de polarización anódica del hierro (D= Potencial de equilibrio).

Habrá además tres reacciones catódicas posibles:

a) la reacción de desprendimiento de hidrógeno: $2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_2$;
b) la reacción de reducción del ion cúprico: $Cu^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Cu$; y
c) la reacción de reducción del oxígeno: $O_2 + 4\ H^+ + 4\ e^- \rightarrow 2\ H_2O$;

cuyas curvas de polarización son las mostradas en las Figuras 6.2, 6.3 y 6.4, respectivamente.

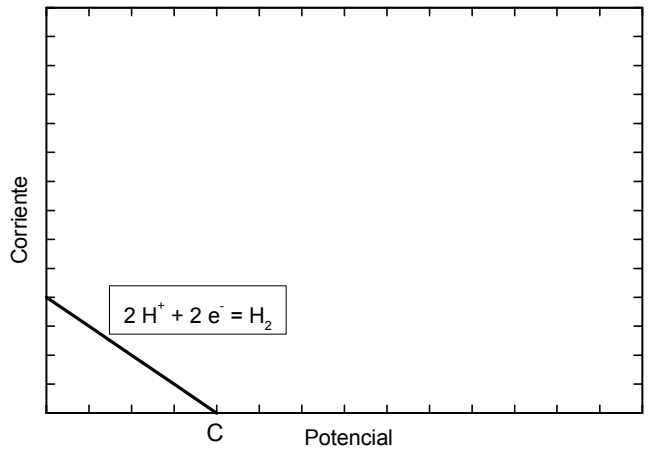


Figura 6.2. Curva de polarización catódica del hidrógeno (C=Potencial de equilibrio).

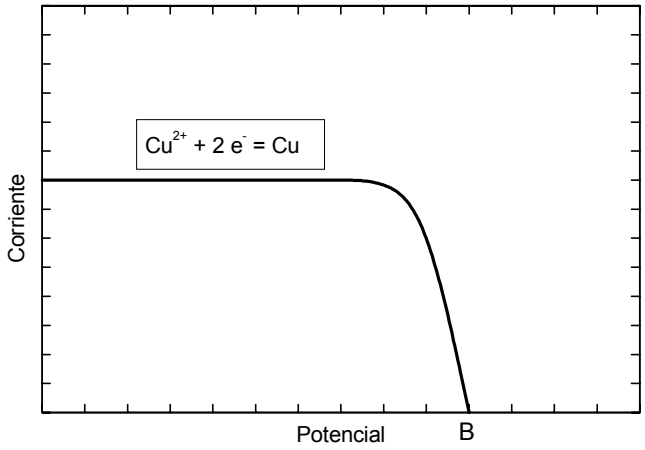


Figura 6.3. Curva de polarización catódica del cobre. (B= Potencial de equilibrio)

Para hallar el potencial de corrosión del hierro y su corriente de corrosión, se deben superponer las cuatro curvas de polarización (Figura 6.5). Luego, partiendo del potencial más alto, se suman las curvas de polarización catódicas. Por encima del potencial **A** no hay ninguna reacción catódica posible en el sistema. A partir del potencial **A** comienza la reacción de reducción del oxígeno. Desde este potencial hasta **B** la única reacción posible será la de reducción del oxígeno, de modo que entre **A** y **B** la curva de polarización del oxígeno y la curva de polarización catódica total son iguales. A partir del potencial **B** comienza a sumarse la reacción de reducción del ion cúprico. Entre los potenciales **B** y **C** la curva de polarización total será la suma de estas dos

reacciones. Finalmente, por debajo del potencial **C** la curva de polarización catódica total será la resultante de la suma de las tres reacciones catódicas.

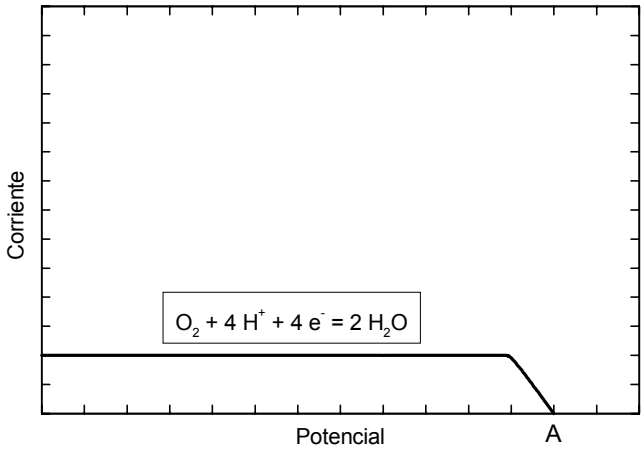


Figura 6.4. Curva de polarización catódica del oxígeno (A= Potencial de equilibrio)

En este caso hay una única reacción anódica en presencia de tres reacciones catódicas. Si el hierro esta aislado eléctricamente del exterior, no habrá circulación de corriente entre el hierro y el exterior; de modo que las reacciones anódicas y catódicas deberán anularse entre sí. El sistema alcanzará un potencial de electrodo al que dicha anulación ocurre y que en el gráfico estará dado por el punto de intersección de la curva catódica total ($\Sigma\ i_{catódicas}$) con la curva anódica, **E**. Quedan definidos así el potencial de corrosión del hierro y su corriente de corrosión. Tal como lo muestra el gráfico, pese a que la reacción de desprendimiento de hidrógeno era una reacción posible, se ve que la misma no puede desarrollarse por cuanto el potencial de corrosión del hierro **E** se encuentra por encima del potencial de equilibrio de la reacción de hidrógeno **C**.

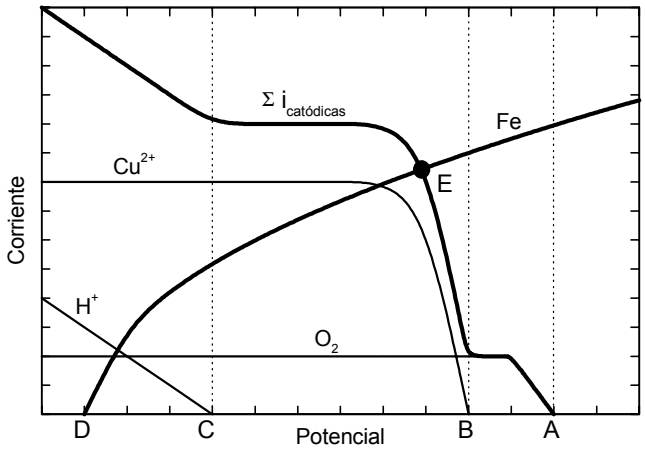


Figura 6.5. Superposición de las curvas de polarización anódica del hierro, catódicas del hidrógeno, cobre y oxígeno y catódica total. Los puntos A, B, C y D son los potenciales de equilibrio de las reacciones correspondientes, mientras que E es el potencial de corrosión de todo el sistema.

6.2 MÚLTIPLES ELECTRODOS

En el caso anterior no se prestó atención sobre 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 que ocurren sobre cada metal, sino también la relación de áreas entre los diferentes metales. Se estudiará el sistema compuesto por un electrodo de hierro en contacto con un electrodo de cobre, ambos sumergidos en una solución **deaereada** 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 de desprendimiento de hidrógeno se obtiene sobre el cobre y sobre el hierro. También habrá una única reacción anódica posible, la de disolución del hierro. La de disolución del cobre no podrá ocurrir porque se inicia a potenciales superiores a la reacción de hidrógeno (ver Tabla 3.I). Las curvas de polarización esquemáticas del sistema serán las de las Figuras 6.6, 6.7 y 6.8.

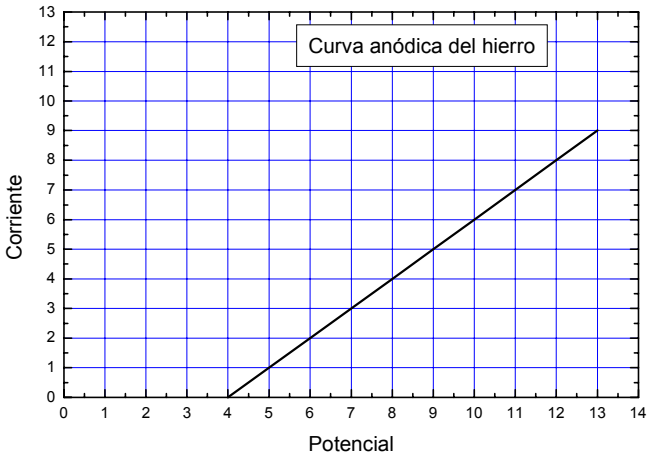


Figura 6.6. Curva de polarización anódica del hierro.

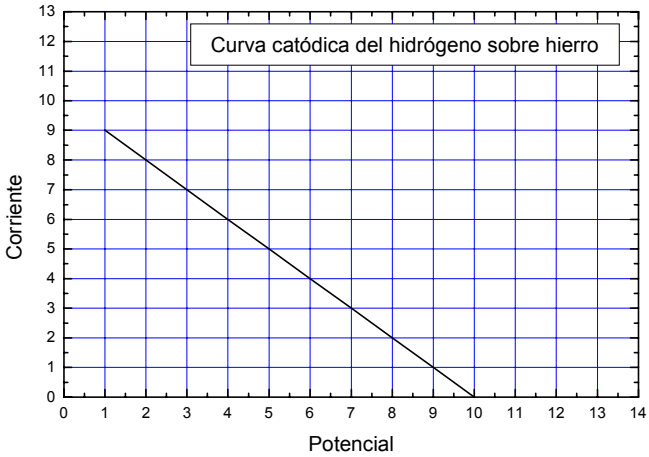


Figura 6.7. Curva de polarización catódica del hidrógeno sobre hierro.

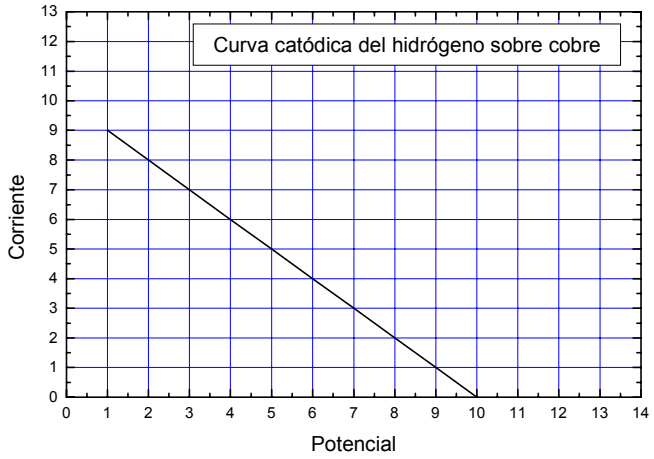


Figura 6.8. Curva de polarización catódica del hidrógeno sobre cobre.

Los valores de densidades de corriente y de potencial son arbitrarios, y se dan solamente para ilustrar el método de cálculo. El hierro, aislado del cobre, se corroería según las condiciones dadas por la Figura 6.9, con una corriente de corrosión igual a 3.

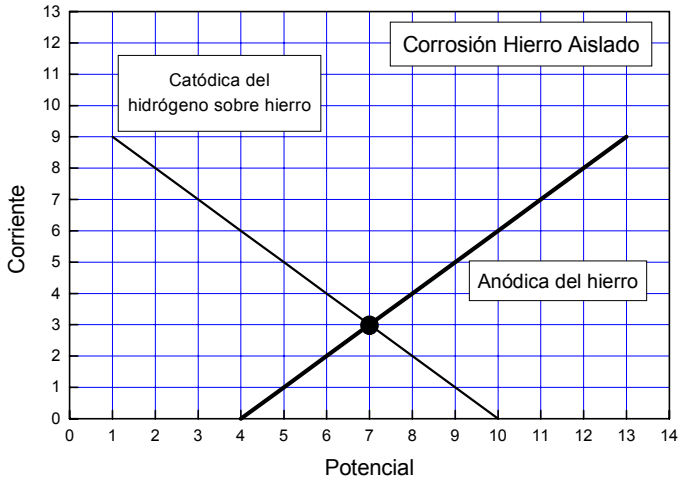


Figura 6.9. Potencial y corriente de corrosión del hierro aislado, sumergido en una solución deaereada de ácido clorhídrico.

En cambio, si se lo une con el cobre, el sistema se modifica. El área sobre el cual ocurre la reacción anódica no se modifica (es la del hierro), pero el área sobre el que ocurre la reacción catódica crece, por cuanto se suman el área del hierro más el área del cobre. Si la relación de áreas fuese 1:1 se tendría la Figura 6.10. El hierro se corroe más rápidamente que cuando estaba aislado. En este caso la corriente de corrosión es igual a 4. En cambio, si la relación de áreas Fe:Cu fuese 1:10 se tendrá un aumento mayor en el potencial de corrosión y en la corriente de corrosión, cuyo valor aproximado es de 5,5 (Figura 6.11).

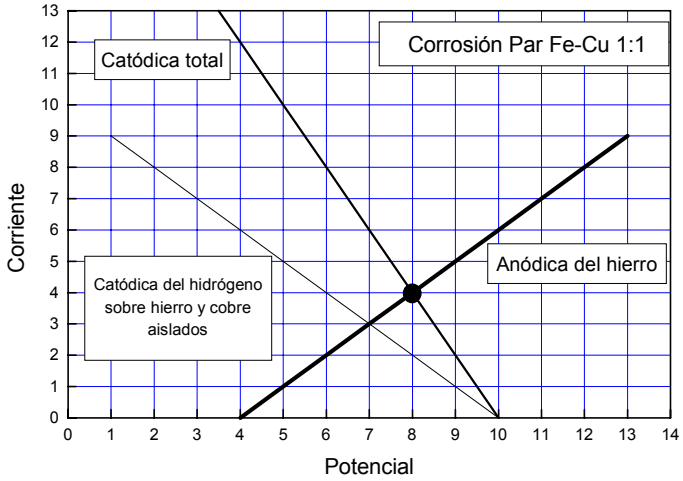


Figura 6.10. Potencial y corriente de corrosión del hierro en contacto con cobre en una relación de áreas 1:1.

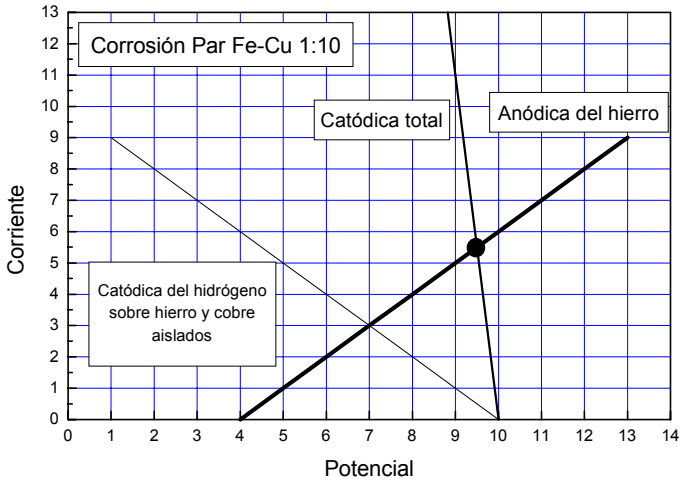


Figura 6.11. Potencial y corriente de corrosión del hierro en contacto con cobre en una relación de áreas 1:10.

Los ejemplos anteriores muestran que si se unen cobre con hierro, en medio ácido deaereado, el cobre no es afectado, en cambio el hierro presenta un aumento en su velocidad de corrosión. Este aumento será tanto mayor cuanto mayor sea la relación de áreas Cu:Fe. Un 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 se comporte como cátodo respecto al de mayor superficie. Por ejemplo al soldar dos metales por "brazing" o por cualquier otro método de soldadura con material de aporte extraño, debe tratarse que el cordón de soldadura actúe como cátodo frente al material soldado. De otro modo, se producirá un ataque muy intenso en el cordón de soldadura y las piezas se despegarán.

6.3 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 aereada. Se tienen las reacciones anódicas de disolución del hierro y de disolución del cinc y en primera aproximación se supondrá que la única reacción catódica es la de reducción del oxígeno, Figuras 6.12 y 6.13. En ambos casos, las corriente de corrosión son iguales a 2.

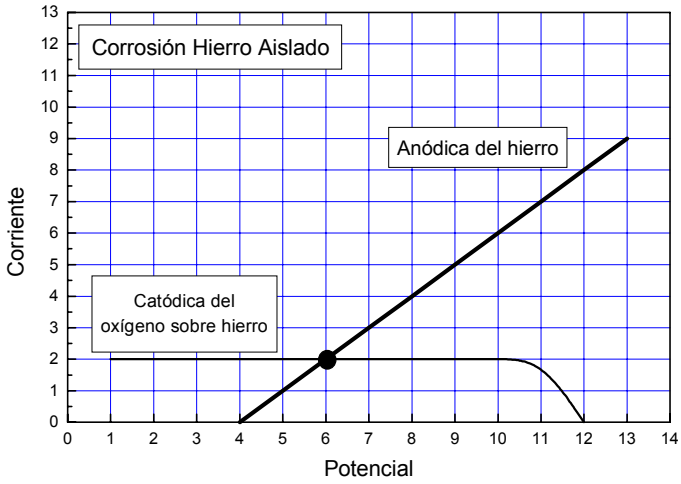


Figura 6.12. Curvas de polarización anódica del hierro y catódica del oxígeno sobre hierro, determinando un potencial y una corriente de corrosión.

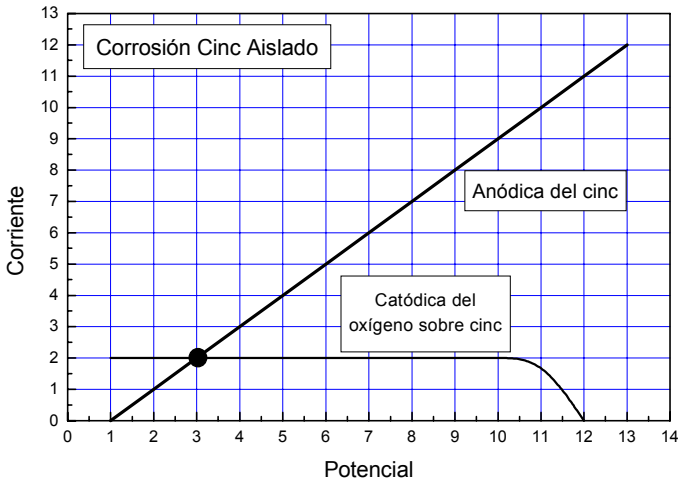


Figura 6.13. Curvas de polarización anódica del cinc y catódica del oxígeno sobre cinc, determinando un potencial y una corriente de corrosión.

Si se forma un par con ambos metales, teniendo igual área expuesta (relación de áreas Fe:Zn = 1:1) se tendrá la Figura 6.14. Los dos metales sufrirán corrosión, pero la corriente de corrosión del hierro (aproximadamente 0,5) se habrá reducido, a expensas de un aumento en la corriente de corrosión del cinc (aproximadamente 3,5). Por su parte, si la relación de áreas Fe:Zn fuese de 1:5 se tendría la Figura 6.15. En estas condiciones la corrosión del hierro será nula, ya que el potencial de corrosión del

sistema será menor que el potencial de equilibrio del hierro, y se habrá logrado la protección catódica del hierro por el cinc, cuya corriente de corrosión ahora es de 12.

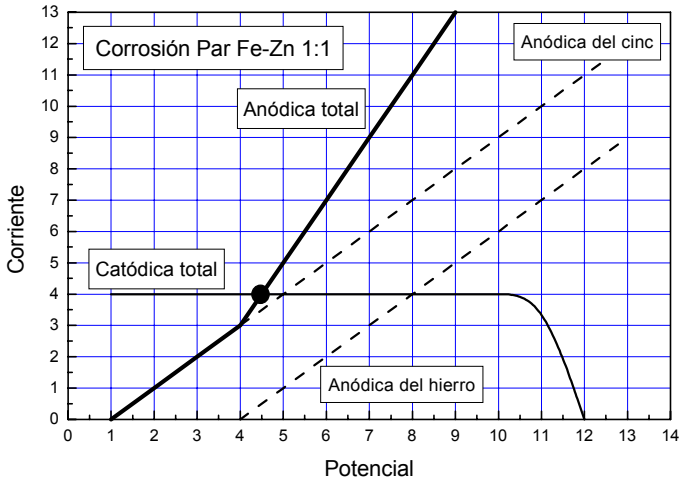


Figura 6.14. Potencial y corriente de corrosión de un sistema hierro-cinc con una relación de áreas 1:1.

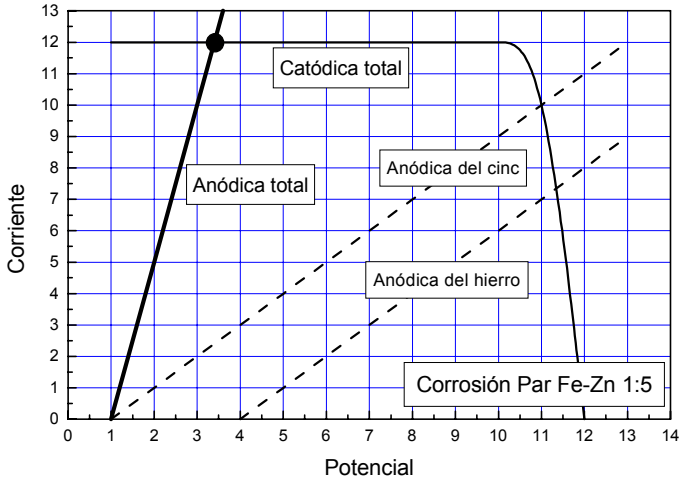


Figura 6.15. Potencial y corriente de corrosión de un sistema hierro-cinc con una relación de áreas 1:5.

Los valores utilizados en estos gráficos son arbitrarios y se los usó solamente para mostrar que si se conocen las curvas de polarización del hierro y el cinc, y el área de hierro a proteger, es posible calcular el área de cinc necesaria para lograr la protección total del hierro. De todos modos, las relaciones de áreas utilizados no son totalmente descabelladas. Debe tenerse presente que al hacer protección catódica de estructuras de hierro nunca se trabaja con superficies desnudas. En todos los casos prácticos (tuberías de gasoductos, cascos de barcos, tanques de combustible, etc.) la superficie de hierro está protegida por algún sistema de aislación tipo pintura o recubrimiento aislante, y sólo debe protegerse el hierro expuesto en poros del recubrimiento, daños mecánicos del mismo, etc.

A continuación se presenta una tabla donde se muestran las pérdidas de peso que sufren el hierro y varios metales acoplados a él, con áreas equivalentes, en soluciones aireadas de cloruro de sodio 1% (1):

Tabla 6.I: Pérdida de peso de hierro y varios metales acoplados al mismo. (Áreas equivalentes; solución aireada de cloruro de sodio 1% (1):

METAL (M)	Pérdida de peso del Fe (mg)	Pérdida de peso de M (mg)
Cobre	183,1	0,0
Níquel	181,1	0,2
Estaño	171,1	2.5
Plomo	183,2	3,6
Aluminio	9,8	105,9
Cadmio	0,4	307.9
Cinc	0,4	688,0
Magnesio	0,0	3104,0

6.4 CORROSIÓN GALVÁNICA DEL ALUMINIO

En los ejemplos anteriores se consideraron metales que sufrían una corrosión medible, y donde la misma era acelerada o reducida al acoplarlo con otro metal. También suele presentarse el caso de metales que no sufren ninguna corrosión medible, pero que por efecto de la formación de un par galvánico presentan una velocidad de corrosión catastrófica. Esto ocurre principalmente en aquellos metales que en condiciones normales se encuentran pasivados, pero que por un pequeño aumento en el potencial de electrodo inician formas muy serias de corrosión, tales como picado, ataque intergranular, corrosión bajo tensiones, etc.

Un ejemplo de estos metales es el aluminio. En soluciones que contengan cloruro de sodio, el aluminio presenta una curva de polarización del tipo mostrado en el Figura 6.16. Por debajo del potencial E_p (del que se hablará en detalle en el capítulo 8), el aluminio permanece pasivo. Pero por encima de este potencial el aluminio se pica en forma muy rápida. Este potencial de picado, E_p, se encuentra apreciablemente por debajo del potencial de equilibrio de la reacción de reducción del oxígeno. De modo que este ataque debiera presentarse en soluciones aereadas, tales como el agua de mar. Sin embargo, se encuentra que el aluminio puro, así como las aleaciones de aluminio magnesio, resisten muy bien a la corrosión en presencia de agua de mar. Lo que ocurre es que el aluminio pasivo está protegido por una película de óxido que es aislante a los electrones de modo que la reacción de reducción de oxígeno no puede desarrollarse. El

diagrama de Evans para el aluminio en agua de mar presenta una forma del tipo indicado en la Figura 6.17.

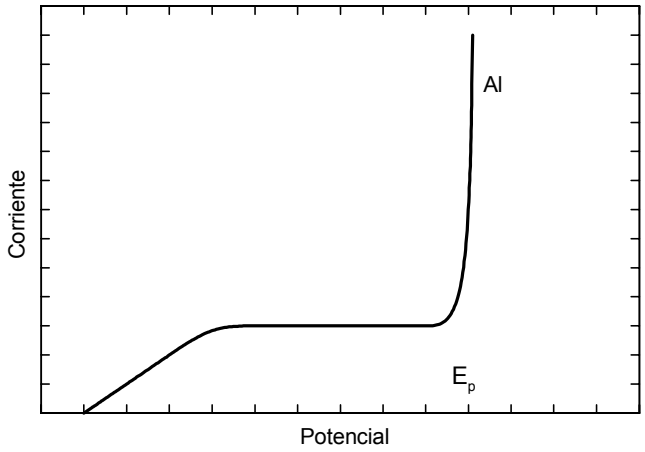


Figura 6.16. Curva de polarización de aluminio puro en agua de mar deaereada.

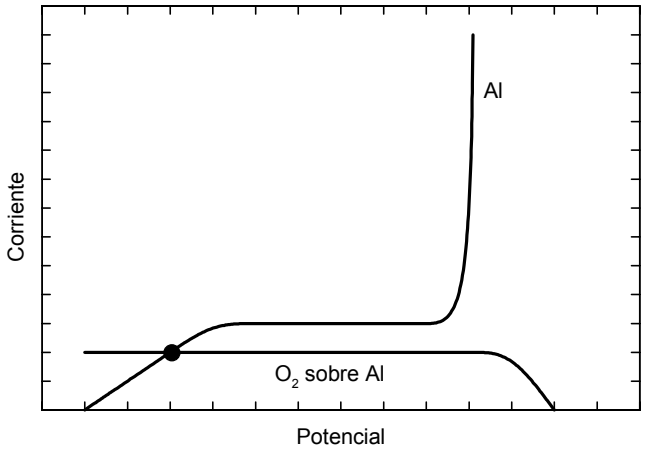


Figura 6.17. Corrosión de aluminio puro en agua de mar.

La mayoría de los metales pesados, por otra parte, presentan óxidos conductores a los electrones, de modo que la reacción del oxígeno puede desarrollarse rápidamente. Si se une aluminio con cobre o con grafito, por ejemplo, el sistema toma las características detalladas en la Figura 6.18. El aluminio, que antes permanecía pasivado, ahora se ataca muy rápidamente. Por esta razón no pueden utilizarse, en soluciones acuosas de cloruros, aleaciones de aluminio que contengan cobre, ni se puede permitir la formación de pares galvánicos entre el aluminio y cobre, bronces, latones, grafito, aceros, etc. En cambio, no presenta ningún peligro un par entre aluminio y un metal que sufra corrosión por debajo de E_p, por ejemplo cinc. Esto lleva a utilizar hierro galvanizado en aquellas uniones entre estructuras de aluminio y estructuras de acero que sean inevitables. Otro artificio al que se puede recurrir es aislar eléctricamente ambos metales entre si a fin de evitar la formación de pares galvánicos.

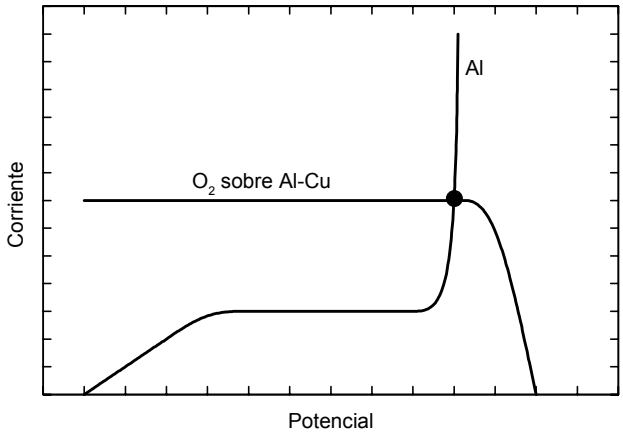


Figura 6.18. Corrosión de aleaciones de aluminio-cobre o de pares galvánicos aluminio-cobre en agua de mar.

6.5 PREVENCION DE PARES GALVANICOS

Cierto número de procedimientos o prácticas pueden ser suficientes para minimizar la corrosión galvánica. En algunos casos uno de ellos es suficiente, pero en otros, se requiere de una combinación de varios. Algunas recomendaciones prácticas se citan a continuación (2, 3):

a) Seleccionar combinaciones de metales lo más cercana posible en cuanto a su ubicación en la *serie galvánica*. En las llamadas *series galvánicas*, los metales y aleaciones se clasifican por el orden de potenciales de corrosión en medios de utilización frecuente. Estos potenciales serán función de la composición química del medio, de la presencia o ausencia de oxígeno, de la presencia de películas de óxido u otros productos de corrosión, de la temperatura, etc., por lo que podrán existir tantas series galvánicas como medios y condiciones se tomen en consideración. En la práctica, el agua de mar aireada es el electrolito que se usa con mayor frecuencia para establecer una *serie galvánica*, cuyo orden se muestra a continuación (2):

Extremo catódico o más noble	Platino
	Oro
	Titanio
	Plata
	Aceros inoxidables pasivos
	Bronces (Cu-Sn)
	Cobre
	Latones (Cu-Zn)
	Plomo
	Acero/Hierro
	Aluminio/Cadmio
	Cinc
Extremo anódico o activo	Magnesio

b) Evitar efectos de área desfavorables, es decir pequeños ánodos frente a grandes cátodos.

c) Aislar los materiales disímiles cada vez que esto sea posible.

d) Aplicar recubrimientos que sean de fácil reparación, especialmente en la zona activa del par.

e) Agregar inhibidores de modo de reducir la agresividad del medio.

f) Diseñar los equipos de forma tal que las partes anódicas puedan ser fácilmente reemplazadas.

g) Instalar un tercer metal que sea más anódico que ambos metales en contacto.

BIBLIOGRAFIA

1. L.L.Shreir, en CORROSION, Vol. 1 Metal/Environment Reactions, Newnes-Butterworths. London (1978). pag. 1:195.
2. J.A.González Fernandez, en TEORÍA Y PRÁCTICA DE LA LUCHA CONTRA LA CORROSIÓN, CSIC, Madrid (1984), pag.30.
3. M.Fontana, en CORROSION ENGINEERING, McGraw-Hill, 3rd Ed., New York (1986), pag. 48.

Capítulo 7

CORROSION INTERGRANULAR

7.1. CORROSION LOCALIZADA

En los capítulos anteriores se han considerado exclusivamente procesos de corrosión homogénea. En todos los casos vistos, el metal se atacaba con igual velocidad en toda su superficie. Sin embargo, tal como se mencionó en el capítulo de introducción, una de las formas más graves de corrosión es el **ataque localizado**.

Los mecanismos actuantes en la **corrosión localizada** son los mismos que se han visto a lo largo de este texto, y se aplicarán aquí las mismas consideraciones sobre curvas de polarización, pares galvánicos, etc.

Esta corrosión localizada aparece **siempre** como resultado de una heterogeneidad en el sistema. Debido a ella, una zona del metal se ataca más rápidamente que otras. Los tipos de heterogeneidad y la forma de ataque que generan, están resumidos en la Tabla 7.I.

Tabla 7.I. Tipo de heterogeneidad y forma de ataque que genera

HETEROGENEIDAD	TIPO DE HETEROGENEIDAD	TIPO DE ATAQUE
En el medio	Heterogeneidad Química	1) Picado 2) Corrosión en rendijas ("Crevice Corrosion")
	Heterogeneidad Física	Cavitación
En el material	Heterogeneidad Estática	1) Ataque intergranular 2) Disolución selectiva ("Dealeado")
	Heterogeneidad Dinámica	1) Corrosión bajo tensión 2) Corrosión-Fatiga

A efectos de ilustrar la influencia que tienen cada uno de esos tipos de ataque sobre una serie de fallos registrados en la industria química, la Tabla 7.II muestra las frecuencias de cada tipo de corrosión localizada sobre 313 casos analizados en el Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas de España (1). Es de destacar que los casos incluidos dicha Tabla, corresponden a empresas industriales las cuales no cuentan con grupos propios especialistas en corrosión. Si se incluyen a las que sí disponen de tales grupos, el porcentaje de fallos por corrosión generalizada disminuye drásticamente, con el consiguiente aumento de la incidencia de casos de corrosión localizada.

Tabla 7.II. Incidencia de cada tipo de corrosión localizada sobre una serie de 313 casos analizados (1).

Tipo de Corrosión	Porcentaje
Generalizada	31,50
Corrosión bajo tensión	21,60
Picado	15,70
Intergranular	10,20
Corrosión-erosión	7,40
Corrosión-fatiga	1,80
Corrosión en rendijas	1,80
Cavitación	1,10
Dealeado	1,10
Fretting	0,50

En el presente capítulo y en los próximos se analizará cada tipo de corrosión en particular, se darán los antecedentes y casos más relevantes, la influencia de las diversas variables, las teorías o mecanismos que interpretan el fenómeno y finalmente las medidas tendientes a evitar o en lo posible disminuir los efectos de cada tipo de ataque.

7.2. CORROSION INTERGRANULAR

7.2.1. Definición del Problema

La **corrosión intergranular** es una forma de corrosión localizada que ocurre por la disolución preferencial de las zonas correspondientes a los límites de grano. Es un fenómeno de mucha importancia debido al efecto que tiene sobre las propiedades mecánicas de un sistema, ya que con una cantidad relativamente pequeña de material atacado, se puede desintegrar totalmente una pieza metálica.

En la Fig. 7.1 se muestra el aspecto superficial de un material que ha sufrido corrrosión intergranular. Se trata de una probeta de acero inoxidable tipo AISI 304, sometida a un tratamiento térmico de 2 horas a 800°C, y espuesta a polarización en solución de $Na_2S_2O_3$ 0,05 M durante 24 horas a 0,140 V(ENH) (2).

El ataque intergranular se presenta en numerosos sistemas entre los que se destacan las aleaciones envejecibles de aluminio, aceros inoxidables, aleaciones base níquel (Incoloy, Inconel, Hastelloy), etc. Se ha encontrado también este tipo de ataque en algunos metales puros tales como el aluminio y el hierro. Algunos de estos materiales (aceros inoxidables sensibilizados) presentan ataque intergranular en diversos medios corrosivos y en un amplio ámbito de potenciales, mientras que otros materiales (aleaciones de aluminio) sólo sufren este fenómeno en presencia de ciertos iones agresivos (Cl^-, Br^-, etc.) y en ámbitos relativamente estrechos de potencial.

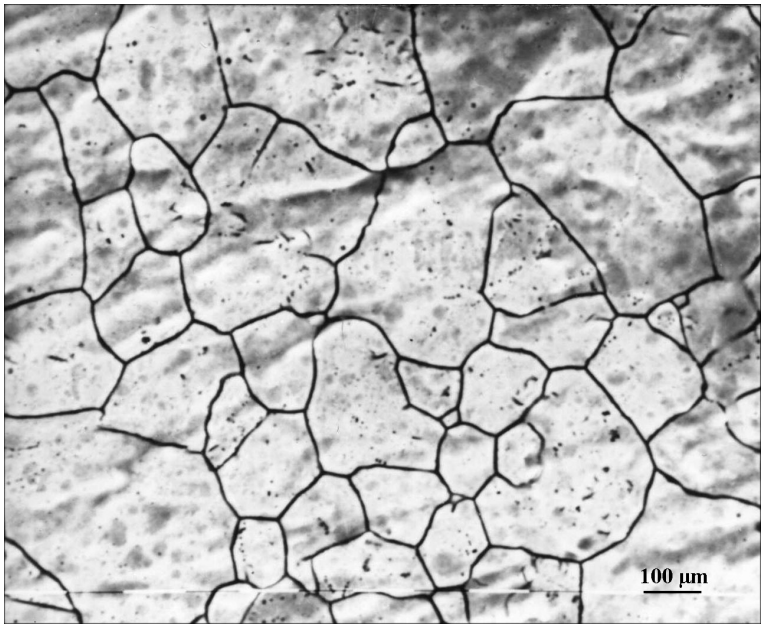


Fig. 7.1. Aspecto superficial de una probeta de acero inoxidable tipo AISI 304 que ha sufrido corrosión intergranular (2).

La causa del fenómeno está asociada a cambios estructurales que ocurren en los límites de grano y en las zonas próximas a los mismos, y estos cambios de estructura están fuertemente influenciados por las características particulares de los límites de grano.

Cuando un metal luego de fundido comienza a solidificar, los átomos que están distribuidos al azar en el estado líquido, se ordenan por si solos en el estado cristalino. Este ordenamiento generalmente comienza en varias zonas del líquido, y cuando esos bloques de cristales o granos crecen, se juntan entre sí produciendo un desajuste atómico en su unión. Cuando el metal ha solidificado y enfriado, habrá numerosas regiones de desajuste entre cada grano. Esas regiones son llamadas **límites de grano**. La Fig. 7.2 muestra una representación bidimensional de un límite de grano. Puesto que la configuración más estable de un metal es la estructura cristalina que le es propia, los límites de grano son áreas de alta energía y por lo tanto son químicamente más activas.

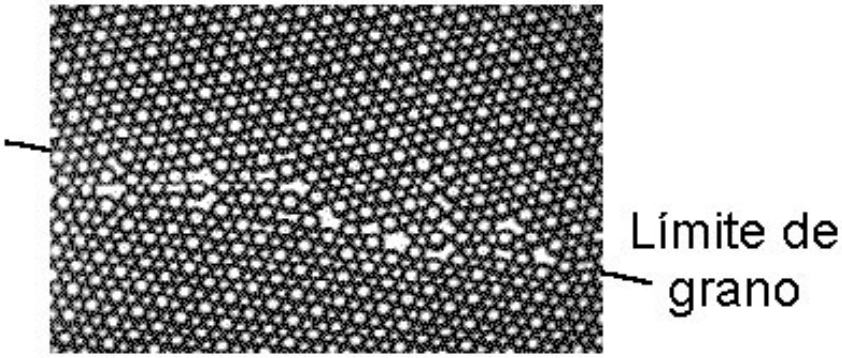


Fig. 7.2. Esquema bidimensional del límite de grano de un material policristalino.

Estos límites de grano pueden definirse como regiones de unos pocos espaciados atómicos, constituidas por un ordenamiento defectuoso de los átomos, que se encuentran desplazados de sus posiciones de equilibrio en la red metálica y a través de los cuales se realiza la transición entre dos orientaciones cristalográficas diferentes.

Una propiedad importante de los límites de grano es que en ellos puede producirse la segregación en equilibrio de átomos de soluto, que se atribuye a la presencia de zonas que se hallan bajo un estado de tensión o compresión. Este fenómeno determina propiedades físicas y químicas diferentes entre los límites y el seno de los granos. Esta segregación ha sido comprobada experimentalmente en diversos sistemas. Usando trazadores radioactivos en una aleación de hierro, se detectó que en una zona de hasta 0,1 μm a lo largo de los límites de grano existe una concentración de fósforo de 30 a 40 veces mayor que en el resto del metal. En aceros al Ni-Cr-Mn también se detectó segregación de manganeso en los límites de grano. El campo de la perturbación estructural de un límite de grano, no se extiende más allá de unas pocas distancias atómicas, tal como fue confirmado experimentalmente en varios sistemas por medio de la técnica de Espectroscopía Electrónica Auger empleando barridos de argón (Fig. 7.3) (3). Esta segregación de soluto varía con la orientación de los granos y con el tratamiento térmico que ha sufrido el material.

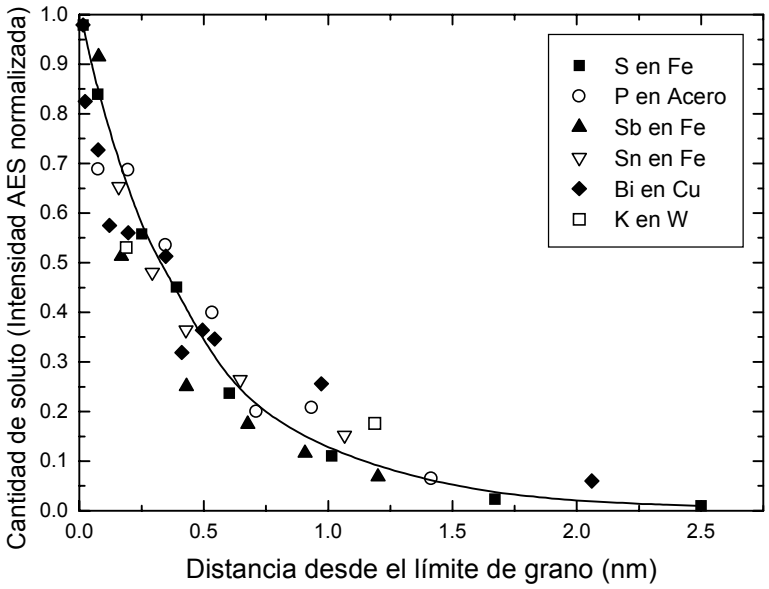


Fig. 7.3. Localización de los átomos segregados en los límites de grano en varios sistemasdeterminados por Auger Electron Spectroscopy (3).

Otro fenómeno observado en los límites de grano es que a lo largo de ellos, la movilidad de los átomos es mayor que a través de los granos mismos. Este hecho determina que las transformaciones en estado sólido que ocurren por un mecanismo de difusión, como por ejemplo el proceso de precipitación por envejecimiento, puede desarrollarse más rápidamente a lo largo de los límites de grano. Por este motivo, cuando el material en el seno de los granos se encuentra aún en un proceso de precipitación, este ya se ha completado en los límites del mismo.

Todos los fenómenos mencionados hacen que los límites de grano sean atacados algo más rápidamente que las caras de los granos expuestas a determinados reactivos químicos. Este fenómeno es empleado corrientemente para revelar la estructura metalográfica de ciertos metales y aleaciones.

Desde el punto de vista de la resistencia a la corrosión, si los granos se disuelven en forma generalizada, el resultado final será un ataque uniforme puesto que generalmente los límites de grano se atacan sólo un poco más fuertemente que la matriz. Sin embargo, bajo ciertas condiciones, los límites de grano son mucho más reactivos que la matriz y se produce como resultado un ataque intergranular. El ataque localizado en límites de grano y en zonas adyacentes a ellos, con una corrosión muy baja o nula en el resto de los granos, da como resultado final la desintegración del material o la pérdida de su resistencia mecánica.

Esta corrosión intergranular puede ser causada por impurezas en los límites de grano, enriquecimiento en algunos de los aleantes o empobrecimiento de uno de esos elementos en los límites de grano. Por ejemplo, pequeñas cantidades de hierro en aluminio, donde la solubilidad del hierro es baja, y que ha sido observado que se segrega en los límites de grano, produce corrosión intergranular. También se observa que el empobrecimiento de cromo en los límites de grano de los aceros inoxidables austeníticos conduce al ataque intergranular, del mismo modo que el empobrecimiento en cobre de los límites de grano de las aleaciones tipo Duraluminio (Al-Cu) convierte al material en susceptible a este tipo de ataque.

7.2.2. Casos Particulares de Corrosion Intergranular

7.2.2.1. Aceros inoxidables austeníticos

La buena resistencia a la corrosión generalizada que presentan los aceros inoxidables es debida a una película superficial protectora de óxido de cromo. Sin embargo, numerosas fallas se han producido en aceros inoxidables austeníticos del tipo 18-8 en medios donde la aleación debería exhibir una excelente resistencia a la corrosión, como por ejemplo en ácidos nítrico, sulfúrico, sulfuroso, fluorhídrico y en soluciones de tiosulfato, tiocianato, politionatos, etc. En la mayoría de los casos, el motivo de esas fallas es atribuido a la corrosión intergranular. Este ataque es particularmente intenso cuando dichos aceros son calentados en un ámbito de temperaturas entre aproximadamente 600 y 850 °C, donde se produce un fenómeno denominado **sensibilización** (o sensitizacion). Por ejemplo, una forma de sensibilizar intencionalmente un acero inoxidable es calentarlo 1 hora a 650 °C. La experiencia muestra que esta sensibilización (y consecuentemente la corrosión intergranular) se produce durante el enfriamiento lento en un tratamiento de recocido (principalmente en grandes componentes), relevando tensiones mecánicas durante varias horas en un ámbito de temperaturas entre las mencionadas y/o durante la soldadura de componentes.

Se ha determinado que la intensidad del ataque en los límites de grano depende del tiempo del tratamiento térmico, la temperatura y la composición del material. Esto se observa en la Fig. 7.4, donde se muestra un típico diagrama Temperatura-Tiempo-Sensibilización (TTS) para aceros inoxidables de distinto contenido de carbono, mostrando la zonas donde el material es susceptible a ser sensibilizado.

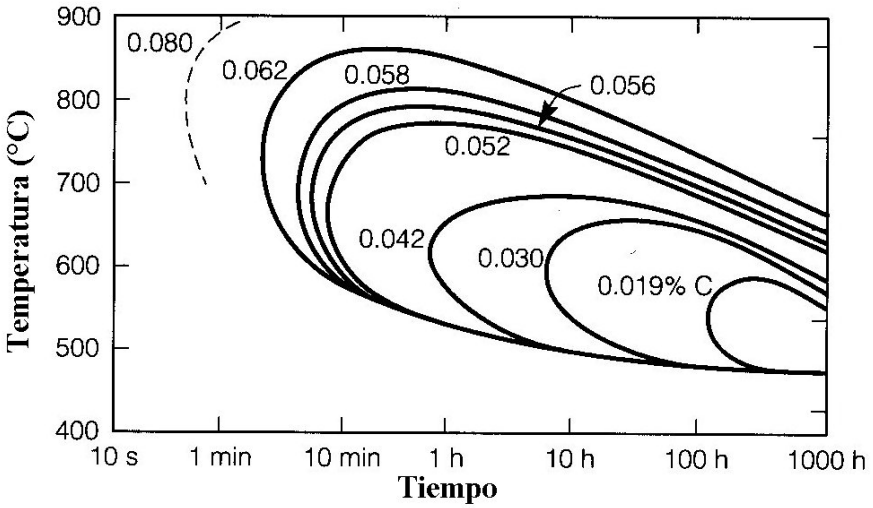


Fig. 7.4. Diagrama Temperatura-Tiempo-Sensibilización (TTS) para aceros inoxidables con diferentes contenidos de carbono (4).

El mecanismo de corrosión intergranular de estos materiales está basado en el empobrecimiento o depleción de cromo en las zonas correspondientes a los límites de grano. La adición de cromo a los aceros le imparte una buena resistencia a la corrosión en la mayoría de los medios siendo necesario un contenido de más del 10% de cromo para impartir la condición de inoxidable a un acero. Si el contenido de cromo es menor que dicho valor, se obtiene una pobre resistencia a la corrosión (5). La figura 7.5 muestra cómo se modifica el comportamiento anódico de una aleación Fe-Ni-Cr en solución de ácido sulfúrico 2N a 90°C, en función del contenido de cromo del mismo. Se puede apreciar como aumenta la densidad de corriente de la zona pasiva con la disminución del contenido de ese elemento.

La causa del ataque intergranular es que en un ámbito aproximado de temperaturas entre 600 y 850°C, el carburo de cromo ($Cr_{23}C_6$) es virtualmente insoluble en la austenita y precipita en forma de dendritas fuera de la solución sólida (en los límites de grano) si el contenido de carbono es superior al 0,02% El cromo es removido de la solución sólida, y el resultado es una aleación con bajo contenido de cromo en las zonas adyacentes a los límites de grano. Los carburos de cromo producidos no son atacados por los reactivos químicos, pero la zona adyacente a los límites de grano, donde se produjo el empobrecimiento en cromo, es fuertemente corroída puesto que no contiene suficiente cromo para que le imparta resistencia a la corrosión. El acero inoxidable 18-8 más común (tipo AISI 304) generalmente contiene entre 0,04 y 0,08% de carbono, por lo tanto hay un exceso de carbono disponible para combinarse con el cromo y precipitar en forma de carburos. La situación generada es mostrada esquemáticamente en la Fig. 7.5.

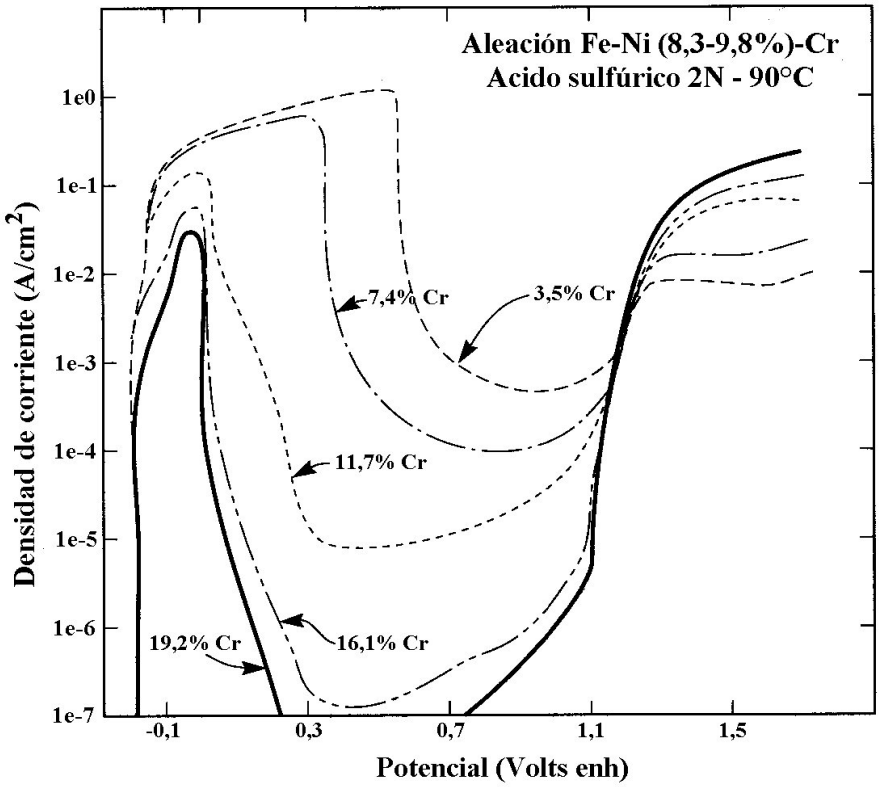


Figura 7.5.- Curvas de polarización de aleaciones Fe-Ni-Cr en solución de ácido sulfúrico 2N a 90°C, en función del contenido de cromo (4).

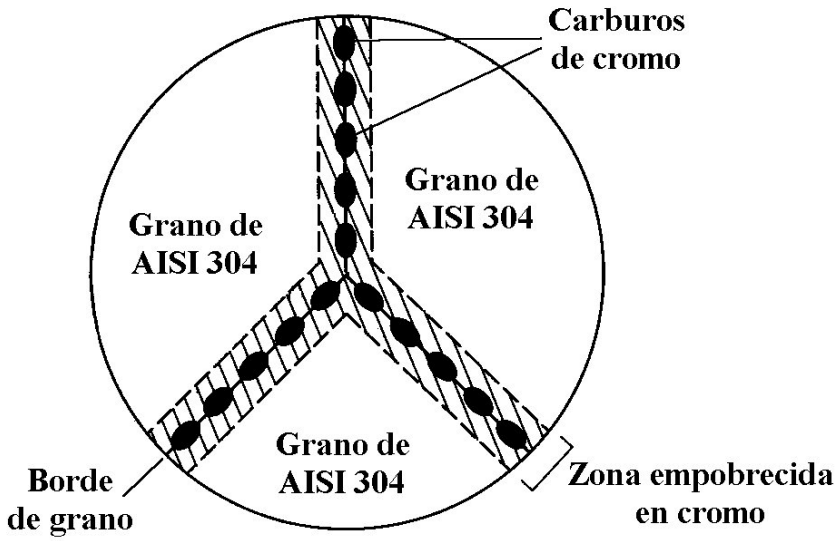


Fig. 7.6.- Representación esquemática del borde de grano de un acero inoxidable sensibilizado.

El carbono difunde rápidamente hacia los límites de grano a las temperaturas de sensibilización, pero el cromo es mucho menos móvil. Hay evidencias experimentales

que el contenido de cromo en las zonas adyacentes a los límites de grano es reducido a valores por debajo del límite de protección. Por ejemplo, Wells *et al.* (6) utilizando la técnica de ASTEM (Analytycal Scanning Transmission Electron Microscopy) observaron que en el límite de grano la concentración de cromo de un acero inoxidable sensibilizado es del 9%, y que se restablece la concentración correspondiente al seno del material a 50 μm de distancia del límite de grano. Por ese motivo, la resistencia a la corrosión se ve disminuida y el efecto neto es un rápido ataque en las áreas empobrecidas, con poco o ningún ataque en los granos mismos. Si el material corroído fuera seccionado, las zonas correspondientes a los límites de grano se vería aproximadamente igual a lo mostrado en la Fig. 7.6. En las zonas adyacentes al límite de grano se observan profundas y estrechas trincheras ("trenchs") mientras que el carburo de cromo ($Cr_{23}C_3$) ha permanecido libre de ataque (5).

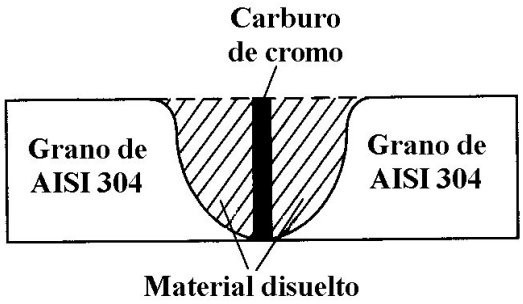


Fig. 7.7.- Corte transversal del límite de grano atacado de un acero inoxidable austenítico sensibilizado.

Muchas fallas en aceros inoxidables 18-8 ocurrieron durante las primeras aplicaciones de este material debido al desconocimiento del mecanismo de corrosión intergranular, y aún siguen ocurriendo cuando este efecto no es tenido en cuenta. Estas fallas están asociadas generalmente con estructuras soldadas y la región del material atacada intergranularmente es denominada "weld decay". Esta zona de "weld decay" es una banda de material paralela al cordón de soldadura, y su aspecto es mostrado en la Fig. 7.8. La apariencia de esta zona es "granular" y corresponde a la textura originada por los granos atacados y por los que están por desprenderse del material. La micrografía mostrada corresponde a un material que ha sido sometido a ebullición en ácido nítrico posteriormente a su soldadura (5). La parte derecha de la soldadura corresponde a un acero inoxidable tipo AISI 304, mientras que la izquierda corresponde a un acero inoxidable estabilizado tipo AISI 321. La ausencia de zona de "weld decay" sobre la parte izquierda de la soldadura será explicada más adelante.

A efectos de comprender cuál es el efecto de la soldadura sobre la aparición del fenómeno de corrosión intergranular, la Fig. 7.9 muestra la relación temperatura-tiempo en función de la distancia al cordón de soldadura. Para ello, se han colocado termocuplas en los puntos A, B, C y D y se ha graficado la temperatura y el tiempo durante y después de la soldadura. El metal en los puntos B y C (y en la zona comprendida entre ellos) ha permanecido en el ámbito de sensibilización durante un cierto tiempo. La relación tiempo-temperatura varía con el espesor o ancho del material soldado. Por ejemplo, láminas finas de material pueden ser soldadas rápidamente, mientras que estructuras gruesas requieren varias pasadas de soldadura. Para láminas de 1 milímetro o menos, el

tiempo de permanencia entre las temperaturas de sensibilización es lo suficientemente corto como para no causar corrosión intergranular.

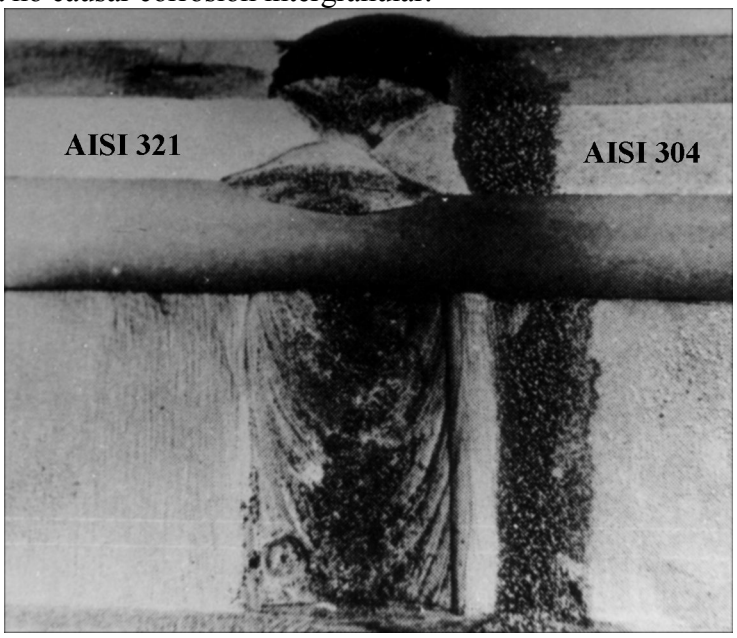


Fig. 7.8. Corrosión intergranular sobre el acero inoxidable AISI 304 en la zona del "weld decay" cercana a la soldadura. El acero inoxidable AISI 321 permanece inalterado (5).

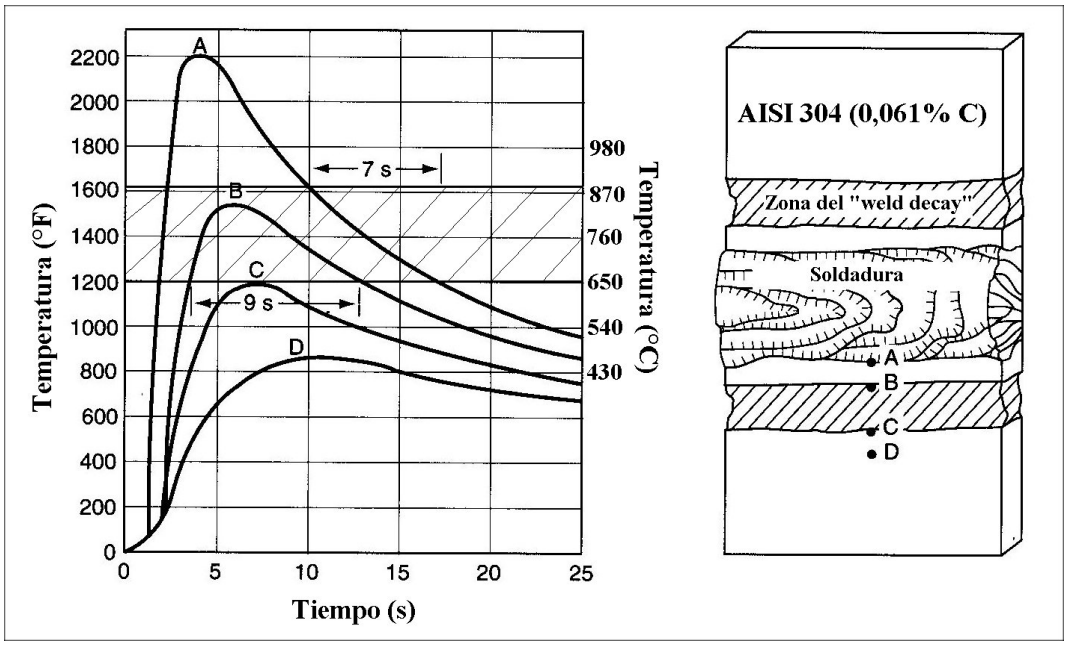


Fig. 7.9. Perfiles de temperatura en función del tiempo para distintas zonas correspondientes a una soldadura de arco sobre un acero inoxidable.

La relación tiempo-temperatura provee una razón por la cual la soldadura con arco eléctrico es empleada más a menudo que la soldadura con gas cuando se trata de aceros inoxidables. La primera produce calentamiento a más altas temperaturas en menos tiempo, mientras que la segunda mantiene una amplia zona del metal expuesta al ámbito de sensibilización, lo cual implica precipitación de carburos de cromo (5).

Debe enfatizarse que los aceros inoxidables austeníticos no fallan en todos los medios corrosivos conocidos, puesto que en alguno de ellos la corrosión selectiva no es un problema o porque estos materiales son generalmente empleados en condiciones donde no se requiere que se pongan de manifiesto toda su resistencia a la corrosión. De todas formas es de desear que todos los materiales se encuentren en las condiciones de su mejor resistencia a la corrosión para poder ser aplicados en medios más severos.

Los ensayos más usuales para determinar la susceptibilidad a la corrosión intergranular de los aceros inoxidables se detallan en la Tabla 7.III.

Tabla 7.III. Ensayos estandarizados de uso más frecuente para la determinación de la susceptibilidad al ataque intergranular de aceros inoxidables austeníticos (4).

ASTM (nombre común)	**Reactivos**	**Condición**	**Evaluación**	**Zona atacada**
A262-86 Pract. C (Huey)	HNO_3 65% Ebullición	5 períodos de 48 hs. Sol. nueva	Pérdida de peso/área	Regiones sin cromo Fase σ
A708-86 (Strauss)	H_2SO_4 16% $CuSO_4$ 6% Ebullición	1 período de 72 hs.	Observación microscópica luego del doblado	Regiones sin cromo
A262-86 Pract. E (Strauss acelerado)	H_2SO_4 16% $CuSO_4$ 6% Cu Ebullición	1 período de 24 hs.	Observación Microscópica luego del doblado	Regiones sin cromo
A262-86 Pract. D (Warren)	HNO_3 10% HF 3% 70°C	2 períodos de 2 hs.	Pérdida de peso/área	Regiones sin cromo en aceros inoxidables con molibdeno
A262-86 Pract. B (Streicher)	H_2SO_4 50% $Fe_2(SO_4)_3$ 2,5% Ebullición	1 período de 120 hs	Pérdida de peso/área	Regiones sin cromo
A262-86 Pract. A (Streicher)	Acido Oxálico 10%	1,5 min 1 A/cm^2 anódico T. Amb.	Aspecto microscópico del ataque	Carburos

El **ensayo de Huey** (norma ASTM A-262-68) consiste en exponer una probeta previamente pesada y de una superficie de 20 o 30 cm^2, a ácido nítrico concentrado a ebullición en un recipiente de vidrio con refrigerante a reflujo, durante 5 períodos de 48 horas cada uno. Luego de cada período se debe cambiar el ácido. Lo que se determina es

la velocidad de corrosión por pérdida de peso. Una velocidad aceptable es 0,5 mm/año para el tipo AISI 304 y 0,6 mm/año para el 304L. El material debe ser desechado si la velocidad de corrosión en cada período del tratamiento aumenta respecto del anterior o si aumenta rápidamente en los últimos períodos de tratamiento.

Otro ensayo estandarizado es el **ensayo de Strauss** que consiste en someter al material a un ataque en una solución caliente de sulfato de cobre acidulado con ácido sulfúrico durante 72 horas (ASTM-708-86). Para acelerar el ensayo, puede recurrirse al agregado de granallas de cobre, tal como lo sugiere la norma ASTM-A 262-86 Práctica E. Luego del tratamiento, las muestras (en forma de chapas) son dobladas en torno a un mandril de dimensiones estandarizadas, y luego son observadas metalográficamente. La presencia de fracturas o ataque intergranular indica alta susceptibilidad a la corrosión intergranular. También se emplea la técnica de medir la resistividad eléctrica de la probeta (el material se desecha si aumenta en más de 1%) y la resistencia mecánica (se desecha si se redujo).

Los aceros inoxidables tipo AISI 316L tienen un problema relacionado con el test de Huey, debido a que cuando son calentados, se forma una fase σ, particularmente si hay ferrita presente. Esta σ se disuelve rápidamente en ácido nítrico, produciendo altos valores de velocidad de corrosión aunque no haya carburos de cromo presentes. Por ese motivo, se lleva a cabo el **ensayo de Warren**, que consiste en emplear el reactivo 10% ácido nítrico-3% ácido fluorhídrico y se llevan a cabo dos tratamientos de 2 horas cada uno a 70/80 °C. Este medio ataca fácilmente al material que contiene carburos de cromo pero no al que contiene la fase σ. Si el cociente de las velocidades de corrosión entre el material tratado térmicamente y el recocido-templado (quench-annealed) es menor que 1,5 el material es aceptado en cuanto a la presencia de carburos de cromo. La fase σ es considerada como no perjudicial en la mayoría de los medios industriales (5).

Debido a que el test de Huey es largo y tedioso, surgió la necesidad de desarrollar un método que permita la rápida detección de carburos de cromo y por ende de susceptibilidad a la corrosión intergranular. El **ensayo de Streicher** (norma ASTM-A 262 86 Práctica A) permite, en el 90% de los casos, determinar rápidamente si un material está sensibilizado o no, necesitando los casos restantes ser analizados por el método de Huey (5). Este test consiste en pulir el material con papel de carburo de silicio y luego someterlo a un ataque electroquímico en una solución de ácido oxálico al 10% durante 1,5 minutos haciendo circular por la probeta, que actúa como ánodo, una densidad de corriente de 1 A/cm^2. Posteriormente, el material es examinado al microscopio a 250/500 aumentos. Una estructura tipo escalonada ("steps") indica que el material ha sido sometido a un tratamiento térmico adecuado (Fig. 7.10) y que no será susceptible al ataque intergranular. Una estructura intermedia ("dual"), donde ningún grano está completamente rodeado por surcos indica que el material tampoco será susceptible al ataque intergranular (Fig. 7.11), mientras que una estructura tipo trincheras ("ditchs") donde uno o más granos se encuentran completamente rodeados por surcos indica que existe posibilidad de que el material sea susceptible al ataque intergranular (Fig. 7.12). Se ha determinado que los aceros inoxidables tipo AISI 304 y 304L con una estructura escalonada o dual presentan una baja velocidad de corrosión en el ensayo de Huey y que están libres de ataque intergranular; por lo tanto, en presencia de estructuras escalonadas o duales en el ensayo

de Streicher no será necesario llevar a cabo ensayos posteriores que requieren varias horas para evaluar la susceptibilidad del material.

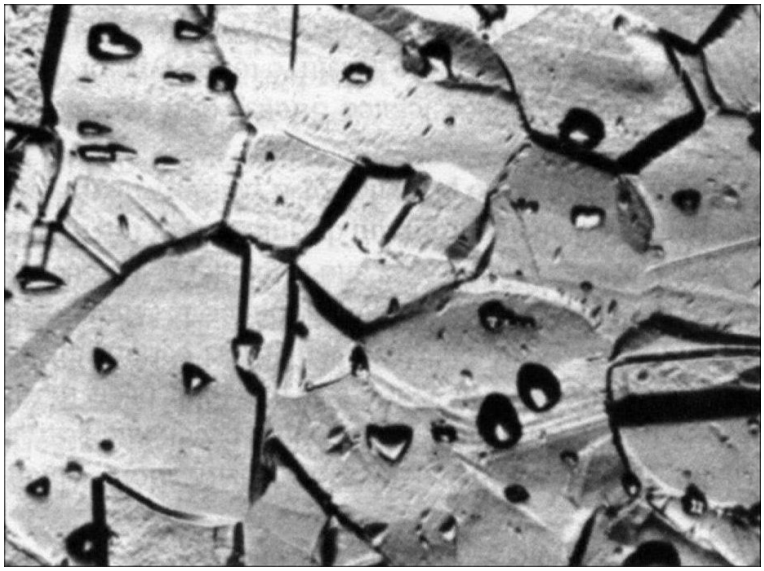


Fig. 7.10. Estructura tipo escalonada ("steps") resultante del ensayo de Streicher efectuado sobre un acero inoxidable austenítico (X500) (7).

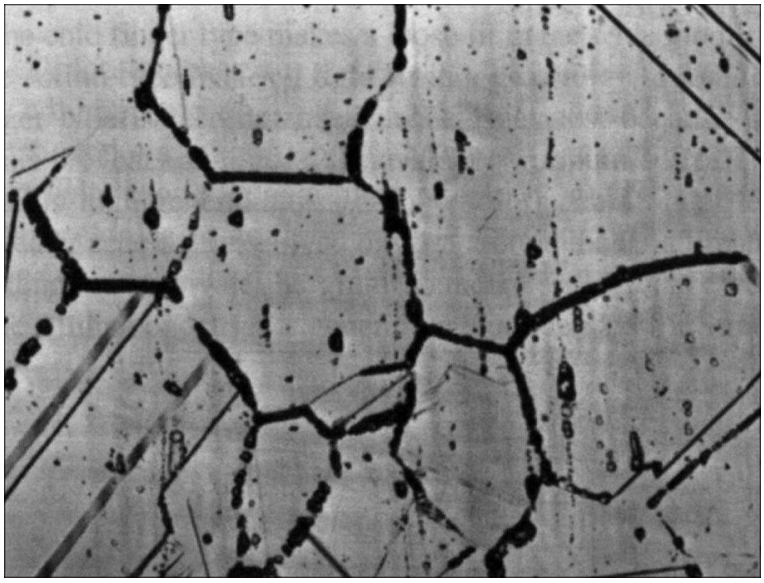


Fig. 7.11. Estructura tipo dual resultante del ensayo de Streicher efectuado sobre un acero inoxidable austenítico (X500) (7).

Si se presenta un estructura tipo trincheras, el material podrá ser susceptible o no a al ataque intergranular y en este caso sí será necesario efectuar un ensayo de Huey. Ejemplos de sensibilización leve y severa se muestran en la Fig. 7.13 (7). La velocidad de corrosión (la pendiente de la curva pérdida de peso vs. tiempo) de una probeta libre de carburos de cromo es baja y constante a lo largo del tiempo. Si un acero inoxidable tipo AISI 304 con un contenido de carbono de 0,06% es calentado 1 hora a 677°C, se

sensibiliza severamente; el test de Streicher produce una estructura tipo trincheras y su velocidad de corrosión se incrementa rápidamente luego de 100 horas de ensayo, por lo que será susceptible al ataque intergranular. Por otra parte, un acero inoxidable con un contenido de carbono de 0,022%, también presenta una estructura tipo trincheras cuando es sometido al test de Streicher luego de ser tratado térmicamente durante 1 hora a 677 °C, sin embargo luego de un test de 240 horas, su velocidad de corrosión es lo suficientemente baja como para poder ser empleado en medios ácidos sin sufrir corrosión intergranular. De esto se concluye que únicamente será necesario efectuar los ensayos de Huey cuando el tipo de estructura resultante luego de los ensayos de Streicher es del tipo trincheras.

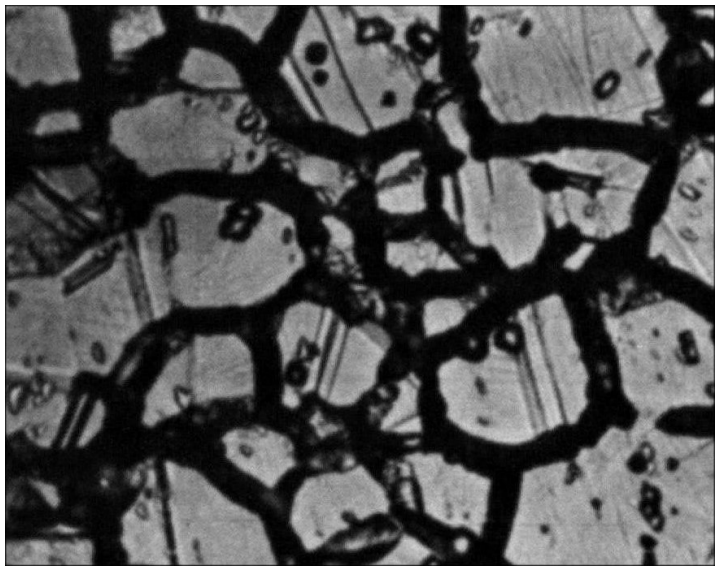


Fig. 7.12. Estructura tipo trincheras ("trenchs") resultante del ensayo de Streicher efectuado sobre un acero inoxidable austenítico (X500) (7).

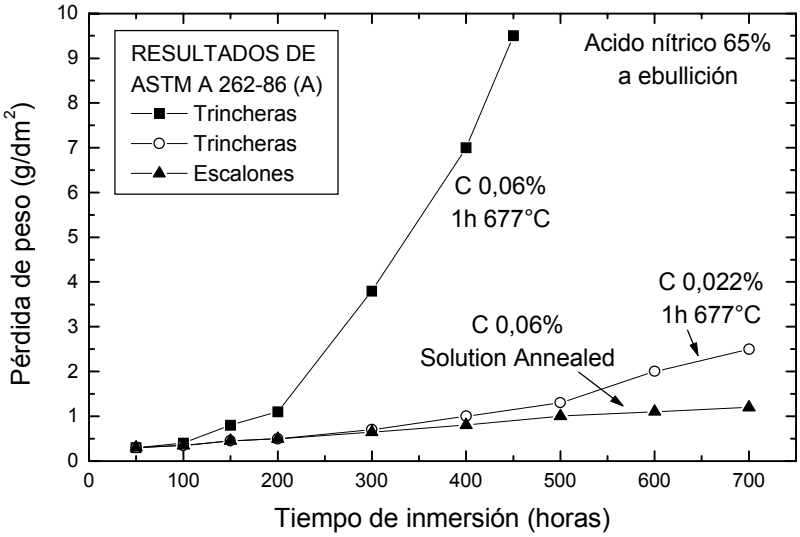


Fig. 7.13. Resultados de ensayos de corrosión en ácido nítrico al 65% a ebullición de aceros inoxidables austeníticos tipo AISI 304 y 304L (7).

En cuanto a los procedimientos electroquímicos para la determinación de la susceptibilidad al ataque intergranular, en la figura 7.14 se observa el efecto del grado de sensitización sobre el comportamiento anódico de un acero inoxidable tipo AISI 304. A pesar de que la corriente anódica es afectada únicamente por los fenómenos que ocurren en los límites de grano, un incremento apreciable en la densidad de corriente anódica es observado en todo el ámbito de la zona pasiva. Esto induce a pensar que es posible el desarrollo de un método electroquímico sencillo para la determinación cuantitativa del grado de sensitización de un acero inoxidable.

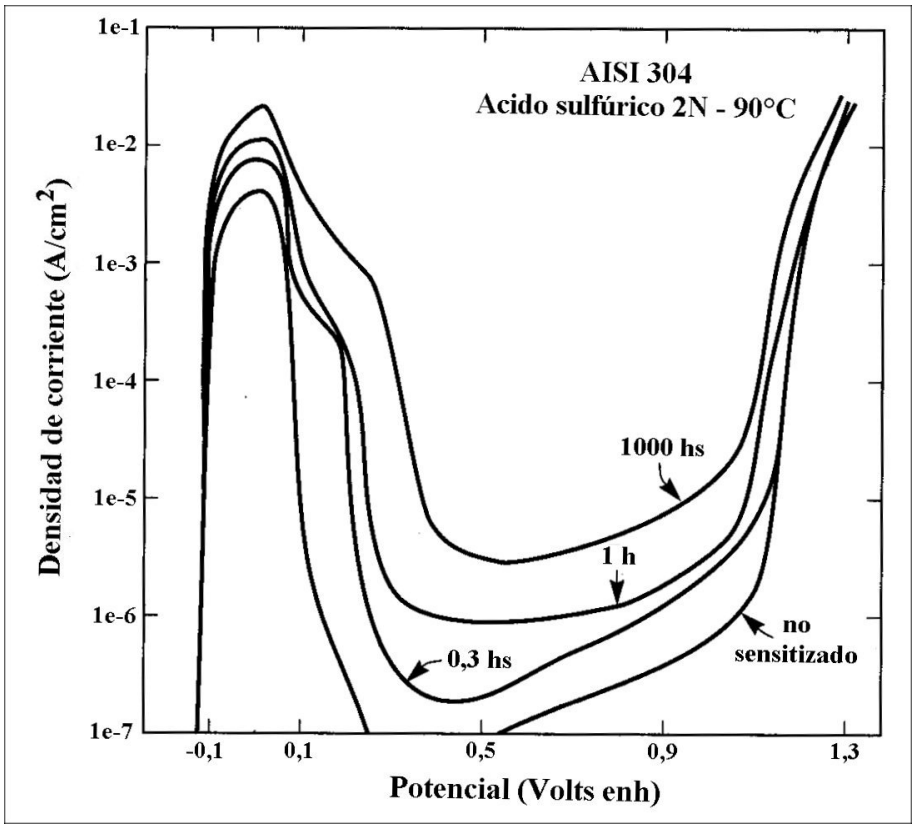


Figura 7.14. Efecto del grado de sensitización sobre el comportamiento anódico de un acero inoxidable tipo AISI 304, polarizado en solución de ácido sulfúrido 2N a 90°C (8).

En 1962 Pourbaix y Vendervelden (1) propusieron un ensayo potenciocinético para estimar la susceptibilidad a la corrosión intergranular, que consistía en polarizar la muestra ácido sulfúrico 1M en dirección anódica a partir del potencial de corrosión. La pasividad de los aceros inoxidables en dicho medio se extiende desde 0,140 V(ENH) hasta 1,040 V(ENH), aproximadamente. Si a 0,240 V(ENH) no se ha logrado una pasivación perfecta o si esta se rompe antes de 1,040 V(ENH), en material será sensible a los ensayos de Strauss o Huey, respectivamente, pues dichos potenciales son los que corresponden aproximadamente a dichos ensayos. Otros autores prefieren partir de potenciales situados en la zona transpasiva, o lo suficientemente altos como para asegurar la pasividad de toda la superficie metálica, y luego trazar la curva de polarización en dirección descendente a una velocidad de 9 V/h en una solución de ácido sulfúrico 5N a 70°C. La susceptibilidad al ataque intergranular podrá ser evaluada a través del potencial de reactivación,

considerando como tal al potencial al cual comienza un fuerte incremento de la corriente; o por la medida de la altura o área del pico activo de la curva anódica de retroceso. La figura 7.15 muestra el efecto del grado de sensitización sobre la forma del pico de reactivación, correspondiente a acero inoxidable tipo AISI 304 sometido durante 4 horas a diferentes temperaturas de tratamiento térmico.

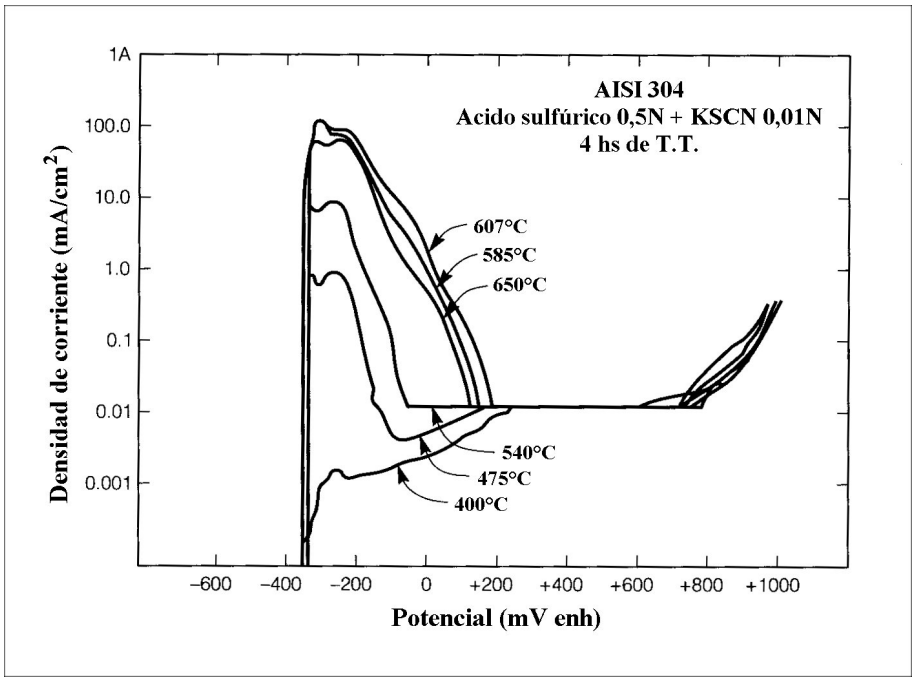


Figura 7.15. Curvas de polarización de reactivación a partir de un potencial de transpasividad, para aceros inoxidables tipo AISI 304 sometidos durante 4 horas a tratamiento térmico a diferentes temperaturas (4).

La técnica denominada EPR (*electrochemical potentiokinetic reactivation*) está basada en un barrido de potenciales (barrido de reactivación) en el sentido decreciente desde un potencial pasivo hasta el potencial de corrosión, en solución caliente de ácido sulfúrico. El inconveniente de las altas temperaturas fue eliminado adicionándole a la solución ácida, tiocianato de potasio, el cual, aparentemente, activa en forma rápida a la zona empobrecida en cromo. En la figura 7.16 se muestran barridos de reactivación en solución deaereada de H_2SO_4 0,5M + KSCN 0,01M a 30°C, de materiales sensitizados y no sensitizados. El primero, presenta un pico de corriente en la zona activa (pico de reactivación), mientras que el segundo no lo presenta. El área bajo el pico de reactivación (en Coulombios) mide el grado de sensitización del material.

El procedimiento estandarizado consiste en pasivar la muestra de acero inoxidable pulida, a 0,440 V(ENH) durante 2 minutos, y luego proceder al barrido de potenciales decreciente a una velocidad de 6 $V.h^{-1}$ hasta el potencial de corrosión. La carga circulada en Coulombios (Q) durante el pico de reactivación, es dividida por el área de los límites de grano (GBA), obteniendo un número (P_a) que es el grado de sensibilización. El área correspondiente a los límites de grano, es obtenida por medio de la expresión:

$$GBA = \text{área de la muestra } (cm^2).[5{,}095x10^{-3}.\exp(0{,}347.\chi)]$$

siendo χ el tamaño de grano ASTM a una magnificación de 100X. La norma propuesta (ASTM G EPR-90) sugiere que valores de P_a (en $C.cm^{-2}$) menores que 2 corresponde a un material no susceptible al ataque intergranular; valores de P_a comprendidos entre 2 y 5 corresponden a una estructura lévemente sensibilizada, que dará lugar a un limitado ataque intergranular; P_a entre 5 y 15 corresponden a estructuras sensitizadas que dará lugar a un ataque completo de los límites de grano; mientras que para P_a>15, la estructura se encuentra fuertemente sensitizada y se producirá un fuerte ataque intergranular.

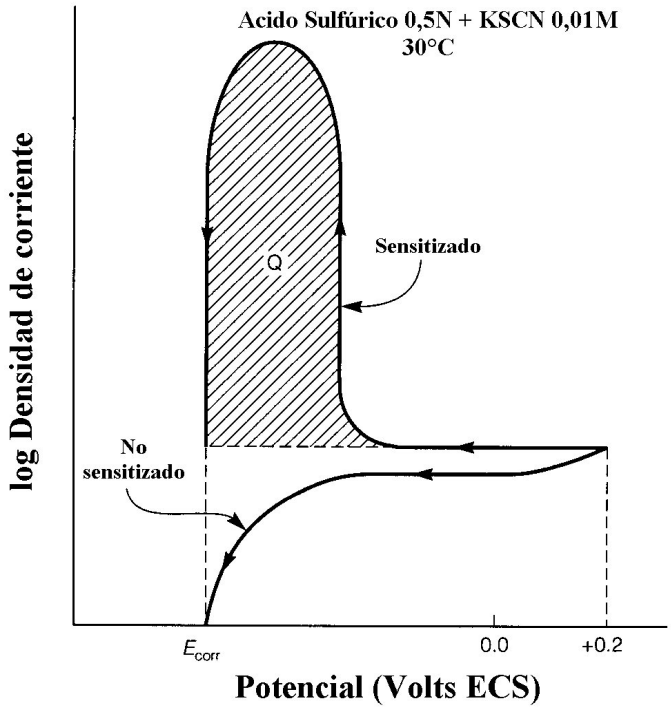


Fig. 7.16. Ensayo EPR correspondiente a materiales susceptibles y no susceptible al ataque intergranular (4).

La susceptibilidad al ataque intergranular de los aceros inoxidables puede reducirse notablemente mediante cuatro métodos; tres que implican modificar las variables metalúrgicas y el restante relacionado con la modificación de diversas variables electroquímicas. Estos métodos son:

1) Efectuar un tratamiento de solubilización a altas temperaturas, comúnmente llamado *quench-annealing* o *solution-quenching.*

2) Agregar elementos estabilizadores, que son aquellos que forman carburos más estables que los de cromo.

3) Emplear aceros inoxidables con contenidos de carbono menor que 0,03%.

4) Adicionar inhibidores de corrosión, proteger catódicamente o eliminar los iones agresivos del medio.

Los tratamientos térmicos más adecuados involucran a aquellos que permiten la solubilización de los carburos de cromo o la formación de precipitados muy separados entre sí. Esto consiste en efectuar una calentamiento entre 1060°C y 1120°C y luego

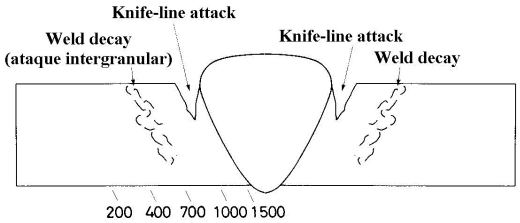
realizar un templado en agua. Los carburos de cromo se disuelven a esas temperaturas y resulta una aleación más homogénea. La mayoría de los aceros inoxidables austeníticos son comercializados en esta condición. Si durante la fabricación de equipos se emplean soldaduras, es necesario someter a la pieza al tratamiento citado para evitar la sensibilización. Esto conduce a un grave problema puesto que muchas veces no se dispone de hornos adecuados para dicho tratamiento térmico. Es de destacar que el templado o enfriamiento desde la temperatura de solubilización debe ser efectuado a la máxima velocidad posible. Si el enfriamiento es lento, toda la estructura será susceptible a la corrosión intergranular. Otra forma de evitar la sensibilización es a través del trabajado en frío del metal, que al producir dislocaciones favorece la precipitación de carburos de cromo en sitios diferentes a los límites de grano, dando lugar a una distribución más uniforme de los mismos. La reducción del tamaño de grano también es beneficiosa pues conduce una densidad de precipitados menor en los límites de grano y de forma no continua.

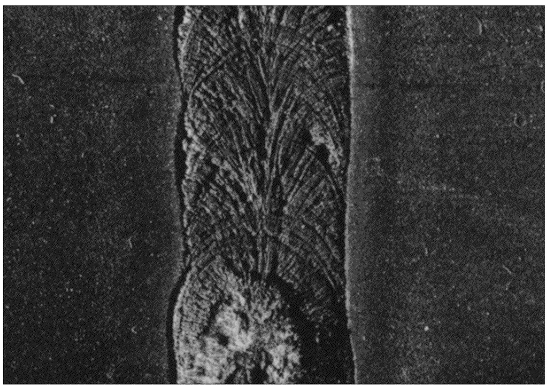
La estabilización de estos aceros se logra adicionando otros elementos que precipiten en forma de carburos. Estos elementos estabilizantes son el niobio y el titanio, que dan lugar a los aceros inoxidables tipo AISI 347 y 321, respectivamente. Los carburos de esos elementos son más insoluble en la austenita que el carburo de cromo, y tienen mayor afinidad por el carbono que el mismo cromo, por ello deben agregarse en cantidades suficientes para asegurar que ha reaccionado con todo el carbono disponible. Esta relación suele ser 5:1 para el caso del titanio y 10:1 para el caso del niobio. La temperatura óptima para la precipitación de estos carburos es entre 900°C a 950°C mientras que a temperaturas por encima de los 1300°C se redisuelven. Tratando adecuadamente al material se ha comprobado que calentamientos subsiguientes a 600°C no inducen a la susceptibilidad. El material de la izquierda de la soldadura en la Fig. 7.8 corresponde a un material de estas características. Se puede observar la ausencia de ataque intergranular en el mismo.

En ciertas condiciones, empleando aceros inoxidables estabilizados, aparece un fenómeno similar a la corrosión intergranular y que es denominado **ataque tipo filo de cuchillo** (*knife-life attack*, KLA). En este caso se observa una faja de corrosión intergranular a lo largo del material metálico y adyacente a la zona de fusión tal como se observa en las figuras 7.17 (a) y (b), a diferencia de la corrosión intergranular por sensibilización que ocurre en una zona un poco más alejada de la soldadura.

La susceptibilidad del material a sufrir KLA está basado en que los carburos de niobio o titanio se solubilizan a altas temperaturas, y que si se produce un enfriamiento rápido del material esos carburos no tienen tiempo de volver a formarse y permanecen en solución (9). Si el material es calentado nuevamente dentro de la banda de sensibilización, se produce la precipitación rápida de los carburos de cromo, y si la temperatura a la cual es sometido el material es lo suficientemente baja como para impedir la formación de los carburos de niobio o titanio, se produce nuevamente un material sensibilizado. Este puede ser observado esquematicamente en la Tabla 7.IV. Para evitar el KLA es necesario calentar el material en torno a la soldadura hasta 1060°C a fin de que se solubilicen los carburos de cromo formados y precipitan los correspondientes de titanio y niobio. Sin embargo, algunos autores manifiestan que este tratamiento térmico no recupera la buena

resistencia a la corrosión de estos materiales, y que como regrla general no deben ser empleados en determinados medios tales como ácido nítrico concentrado caliente (5).





(a) **(b)**

Fig. 7.17. (a) Sitios de corrosión en una soldadura de acero inoxidable. Se muestran las temperaturas típicas alcanzadas durante un proceso de suldadura (en °C). El knife-line attack aparece como una línea adyacente a la zona de fusión. (b) Ataque tipo filo de cuchillo en un acero inoxidable AISI 347 (10, 11).

Tabla 7.IV.- Fenómenos metalúrgicos y sus consecuencias sobre la susceptibilidad al ataque intergranular (AI) y ataque tipo filo de cuchillo (KLA) de aceros inoxidables (4).

Temnperatura (°C)	**Reacciones metalúrgicas**	**Material no estabilizado**	**Material estabilizado (con Ti ó Nb)**
Punto de fusión (P.F.)			
A (entre 1230°C y P.F.)	Todos los carburos están disueltos	Enfriamiento rápido previene AI	Enfriamiento rápido y recalentamiento a C produce KLA. Recalentamiento a B previene KLA
1230°C			
B (entre 815°C y 1230°C)	Se disuelven los carburos de Cr. Precipitan los carburos de niobio o de titanio	Enfriamiento rápido previene AI	Previene AI por disolución de carburos de Cr y precipitación de los de Nb o Ti
815°C			
C (entre 425°C y 815°C)	Precipitan carburos de Cr en los límites de grano	Precipitación de carburos de Cr Sensitización y AI	Al enfriar, no hay sensitización
425°C			
D (menor que 425°C)	Sin reacciones	Temperaturas muy bajas como para producir la difusión de los elementos	

El tercer método para controlar el fenómeno descrito, consiste en disminuir el contenido de carbono por debajo de 0,03% (aceros inoxidables de la serie L - *low carbon*), de forma tal que no haya suficiente cantidad de carbono para que reaccione con el cromo. Los primeros aceros inoxidables contenían alrededor de 0,2% de carbono. En poco tiempo se logró la tecnología necesaria para reducirlo a 0,08%, sin embargo, debió pasar mucho tiempo hasta que se pudo volver a reducir este valor, y sólo fue posible cuando se descubrió que burbujeando oxígeno a través del metal fundido, el carbono residual se quemaba conduciendo a un material con bajo contenido del mismo (5).

Finalmente, el cuarto método para evitar la corrosión intergranular consiste en adicionar inhibidores de corrosión al medio, tales como la tiourea y sus derivados, que son eficaces para evitar la corrosión intergranular del acero AISI 304 sensibilizado en soluciones de ácido sulfúrico 1N a 70°C; proteger catódicamente mediante ánodos de sacrificio o corriente impresa empleando ánodos inertes, llevando el potencial por debajo del de corrosión en el medio o eliminar los iones agresivos presentes.

7.2.2.2. Aceros inoxidables ferríticos

Los aceros inoxidables ferríticos (aleaciones Fe-Cr) también se sensitizan y sufren corrosión intergranular debido a un mecanismo de empobrecimiento de cromo en los límites de grano. Los ensayos para determinar la susceptibilidad al fenómeno son los mismos que los expuestos al tratar el tema aceros inoxifables austeníticos. Sin embargo, las temperaturas y los tiempos de sentitización, así como también los contenidos de carbono involucrados son significativamente diferentes de los aceros inoxidables austeníticos debido a las propiedades diferentes de la ferrita.

Debido a la baja solubilidad del carbono en la matriz ferrítica, los aceros inoxidables ferríticos se sensitizan mucho más rápidamente y a menor temperatura que los equivalentes austeníticos, tal como se muestra en la figura 7.18. La corrosión intergranular de los aceros inoxidables ferríticos no puede ser evitada por medio de un solubilizado y templado en agua, o por la reducción del contenido de carbono por debajo de 0,03%, sino únicamente por medio de un tratamiento térmico prolongado entre 700°C y 900°C para permitir la difusión del cromo hacia los límites de grano, y el reestablecimiento de su contenido normal. Similar comportamiento presentan los aceros inoxidables duplex (ferrítico-austenítico). (4)

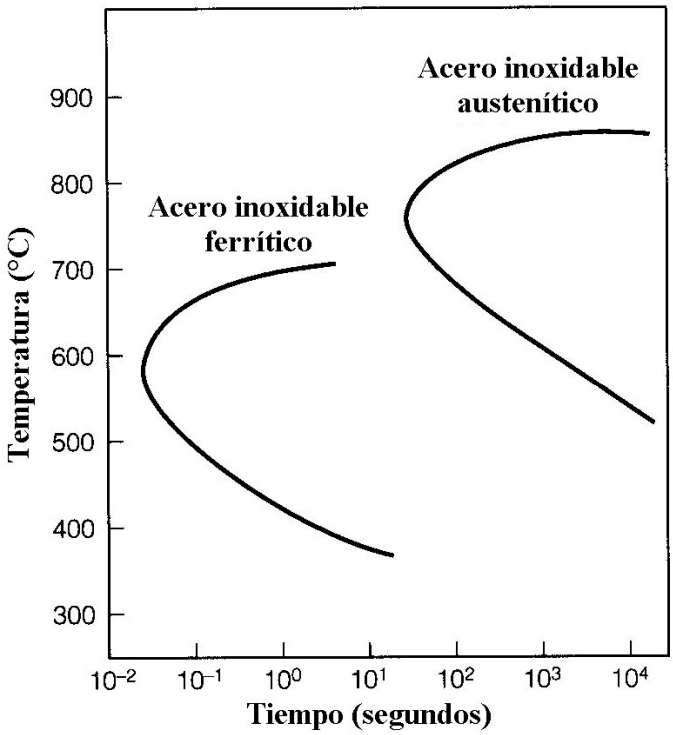


Figura 7.18.- Curvas temperatura, tiempo, sensitización para la susceptibilidad a la corrosión intergranular de los aceros inoxidables austeníticos, comparada con la de los aceros inoxidables ferríticos (4).

7.2.2.3. Aleaciones con alto contenido de níquel

Estos materiales se utilizan frecuentemente en medios altamente corrosivos para los cuales la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables no es totalmente adecuada e incluye una serie de aleaciones comerciales que contienen más del 15% de cromo con contenidos de níquel variable entre 9 y 80%.

El mayor contenido de níquel de estas aleaciones le confiere una mayor resistencia a la corrosión bajo tensión en medios conteniendo cloruros (ver Capítulo 11) como así también mayor resistencia a medios corrosivos reductores.

Algunas de estas aleaciones comerciales son: **Acero Inoxidable AISI 310** (0,08 max. C; 24-26 Cr; 19-22 Ni); **Acero Inoxidable AISI 309** (0,02 max. C; 22-24 Cr; 12-15 Ni); **Acero Inoxidable AISI 317** (0,08 max. C; 18-20 Cr; 11-15 Ni); **Hastelloy G-3** (0,015 max. C; 21-23,5 Cr; 44 Ni; 5 Co; 6,8 Mo; 1,5 W); **Hastelloy C-276** (0,02 max. C; 14,5-16,5 Cr; 57 Ni; 2,5 Co; 15-17 Mo, 3-4,5 W); **Hastelloy B-2** (0,02 max. C; 1 Cr; 69 Ni; 1 Co; 26-30 Mo); **Inconel 600** (0,08 max. C; 17 Cr; 74 Ni); **Inconel 625** (0,05 max. C; 21,5 Cr; 61 Ni; 9 Mo; 3,6 Nb); **Inconel 690** (0,02 max. C; 29 Cr; 61 Ni; Ti/C 12,5) e **Incoloy 800** (0,03 max. C; 21 Cr; 33 Ni; Ti/C 12,5)

Al igual que los aceros inoxidables, estas aleaciones sufren corrosión intergranular debido al fenómeno de sensibilización (precipitación de carburos de cromo y/o compuestos intermetálicos en los límites de grano) en un intervalo de temperaturas comprendido entre 430 y 870°C. Por lo tanto, las soldaduras o tratamientos térmicos son fuentes potenciales para producir la sensibilización de estos materiales.

El níquel tiene un efecto importante en la sensibilización de estas aleaciones, siendo mayor la susceptibilidad al ataque intergranular cuanto mayor es su contenido (Fig. 7.17). Esto es debido a que la solubilidad del carbono en la matriz austenítica disminuye con el incremento en la concentración de níquel. Esta menor solubilidad del carbono trae aparejada las siguientes consecuencias:
1) Concentraciones de carbono menores que 0,03% no minimizan la sensibilización, tal como ocurre con los aceros inoxidables comunes.
2) Sólo es posible reducir los riesgos de sensibilización adicionando cantidades mucho mayores de elementos estabilizantes (Nb o Ti).

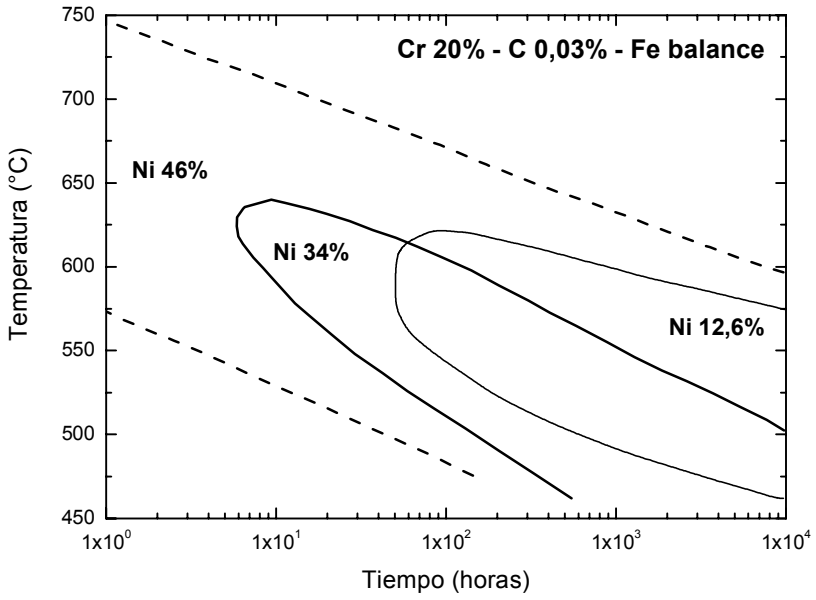


Fig. 7.19. Diagrama Temperatura-Tiempo-Sensibilización (TTS) de aleaciones Fe-Cr-Ni con diferentes contenidos de níquel.

Otra forma de evitar la sensibilización es producir la precipitación de carburos de cromo en un ámbito de temperaturas entre 930 y 980°C, para las cuales la difusión del cromo en la matriz en alta y se evita de ese modo la aparición de una zona empobrecida.

Otras aleaciones de base níquel que exhiben una buena resistencia frente a la corrosión son la aleación Ni65-Mo27 que presenta una alta resistencia a medios reductores y la aleación del tipo Ni55-Mo16-Cr15 que muestra buen servicio en medios oxidantes. Sin embargo, la experiencia indica que estas aleaciones son susceptibles al ataque intergranular en regiones cercanas a las soldaduras. Experimentalmente se ha comprobado

que es posible mejorar su resistencia disminuyendo los contenidos de carbono, de hierro y de silicio.

7.2.2.4. Aleaciones base aluminio

Existe un numeroso grupo de aleaciones de aluminio de gran interés tecnológico, debido a su propiedad de adquirir una elevada resistencia mecánica cuando se las somete a tratamientos térmicos adecuados. Cuando el material solubilizado y templado es calentado a temperaturas intermedias ocurren procesos de precipitación a partir de la solución sobresaturada retenida por templado. El proceso de precipitación de estas aleaciones está controlado por difusión, por lo que ocurre más rápidamente en los límites de grano que en el seno de los mismos. Debido a ello, cuando en los granos se están formando precipitados metaestables, el límite de grano ya se encuentra envejecido apareciendo los precipitados de equilibrio. En esas condiciones se alcanza el máximo de dureza del material y correspondientemente la máxima susceptibilidad al ataque intergranular. En la figura 7.20 se muestra el diagrama de equilibrio Al-Cu para la zona rica en alumnio, y que permitirá entender los procesos que ocurren durante el tratamiento térmico de estas aleaciones.

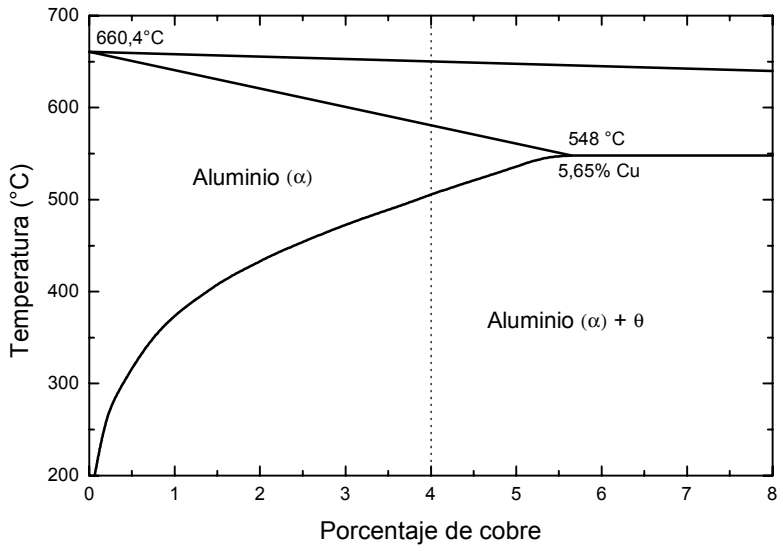


Fig. 7.20. Diagrama de equilibrio del sistema Al-Cu, correspondiente a la zona rica en Al.

Cuando se templa una aleación Al-4%Cu desde aproximadamente 550°C , se obtiene una única fase α, inestable, retenida por el rápido enfriamiento, cuya resistencia mecánica (medida en términos de dureza) es baja, tal como se muestra en la figura 7.21. Si posteriormente esta aleación es recocida, se produce el denominado envejecimiento, que en el caso de estas aleaciones está determinado por la formación de precipitados de equilibrio Al_2Cu (fase θ) en los límites de grano. Como consecuencia de este proceso se produce un endurecimiento del material, y en las zonas adyacentes a los límite de grano

aparecen zonas en las cuales se produjo un empobrecimiento de soluto. Si bien no se conoce exactamente cual es la concentración de cobre en las zonas próximas a los límitesde grano, se estima que para la aleación Al-4%Cu sobreenvejecida, dicho contenido es menor al 0,5%.

Finalmente, si el material es sometido a un sobreenvejecimiento, la dureza del mismo vuelve a descender, y la microestructura del material muestra las dos fases que corresponden al equilibrio (fases Al-0,02%Cu y θ) uniformemente distribuidas (figura 7.21).

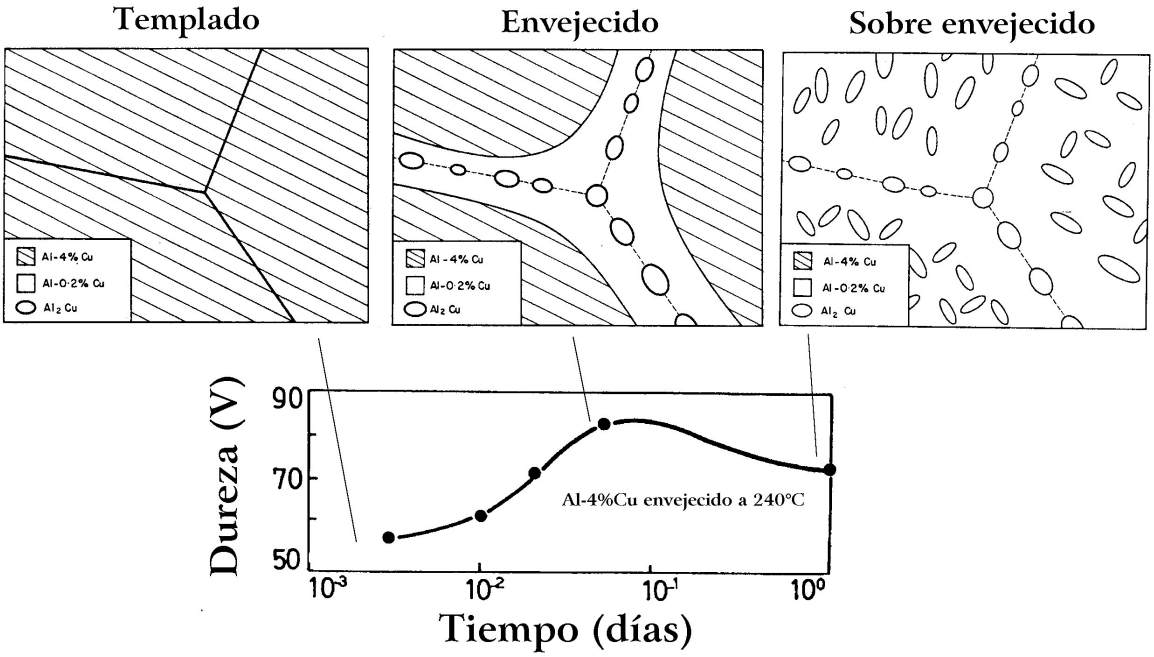


Figura 7.21. Dureza en función del tiempo de envejecimiento de una aleación Al-4%Cu, y microestructuras resultantes correspondientes a cada condición de envejecido (12).

En base a estos hechos puede considerarse que una aleación envejecida de Al-4%Cu está formada por tres fases: el seno de los granos constituidos por una solución sólida (fase α), una región empobrecida en cobre a lo largo de los límites de grano y Al_2Cu en forma de precipitados a lo largo de los mismos (fase θ).

El uso de técnicas potenciostáticas (12) ha permitido estudiar el mecanismo de ataque intergranular en estos sistemas. Pese a ser un tema del capítulo correspondiente a *Picado*, se presentará al potencial de picado (E_p) como el potencial al cual la densidad de corriente correspondiente a una zona pasiva, sufre un abrupto ascenso de varios ordenes de magnitud, apareciendo sobre el material pequeños hoyuelos, denominados *picaduras*, que se propagan por el material. La figura 7.22 muestra la curva de polarización del aluminio 99,99% en solución de NaCL 0,1M. El potencial de picado (E_p) de este sistema es de aproximadamente –0,450 V (ENH).

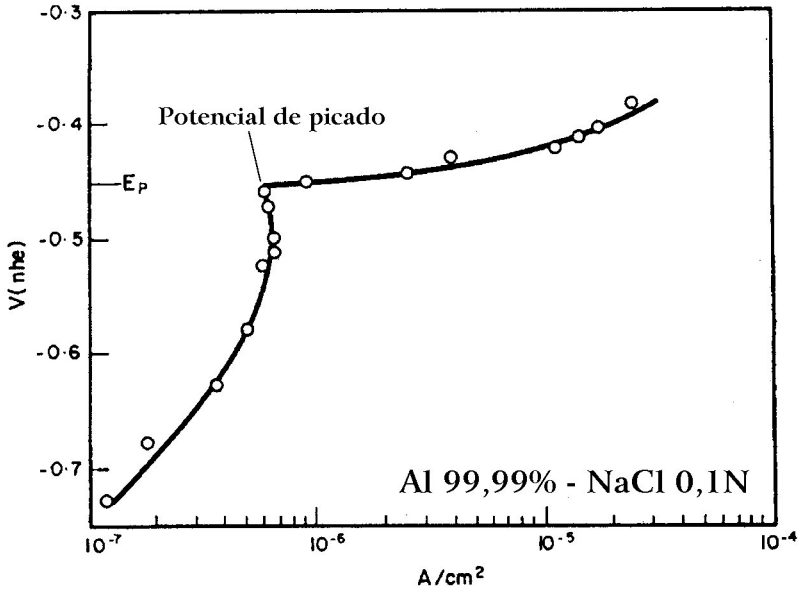


Figura 7.22.- Curva de polarización de Al 99,99% en solución de NaCl 0,1N, mostrando el potencial de picado correspondiente (E_p) (12).

Se ha comprobado que las tres fases presentes en el material envejecido (α, θ y Al-4%Cu) tienen potenciales de picado bien definidos en soluciones de cloruro de sodio, tal como se muestra en la Fig. 7.23. Se puede apreciar que la zona empobrecida en cobre (fase α) tiene potenciales de picado 100 mV menores que el resto de los componentes.

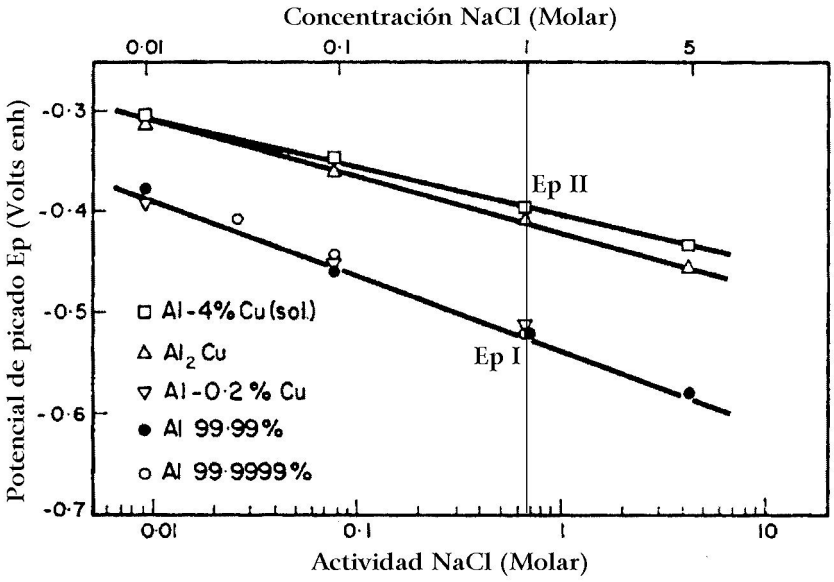


Figura 7.23. Potenciales de picado en función de la concentración de NaCl del aluminio puro, y de las fases α, θ y Al=4%Cu. Ep I es el potencial de picado del aluminio puro en solución NaCl 1M; Ep II es el potencial de picado de la aleación Al-4%Cu templada (12).

Cuando se traza la curva de polarización del material templado (figura 7.24), que consiste únicamente en fase Al-4%Cu, se obtiene una zona pasiva hasta que se alcanza el

potencial de picado correspondiente a la única fase presente (Ep II en la Figura 7.23), a partir del cual, el material sufre picado en toda su superficie.

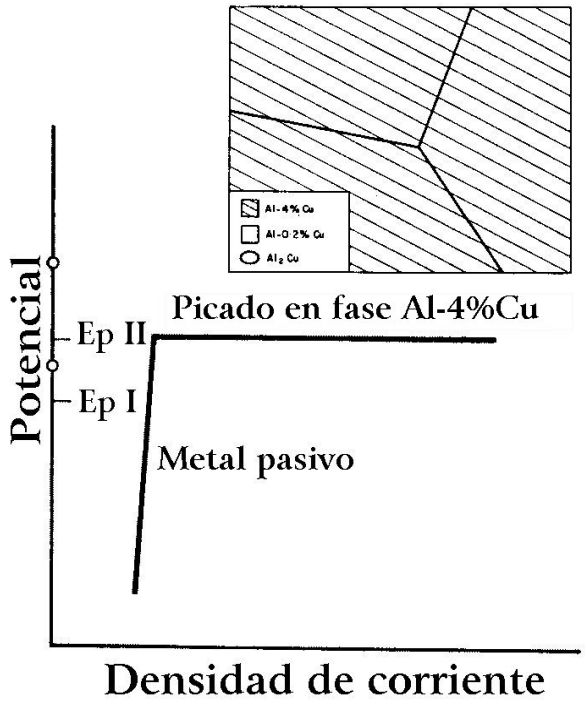


Figura 7.24.- Curva de polarización y diagrama de la microestructura de una aleación Al-4%Cu templada desde 550°C.

Cuando se traza la curva de polarización del material envejecido, consistente en una fase Al-0,02%Cu, Al_2Cu y Al-4%Cu (figura 7.25), se parte de una zona pasiva, pero al alcanzar el potencial de picado correspondiente a la fase presente en las adyacencias del límite de grano (Ep I en la figura 7.23), el picado de esa fase conduce al ataque intergranular, hasta que una vez alcanzado el potencial de picado de la matriz (Ep I en la figura 7.23), el material sufre picado sobre toda su superficie.

Finalmente, si se traza la curva de polarización de una aleación Al-4%Cu sobreenvejecida, y que consiste en fase Al-0,02%Cu y Al_2Cu (figura 7.26), el material permanece al estado pasivo hasta que se alcanza el potencial de picado correspondiente a la matriz, a partir del cual el material sufre picado extendido sobre toda su superficie.

El efecto del tratamiento térmico sobre la susceptibilidad al ataque intergranular está asociado con la aparición en distintas partes de la aleación de la fase con un potencial de picado menor (12). En la Fig. 7.27 se observa que tan pronto aparecen en la aleación fases empobrecidas en cobre, el potencial de picado comienza a descender. Puesto que este proceso ocurre más rápidamente en los límites de grano, estos tienen durante un apreciable lapso de envejecimiento, un potencial de picado menor que el resto de la aleación. Por último, cuando la precipitación en los granos adquiere importancia, la diferenciación entre los potenciales de picado de los grano y de los límites de los mismos

desaparece, y en esas condiciones, el ataque pasa de intergranular a un picado generalizado.

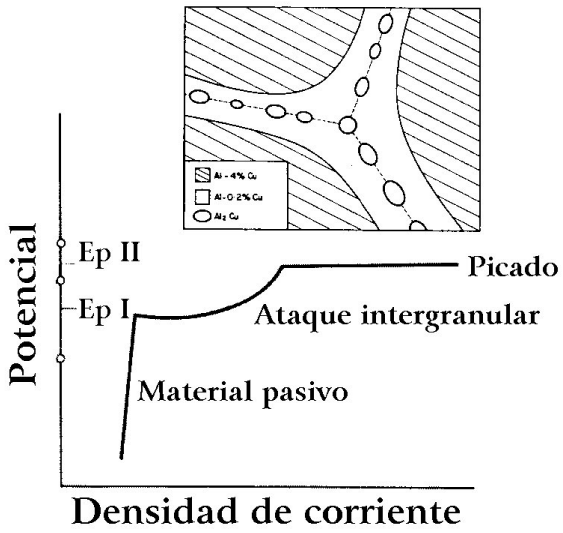


Figura 7.25- Curva de polarización y diagrama de la microestructura de una aleación Al-4%Cu envejecida

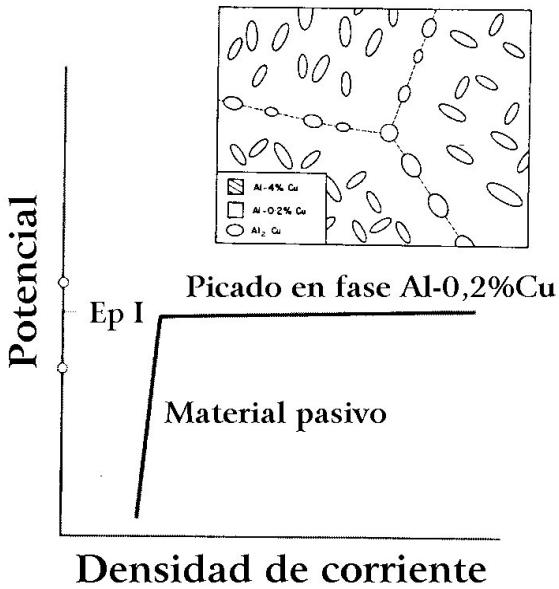


Figura 7.26.- Curva de polarización y diagrama de la microestructura de una aleación Al-4%Cu sobreenvejecida

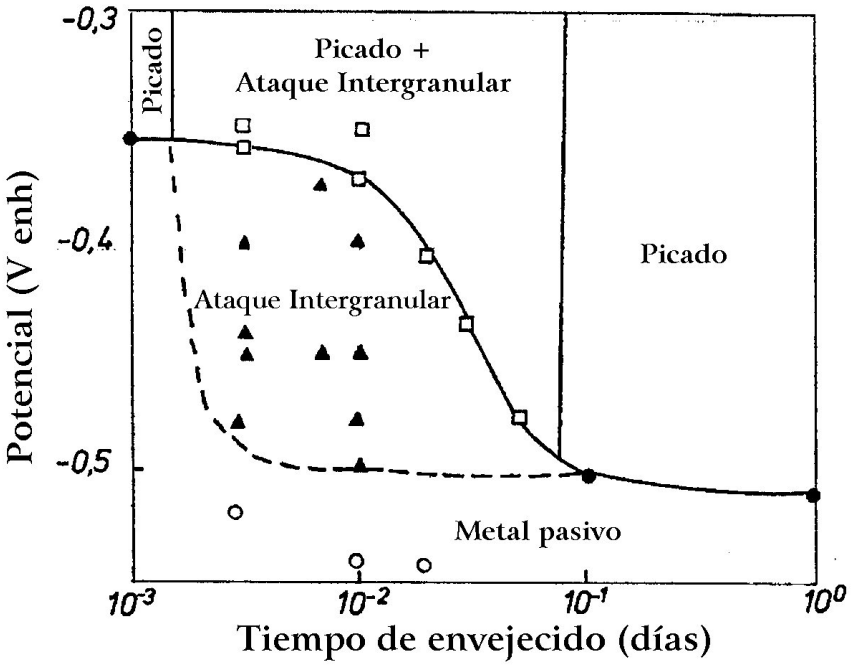


Fig. 7.27. Efecto del tiempo de envejecido sobre la forma de ataque de la aleación Al-4%Cu en soluciones deaereadas de NaCl (12).

La conclusión que se extrae del comportamiento electroquímico de las aleaciones termoenvejecibles de Al-Cu, es que conforme aumenta su resistencia mecánica, disminuye su susceptibilidad a la corrosión intergranular.

Similar comportamiento se encuentra en las aleaciones Al-Mg: la fase de equilibrio Al_3Mg_2 se nuclea en los límites de grano, luego crece hasta alcanzar un recubrimiento máximo y finalmente se dispersa. Este proceso es lento a temperatura ambiente pero se acelera por el trabajado en frío de estas aleaciones. Se ha comprobado que el proceso de envejecimiento determina la aparición de zonas empobrecidas en magnesio de un ancho de hasta 500 Angstroms a cada lado de los límites de grano (13). Estas aleaciones Al-Mg sufren ataque intergranular en presencia de iones cloruro, presentando una alta susceptibilidad para aquellos tratamientos térmicos para los cuales el recubrimiento de Al_3Mg_2 en los límites es máximo. El estudio potenciostático de este sistema fue realizado por Batrakov (14), quien determinó los potenciales de picado de las fases presentes en una aleación Al-Mg envejecida. Se encontró que el Al_3Mg_2 presenta el potencial de picado más bajo (Tabla 7.V), por lo que esta fase es la atacada en forma preferencial. La corrosión intergranular de estas aleaciones ocurrirá en aquellos materiales en los que el proceso de envejecimiento origina la formación de una película continua de precipitado en los límites de grano.

TABLA 7.V. Potenciales de picado en solución de NaCl 1M de cada una de las fases presentes en aleaciones de aluminio envejecidas.

Aleación	Fase	E_p E(ENH)	Referencia
Al - 4% Cu	Al	- 0,520	(12)
	Al_2Cu	- 0,400	
	Al-Cu	- 0,390	
Al – Mg	Al_3Mg_2	- 0,750	(14)
	Al-Mg	- 0,600	
	Al	- 0,520	
Al - Mg – Si	Mg_2Si	- 1,350	(14)
	Al	- 0,520	
	Al-Mg-Si	- 0,500	

REFERENCIAS

1. J.A. González Fernández, en CONTROL DE LA CORROSION - ESTUDIO Y MEDIDA POR TECNICAS ELECTROQUIMICAS, C.S.I.C. (Madrid) pag.145 (1989).
2. G.S. Duffó, M.C. Giordano y J.R. Galvele, Trabajo no publicado (1992).
3. E.D. Hondros y M.P. Seah, Interfacial and Surface Microchemistry , en PHYSICAL METALLURGY, 3rd Ed., R.W.Cahn y P. Haansen Editores, North Holland Physics Publishings, Amsterdam, pag. 856 (1983).
4. D.Jones, en PRINCIPLES AND PREVENTION OF CORROSION, 2nd Edition, Prentice Hall, Upper Saddle River (New Jersey) (1996).
5. M. Fontana, en CORROSION ENGINEERING, 3rd. Ed., McGraw-Hill, Inc. (New York) (1986).
6. D.B. Wells, J. Stewart, R. Davidson, P.M. Scott y D.E. Williams, *Corros.Sci.*, **33**, 39 (1989).
7. R.F. Steigerwald, en INTERGRANULAR CORROSION OF STAINLESS ALLOYS. STP 656, ASTM (Pa) p. 10-12 (1978).
8. K.Osozawa, K.Bohnenkamp y H.J.Engell, Corros. Sci., **6**, 421 (1966)
9. V. Gentil, en CORROSAO. Guanabara Dois, 2da Ed. (Río de Janeiro) (1987).
10. L.L. Shreir, en CORROSION, Vol. 2, Newnes-Butterworth, London (1978), p.10:77.
11. R.Castro, J.J. de Cadenet, en WELDING METALLURGY OF STAINLESS STEEL AND HEAT-RESISTING STEELS, Cambridge University Press, London (1968), p. 114.
12. J.R. Galvele y S.M. de De Micheli, *Corros. Sci.*, **10**, 795 (1970).
13. P.N. Unwin y R.B. Nicholson, *Acta Met.*, **17**, 1379 (1969).
14. V.P. Batrakov, en 3rd INTERNATIONAL CONGRESS ON METALLIC CORROSION, Vol.1, p.313 (1969).

Capítulo 8

PICADO Y CORROSION POR RENDIJAS

8.1. PICADO

El ataque por picado ("pitting", en inglés) es una forma de corrosión muy localizada que se presenta en metales que normalmente están pasivados. Se observa como un ataque muy intenso en áreas pequeñas, del orden del mm^2, en tanto que el resto del metal permanece pasivo (Figura 8.1). La velocidad de ataque en la picadura puede ser de 10.000 a un millón de veces mayor que en el resto de la superficie. Se han observado dentro de las picaduras, $\boldsymbol{j}_{pit}$, 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 ($\boldsymbol{j}_{pas}$) puede ser del orden de 10^{-6} A/cm^2.

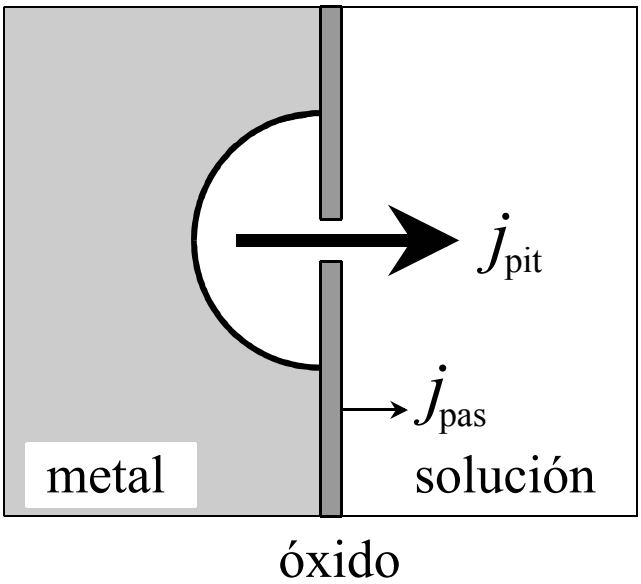


Fig. 8.1. Vista esquemática de una picadura. Sobre la superficie de un metal pasivo aparecen puntos de corrosión activa, que crecen con una densidad de corriente varios órdenes de magnitud mayor que la de la zona pasiva. Picaduras irregulares en aluminio.

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, tales como níquel, magnesio, circonio, cobre, estaño, cinc, titanio y en numerosas aleaciones, entre ellas los aceros inoxidables.

Para que ocurra el picado se necesita que el medio corrosivo contenga ciertos aniones que suelen calificarse como "agresivos". El anión que con mayor frecuencia aparece como el causante de picado es el cloruro. Esto se debe a su amplia distribución en la naturaleza. Pero también causan picado otros aniones, como bromuro, yoduro, perclorato, 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.

8.2. TIPOS DE PICADO

Se encuentra en la literatura (1) que hay tres tipos diferentes de picado, que aunque tienen morfología similar, siguen mecanismos completamente diferentes, y poseen variada relevancia práctica:

1) Depasivación electroquímica
2) Depasivación química
3) Figuras de corrosión ("etch pitting")

1) Depasivación electroquímica:

Es la forma más común y desde el punto de vista práctico la forma más relevante de picado. Es observada en soluciones neutras o alcalinas. Se desarrolla sobre metales pasivos y se caracteriza por tener asociado un **potencial de picado**. El picado sólo se observa por encima de este potencial, mientras que el metal permanece pasivo por debajo de él. Como se describirá más adelante, esta forma de picado aparece como resultado de una acidificación localizada de la interface metal-solución. El presente capítulo se dedicará principalmente al estudio de este tipo de picado.

2) Depasivación química:

En ciertas soluciones ácidas, el hierro, níquel y otros metales, presentan curvas de polarización del tipo indicado en la Fig. 8.2. Se observa un ámbito de potenciales en los cuales el metal se disuelve libremente. Esta región se conoce como zona activa. Si el potencial es incrementado, la velocidad de disolución se incrementa, pero llegado a un dado potencial, hay un abrupto descenso de la corriente (y de la velocidad de disolución) y se dice que el metal se ha pasivado. La pasividad se alcanza como resultado de la formación de una película que inhibe el proceso de disolución. La velocidad de corrosión en esta zona pasiva está dada por la disolución de esta película. Si la composición del medio es modificada, la velocidad de disolución de esta película, y aún su composición puede ser también modificadas. Un ejemplo se muestra en la Fig. 8.3 donde se observan curvas de polarización del níquel en ácido sulfúrico con diferentes contenidos de cloruro de sodio (2). Dicha figura muestra una transición continua en la densidad de corriente de la zona pasiva a medida que se incrementa el contenido de cloruro de sodio en la solución. Los valores de densidad de corriente que se alcanzan son tan altos que es imposible mantener la pasividad del metal. Se ha observado que si el hierro es pasivado en una solución de ácido sulfúrico libre de cloruros a un potencial

entre 0,740 y 1,240 V(ENH) y posteriormente se inyectan iones cloruro a la solución, se forman picaduras sobre la superficie del metal (3). Este tipo de picado, que resulta de un cambio en la composición química de la solución, se denomina depasivación química, y no lleva asociado ningún potencial de picado. Ha sido estudiado por numerosos electroquímicos, pero tiene poco interés práctico. Estos estudios llevaron a bastante confusión en la literatura, por cuanto se lo suponía igual a la depasivación electroquímica, y se creía que actuaban los mismos mecanismos de reacción.

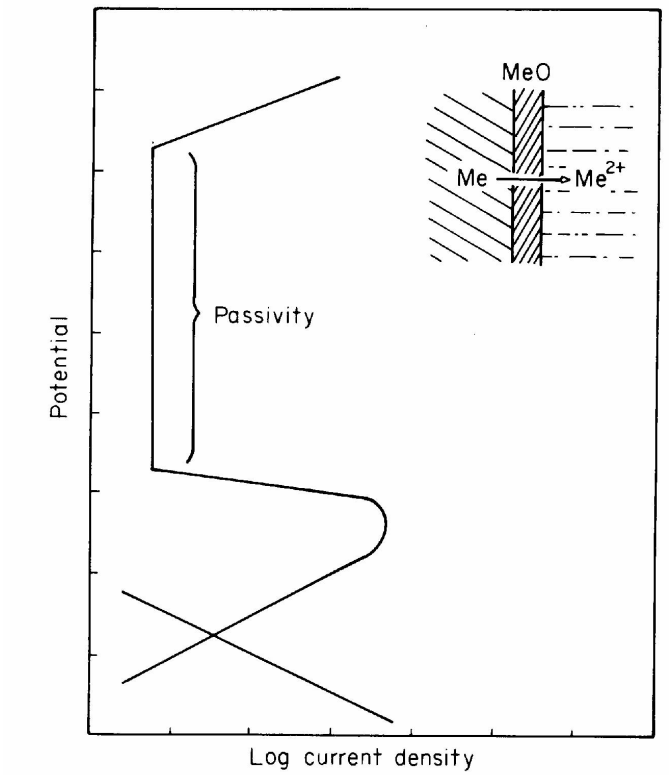


Fig. 8.2. Curva de polarización esquemática mostrando la transición activo-pasivo. La velocidad de corrosión en la zona pasiva está dada por la velocidad de disolución de la película pasiva en el medio.

3) Figuras de corrosión ("etch pitting"):

En este tipo de picado, las picaduras no se desarrollan sobre una superficie pasiva sino sobre un metal que está sufriendo corrosión generalizada (4). Esta variedad de picado ha sido observada en aceros inoxidables ferríticos en soluciones de HCl, y también en níquel en solución de $NiCl_2$. También es posible producirlo con algunas soluciones de ataque metalográfico, tal como las empleadas para el aluminio, que consiste en una mezcla de ácidos nítrico y fluorhídrico. Este tipo de picado presenta un potencial de picado claramente definido, pero a diferencia de lo encontrado en depasivación electroquímica, el potencial de picado no cambia con el contenido de elementos aleantes, como por ejemplo el agregado de molibdeno a un acero inoxidable ferrítico. También se observa que este potencial de picado cambia con la orientación cristalográfica, pero hay muy poca información disponible sobre el efecto de la concentración de iones agresivos, la temperatura y la presencia de inhibidores. Este tipo

de picado presenta poco interés debido a su escasa relevancia práctica. La información disponible respecto de su mecanismo es aún muy pobre (1).

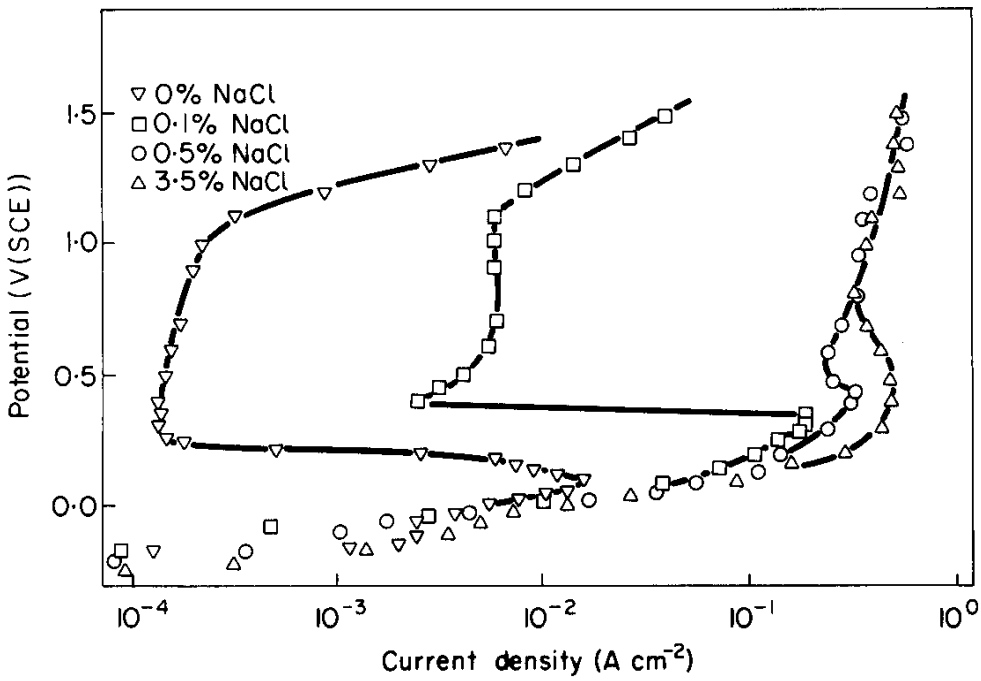


Fig. 8.3. Efecto del contenido de cloruro de sodio sobre la pasividad del níquel en solución 1M de ácido sulfúrico (2).

8.3. ASPECTOS EXPERIMENTALES DEL PICADO

8.3.1. Morfología del picado

En la práctica, cuando no se aplica corriente externa sobre el material, las picaduras se desarrollan en zonas muy localizadas bajo formas irregulares. Se observa en general que, cuando se inicia una picadura, las regiones contiguas a la misma están inhibidas para otras picaduras. Esto conduce a picaduras localizadas y aisladas. Por otra parte, cuando se aplica una corriente externa, las picaduras una vez localizadas, pueden extenderse lateralmente sobre toda la superficie metálica. Esta extensión es controlada por la solubilidad de la película pasiva en la solución dentro de la picadura. Las picaduras en hierro, cinc y cadmio, por ejemplo, se extienden lateralmente en una forma muy fácil (5-7), en tanto que en aluminio y en acero inoxidable permanecen localizadas debido a la resistencia a la disolución de la película pasivante. En el caso particular del acero inoxidable se suelen encontrar picaduras cerradas por la capa pasiva (8,9). En algunos casos esta capa pasiva retiene una fina película de metal, por lo que a simple vista las picaduras del acero inoxidable podrían pasar desapercibidas. Pero si se desbasta levemente la superficie del acero con un papel esmeril fino, quedan a la vista los profundos huecos producidos por el picado.

Frecuentemente, trabajando bajo control electroquímico, se obtienen picaduras hemisféricas y pulidas. La Fig. 8.4 muestra un ejemplo de picadura hemisférica brillante producida sobre aluminio en una solución de $NaNO_3$ 1,0M a potencial controlado (10). Picaduras similares fueron observadas en hierro en soluciones de cloruros y sulfatos y en aceros inoxidables en soluciones de cloruro. Ese tipo de picaduras se obtiene por la disolución al azar del metal dentro de la picadura. Esto ocurre usualmente como resultado de la presencia de una película que cubre al metal dentro de la picadura (Fig. 8.5).

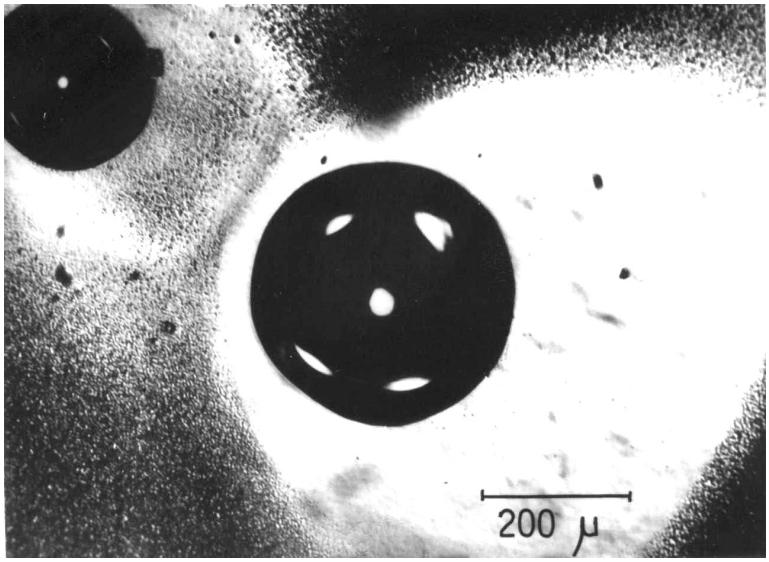


Fig. 8.4. Picaduras hemisféricas de fondo pulido y brillante producidas sobre aluminio puro en solución 1M de $NaNO_3$ a potencial constante (10).

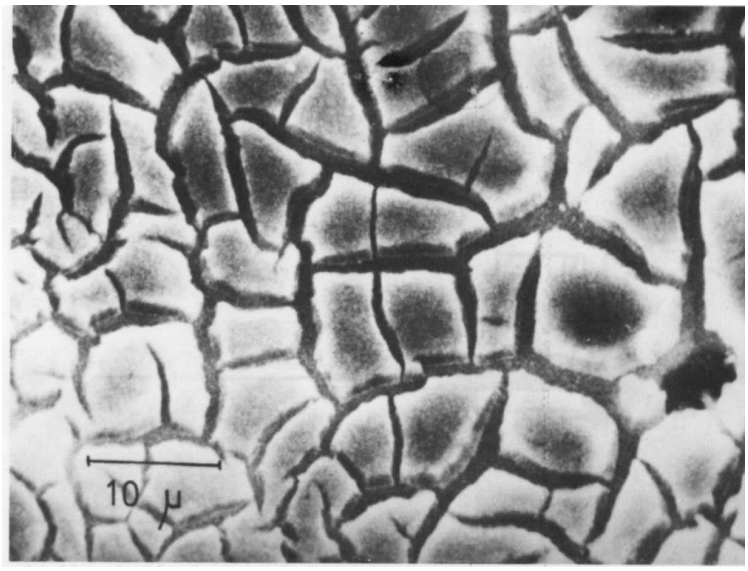


Fig. 8.5. Fondo de una de las picaduras de la Fig. 8.4, vista en el microscopio electrónico de barrido. La estructura cuarteada es lo que resta de la película continua presente cuando el metal estaba en el medio corrosivo.

Estas observaciones llevaron a algunos autores a suponer que el picado y el pulido electrolítico estaban relacionados. Esta idea se abandonó tan pronto como se comprobó que también eran comunes las picaduras con fondo sin pulir. En el caso del aluminio en NaCl, por ejemplo, el interior de las picaduras muestran el desarrollo de planos cristalográficos {100}, Fig. 8.6.

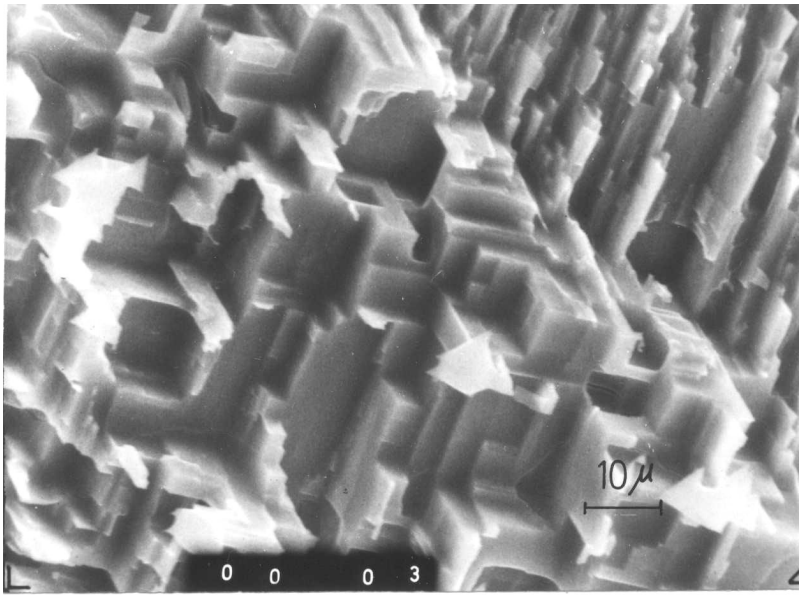


Fig. 8.6. Micrografía del interior de una picadura de aluminio producida en solución 1M de NaCl, los planos que se observan corresponden a la familia {100}, (10).

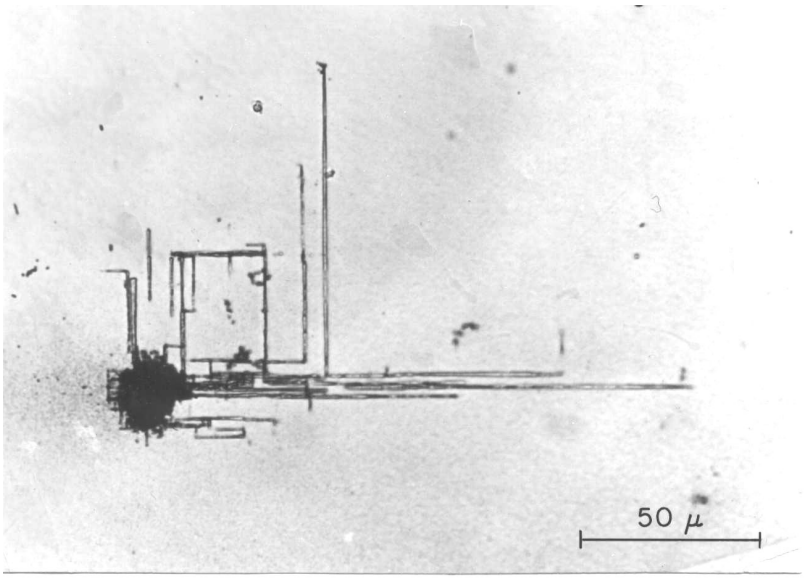


Fig. 8.7. Túneles crecidos a partir de una picadura en aluminio en solución 1M HCl (De Micheli y Galvele (1972) trabajo no publicado).

Este tipo de ataque puede dar lugar al crecimiento de túneles profundos (Fig. 8.7) cuya formación puede ser usada con fines prácticos. En el caso del aluminio,

se la utiliza para atacar películas finas de metal y producir así una superficie específica muy elevada. Esto se usa en la fabricación de condensadores electrolíticos.

También se observó picado cristalino sobre aluminio en presencia de bromuros, yoduros y percloratos, mientras que el hierro también lo presenta en soluciones de perclorato.

Finalmente, cuando se emplean mezclas de soluciones, la morfología de las picaduras es del tipo irregular, como por ejemplo las que se encuentran sobre aluminio en soluciones de NaCl más $NaNO_3$, Fig. 8.8 (1).

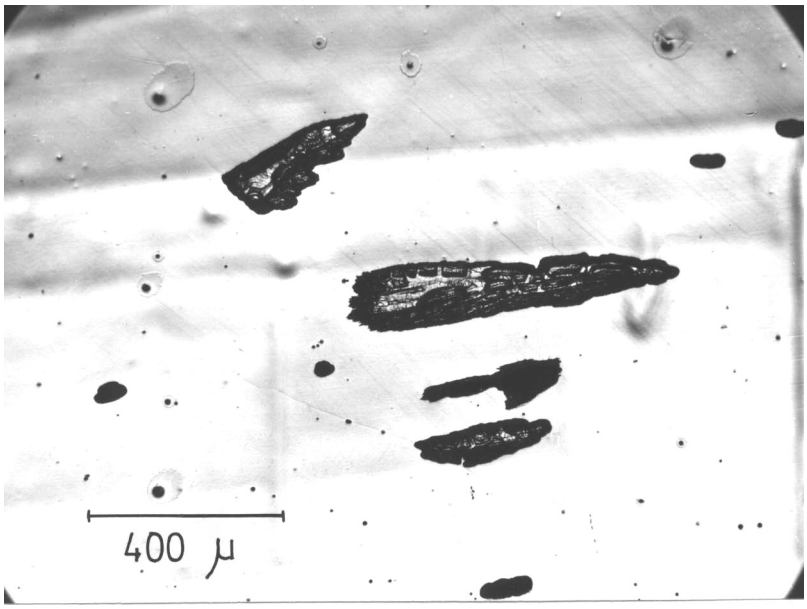


Fig. 8.8. Picaduras producidas en aluminio, en una mexcla de $NaNO_3$ 0.9 M y NaCl 0.1 M. El potencial de picado corresponde a una solución pura de $NaNO_3$, pero la presencia de NaCl deforma las picaduras. Comparar con Fig. 8.4, (1).

8.3.2. Parámetros electroquímicos característicos del picado

Cuando se introdujo el empleo de instrumentos electrónicos, tales como el potenciostato, en el estudio de los fenómenos de corrosión, se encontraron varios parámetros electroquímicos característicos del proceso de picado, en particular de la depasivación electroquímica.

Una de las primeras observaciones fue que la depasivación electroquímica no aparecía a cualquier potencial arbitrario, sino solamente por encima de un cierto potencial que se denominó **potencial de picado** (E_p). Por debajo de este potencial no se encuentran picaduras, independientemente del tiempo de exposición del metal a dicho potencial. Por encima de E_p el picado aparece casi al instante, como en el caso del aluminio en soluciones de cloruros, o necesita un tiempo de inducción como ocurre con

el acero inoxidable, también en cloruros. Este potencial de picado es función de la composición del medio, de la temperatura, de la composición de la aleación, etc.

La Fig. 8.9 muestra un ejemplo típico de una curva de polarización de un sistema que presenta picado (aluminio en NaCl) donde se muestra el potencial de picado (E_p) (10).

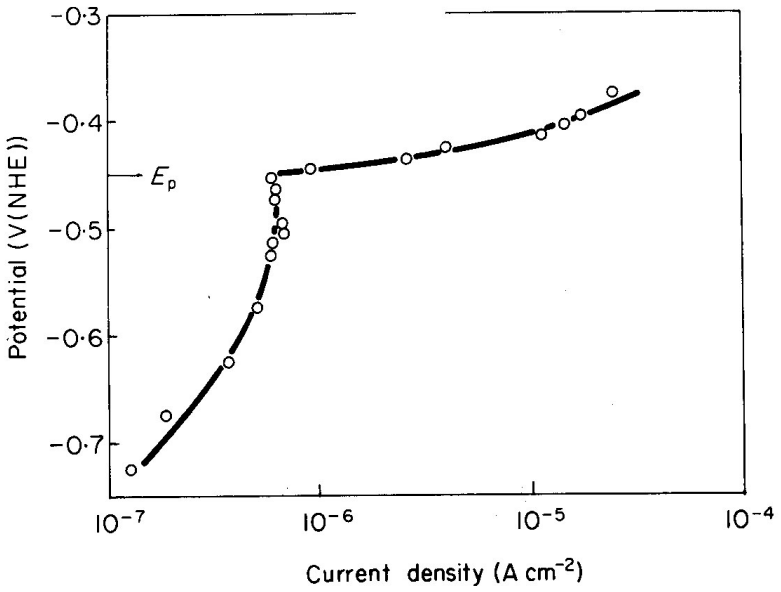


Fig. 8.9. Curva de polarización del aluminio 99,99% en solución 0,1M de NaCl. E_p= Potencial de picado. (10)

Se realizaron numerosas experiencias para asegurar que este potencial de picado no es una consecuencia espuria de la técnica experimental sino una propiedad del sistema. La Fig. 8.10 muestra un ejemplo de este tipo de experiencias (10). En este caso, varias probetas de aluminio puro fueron expuestas a potencial constante en solución deareada de NaCl 1M a temperatura ambiente, mientras se registraba la corriente circulante. Se encontró que por debajo del potencial de picado la corriente se mantiene en valores muy bajos todo el tiempo. En cambio, cuando se llega al potencial de picado, un aumento de solamente 10 mV en el potencial produce un aumento de varios ordenes de magnitud en la corriente de corrosión. Las probetas expuestas a potenciales por debajo del de picado no mostraron ningún tipo de ataque luego del ensayo, mientras que las expuestas a potenciales por encima del de picado, presentaron picaduras sobre su superficie.

Otra método para medir el potencial de picado fue desarrollado por Pessal y Liu (11) y consiste en someter una probeta a potencial constante, mientras que, con una punta de diamante o carburo de silicio, se raya la superficie a efectos de romper la película pasivante. De esta forma se expone metal desnudo a la solución. Si el potencial aplicado está por debajo del de picado, tendrá lugar una rápida repasivación (abrupta disminución de la densidad de corriente), mientras que a potenciales por encima del de picado no será posible repasivar al material (la densidad de corriente permanece alta). Graficando la densidad de corriente en función del tiempo luego del rayado de la superficie a cada potencial, es posible obtener una buena evaluación del potencial de

picado. Esta técnica de medida resultó de gran utilidad en sistemas, tales como acero inoxidable en cloruros, en los que el tiempo de iniciación del picado puede hacer incierta la medida de E_p en una curva de polarización simple.

Otro potencial característico asociado al fenómeno de picado, fue descrito por Pourbaix (12) y es conocido como **potencial de repasivación**. Pourbaix observó que las picaduras una vez que han comenzado a crecer (a potenciales iguales o superiores al potencial de picado) si luego se baja el potencial pueden seguir creciendo aunque el potencial aplicado sea inferior al de picado. Sólo dejarán de crecer cuando el potencial es disminuido hasta llegar a un valor denominado de potencial, que se denominó potencial de repasivación (E_r) o potencial de protección. El valor de este potencial de repasivación está relacionado con el grado de oclusión de las picaduras, cuanto más profundas sean las mismas, menor será el potencial de repasivación. Como se verá más adelante, la diferencia entre los potenciales de picado y de repasivación será una medida del grado de susceptibilidad del material a sufrir corrosión por rendijas (crevice corrosion).

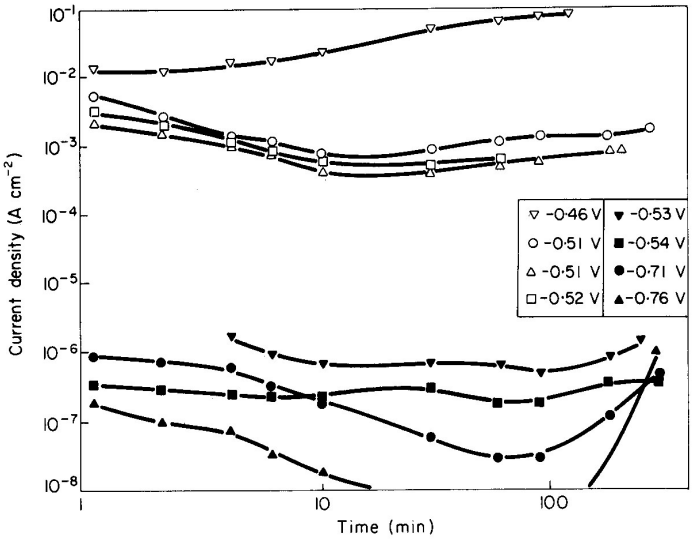


Fig. 8.10. Curvas corriente-tiempo para aluminio 99,99% expuesto, a potencial constante, a una solución deaereada 1M de NaCl (10)

Además de los potenciales de picado y de repasivación, existe otro potencial característico para algunos casos de picado y se denomina **potencial de inhibición** (E_i). Fue determinado por primera vez en aceros inoxidables en soluciones de nitrato que contienen cloruro (13). Se encuentra que en dichas soluciones, por encima del potencial de picado se forman picaduras sobre el acero inoxidable y que la intensidad del picado crece a medida que se aumenta el potencial. Pero luego la tendencia se invierte, y se llega a un potencial para el cual las picaduras se repasivan. Este potencial se define como potencial de inhibición. E_i para el acero inoxidable en soluciones de nitratos con cloruros es función del contenido de cromo de la aleación: cuanto mayor es su contenido, menor es el potencial de inhibición, por lo tanto mayor facilidad para inhibir el picado. La existencia de un E_i fue descripta también para hierro en soluciones de perclorato, para hierro y níquel en soluciones de cloruro con nitrato, para hierro en

solución de perclorato con cloruro, perclorato con bromuro, yoduro con nitrato y perclorato con yoduro y también para níquel en soluciones de bromuro con nitrato (1). Ejemplos de potenciales de inhibición se observan en la Fig. 8.11

Otro parámetro medido en algunos estudios de picado, es el **tiempo de inducción** (τ). En estos ensayos, el material es pasivado en ausencia del ion agresivo y luego, a potencial constante, se inyecta el ion agresivo a la solución. El picado no aparece al instante sino que se observa un cierto tiempo de inducción previo a la iniciación del picado. Midiendo el efecto de la temperatura sobre el tiempo de inducción, es posible calcular la energía de activación del proceso de picado, mientras que si se determina la función entre el tiempo de inducción y la concentración de iones agresivos, es posible conocer el orden de la reacción; sin embargo, parece no haber acuerdo general entre el significado de la energía de activación y el orden de reacción así calculados (7). Todos los parámetros relacionados con el proceso de picado están mostrados esquemáticamente en la Fig. 8.12.

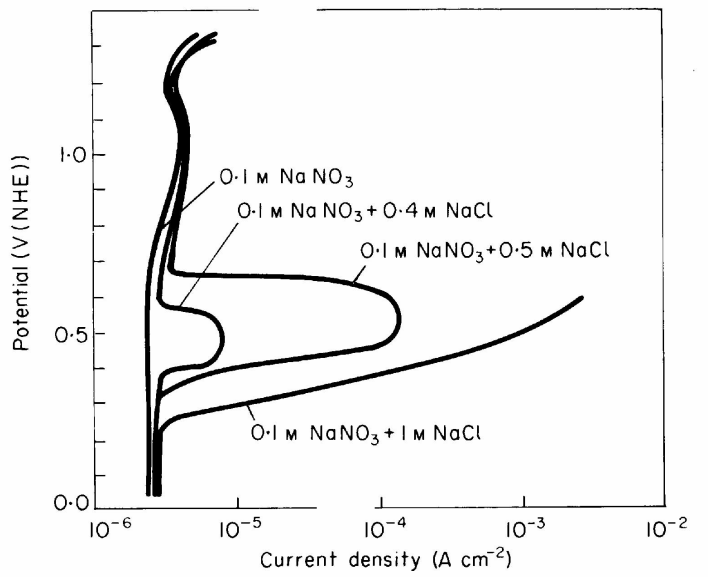


Fig. 8.11. Curvas de polarización potenciostáticas de un acero inoxidable austenítico 18-8 en solución 0,1M de $NaNO_3$ con diferentes contenidos de NaCl. En las mismas se observan potenciales de picado y potenciales de inhibición, salvo en la solución con NaCl 1M, donde la corriente de picado alcanza valores muy altos, y no se observa un potencial de inhibición (14).

8.3.3. Aniones agresivos

Tal como se mencionó anteriormente, la presencia de un anion agresivo es una condición necesaria para iniciar el picado. En un principio se creyó que los iones cloruro eran los únicos iones agresivos, y se buscó alguna explicación para este comportamiento aparentemente específico de estos iones. Trabajos posteriores demostraron que iones en apariencia inofensivos, tales como sulfatos, percloratos, nitratos, etc. podían causar picado. La Tabla 8.1 muestra un listado de aniones que producen picado en diferentes metales (1). La tabla muestra que aquellos metales que forman óxidos muy poco

solubles se pican sólo en presencia de aniones de ácidos fuertes. En cambio metales como el cinc o el manganeso, que forman óxidos menos estables, se pueden picar en presencia de aniones de ácidos relativamente débiles.

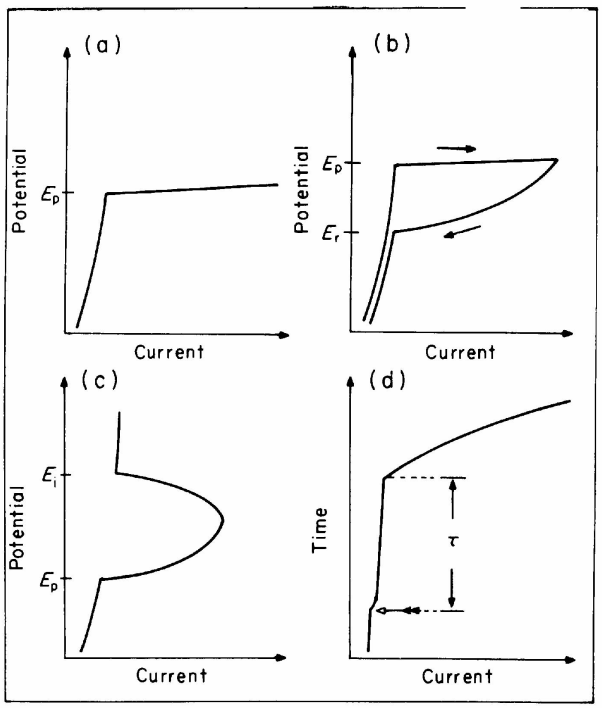


Fig. 8.12. Definiciones de los distintos parámetros electroquímicos asociados con el picado. (a) Potencial de picado (E_p); (b) Potencial de repasivación (E_r) (las flechas indican la dirección de la polarización); (c) Potencial de inhibición (E_i) y (d) Tiempo de inducción (τ) (la flecha indica el momento en que se inyecta el ion agresivo a la solución) (4)

El mismo metal puede presentar diferentes potenciales de picado en diferentes aniones. Por ejemplo la Fig. 8.13 muestra los potenciales de picado del aluminio en diferentes soluciones. Se han hecho observaciones similares en otros metales, mostrando que el ion cloruro es el más agresivo, al presentar el menor potencial de picado. Una excepción importante, y de gran interés práctico, se observa en el titanio. A temperatura ambiente el titanio se pica en cloruros a un potencial que está 10 voltios por encima del potencial de picado en bromuros o en yoduros. Esto convierte al titanio en una alternativa muy conveniente cuando se debe trabajar en soluciones concentradas de cloruros.

Se ha observado que, prácticamente en todos los metales, el potencial de picado disminuye cuando se aumenta la concentración del ion agresivo. La relación entre el potencial de picado y la concentración sigue, en general, una relación del tipo:

$$E_p = A - B \cdot \log C_x \qquad [8.1]$$

donde A y B son constantes, E_p es el potencial de picado y C_x la concentración molar del ión agresivo. Un ejemplo de este comportamiento se puede ver en la Fig. 8.14 (10).

La disminución del potencial de picado con el aumento de la concentración de cloruros ha sido observada, por ejemplo, en aluminio puro y en aleaciones de aluminio-cobre (10), en circonio (16), en magnesio (16), en aleaciones Fe-Cr-Ni (15), en Fe-Cr (16) y cinc-aluminio (17).

TABLA 8.1. Aniones que pueden producir picado. (1)

METAL	ANION AGRESIVO
Al - Aluminio	Cl^-, Br^-, I^-, ClO_4^-, NO_3^-, SCN^- (tiocianato)
Cd - Cadmio	Cl^-, Br^-, ClO_4^-, $SO_4^=$
Fe - Hierro	Cl^-, Br^-, I^-, ClO_4^-, $SO_4^=$
Mg - Magnesio	Cl^-, Br^-
Mn - Manganeso	Cl^-, Br^-, ClO_4^-, $SO_4^=$, NO_3^-, CH_3COO^- (acetato)
Ni - Níquel	Cl^-, Br^-, I^-
Fe-18%Cr-8%Ni Acero Inoxidable	Cl^-, Br^-, SCN^- (tiocianato)
Ta - Tantalio	Br^-, I^-
Sn - Estaño	Cl^-, ClO_4^-, $SO_4^=$, NO_3^-,
Ti - Titanio	Cl^-, Br^-, I^-
Zn - Cinc	Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, $SO_4^=$, ClO_4^-, ClO_3^-, BrO_3^-, $HCOO^-$ (formiato), CH_3COO^- (acetato)
Zr - Circonio	Cl^-, Br^-, I^-, ClO_4^-

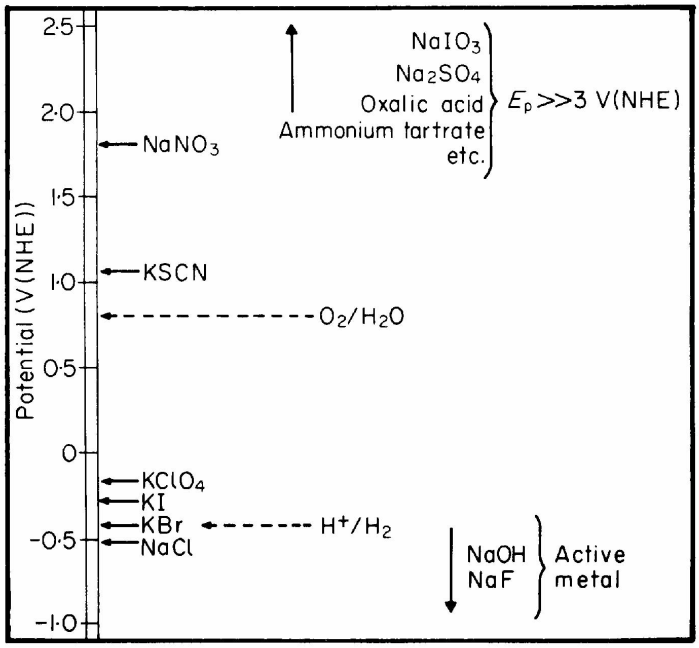


Fig. 8.13. Potenciales de picado del aluminio puro en soluciones deaereadas 1M (excepto KClO4 0,1M), (15).

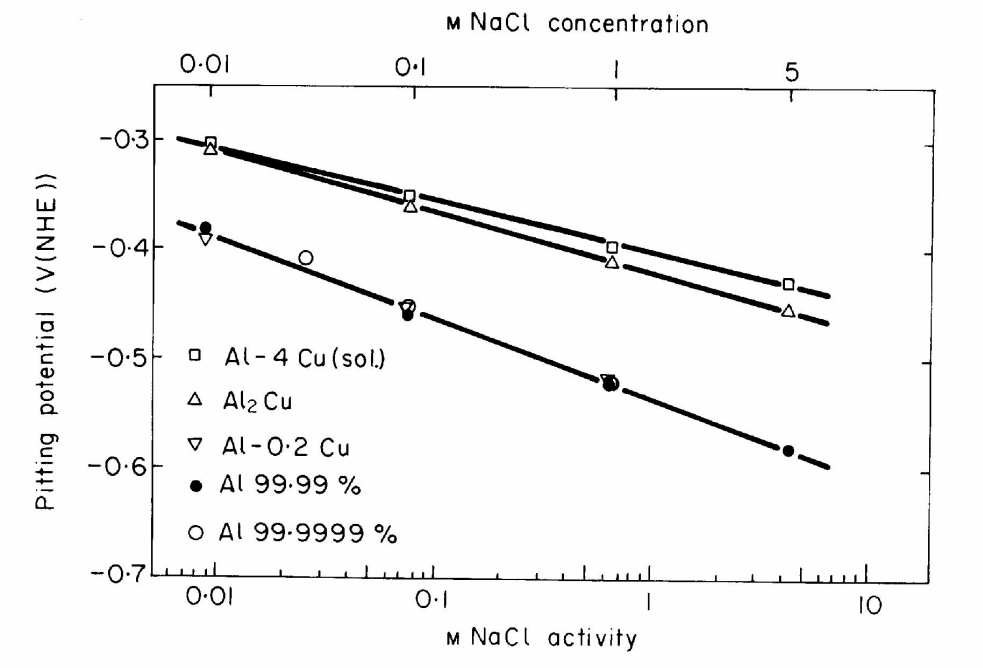


Fig. 8.14. Efecto de la concentración de cloruros sobre el potencial de picado del aluminio puro y de varias aleaciones de Al-Cu, en solución de NaCl (10).

8.3.4. Efecto de Otros Iones

El pH de la solución no afecta al potencial de picado del acero inoxidable en soluciones ácidas de cloruros, en tanto que en soluciones alcalinas el potencial de picado aumenta al aumentar el pH (Fig. 8.15). En aluminio, el potencial de picado en cloruros no parece ser afectado por el pH para soluciones 1M de NaCl y en un ámbito de pH entre 2 y 11 (18). Por otra parte, la aparición de picado sobre hierro en soluciones ácidas no depende del potencial, en tanto que en soluciones neutras hay un potencial de picado mensurable (4). Algo similar ocurre con el níquel, que en soluciones ácidas no presenta potencial de picado en tanto que sí lo presenta en soluciones neutras.

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 se 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 (8,14). Uhlig y Gilman (19), por ejemplo, mencionan que probetas de acero inoxidable austenítico expuestas durante 25 años a una solución de 10% $FeCl_3$ + 3% $NaNO_3$ no mostraron picado, en tanto que, en ausencia del nitrato, el material se picaba en pocos minutos.

Según Leckie y Uhlig (14), 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 (20) mencionan la siguiente eficiencia de aniones inhibidores, en orden decreciente:

Nitrato > Cromato > Acetato > Benzoato > Sulfato

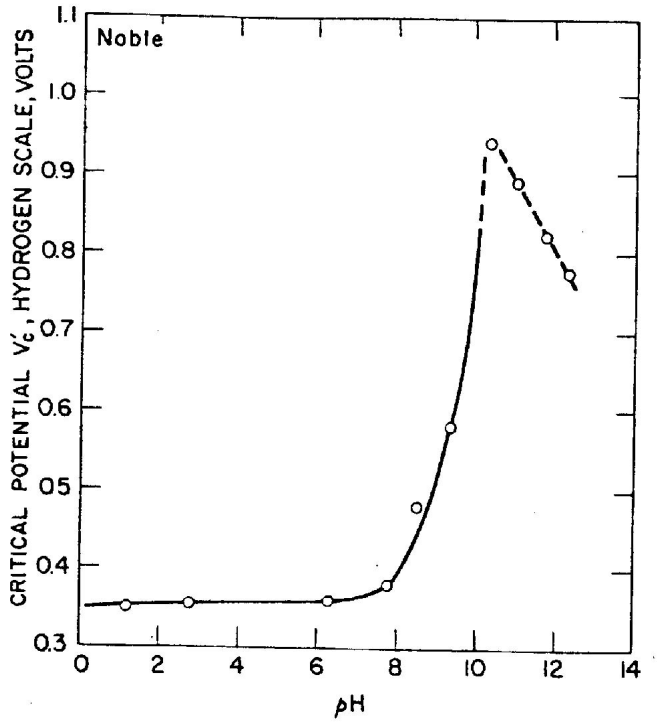


Fig. 8.11. Efecto del pH sobre el potencial de picado de un acero inoxidable 18-8 en NaCl 0,1N a 25° C (14).

8.3.5. Composición de la solución dentro de la picadura

Los primeros trabajos sobre picado de metales se concentraron en el estudio de la composición dentro de la picadura. Hagyard y Santhiapillai (21) simularon picaduras de aluminio con probetas perforadas y acopladas a grafito. Estos autores observaron que el pH en el interior de la picadura artificial varía al comenzar el ataque, pasando de 6,2 a 3,2-3,8. Si se interrumpe el picado, el pH vuelve al valor inicial en unos pocos minutos. Observaron también que la concentración de cloruros dentro de la picadura aumenta durante el ataque alcanzándose concentraciones hasta 10 veces mayores que en el seno de la solución. Estos autores observaron además que los productos de corrosión, consistentes en una solución saturada de cloruro de aluminio, activaba otras partes del material al ponerse en contacto con ella. Muchos otros autores han observado también la disminución del pH en el interior de las picaduras como así también un aumento en la concentración del ion agresivo (16,22). De estos trabajos puede concluirse que la disolución activa del metal en la picadura sería el resultado de la composición de la

solución en el interior de la misma, tal como lo prueba el hecho de que la solución del interior de las picaduras puede iniciar el ataque en otros sitios del material, y que agitando convenientemente la solución, las picaduras pueden repasivarse.

La Tabla 8.2 muestra una recopilación de mediciones en el interior de picaduras y de rendijas, para diferentes metales, y en distintas composiciones del medio corrosivo. En todos los casos se observa que la solución dentro de la picadura se acidifica, cuando en el exterior la solución es neutra o alcalina.

TABLA 8. 2. Composición Promedio en Picaduras y Rendijas de Metales y Aleaciones (1).

Metal	pH interno	pH externo	Conc. Cl-	gases
Aluminio	3,5	2,0 - 10,0	alta	H2
Acero inoxidable	0,1 - 0,8	5 - 10	6-12 N	H2
Cobre	2,0 - 3.7	8,0	--	--
Hierro y aceros	3,5	2,0 - 10,0	--	H2
Molibdeno	0,20	7,0	--	--
Titanio	1,5 - 1,7	8,0	--	--

8.3.6. Efecto de la temperatura sobre el potencial de picado

Se encuentra que el potencial de picado para al aluminio y para los aceros inoxidables disminuye con el aumento de la temperatura. El caso del acero inoxidable es complicado por varios factores. Kolotyrkin y colaboradores. (23), quienes encontraron un corte en la curva potencial de picado vs. temperatura, postularon que este fenómeno está asociado a un cambio en los sitios de nucleación de las picaduras. Por otro lado, en los aceros inoxidables adicionados con molibdeno, el efecto de la temperatura es más complejo aún. La adición de 2,4% de Mo a una aleación Fe-15Cr-13Ni incrementa el potencial de picado a temperatura ambiente desde 0,280 V(ENH) hasta 0,730 V(ENH). Sin embargo, este efecto beneficioso del molibdeno no es el mismo a todas las temperaturas (24). Por ejemplo, a 0 ^{o}C, las aleaciones libres de molibdeno son más resistentes al picado que aquellas que lo contienen. A temperatura ambiente, el molibdeno tiene un efecto inhibidor sobre el picado, mientras que al aumentar la temperatura este efecto disminuye. Por encima de 50 ^{o}C, las aleaciones sin molibdeno son más resistentes al picado que las aleaciones que lo contienen (25).

Un efecto complejo de la temperatura sobre el potencial de picado es el que se observa con el titanio, Fig. 8.12. Beck (26) observó que el cambio de potencial de picado para el titanio es completamente diferente si el medio contiene cloruros, que si contiene bromuros o si contiene yoduros. Desde un punto de vista práctico, los datos de la Fig. 8.12 son muy importantes para el caso de soluciones de cloruros. Se había mencionado anteriormente que el elevado potencial de picado del titanio en cloruros lo hacía atractivo para el uso en este medio agresivo. Tal como se observa en la figura, la ventaja del uso de titanio es muy evidente a bajas temperaturas, pero si se debe trabajar a temperaturas elevadas, superiores a los 100 ^{o}C, el metal comienza a corroerse.

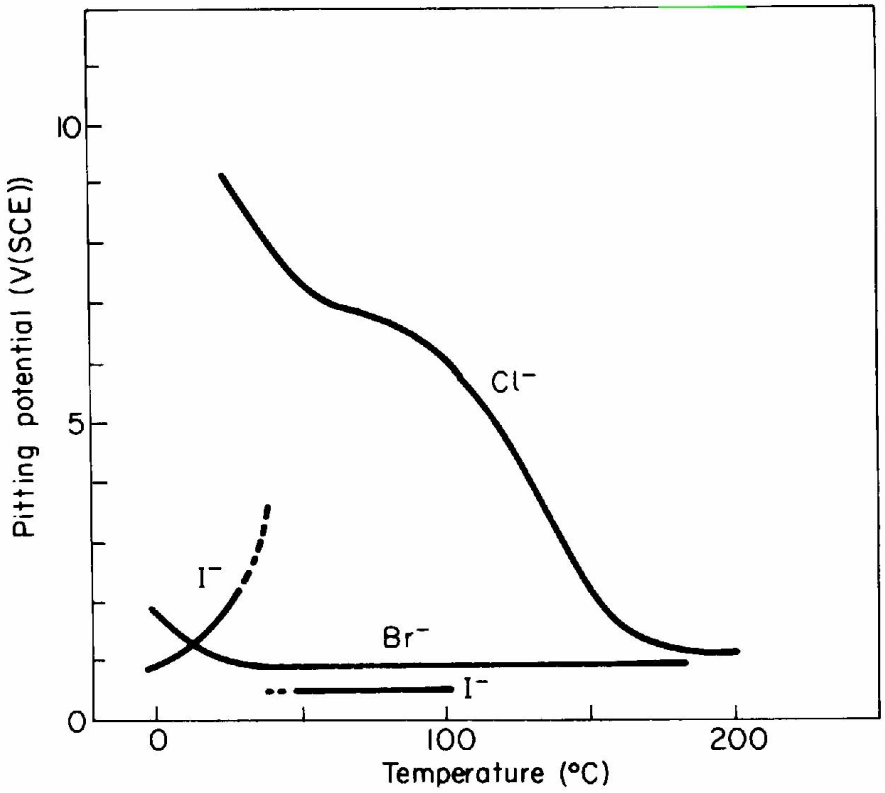


Fig. 8.12. Efecto de la temperatura sobre el potencial de picado del titanio en soluciones de halogenuros con concentraciones entre 0,6 y 1 M. (26)

8.3.7. Distribución de corriente y velocidad de propagación de picaduras

Rosenfeld y Danilov (8) midieron el campo eléctrico y la distribución de corriente en el electrolito que rodea una picadura activa (Fig. 8.13). Ellos llevaron a cabo sus mediciones sobre picaduras crecidas espontanemente sobre aceros inoxidables austeníticos en solución 0,05M $FeNH_4(SO_4).12\ H_2O$ + 0,56M NH_4Cl.

Considerando que la corriente dentro de la picadura puede ser hasta 6 órdenes de magnitud mayor que la del metal pasivo, es de esperar grandes distorsiones en el campo eléctrico alrededor de la misma. Bajo condiciones de crecimiento natural de las picaduras, cuando no se aplica corriente externa sobre el metal, la corriente catódica debe ser igual a la corriente anódica, y aquella tendrá lugar principalmente sobre la superficie pasiva del metal que rodea a la picadura.

Como se observa en la Fig. 8.13, la distribución de corriente catódica sobre la superficie no es homogénea. La densidad de corriente es mayor cerca de la picadura y cae a valores muy bajos a una corta distancia de la misma. En la mayoría de los casos, la reacción catódica es la reducción de oxígeno. Esta reacción catódica producirá una alcalinización local de la interface metal-solución. Como consecuencia de esto, una vez que se inicia una picadura, el proceso de picado inhibirá una posterior nucleación

cerca de la picadura inicial. Esto explicaría la observación, mencionada al inicio de este capítulo, acerca de la tendencia al crecimiento aislado de las picaduras cuando no hay aporte externo de corriente.

Bajo condiciones de crecimiento de picaduras a circuito abierto, es necesario que la superficie pasiva alrededor de la picadura sea capaz de soportar una reacción catódica, por lo que se requiere que la película pasiva sea conductora de electrones. Esto explica el porqué de la buena resistencia al picado que presentan el aluminio puro y las aleaciones aluminio-magnesio en agua de mar a pesar de su bajo potencial de picado. La película pasiva, $Al(OH)_3$, no es buena conductora de electrones, por lo que el proceso de reducción de oxígeno es restringido. En cambio, en las aleaciones aluminio-cobre, la película pasiva es buena conductora de electrones, por lo que la reacción catódica de reducción del oxígeno se desarrolla fácilmente (10). Por esa misma razón, los pares aluminio-cobre o aluminio-grafito producen un efecto nocivo sobre el comportamiento del aluminio en soluciones conteniendo cloruros.

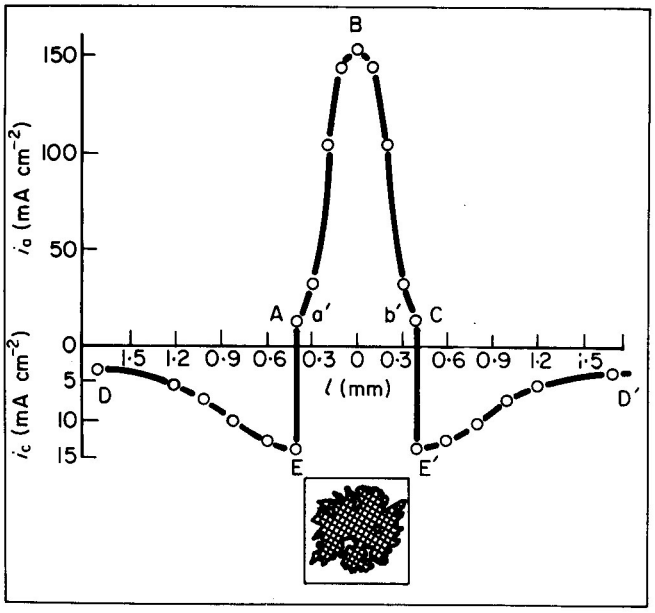


Fig. 8.13. Distribución de corriente en el electrolito sobre y cerca de una picadura crecida en acero inoxidable austenítico en solución 0,05M $FeNH_4(SO_4).12\ H_2O$ más 0,56M NH_4Cl. ABC: densidad de corriente anódica; AED y CE'D': densidad de corriente catódica y a'b': límites de la picadura (8).

El valor de la densidad de corriente dentro de las picaduras ha sido medida por varios autores, siendo del orden del A/cm^2. Por ejemplo, Kaesche (18) estimó el valor de la densidad de corriente en una picadura sobre aluminio al potencial de picado, cuyo valor fue de 0,3 A/cm^2, mientras que a un sobrepotencial de 100 mV respecto del potencial de picado, la densidad de corriente es de 1,1 A/cm^2. Estas mediciones son similares a las publicadas para aceros inoxidables austeníticos (13), aceros inoxidables ferríticos (27), hierro (28), níquel (29), etc. Por su parte, para el titanio, Beck (26)

encuentra que la densidad de corriente necesaria para sostener el crecimiento de una picadura en solución de KBr es de 1 A/cm^2, mientras que en soluciones de NaCl, para el mismo metal, es necesaria una densidad de corriente de aproximadamente 20 A/cm^2.

8.3.8. Evolución de gas de las picaduras

La evolución de burbujas de gas a partir de picaduras ha sido observada por varios autores. Se encuentra que el hidrógeno evoluciona desde picaduras de aluminio en soluciones de cloruro de sodio (18) y de perclorato (30). También se observó evolución de hidrógeno desde picaduras de hierro (31) y titanio (26). En el caso de aluminio en nitrato, el gas que se desprende es nitrógeno (32). Una evaluación cuantitativa de la cantidad de gas que evoluciona desde las picaduras de titanio y aluminio, revelaron que la cantidad de hidrógeno desprendido corresponde a aproximadamente el 10% de la corriente anódica circulante.

8.3.9. Sitios de nucleación de picaduras

Los sitios de nucleación de picaduras han sido frecuentemente relacionados con fallas microscópicas de la superficie metálica. Por ejemplo, en aceros inoxidables, la localización de picaduras está generalmente asociada a la presencia de inclusiones. Estas picaduras se inician en inclusiones no metálicas, siendo las de sulfuro de manganeso las más efectivas (33).

De acuerdo con Kolotyrkin (23), a temperatura ambiente, las picaduras sobre acero inoxidable se nuclean sobre inclusiones de óxidos mixtos que contienen, además de oxígeno, elementos tales como silicio, calcio,aluminio o magnesio. Ni titanio ni manganeso aparecen en dichas inclusiones. A su vez, a 95 ^oC, las picaduras se nuclean sobre compuestos oxoazufrados, que además de oxígeno y azufre contienen manganeso y/o titanio.

En aceros de baja aleación, los sitios preferentes para la nucleación de picaduras son encontrados en partículas de sulfuro de manganeso. Para níquel, se observa que las picaduras se inician sobre defectos en la superficie, sobre límites de grano o sobre inclusiones de Ni_3S_2. Esto lleva a suponer a algunos autores (34) que la nucleación preferentes de picaduras sobre partículas de sulfuro es debida a la acción catalítica de los iones sulfuro.

8.3.10. Efecto de la composición de la aleación sobre el potencial de picado

La composición del metal o aleación afecta sensiblemente al potencial de picado. Este efecto ha sido estudiado por varios autores (25,35,36).

En general, se encuentra que el cromo, vanadio, molibdeno, tungsteno, renio, níquel y nitrógeno son aleantes beneficiosos puesto que su presencia aumenta el potencial de picado del acero inoxidable en presencia de cloruros. Por otro lado, la presencia de azufre y manganeso tiene efectos deletéreos. Estas conclusiones no pueden

ser extrapoladas a cualquier ion agresivo puesto que pueden encontrarse fuertes diferencias. Por ejemplo, el molibdeno tiene un efecto benéfico para el acero inoxidable en soluciones de cloruros, mientras que presenta un efecto opuesto en soluciones de bromuro.

En aleaciones Fe-Cr, al variar el contenido de cromo de 25 a 40%, el picado en cloruros sube de 0,2 a 0,9 V(ENH). Teniendo en cuenta que el potencial al que se inicia la reacción catódica de reducción del oxígeno en soluciones neutras es de 0,81 V(ENH), resulta que la aleación Fe-35%Cr no mostrará picado en soluciones neutras de cloruros (por ejemplo, agua de mar).

Ya se ha mencionado el efecto del molibdeno sobre el potencial de picado que presentan los aceros inoxidables. Se encuentra también que el agregado de 5% de vanadio o silicio a un acero inoxidable, mejora sus propiedades frente al picado, desplazando el potencial de picado por encima de 1,5 V(ENH) (37).

Muller y Galvele (38,39) ,Fig. 8.14, hallaron que el potencial de picado del aluminio en cloruros aumenta si dicho metal se alea con cobre, que no es afectado por el magnesio, y que disminuye sensiblemente si se alea con el cinc. A su vez, el potencial de picado del aluminio en agua de mar puede ser disminuido de 300 a 900 mV si se lo alea con mercurio, galio, indio, estaño o bismuto. Esta información conduce al desarrollo de ánodos comerciales de aluminio para protección catódica, donde se busca que el potencial de picado sea lo más bajo posible.

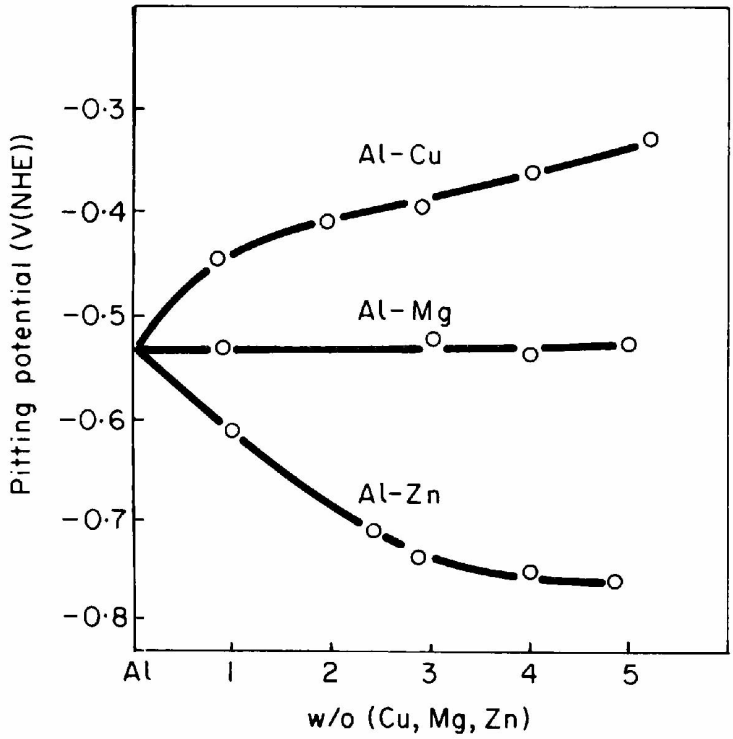


Fig. 8.14. Efecto de aleantes sobre el potencial de picado de aluminio en soluciones de cloruros.(38,39).

8.4. MECANISMOS DE PICADO

8.4.1. Antecedentes históricos

En 1937 Hoar (40) observó que el picado estaba relacionado siempre con la presencia de aniones de ácidos fuertes. Esto le permitió predecir, por ejemplo, que el estaño sufriría picado en soluciones de percloratos. Según Hoar el mecanismo de picado sería el siguiente: al disolverse un metal, se producen cationes que se encuentran en la solución con una cantidad equivalente de aniones, a fin de mantener la electroneutralidad. De esta forma se obtiene una solución de la sal metálica. Si los aniones corresponden a un ácido débil, la sal metálica precipitará o formará algún complejo, y no se producirá ninguna variación importante en el pH de la solución. En cambio, si los aniones corresponden a un ácido fuerte, habrá una hidrólisis de la sal metálica que llevará a un aumento localizado de la concentración de protones. Esta acidificación localizada aumenta la solubilidad del óxido pasivante, y como resultado de ello el óxido deja de formarse en contacto con el metal. Los iones metálicos difundirán hacia el seno de la solución hasta encontrar zonas de mayor pH. Allí precipitará finalmente el óxido o hidróxido metálico. Este precipitado, al formarse lejos de la superficie metálica, no tendrá ninguna acción de freno sobre el proceso de disolución del metal.

Como la acumulación de los productos de corrosión aumenta la acidez y acelera el proceso de disolución, a este mecanismo de picado se lo denominó "autocatalítico". Durante muchos años este mecanismo tuvo aceptación general. Sin embargo, al introducir el uso de técnicas potenciostáticas, y al conocerse la existencia del potencial de picado, los defensores del mecanismo de Hoar se enfrentaron con el problema de no poder explicar la presencia de dicho potencial. Según concluyó Kolotyrkin (25) el mecanismo de Hoar explicaba como se propaga una picadura, pero no podía explicar la iniciación de la misma.

Posteriormente se propusieron numerosos mecanismos para explicar la iniciación del picado. Uno de ellos, propuesto por Pryor y colaboradores (41-44), y generalizado por Hoar, Mears y Rothwell (45), atribuye el proceso de iniciación del picado a la contaminación del óxido por los aniones agresivos. Según estos autores, al contaminarse el óxido, se forma un producto de mayor conductividad iónica que permitiría una disolución acelerada del metal. Sin embargo, ensayos de ruptura mecánica del óxido, realizados por Maier y Galvele (46) mostraron que el mismo actúa solamente como barrera mecánica, y que aún en ausencia de óxido no hay picado si el potencial no es lo suficientemente alto.

Un mecanismo propuesto por Horvath y Uhlig (24), Bohni y Uhlig (20) y Kolotyrkin (25) supone que la aparición del picado es debida a una adsorción competitiva de aniones agresivos y aniones pasivantes. Según estos autores, al llegar al potencial de picado los iones cloruro desplazarían de la superficie metálica a los iones pasivantes de oxígeno, destruyendo la pasividad. Esta teoría encuentra un serio obstáculo. La pasividad de numerosos metales es debida a películas de óxido de espesor mensurable, y no a capas monoatómicas de iones adsorbidos a la superficie del metal.

De este modo resulta difícil visualizar la forma en que una adsorción competitiva pueda desplazar a un óxido tridimensional.

Hoar (47,48) propuso otro posible mecanismo de iniciación de picado. El nuevo mismo daría una explicación de la existencia del potencial de picado. Según este mecanismo "mecánico" de picado, al aumentar el potencial los iones se irían adsorbiendo sobre la superficie del óxido, desplazando a las moléculas de agua. Esta adsorción iría disminuyendo la tensión superficial debido a repulsión mutua de los aniones, hasta llegar a un punto en el cual el óxido se desintegraría por un proceso de peptización. Sin embargo este mecanismo no explica el comportamiento de ciertos aniones, como por ejemplo el nitrato, que inhibe el picado de aluminio en cloruros, pero a su vez a mayor potencial provoca picado.

Según Kaesche (49), el potencial de picado sería el resultado de la competencia cinética entre la difusión de los iones pasivantes y aquellos que favorecen la disolución del metal. En el caso de picado de aluminio, caso al que aplicó esta idea, el potencial de picado estaría definido por la velocidad de difusión del cloruro de aluminio. Este potencial de picado sería calculable si se conoce la curva de disolución del aluminio en $AlCl_3$ y la velocidad de difusión de las especies pasivantes. Cuando la velocidad de disolución de la especie pasivante no alcanza para mantener pasivado al metal se inicia el picado. Tampoco este mecanismo explica todas las observaciones experimentales obtenidas respecto del potencial de picado y sus variaciones.

Además de las teorías de contaminación de óxidos que se mencionó anteriormente, Vetter (50) propuso un mecanismo según el cual dentro de la picadura habría una capa delgada y compacta (de 10 a 100 Angstroms) de cloruro, bromuro o yoduro de metal. La corriente en la picadura estaría dada por la velocidad de disolución de dicha capa salina. Según esto, el potencial de picado estaría dado por la condición termodinámica de estabilidad de dicha sal en presencia del óxido pasivante. Kolotyrkin (25) criticó mecanismos de este tipo porque en todos los casos conocidos el potencial de picado supera en varios cientos de milivoltios al potencial termodinámico de formación de la respectiva sal.

8.4.2. Mecanismo de acidificación localizada

Varios autores volvieron al mecanismo propuesto inicialmente por Hoar (40), que se había presentado inicialmente como muy promisorio, e intentaron buscar una explicación a la existencia de un potencial de picado.

La primera explicación para la existencia del potencial de picado con un proceso de acidificación fue dada para el picado del cobre en soluciones conteniendo cloruros. Esta explicación fue debida a Van Muylder y col. (51). Estos autores encontraron que en el interior de las picaduras se encontraba cobre metálico en contacto con óxido cuproso y con cloruro cuproso. De acuerdo con el diagrama potencial-pH para el sistema $Cu\text{-}H_2O\text{-}Cl^-$ estas tres fases sólo pueden coexistir en equilibrio a cierto pH y para un determinado valor de potencial. De acuerdo con estos autores, el diagrama de Pourbaix daría una explicación satisfactoria de la acidificación localizada como así también de la existencia de un potencial de picado.

Las bases de este mecanismo se muestran esquemáticamente en la Fig. 8.15. Se postula que el pH de la solución tiene el valor Por encima del potencial a_1 comienza la disolución anódica del metal en base a la siguiente reacción:

$$Me + z\ H_2O = Me(OH)_z + z\ H^+ + z\ e^- \qquad [8.2]$$

conduciendo a una acidificación localizada. Pero si el potencial de electrodo es menor que a_2, cualquier acidificación llevará al sistema a la zona de inmunidad del diagrama donde el metal es termodinámicamente estable. La corrosión se detendrá, y la acidificación localizada desaparecerá como consecuencia de la difusión de los protones hacia el seno de la solución. Por otra parte, si el potencial de electrodo está por encima de a_2, la acidificación localizada alcanzará valores de pH del orden de *b*, y la siguiente reacción pasa a ser termodinámicamente posible:

$$Me = Me^{z+} + z\ e^- \qquad [8.3]$$

Esta reacción da productos solubles por lo que la reacción de disolución no será detenida por ellos. De esa forma, la acidificación se perpetúa por el siguiente equilibrio:

$$Me^{z+} + z\ H_2O = Me(OH)_z + z\ H^+ \qquad [8.4]$$

la cual compensa la pérdida de protones por difusión o por reacción.

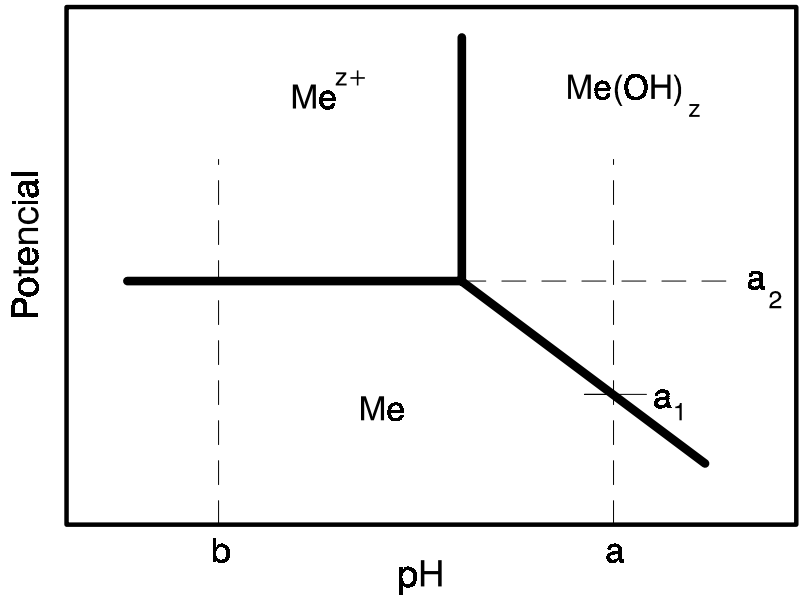


Fig. 8.15. Diagrama Potencial-pH. a: pH del seno de la solución; a_1-a_2:zona pasiva; a_2:potencial de picado y b:pH de la zona acidificada localmente (51).

De acuerdo con este mecanismo, la pasividad del metal por óxidos o por hidróxidos pasa a ser termodinámicamente imposible a potenciales por encima de a_2, y el potencial de picado en soluciones neutras o alcalinas está dado por el potencial de equilibrio de la reacción [8.3].

Este mecanismo termodinámico tuvo éxito en explicar el potencial de picado del cobre en soluciones de cloruros, pero fallaba al no poder interpretar los potenciales de picado de metales tales como el hierro, aluminio, cinc, etc. ni justificar el efecto de iones reducibles - por ejemplo, nitrato - sobre el potencial de picado. En dichos casos, los potenciales de picado encontrados experimentalmente son varios cientos de milivoltios más altos que los predichos por el mecanismo anterior.

Este mecanismo fue modificado por Galvele y colaboradores para explicar el potencial de picado de metales tales como cinc, cadmio, aluminio o hierro, así como los potenciales de picado hallados en presencia de iones reducibles (nitratos, nitritos, etc.) y la acción de inhibidores del picado (5-7,32,38,52,53). La propuesta de Galvele y col. se visualiza mejor si se tienen en cuenta las reacciones que ocurren dentro de una picadura, Fig. 8.16.

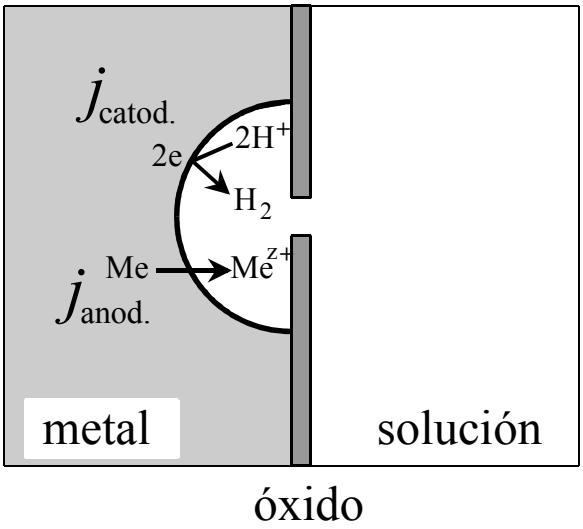


Fig. 8.16. Reacciones electroquímicas dentro de una picadura. $\boldsymbol{j}_{anod}$: densidad de corriente de disolución del metal; $\boldsymbol{j}_{catod}$: densidad de corriente de la reacción catódica de desprendimiento de hidrógeno.

En el caso del cobre, descripto en la Fig. 8.15, el potencial de equilibrio de la reacción [8.3] se encuentra por encima del potencial de la reacción de desprendimiento de hidrógeno [8.5]:

$$2\,H^+ + 2\,e^- = H_2 \qquad [8.5]$$

Pero este no es el caso para la mayoría de los metales, tales como aluminio, hierro, cinc, etc., por lo que la interpretación del potencial de picado dada por Van Muylder y colaboradores no es de carácter general.

Dentro de una picadura, en la mayoría de los metales, conviven la reacción [8.3] y [8.5]. Ambas cambian de velocidad al variar el potencial, pero lo hacen en sentidos opuestos. La reacción [8.3] se acelera cuando se aumenta el potencial. En cambio la reacción [8.5] se frena cuando se aumenta el potencial. Las reacciones dentro de una

picadura se ven esquematizadas en la Fig. 8.17. La reacción anódica [8.3] seguida por la reacción de hidrólisis [8.4] dan una medida de la velocidad de producción de protones dentro de la picadura. En cambio, la reacción catódica, [8.5], es una medida de la velocidad de consumo de protones. El potencial del metal, que en principio tendrá muy poca diferencia entre el interior y el exterior de la picadura, debe ser tal que asegure la conservación de la acidificación localizada dentro de la picadura.

Volviendo a la Fig. 8.17, si el potencial corresponde al punto **1** la reacción catódica predominará sobre la anódica. O sea que se consumirán más protones por la reacción [8.5] que los que se producen como resultado de la combinación de las reacciones [8.3] y [8.4]. En otras palabras, al consumirse los protones se producirá una solución **alcalina** dentro de la picadura, y la misma se pasivará. Si, en cambio, el potencial se encuentra en el punto **3**, la reacción de producción de protones superará a la de consumo de los mismos, y se tendrá una **acidificación** dentro de la picadura. Finalmente, cuando el potencial está en el punto **3** la velocidad de producción de protones será igual a la de su consumo. Este potencial es el potencial de corrosión del metal en la solución dentro de la picadura (E_c^*). Es el potencial mínimo al que se puede mantener una solución ácida dentro de la picadura.

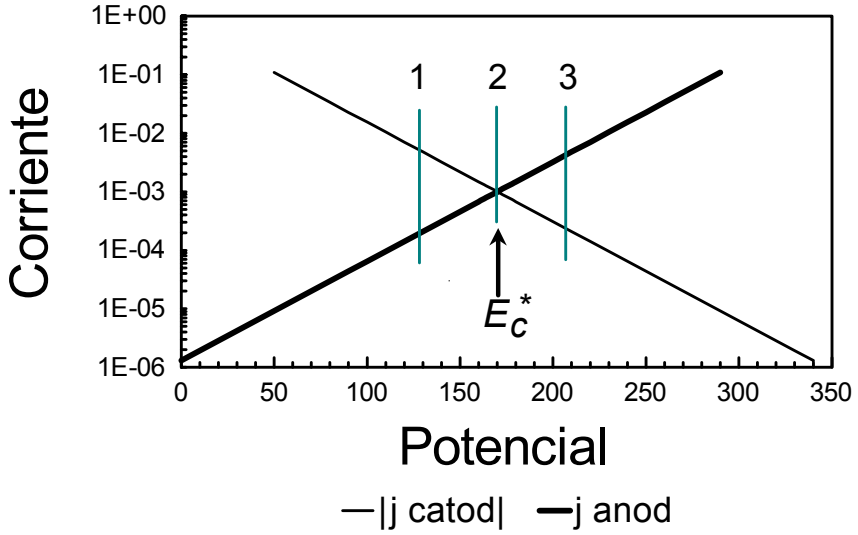


Fig. 8.17. Representación esquemática de las reacciones electroquímicas anódica y catódica que se desarrollan dentro de una picadura. Se supone que la reacción anódica es: $Me = Me^{z+} + ze^-$, en tanto que la reacción catódica estará dada por: $2H^+ + 2e^- = H_2$. Los valores de las escalas son arbitrarios.

A diferencia de lo planteado en la Fig. 8.15, se concluye que el potencial de picado no está relacionado con ningún equilibrio termodinámico. El potencial de picado está determinado por las condiciones cinéticas dentro de la picadura, y es el potencial mínimo al que se puede mantener una solución ácida dentro de la misma. Recopilando, tenemos que la reacción anódica esta dada por [8.3]:

$$Me = Me^{z+} + z\,e^- \qquad [8.3]$$

Esta reacción anódica nos da una medida de la velocidad de producción de protones por la reacción de hidrólisis [8.4]:

$$Me^{z+} + z\ H_2O = Me(OH)_z + z\ H^+ \qquad [8.4]$$

Simultáneamente habrá una reacción de consumo de protones, [8.5]:

$$2\ H^+ + 2\ e^- = H_2 \qquad [8.5]$$

De modo que el potencial de picado será igual o levemente superior al potencial de corrosión del metal en la solución dentro de la picadura:

$$E_p \geq E_c^* \qquad [8.6]$$

En general E_p será levemente superior a E_c^* entre otras cosas, para compensar la pérdida de protones por difusión desde la picadura al seno de la solución:

$$H^+_{(ánodo)} \rightarrow H^+_{(seno\ de\ la\ solución)} \qquad [8.7]$$

Los aniones reducibles, tales como nitrato o nitrito, inhibirán el proceso de picado, porque al reducirse dentro de la picadura consumirán protones, reacción [8.8]:

$$NO_3^- + 10\ H^+ + 8\ e^- = 3\ H_2O + NH_4^+ \qquad [8.8]$$

Del mismo modo, los aniones de ácidos débiles actuarán como inhibidores, al secuestrar protones como resultado del siguiente equilibrio:

$$H^+ + L^- = HL \qquad [8.9]$$

El caso del aluminio en nitratos es particularmente interesante. El potencial de picado del aluminio puro en solución de NaCl 1M es de aproximadamente -0,530 V(ENH) mientras que en solución de $NaNO_3$ 1M es de +1,700 V(ENH). Wexler y Galvele (32) observaron que durante el picado de aluminio en nitrato, se desprenden burbujas del interior de las picaduras. El análisis de dicho gas indicó que se trataba de nitrógeno, por lo que la reacción que tiene lugar en el interior de la picadura es la siguiente:

$$2\ NO_3^- + 12\ H^+ + 10\ e^- = N_2 + 6\ H_2O \qquad [8.10]$$

Por cada molécula de ion nitrato que se reduce se consumen seis protones. La reacción [8.10] hace muy difícil la producción de acidificación localizada, y el picado del aluminio en nitratos se presenta solamente a potenciales a los cuales la reacción [8.10] se vuelve termodinámicamente imposible.

El mecanismo de acidificación localizada presupone que el medio corrosivo puede alcanzar fácilmente al metal. Se considera actualmente (1) que sistema metal-óxido pasivante-solución no es un sistema inerte, Fig. 8.18A, sino que la película pasivante se está rompiendo y reformando continuamente, Fig. 8.18B.

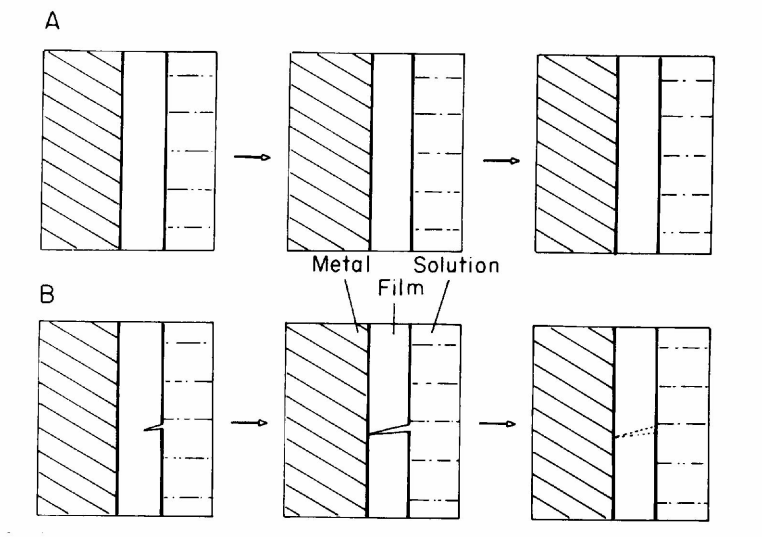


Fig. 8.18. A: la película pasiva actúa como una barrera inerte que separa al metal de la solución. B: la película pasiva sufre un continuo proceso de ruptura y repasivación. (1,4)

Sato describió varios mecanismos por los cuales una película pasivante se rompe espontáneamente (54). A potenciales inferiores al de picado, Fig. 8.19, al romperse la película pasivante, y entrar la solución en contacto con el metal, éste se repasiva sin que se produzcan cambios visibles. Por otra parte, cuando el potencial es superior al de picado, al entrar en contacto la solución con el metal, éste no se repasiva y comienza a crecer una picadura.

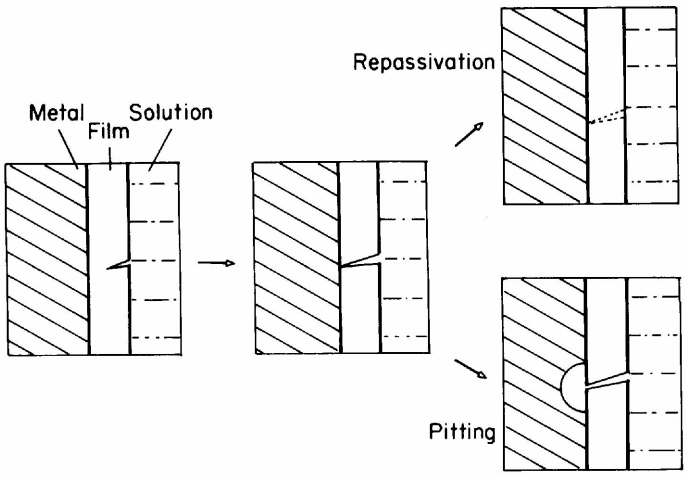


Fig. 8.19. A potenciales inferiores al de picado, al romperse la película pasivante, y entrar la solución en contacto con el metal, éste se repasiva sin que se produzcan cambios visibles. Por otra parte, cuando el potencial es superior al de picado, al entrar en contacto la solución con el metal, éste no se repasiva y comienza a crecer una picadura (1,4).

8.4.3. Procesos de transporte dentro de la picadura

La acidificación localizada, como causa del picado permitió explicar una importante serie de observaciones experimentales, y recibió aceptación generalizada. Sin embargo Vetter y Strehblow (28) objetaron todo mecanismo que se basara en cambios de composición dentro de la picadura. Fundamentaron sus conclusiones en la observación de picaduras muy pequeñas, del orden de unos pocos μm de diámetro. Estos autores calcularon los cambios de composición en picaduras tan pequeñas, y concluyeron que los mismos eran despreciables para justificar la iniciación del picado. Sugirieron, en cambio, que habría otros fenómenos, tales como adsorción específica de aniones agresivos, en el mecanismo de iniciación de picado.

El resultado de los cálculos de Vetter y Strehblow (28) sobre cambios de composición dentro de una picadura puede verse en la Fig. 8.20. Tal como lo indican dichos autores, los cambios de pH, de potencial o de concentración no son significativos y no justifican la iniciación del picado. Sin embargo la Fig. 8.20 muestra un dato que no concuerda con la información disponible sobre picado (ver TABLA 8.2). Los cálculos de Vetter y Strehblow muestran que el pH dentro de la picadura sube, en tanto que la experiencia general sobre picado indica que el pH dentro de la picadura es inferior al de la solución en el exterior. Vetter y Strehblow no tuvieron en cuenta el fenómeno de hidrólisis dentro de las picaduras.

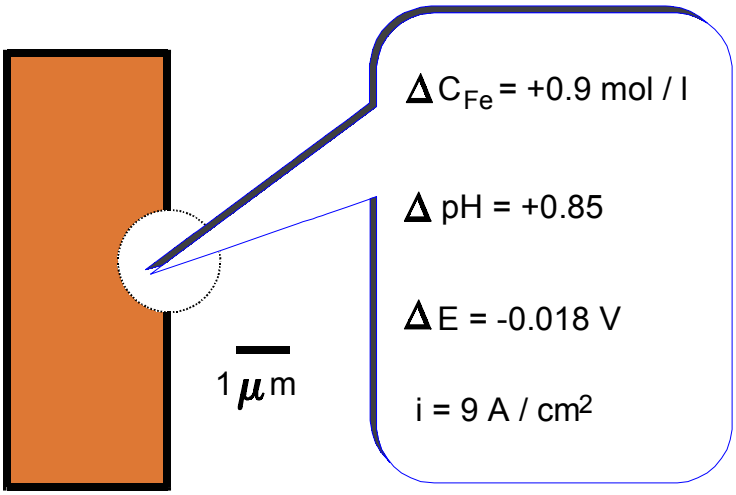


Fig. 8.20. Cálculo de cambios de concentración en una picadura de hierro en Cl^- 0,01M + 0,05M $SO_4^=$; pH 5; E = 1,18 V(NHE), según Vetter y Strehblow (28).

Galvele (52,53) replanteó el problema, basando los cálculos de transporte dentro de la picadura en un modelo monodimensional, tal como se indica en la Fig. 8.20. La razón de usar un modelo de este tipo es que simplifica considerablemente las ecuaciones de transporte ionico utilizadas. En cuanto a los resultados que se obtienen, Vetter Strehblow demostraron que las diferencias de concentración que se calculan con un modelo monodimensional de este tipo, cuando se las compara con un modelo tridimensional, difieren en menos de un factor 3, en tanto que el análisis de los

resultados se hace en base a comparaciones de órdenes de magnitud (factor 10), por lo que esta corrección puede ser ignorada.

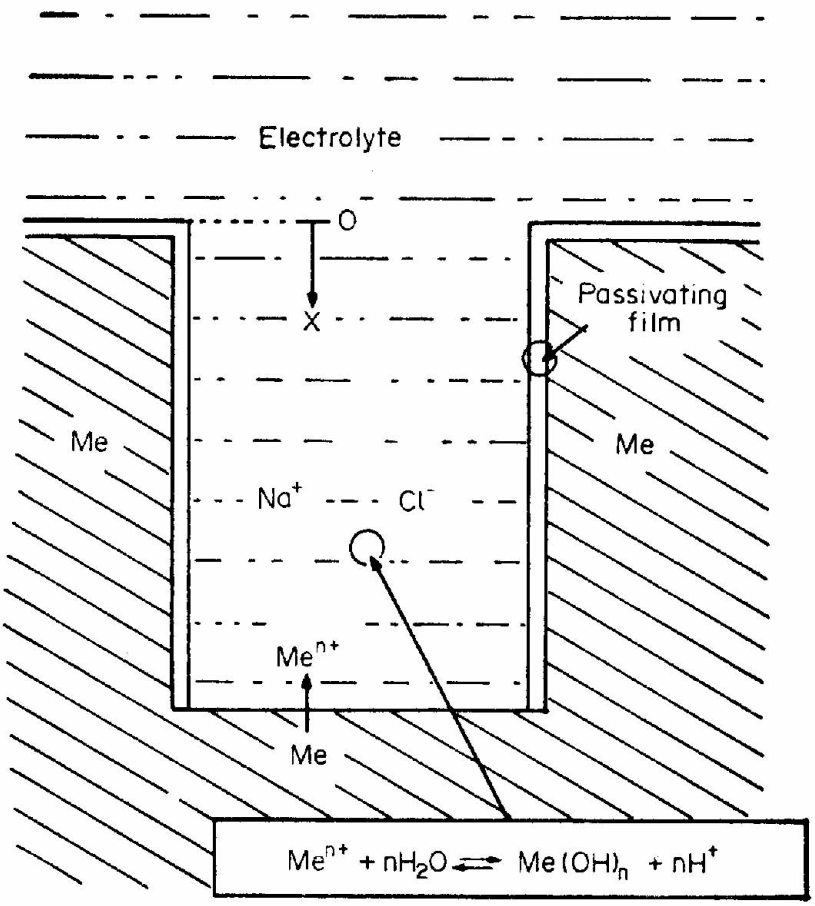


Fig. 8.21. Modelo de picadura monodimensional usado por Galvele (52,53) en sus cálculos. La disolución tiene lugar en el fondo de la misma. Los iones metálicos, así como sus productos de reacción con el agua, se mueven por difusión en una solución de NaCl que actúa como electrolito soporte. La profundidad, **x**, se mide desde la boca, y la disolución del metal en el fondo de la misma está dada por la densidad de corriente **i**.

En el modelo de picado desarrollado por Galvele (52,53) se hacen las siguientes suposiciones:

1.- El metal se disuelve solamente en el fondo de la picadura, siguiendo la reacción

$$Me = Me^{n+} + n\,e^- \qquad [8.11]$$

2.- La reacción [8.11] se produce en presencia de un electrolito soporte, que en la mayoría de los casos de picado es una solución de NaCl. Esta suposición puede parecer trivial, pero desde el punto electroquímico significa que los iones de la reacción [8.11] y

sus productos de hidrólisis se mueven solamente por difusión. Esto simplifica considerablemente los cálculos, porque de este modo los iones sólo se mueven en base a diferencias de concentración, y no es necesario tener en cuenta la influencia de campos eléctricos presentes dentro de la picadura.

3.- La reacción [8.11] es seguida por una serie de equilibrios de hidrólisis del tipo:

$$Me^{n+} + H_2O = Me(OH)^{(n-1)+} + H^+$$

$$Me(OH)^{(n-1)+} + H_2O = Me(OH)^{(n-2)+} + H^+$$

$$\text{.....} \qquad [8.12]$$

$$Me(OH)_{n-2}{}^{2+} + H_2O = Me(OH)_{n-1}{}^{+} + H^+$$

$$Me(OH)_{n-1}{}^{+} + H_2O = Me(OH)_n + H^+$$

Se sabe que estos equilibrios se alcanzan en forma rápida (55), y las respectivas constantes de equilibrio se encuentran en la literatura (56,57).

Si, por razones de simplicidad, suponemos que el metal Me tiene valencia 2, todas las especies químicas presentes dentro de la picadura, y que participan de los equilibrios de hidrólisis, serán las siguientes:

$$Me^{2+} + 3H_2O + 2OH^- = Me(OH)^+ + 3H^+ + Me(OH)_{2(aq)} + Me(OH)_{2(s)}$$

Especies S: 1 2 3 4 5 6 7 [8.13]

Tenemos así 7 especies químicas, cuya concentración dentro de la picadura debe ser calculada. La especie S_6: $Me(OH)_{2(aq)}$ corresponde al hidróxido disuelto dentro de la picadura, en tanto que la especie S_7: $Me(OH)_{2(s)}$ corresponde al hidróxido sólido. Este compuesto precipita en la solución, y cuando lo hace sobre el metal lo pasiva. En otras palabras, cuando la especie S_7 es el principal producto que se forma en el fondo de la picadura, la misma deja de propagarse. En cambio cuando se alcanzan condiciones en las que sobre el metal, en el fondo de la picadura se forman solamente especies metálicas solubles, tales como S_1, S_4, ó S_6 la picadura se propagará en forma activa.

En el estado estacionario el flujo de las especies conteniendo átomos de metal estará relacionada con la densidad de corriente de disolución del metal en el fondo de la picadura, quedaría determinado por la siguiente ecuación:

$$D_1 \frac{dC_1}{dx} + D_4 \frac{dC_4}{dx} + D_6 \frac{dC_6}{dx} + D_7 \frac{dC_7}{dx} = \frac{i}{2F} \qquad [8.14]$$

siendo $\boldsymbol{D_j}$ el coeficiente de difusión de cada una de las especies $\boldsymbol{j}$, $\boldsymbol{C_j}$ sus respectivas concentraciones, $\boldsymbol{x}$ la distancia dentro de la picadura, y $\boldsymbol{F}$ la constante de Faraday.

Para las especies conteniendo átomos de oxígeno, para el flujo de las mismas, en estado estacionario, estaría dado por la siguiente ecuación:

$$D_2 \frac{dC_2}{dx} + D_3 \frac{dC_3}{dx} + D_4 \frac{dC_4}{dx} + 2D_6 \frac{dC_6}{dx} + 2D_7 \frac{dC_7}{dx} = 0 \qquad [8.15]$$

La ecuación [8.15] es igual a cero porque, en el estado estacionario no se producen ni se consumen especies conteniendo oxígeno. No es la mismo en la ecuación [8.14] para especies conteniendo átomos de metal, porque en el fondo de la picadura se están inyectando iones metálicos, los que en estado estacionario deben salir de la picadura a la misma velocidad a la que entran.

Ecuaciones similares a la [8.15] se plantean para las especies conteniendo átomos de hidrógeno. También deberían desarrollarse ecuaciones similares para otras especies que estuviesen presentes en la ecuación [8.13]. Por ejemplo, si hay presentes acetatos, boratos, etc. que los identificamos como ligandos L, con el equilibrio:

$$L^- + H^+ = HL \qquad [8.16]$$

Deberán plantearse ecuaciones de transporte que incluyan a tales ligandos.

Además por cada reacción de hidrólisis se tienen ecuaciones de equilibrio, por ejemplo para la reacción:

$$Me^{2+} + OH^- = Me(OH)^+$$

está gobernada por la ecuación de equilibrio:

$$\beta_1 = \frac{C_4}{C_1 \cdot C_3} \qquad [8.17]$$

Finalmente debe tenerse presente el equilibrio de hidrólisis del agua:

$$K_W = C_3 \cdot C_5 \qquad [8.18]$$

En la ecuación [8.13] tenemos siete incógnitas, que son las concentraciones dentro de la picadura de las siete especies químicas planteadas en dicha ecuación. Mediante ecuaciones del tipo [8.14], [8.15], [8.17], y [8.18] podemos plantear siete ecuaciones que reúnen a las siete incógnitas y resolver el problema. El tratamiento detallado, y la aplicación a una amplia serie de metales, se puede encontrar en la referencia (53).

El resultado de estos cálculos para el hierro se observa en la Fig. 8.22. Se han considerado solamente iones ferrosos porque está demostrado que dentro de las picaduras de hierro no se encuentran iones férricos. La representación de las concentraciones de iones se hace en función del parámetro ***X.i***. Siendo ***X*** la profundidad

de la picadura, e ***i*** la densidad de corriente en la misma. De este modo las figuras son válidas para cualquier tamaño de picadura y cualquier valor de densidad de corriente. La figura muestra que la concentración de H^+ aumenta bruscamente al acercarse a un valor de ***X.i*** de 10^{-6} A/cm.

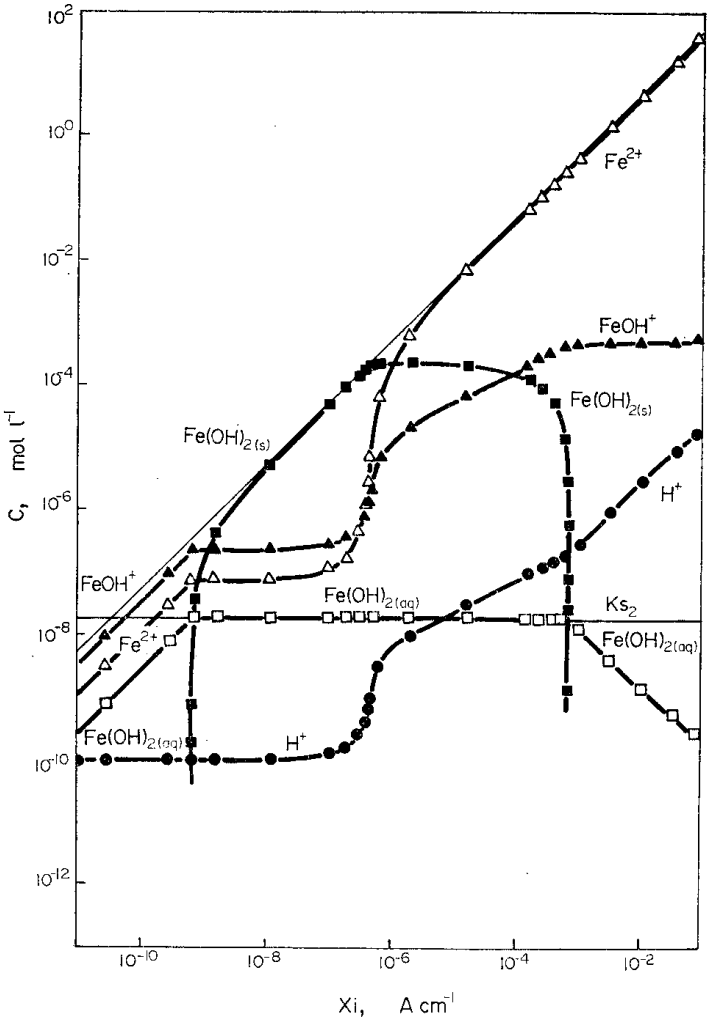


Fig. 8.22. Concentración de Fe^{2+}, $FeOH^+$, $Fe(OH)_{2(ppdo)}$, $Fe(OH)_{2(sol)}$ y H^+ en función del producto de la profundidad (***x***) y la densidad de corriente (***i***) en una picadura monodimensional de hierro en una solución de pH 10 (56).

Como la densidad de corriente, en una picadura que se inicia puede superar valores de 1 A/cm^2, el gráfico muestra que, contrariamente a lo sugerido por Vetter y Strehblow, el cambio de pH se vuelve significativo para picaduras de tan sólo 10^{-6} cm. En otras palabras, una falla en el óxido pasivante es un camino de difusión suficientemente largo como para producir cambios importantes de pH. Además, coincidiendo con lo observado en la práctica, el pH en el interior de la picadura es inferior al exterior.

Los resultados de la Fig. 8.22 se vuelven mucho más explícitos, si en lugar de representar la concentración molar, se representa la composición de cada especie como porcentaje del metal disuelto, Fig. 8.23.

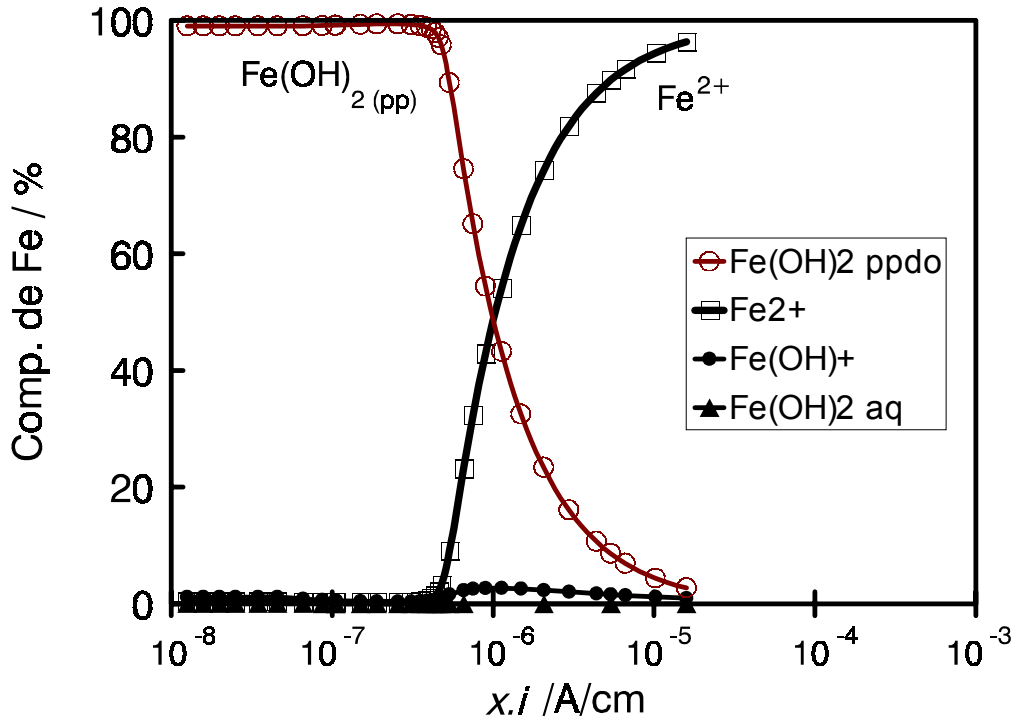


Fig. 8 23. Concentración dentro de una picadura de los productos de corrosión del hierro. Nótese que para valores de x.i superiores a 10^{-6} A/cm deja de formarse el hidróxido sólido, y solamente se forman compuestos de hierro solubles. (56).

Tal como lo muestra la Fig. 8.23, el estudio de los procesos de transporte ionico, así como los equilibrios de hidrólisis, dentro de una picadura indican que hay un valor crítico de ***X.i*** por encima del cual el metal deja de formar compuestos insolubles, y de permanecer pasivado. Los estudios de transporte (55,56) mostraron también que era posible explicar la variación del potencial de picado con la concentración del anion agresivo, el aumento del potencial de picado con el pH, la influencia de ácidos débiles, la existencia de un potencial de repasivación, la existencia de un potencial de inhibición, etc.

Por ejemplo, el efecto de los ácidos débiles se puede apreciar al estudiar las modificaciones del diagrama de concentración de iones para una picadura en cinc, al adicionar al medio corrosivo una mezcla de ácido bórico y borato de sodio, Fig. 8.24.

Para simplificar el diagrama y hacerlo más fácilmente comprensible, en la Fig. 8.24 se ha representado solamente la variación de la concentración de H^+. No se incluyen las variaciones de concentración de los productos de corrosión del cinc ni de los otros iones presentes dentro de la picadura. Tal como muestra la figura, en ausencia de aditivos el valor de ***X.i*** es típicamente cercano a 10^{-6} A/cm. En tanto que, a medida que aumentan las concentraciones de ácido bórico y borato (borax), también aumenta el

valor de ***X.i***. Para una concentración de 10^{-1} de ácido bórico y borato el valor crítico de ***X.i*** llega a 10^{-4} A/cm.

Es razonable suponer que el espesor de la película pasivante, o sea el camino de difusión ***X*** va a permanecer constante en las distintas soluciones. Si en ausencia de aditivos el potencial de picado el E_p, al adicionarle ácido bórico y borato, para que aumente el ***X.i*** con un valor de ***X*** constante, debe aumentar ***i*** y la única forma en que se consigue este aumento es aumentando el potencial. En otras palabras, cuanto mayor es la adición de ácido bórico más borato, la Fig. 8.24 nos anticipa que mayor será el potencial de picado.

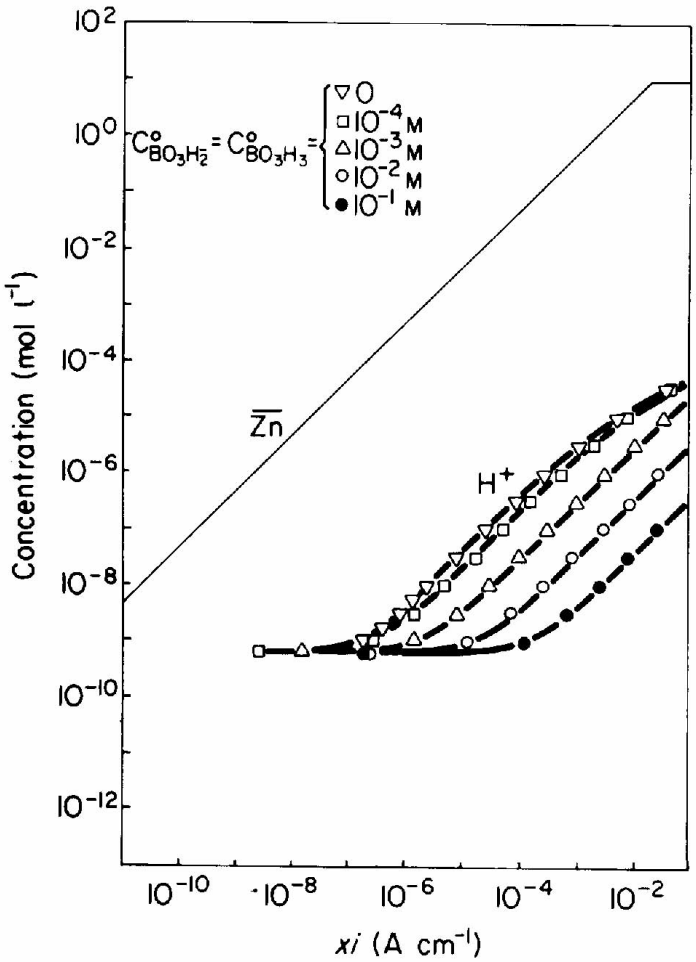


Fig. 8.24. Efecto de diferentes concentraciones de borax sobre la concentración de H^+ en función del parámetro ***X.i*** en una picadura monodimensional de cinc (55).

La existencia de un potencial de repasivación, inferior al potencial de picado, es importante porque permite relacionar el proceso de picado con el de corrosión en rendijas. Tal como lo muestra la Fig. 8.24, la existencia de un valor de ***X.i*** crítico para la iniciación del picado es la razón de la diferencia entre E_p y E_r en la Fig. 8.12.b. La película de óxido sufre continuas rupturas exponiendo metal a la solución. La densidad de corriente que circulará por las fisuras del óxido será función del potencial de

electrodo. A cada potencial, las fisuras en la película de óxido tendrán un determinado valor de ***X.i*** dado por la densidad de corriente y la longitud de la picadura. Cuando el sistema alcanza el valor de ***X.i*** crítico (por ejemplo ***X.i*** = **1**, Fig. 8.24a), la picadura comenzará a crecer. Si el potencial permanece constante, la densidad de corriente también permanecerá constante, pero el valor de ***X*** aumentará con el tiempo, con lo que se llega a ***X.i*** = **2**, Fig. 8.24b.

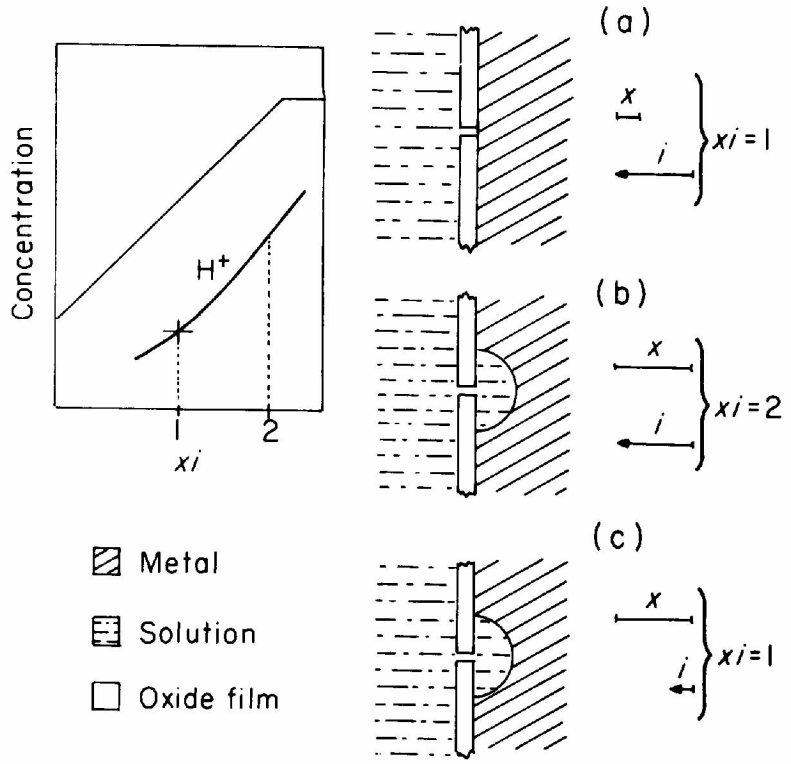


Fig. 8.24. Eventos que conducen a la aparición de un potencial de repasivación (E_r) diferente del potencial de picado (E_p), (55).

Si, llegado al punto ***X.i*** = **2**, el potencial es disminuido, la densidad de corriente también disminuirá, pero la picadura seguirá creciendo puesto que el valor de ***X.i*** sigue siendo superior al crítico. Si se sigue disminuyendo el potencial, llegará un momento en el cual la picadura dejará de crecer puesto que al disminuir el valor de ***i***, ***X.i*** habrá alcanzado finalmente un valor inferior al crítico. Este mecanismo explica las observaciones de Suzuki y Kitamura (58) quienes encontraron que cuanto más profunda era la picadura, menor era el potencial de repasivación.

Como fue explicado, hay un potencial por debajo del cual no es posible mantener la acidificación localizada en la interfaz metal-solución, siendo este potencial el de corrosión del metal en la solución dentro de la picadura (E_c^*). Al determinar los potenciales de picado, se debe adicionar una polarización positiva (η) a efectos de imponer la circulación de corriente dentro de la picadura y asegurar el mínimo valor de ***X.i*** necesario para mantener la acidificación localizada. Debido a que esos valores de densidad de corriente son altos, aparece una contribución debida al campo eléctrico

dentro de la picadura, ϕ, que es función de la concentración de ión agresivo. Además, debe tenerse en cuenta el efecto de inhibidores en la solución, que se manifiesta como un incremento en el potencial (E_{inh}) que permite alcanzar mayores valores de ***X.i*** (55). De esta forma, el potencial de picado estará formado por los siguientes aportes:

$$E_p = E_c^* + \eta + \phi + E_{inh} \qquad [8.19]$$

Los aleantes modifican los valores de E_p actuando sobre los valores de E_c^* y η. La ecuación [8.19] ha sido verificada para diversos metales y aleaciones y encontrándose una muy buena correlación entre los valores calculados con la ecuación [8.19] y los medidos experimentalmente, tal como se muestra en la tabla 8.3.

TABLA 8.3. Comparación entre los potenciales de picado obtenidos con la ecuación [8.19] y los medidos experimentalmente

Aleación	E_p teórico V(ENH)	Ref.	E_p experim. V(ENH)	Ref.
Al 99,99%	-0,54	(39)	-0,53	(10)
Al-3Cu	-0,43	(39)	-0,43	(38)
Al-3Mg	-0,56	(39)	-0,53/-0,57	(39)
Al-3Zn	-0,76	(39)	-0,75	(39)
Ni 99,995%	0,42	(7)	0,42	(7)
Fe-18Cr	0,60	(27)	0,58/0,62	(59)
Fe18Cr-1Mo	0,73	(27)	0,64/0,70	(59)
Fe18Cr-2Mo	0,88	(27)	0,70/0,82	(59)
Fe18Cr-5Mo	1,03	(27)	1,00/1,04	(59)

8.5 PROTECCION CONTRA EL PICADO

De lo visto hasta aquí se deduce que el picado puede ser controlado de varias maneras: 1)- regulando el potencial, 2)- adicionando inhibidores al medio corrosivo, 3)- aumentando el pH del medio corrosivo, o 4)- seleccionando adecuadamente las aleaciones.

El control del potencial debe hacerse manteniendo el metal a un potencial inferior al potencial de picado. Esta es una especie de "protección catódica" que evita el picado del metal. Por ejemplo, en el caso del aluminio en agua de mar, es posible detener el picado poniendo al aluminio en contacto con cinc (22,60). No se trata de una protección catódica propiamente dicha, ya que no se lleva al aluminio a un potencial inferior al termodinámico de disolución, que es de -1,7 V(ENH), sino que basta que sea

inferior al potencial de picado, o sea menor que -0,5 V(ENH). El cinc cumple esta condición por tener un potencial de corrosión en agua de mar de -0,8 V(ENH). Lo mismo ocurre uniendo hierro o acero al carbono a acero inoxidable en agua de mar, donde el acero inoxidable es protegido por el acero al carbono.

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 evitar el picado consiste en una adecuada selección de aleaciones, recurriendo a aquellas que presentan una gran resistencia al picado. Por ejemplo, los aceros inoxidables con alto contenido de cromo y molibdeno son muy resistentes a este tipo de corrosión localizada.

8.6. CORROSION EN RENDIJAS

La presencia de aberturas estrechas o de espacios entre dos componentes metálicos o entre uno metálico y uno no metálico, y que contienen un líquido corrosivo, da lugar a un ataque localizado que se suele denominar corrosión en rendijas (en inglés "crevice corrosion"). Este ataque está generalmente asociado a pequeños volúmenes de solución estancas causadas por agujeros, superficies de juntas, depósitos superficiales y rendijas entre bulones y cabezas de remaches.

Ejemplos de depósitos que pueden causar corrosión en rendijas son arena, suciedad, productos de corrosión u otros depósitos metálicos. Estos depósitos actúan como escudo y crean condiciones estancas por debajo de ellos, de modo que la solución en las mismas sólo se puede renovar por difusión de iones. El contacto entre superficies metálicas y no metálicas también pueden causar corrosión en rendijas, como en el caso de las juntas. Ejemplos de materiales que pueden causar este tipo de corrosión son la madera, plásticos, gomas, vidrios, concreto, asbestos, cera, etc.

Los aceros inoxidables son particularmente susceptibles a este tipo de corrosión. Un ejemplo está dado por el hecho de que una lámina de acero inoxidable puede ser cortada en unos pocos minutos, si se coloca una banda elástica alrededor de la misma y se la sumerge en agua de mar. El ataque comienza y progresa en el área donde el metal y la goma están en contacto. Se ha observado que la presencia, en circuitos de calentamiento, de sólidos en suspensión que se depositan sobre las paredes cuando se interrumpe la circulación, puede originar rendijas en serpentines de calentamiento. Frecuentemente, estos fenómenos están asociados a un mal control del agua de alimentación, que contiene iones agresivos como el cloruro, cantidades altas de oxígeno disuelto que pueden alterar las propiedades protectoras de determinados óxidos y depósitos de sales de calcio y magnesio, insolubles a altas temperaturas.

Para funcionar como un sitio de corrosión, la rendija debe ser lo suficientemente ancha como para permitir el ingreso de la solución, pero lo suficientemente pequeña como para establecer condiciones de estanqueidad. Las juntas fibrosas, tales como las

fabricadas en amianto, forman una solución completamente estanca en contacto con la brida, y esta condición es la ideal para que la corrosión en rendijas tenga lugar.

Las observaciones prácticas indican que las aleaciones más fácilmente pasivables (aceros inoxidables, aleaciones de titanio, aluminio, etc.) parecen ser también las más susceptibles a la corrosión en rendijas. La aparición de este ataque es a menudo el principal obstáculo para la utilización de estas aleaciones en estructuras complejas. Sin embargo, también son atacadas aleaciones que no pertenecen a este grupo, tales como los aceros al carbono cuando el medio es altamente oxidante o pasivante.

Se ha encontrado que los aceros inoxidables son muy susceptibles a la corrosión por rendijas en medios que contienen cloruros y que también son atacados en soluciones diluidas de ácido sulfúrico. Asimismo, el titanio, que presenta una alta resistencia al picado en soluciones de cloruros, es especialmente susceptible a la corrosión por rendijas en dichos medios, aunque también se ha encontrado este tipo de ataque en soluciones de ácido sulfúrico, ácido oxálico y ácido fórmico.

8.6.1. Mecanismos

Los primeros intentos de formular un mecanismo para la corrosión en rendijas estaban basados en suponer que la causa del fenómeno era debida a la diferencia en la concentración de oxígeno entre las rendijas y las zonas adyacentes (61). Por ello, frecuentemente, el término *corrosión por celdas de concentración* era el nombre empleado para describir esta forma de ataque. Posteriormente se determinó que, a pesar de que existe una diferencia en la concentración de oxígeno entre dichas zonas, esta no era la causa del fenómeno.

Si se comparan los procesos de transporte iónico en el picado y en la corrosión en rendijas, Fig. 8. 25, se notará que la única diferencia radica en el camino de difusión. En otras palabras, para alcanzar el $X.i$ crítico en picado el valor de X es varios órdenes de magnitud más pequeño que en la corrosión en rendijas.

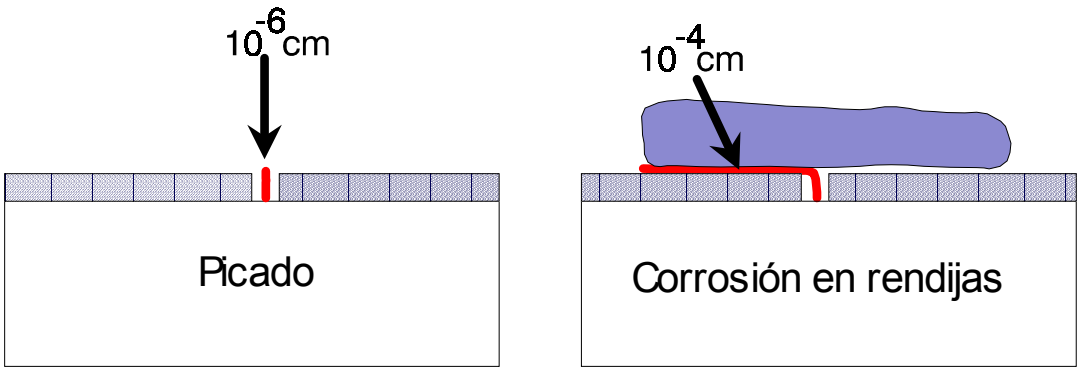


Fig. 8.25. Esquema que muestra la diferencia geométrica entre los fenómenos de picado y corrosión en rendija.

De lo anterior se deduce que habrá una diferencia equivalente entre la corriente necesaria para iniciar picado y la necesaria para iniciar corrosión en rendijas. La corriente necesaria para iniciar picado, siendo el ***X.i*** constante, será varios órdenes de magnitud mayor que la necesaria para iniciar corrosión en rendijas.

Como el único medio que se dispone para variar la corriente es variando el potencial, se torna de suma importancia conocer con qué facilidad se puede cambiar ***i*** en diferentes metales.

Para poder evaluar la susceptibilidad de un metal a la corrosión en rendijas, como alternativa al picado, es necesario conocer la curva de polarización del metal en la solución ácida dentro de la picadura. La Fig. 8.26 muestra dos ejemplos típicos de curvas de polarización. La curva (a) correspondería al hierro en una solución ácida de cloruro, en tanto que la (b) sería la curva, en el mismo medio, para un acero inoxidable.

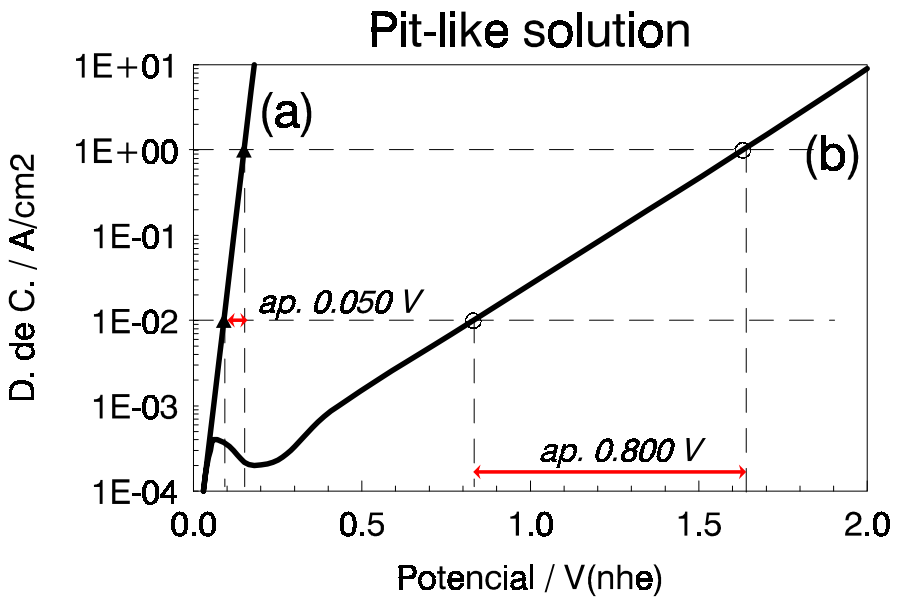


Fig. 8.26. Diferentes curvas de polarización en soluciones "pit-like". (a) Pendiente de Tafel = 25 mv/década. (b) Pendiente de Tafel=400 mV/década.

Volviendo a la Fig. 8.25, si el valor del ***X.i*** crítico para iniciar el ataque es de 10^{-6} A/cm, para iniciar el picado se necesitará un valor de ***i*** de 1 A/cm^2, en tanto que para iniciar la corrosión en la rendija de dicha figura, bastará con 0.01 A/cm^2. Retornando ahora a la Fig. 8.27, se observa que en el caso (a) las condiciones de iniciación de picado o de corrosión en rendijas se diferencian en sólo 50 mV. Por otro lado, en el caso (b) las condiciones de iniciación de picado o de corrosión en rendijas se diferencian en 800 mV. En la práctica los potenciales de los metales, a circuito abierto suelen oscilar varias decenas de mV con el tiempo. Esto significa que en el caso (a) se llegará con la misma facilidad a iniciar picado o corrosión en rendijas. En cambio, en el caso (b) la corrosión en rendijas se habrá iniciado mucho antes de llegar a las condiciones de la iniciación del picado. En la práctica, se observa que en agua de mar,

los aceros comunes (caso (a)) se atacan por picado, en cambio los aceros inoxidables fallan por corrosión en rendijas (caso (b)).

Como podrá notarse, la explicación anterior tiene gran similitud con la diferencia entre potenciales de picado y de repasivación, Figuras 8.12(b) y 8.24. Esto explica el fundamento del método empírico desarrollado por Wilde y Williams (62) para determinar la susceptibilidad de una aleación a la corrosión por rendijas. De acuerdo con estos autores, la susceptibilidad puede relacionarse con la histéresis que presenta una curva de polarización anódica potenciocinética, obtenida aplicando primero un barrido en la dirección de potenciales crecientes e invirtiendo luego la dirección del barrido a potenciales más altos que el de picado. Usaron la misma técnica de medición para determinar el potencial de picado (E_p) y el de repasivación (E_r) de cada aleación. Luego prepararon muestras con rendijas, las que fueron sumergidas en agua de mar por 51 meses, y se determinó la magnitud de la corrosión en rendijas por pérdida de peso. La Fig. 8.27 muestra los resultados obtenidos.

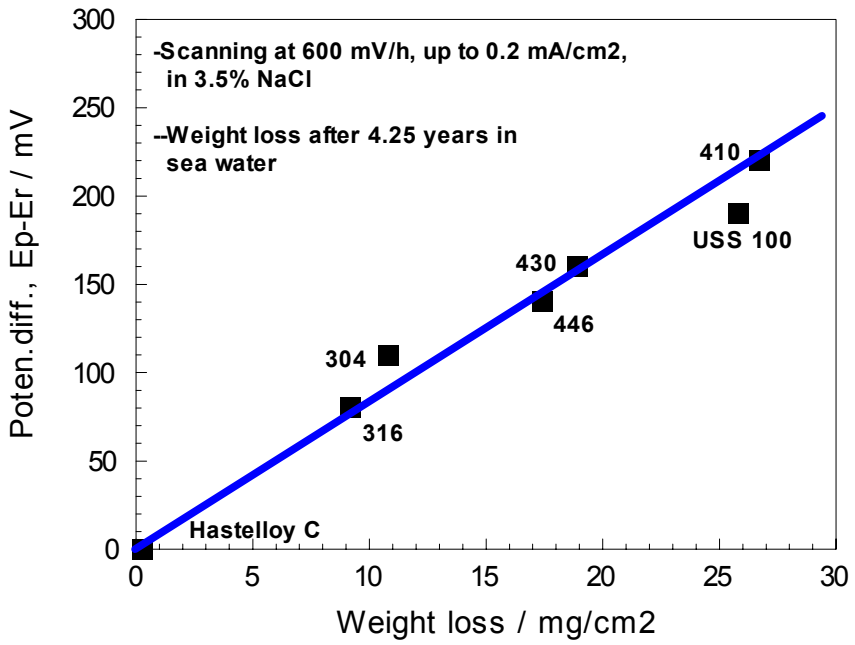


Fig. 8.27. Diferencia entre los potenciales de picado y de repasivación y la susceptibilidad a la corrosión en rendijas. Wilde y Williams (62).

Tal como lo muestra la Fig. 8.27, el Hastelloy C no presenta diferencia entre E_p y E_r y es inmune a la corrosión en rendijas. Por otro lado, el acero inoxidable AISI 410 que presenta la mayor diferencia de potenciales, es el que más se atacó por corrosión en rendijas

8.6.2. Modos de combatir la corrosion en rendijas

Para reducir el riesgo de corrosión en rendijas, la primer acción es una adecuada selección de materiales. La técnica de Wilde y Williams (62) suele ser una buena herramienta de selección, cuando el medio corrosivo es poco conocido Para el caso del

titanio en medio ácido, se encontró que al alearlo con pequeñas cantidades de Pd aumenta su resistencia a la corrosión por rendijas. Estas aleaciones nos tratadas en el capítulo de Aleaciones Resistentes.

Otro punto a tener en cuenta es, en la etapa de diseño evitar las condiciones que conducen a la formación de rendijas. Algunos ejemplos de diseños adecuados y de diseños inconvenientes se muestran en las Figuras 8.28 y 8.29.

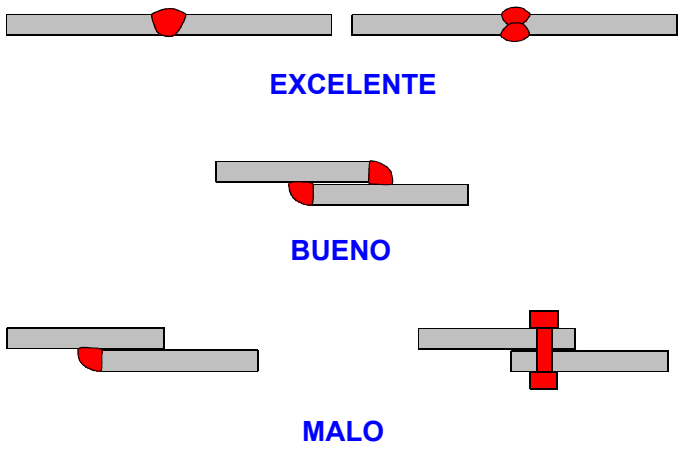


Fig. 8.28. Al unir chapas de metal que van a ser expuestas a medios corrosivos debe evitarse la formación innecesaria de rendijas.

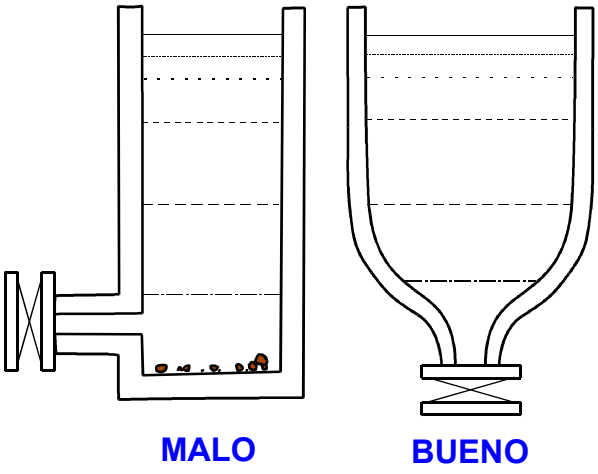


Fig. 8.29. Al diseñar recipientes que contendrán líquidos deben evitarse las condiciones que favorecen la acumulación de depósitos sólidos. Estos depósitos generalmente crean las condiciones para la corrosión en rendijas.

Finalmente, dado que los mecanismos de picado y de corrosión en rendijas, todos los cuidados para evitar picado se aplican en la corrosión en rendijas.

REFERENCIAS

1. J.R. Galvele, en TREATISE ON MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY, (Ed. J.C.Scully), Academic Press (London) pag. 1 (1983).
2.- D.L. Piron, E.P. Koutsoukos y K. Nobe, *Corrosion*, **25**, 151 (1969).
3. H.J. Engell y N.D. Stolica, *Arch. Eisenhüttwes.*, **30**, 239 (1959).
4. J.R. Galvele, en PASSIVITY OF METALS, (Ed. R.P.Frankenthal y J.Kruger), The Electrochemical Soc. Inc. (New York) pag. 285 (1978).
5.- M.G. Alvarez y J.R. Galvele, *Corrosion*, **32**, 285 (1976).
6.- C.J. Semino y J.R. Galvele, *Corros. Sci.*, **16**, 297 (1976).
7.- M.G. Alvarez y J.R. Galvele, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1235 (1980).
8. I.L. Rosenfeld y I.S. Danilov, *Corros. Sci.*, **7**, 129 (1967).
9.- J. Yahalom. L.K. Ives y J. Kruger, *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 384 (1973).
10. J.R. Galvele y S.M. de De Micheli, *Corros. Sci.*, **10**, 795 (1970).
11. N. Pessal y C. Liu, *Electrochim. Acta*, **16**, 1987 (1971).
12. M. Pourbaix, *Corrosion*, **26**, 431 (1970).
13. W. Schwenk, *Corrosion*, **20**, 129t (1964).
14. Leckie, H.P. y Uhlig, *J.Electrochem.Soc.,* **113**, 1262 (1966).
15. S.M. de De Micheli y J.R. Galvele, *Metalurgia (ABM)*, **27**, 589 (1971).
16. Ya. M. Kolotyrkin, *Corrosion*, **19**, 261t (1963).
17. I.G. Murgulescu, O. Radovici y M. Borda, *Corros. Sci.*, **5**, 613 (1965).
18. H.Kaesche, *Z.physk.Chem.*, **NF 34**, 87 (1962).
19. H.H. Uhlig y J.R. Gilman, *Corrosion*, **20**, 289t (1964).
20. H. Bohni y H.H. Uhlig, *J.Electrochem.Soc.*, **116**, 906 (1969).
21. T. Hagyard y J.R. Santhiapillay, *J.Appl.Chem.*, **9**, 323 (1959).
22. C. Edeleanu y U.R. Evans, *Trans.Faraday Soc.*, **47**, 1121 (1951).
23. Ya.M. Kolotyrkin, L.I. Freiman, S.A. Glazkova y G.S. Raskin, *Z.Metallov.*, **10**, 508 (1974).
24. J. Horvath. y H.H. Uhlig, *J.Electrochem Soc.*, **115**, 791 (1968).
25. Ya. M. Kolotyrkin, *Corrosion*, **19**, 261t (1963).
26. T.R. Beck, *J.Electrochem.Soc.*, **120**, 1310 (1973).
27. J.R. Galvele, J.B. Lumsden y R.W. Staehle, *J.Electrochem.Soc.*, **125**, 1204 (1978).
28. K.J. Vetter y H.H. Strehblow, *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.,* **75**, 449 (1970).
29. J. Tousek, *Corros.Sci.*, **12**, 1 (1972).
30. L.I. Freiman y Ya.M. Kolotyrkin, *Z.Metallov.*, **2**, 488 (1966).
31. H.W. Picketing y R.P. Frankenthal, *J.Electrochem.Soc.*, **119**, 1297 (1972).
32. S.B. de Wexler y J.R. Galvele, *J.Electrochem.Soc.,* **121**, 1271 (1974).
33. M Smialowski, Z. Szlarska-Smialowska, M. Rychcik y A. Szummer, *Corros.Sci.*, **9**, 123 (1969).
34. Ya.M. Kolotyrkin, L.I. Freiman, G.S. Raskin y Zh.O. Goinatskaya, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **220**, 156 (1975).
35. Z. Sklarzka-Smialowska, *Corrosion*, **27**, 223 (1971).
36. K. Osozawa, N. Okato, Y. Fukase y K. Yokota, *Corros.Engr.*, **24**, 1 (1975).

37. N.D. Tomashov, G.P. Chernova y O.N. Marcova, *Corrosion*, **20**, 166t (1964).
38. I.L. Muller y J.R. Galvele, *Corros. Sci.,* **17**, 179 (1977).
39. I.L. Muller y J.R. Galvele, *Corros. Sci.*, **17**, 995 (1977).
40. T.P. Hoar, *Trans.Faraday Soc.*, **38**, 1152 (1937).
41. M.J. Pryor, *Corros. Sci.,* **2**, 133 (1962).
42. M.J. Pryor, *J.Electrochem.Soc.*, **110**, 1205 (1963).
43. M.J. Pryor, *J.Electrochem.Soc.*, **112**, 24 (1965).
44. M.J. Pryor, *J.Electrochem.Soc.*, **114**, 1001 (1967).
45. T.P. Hoar, D.C. Mears y G.P. Rockwell, *Corros. Sci.*, **5**, 279 (1965).
46. I.A. Maier y J.R. Galvele, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1594 (1978).
47. T.P. Hoar y W.R. Jacob, *Nature*, **216**, 1299 (1967).
48. T.P. Hoar, *Corros. Sci.*, **7**, 341 (1967).
49. H. Kaesche, *Corrosion-Traitments, Protect.Finition*, **17**, 389 (1969).
50. K.J. Vetter, *Ber.Bunsenges.Physik.Chem.*, **69**, 683 (1965).
51. J. Van Muylder, M. Pourbaix y P. Van Laer, en Rapport Technique N° 127, CEBELCOR, Brussels (1965).
52. J.R. Galvele, *J.Electrochem.Soc.*, **123**, 464 (1976).
53. J.R. Galvele, *Corros. Sci.*, **21**, 551 (1981).
54. N. Sato, *Electrochim. Acta*, **16**, 1683 (1971).
55. J.P. Hunt, en METALS IONS IN AQUEOUS SOLUTIONS. Benjamin (N.York), pag. 46. (1963).
56. L.G. Sillen y A.E. Martell, *Stability Constants of Metal-ion Complexes*, Special Publication No. 17, The Chemical Society, London (1964).
57. L.G. Sillen y A.E. Martell, *Stability Constants of Metal-ion Complexes*, Supplement No. I, S. Pub. No. 25, The Chemical Society, London (1970).
58. T. Suzuki y K. Kitamura, *Corrosion*, **28**, 1 (1972).
59. E.A. Lizlovs y A.P. Bond, *J.Electrochem.Soc.*, **122**, 719 (1975).
60. Leckie, H.P. y Uhlig, *J.Electrochem.Soc.,* **116**, 906 (1969).
61. M. Fontana, en CORROSION ENGINNERING. 3rd Ed. MacGraw-Hill Inc. (New York) (1986).
62. B.E. Wilde y E. Williams, *Electrochim.Acta*, **16**, 1971 (1971).

Capítulo 9

CORROSION BAJO TENSION

9.1. DESCRIPCION DEL PROBLEMA

Resulta trivial decir que al diseñar un equipo, o cualquier estructura, se presta atención a que ninguna parte del mismo esté sometido a cargas mecánicas superiores a las de ruptura del material. Por la misma razón, se cuida que ninguna parte de dicha estructura o equipo esté sometida a tensiones superiores a las de fluencia del material. Esto último también es evidente, pues de otro modo tendríamos, por ejemplo, puentes que se deforman al paso de un vehículo, o gasoductos que se inflan por la presión del gas que distribuyen.

Lamentablemente, pese a haber tomado las anteriores precauciones, tenemos un sinnúmero de casos de calderas a vapor que vuelan en pedazos, techos que se derrumban, gasoductos que explotan, trenes de aterrizaje de aviones que se fracturan, implantes metálicos que se parten, elementos combustibles de reactores nucleares que presentan fisuras, tuberías de acero inoxidable que sufren pérdidas de su contenido por la aparición de fisuras, etc. etc.

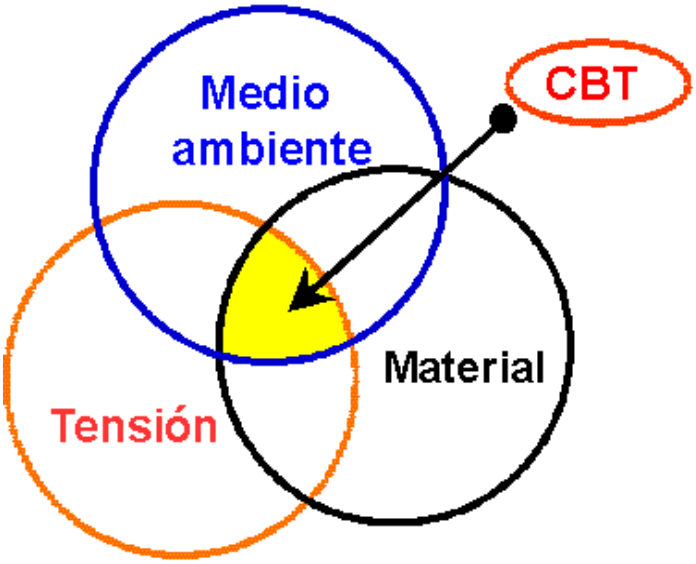


Fig. 9.1. Condiciones en la que suele aparecer la corrosión bajo tensión (CBT).

En todos los casos el material presenta fisuras de apariencia frágil, pese a que las tensiones mecánicas aplicadas fueron bajas, y que el material residual sigue siendo dúctil.

Este fenómeno comenzó a estudiarse a mediados del siglo XIX, y después de más de 150 años de estudio aún no se ha hallado una explicación que reciba aceptación general. El fenómeno aparece cuando un material (metal, polímero o vidrio) es sometido a tensiones moderadas de tracción y ***simultáneamente*** a la acción de un medio corrosivo determinado, figura 9.1. En estas condiciones suelen aparecer fisuras que se propagan a velocidades que varían desde unos pocos milímetros por año hasta varios centímetros por segundo. Este fenómeno se ha denominado ***corrosión bajo tensión*** (CBT) (en inglés: ***stress corrosion cracking*** (SCC)) o más recientemente, teniendo en cuenta la variedad de sistemas involucrados, se lo suele llamar ***fisuración inducida por el medio ambiente*** (en inglés: ***environment-induced cracking***), figura 9.1.

9.2. DEFINICIONES (1)

A continuación se reúnen una serie de definiciones que son fundamentales para la comprensión de este problema (1), pero que lamentablemente son ignoradas con demasiada frecuencia en la literatura del tema.

(i) Fisuración inducida por el medio ambiente

La corrosión bajo tensión (CBT), o la fisuración inducida por el medio ambiente, en un fenómeno por el cual materiales dúctiles, cuando están expuestos a ciertos medios corrosivos, se comportan como materiales frágiles, presentando fisuras a tensiones muy inferiores a las de ruptura.

(ii)..Aspecto físico (Aspect ratio)

Debido a que la propagación de fisuras se produce con muy baja, casi nula, deformación plástica del material, el aspecto físico que presentan las fisuras es de fallas muy estrechas y profundas. Un cociente entre la profundidad de la fisura y su ancho da generalmente valores superiores a 100 y, con mucha frecuencia, superiores a 1000.

(iii) Distribución heterogénea de tensiones mecánicas

Cuando un material que está sufriendo corrosión bajo tensión, es observado desde el medio corrosivo, figura 9.2, lo que el medio corrosivo ve es muy particular. En tanto en las caras de la fisura, en contacto con el medio corrosivo, prácticamente no hay tensiones mecánicas, en el fondo de la fisura hay una alta concentración de tensiones.

(iv) Valor de las tensiones en la punta de la fisura

Es importante conocer el valor que pueden alcanzar las tensiones mecánicas en el fondo de la fisura. Si el material es frágil, figura 9.3, las tensiones aumentarán rápidamente, pudiendo llegar a los valores teóricos de resistencia mecánica del material, que en el caso de los metales se estima en valores entre 10 y 100 GPa.

En el caso de los metales, al tratarse de materiales dúctiles, en la punta de una fisura tensionada aparecerá una zona con deformación plástica, figura 9.4. En este caso las tensiones en el fondo de la fisura dependerán de la dureza del metal, y los valores alcanzables, que teóricamente son algo superiores al punto de fluencia, podrán estar entre 5 y 2000 MPa, dependiendo del punto de fluencia del material considerado.

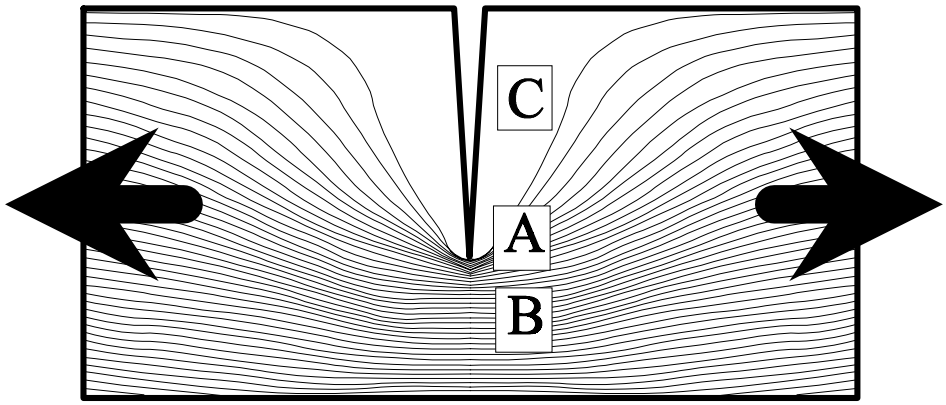


Fig. 9.2. Distribución de tensiones en una fisura tensionada, vista desde el medio corrosivo. **A**: muy alta concentración en la punta de la fisura; **B**: tensiones dentro del metal, no detectables por el medio corrosivo; **C**: las caras de la fisura no presentan tensiones (1).

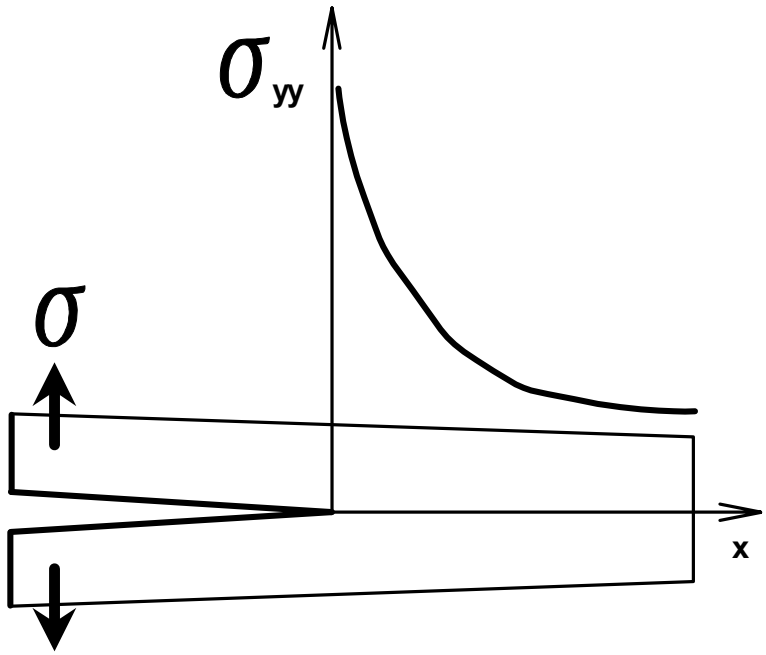


Fig. 9.3. Tensiones de tracción en el fondo de una fisura en un material frágil (1).

(v) Tiempo de inducción

En la práctica las fisuras por corrosión bajo tensión no aparecen en forma inmediata. En general transcurre un lapso de tiempo entre la puesta en servicio de un equipo o estructura, y la aparición de las primeras fisuras. Este lapso lo denominamos tiempo de inducción. Las razones de su existencia son variadas. La CBT puede requerir la presencia de un medio corrosivo ácido, habitual en el interior de picaduras o de rendijas. En este caso el tiempo de inducción está dado por el tiempo que tardan en aparecer las primeras picaduras o corrosión en rendijas. En otros casos hay una concentración mínima

de iones agresivos, por ejemplo cloruros, necesaria para iniciar la CBT. En este caso el tiempo de inducción está dado por la rapidez con la que se acumulan estas especies agresivas. El conocimiento de estos factores es muy importante, desde el punto de vista práctico, pues un tiempo de inducción suficientemente prolongado puede permitir el uso de materiales susceptibles a CBT sin que los problemas se presenten.

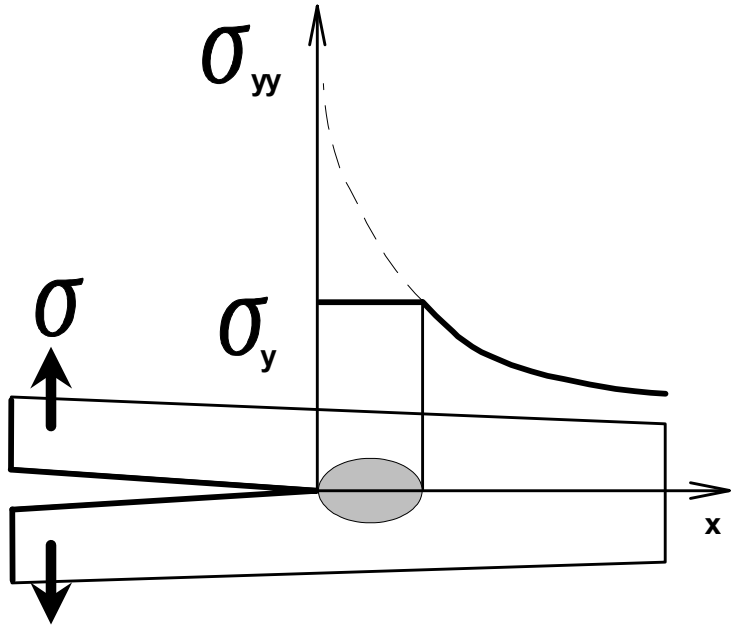


Fig. 9.4. Tensiones de tracción en el fondo de una fisura en un material dúctil. El valor de la tensión en el fondo de la fisura aumentará en forma similar al de la figura 9.3, pero su valor máximo estará limitado por el punto de fluencia del metal (1).

(vi) Tiempo de fractura

El tiempo de fractura era un dato muy frecuente en la literatura de CBT de hace varias décadas. Era resultado del tipo de ensayos utilizados en esa época. El tiempo de fractura incluye la suma del tiempo de inducción y el tiempo de propagación de las fisuras. Aún se suelen mostrar gráficos de tiempos de fractura, principalmente como criterio comparativo. Pero se ha comprobado que este parámetro no sirve cuando se trata del diseño de componentes o estructuras. La ausencia de fracturas después de un tiempo de exposición muy prolongado, no necesariamente indica que el material es inmune a la CBT. Puede indicar que las condiciones experimentales no eran las adecuadas para nuclear las primeras fisuras.

(vii) Etapa controlante

Siendo la CBT un proceso de interacción entre un sólido tensionado y un medio líquido o gaseoso, cualquiera sea el mecanismo por el cual se propagan las fisuras, habrá una serie de etapas claramente distinguibles en el proceso.

Las etapas involucradas pueden ser numerosas y muy variadas, y pueden variar en diferentes sistemas de CBT. En forma arbitraria, y sin que esto pretenda ser exhaustivo, se podrían identificar las siguientes etapas (1):

1.- Propagación de una onda elástica en el material

2.- Difusión de las especies activas en el medio corrosivo

3.- Reacción responsable, a nivel molecular, del proceso de propagación de la fisura. (Por ejemplo: (i) disolución de un átomo de metal, (ii) decohesión de dos átomos de metal inducida por el medio, (iii) arribo de una vacancia a la punta de la fisura, (iv) ruptura de un enlace químico, etc.)

4.- Difusión de los productos de reacción

5.- Relajación de la fisura.

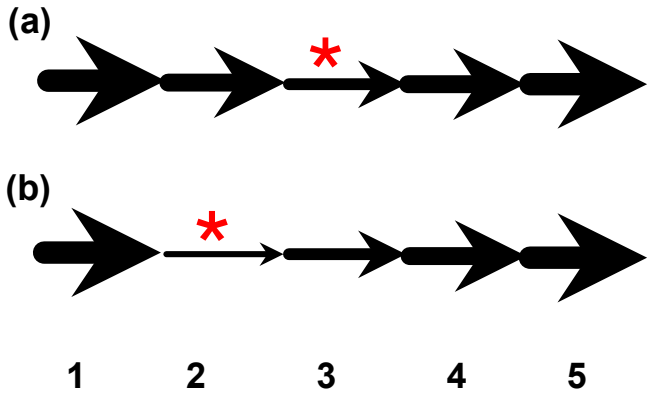


Fig. 9.5. Hipotéticas etapas que compondrían un proceso de corrosión bajo tensión (2). El grosor de la flecha es proporcional a la velocidad con la que se desarrolla cada etapa. La etapa más lenta es la ***etapa controlante*** del proceso. En el caso (a) la etapa controlante sería la **3**, en tanto que en el caso (b) sería la **2**.

En la figura 9.5.(a) la etapa controlante sería por ejemplo la velocidad de reacción entre el metal y el medio corrosivo para propagar la fisura. Pero si la velocidad de la reacción se incremente, por ejemplo aumentando el potencial de electrodo del sistema, llega un momento en el que la velocidad de arribo de la especie corrosiva a la punta de la fisura deja de ser suficientemente alta para mantener la reacción **3**. A partir de ese momento, el proceso comienza a ser controlado por la velocidad de llegada de la especie agresiva, etapa **2**, figura 9.5.(b).

La observación anterior de sumamente importante en el estudio de mecanismos de CBT. Una forma de poner a prueba un mecanismo de CBT es medir la velocidad de propagación de las fisuras y compararla con las predicciones del mecanismo. Normalmente los mecanismos de CBT describen el proceso de ocurre en la punta de la fisura, reacción **3**. Si se quiere poner a prueba un mecanismo debe tenerse particular cuidado que las mediciones se realicen en las condiciones en las que **3** es la etapa controlante. Tan pronto se aparten de estas condiciones, lo que se mida no dará ninguna información válida sobre el mecanismo que se quiere estudiar. Lamentablemente, es frecuente encontrar en la literatura de CBT que este principio elemental es ignorado.

Las figuras 9.6 y 9.7 son un buen ejemplo de la importancia de la etapa controlante en el estudio de mecanismos de CBT.

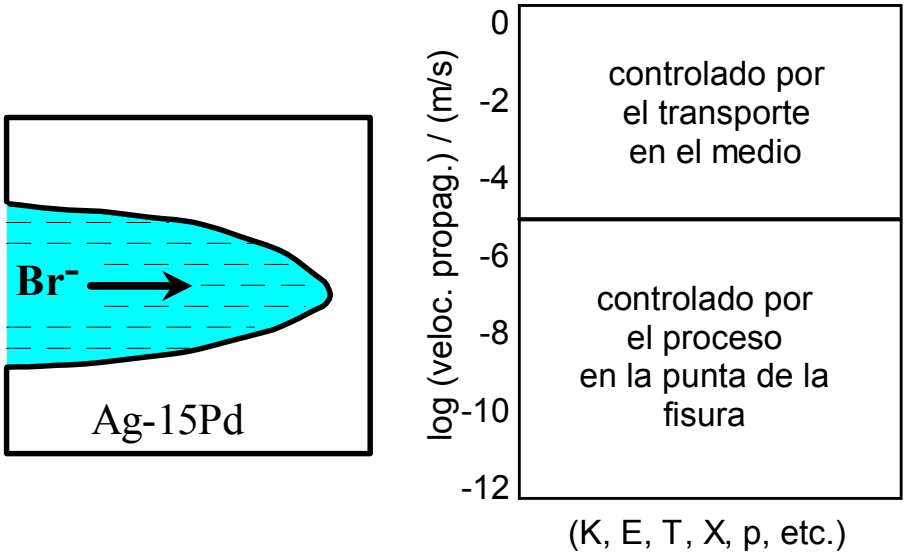


Fig. 9.6. Ejemplo de corrosión bajo tensión, tal como lo presenta la aleación de Ag-15Pd en soluciones acuosas de bromuros (1). El gráfico de la izquierda representa un corte de la fisura, en tanto que el de la derecha representa la velocidad de propagación de fisuras en función de diversas variables experimentales, tales como temperatura (T), potencial (E), presión (p), etc.

La figura 9.6 muestra un ejemplo de corrosión bajo tensión de un metal en una solución acuosa. El ejemplo describe el caso de CBT de una aleación de Ag-15Pd en una solución 1M de KBr. Lo mismo se aplica, por ejemplo, en el caso de CBT de un acero inoxidable austenítico, del tipo Fe-18%Cr-8%Ni, en una solución de cloruros.

En el caso de la CBT de Ag-15Pd en KBr, para que comience la fisuración del metal es necesario que se forme sobre el mismo el compuesto AgBr (3). En otras palabras, es necesario que lleguen iones bromuro al fondo de la fisura, para que la misma pueda seguir propagándose. En la figura 9.7 se muestran las velocidades de propagación de fisuras medidas a diferentes potenciales. En la misma figura se ha superpuesto la velocidad teórica máxima de fisuración permitida por la difusión del ion bromuro en la solución, dentro de la fisura. En la figura 9.7 el sobrepotencial 0V corresponde a la formación del compuesto AgBr. A medida que se aumenta el sobrepotencial aumenta la velocidad de propagación de fisuras. Hasta un sobrepotencial de 0,2V la velocidad de propagación de fisuras es inferior al máximo permitido por la difusión del bromuro en la solución. En este rango de potenciales, 0V a 0,2V, la etapa controlante es el proceso que se desarrolla en el fondo de la fisura. Por encima de este sobrepotencial la velocidad del proceso está definida por la velocidad de difusión del ion bromuro en la solución. La velocidad de propagación de fisuras medida a estos sobrepotenciales altos no da ninguna información sobre el mecanismo que se desarrolla en el fondo de la fisura. En general puede decirse que, en soluciones acuosas, las máximas velocidades de propagación relacionadas con el proceso en el fondo de la fisura tienen un límite máximo de 10^{-5} a 10^{-6} m/s.

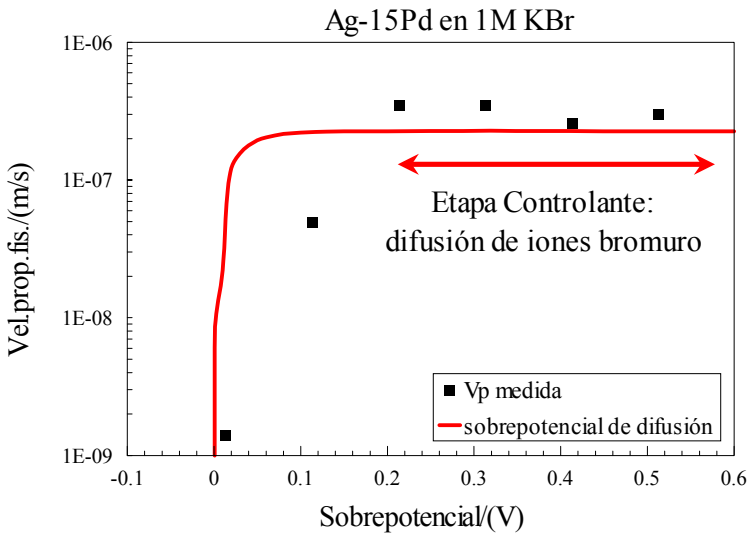


Fig. 9.7. Datos experimentales de propagación de fisuras en Ag-15Pd expuesto a una solución de KBr. El sobrepotencial 0V corresponde al potencial de formación de AgBr. Entre 0V y 0,2V la etapa controlante es la reacción en la punta de la fisura. A partir de 0,2V el proceso controlante es la velocidad de difusión de iones bromuro en la fisura (Duffó y Galvele (3)).

Otras formas de fisuración por el medio ambiente presentan otras velocidades máximas de fisuración controladas por el proceso en el fondo de la fisura. Por ejemplo Numerosos metales, sometidos a tensiones de tracción, y en contacto con metales líquidos, también se fisuran. Esto se conoce como fisuración en metales líquidos (LME, Liquid Metal Embrittlement), y la figura 9.8 muestra las condiciones límite.

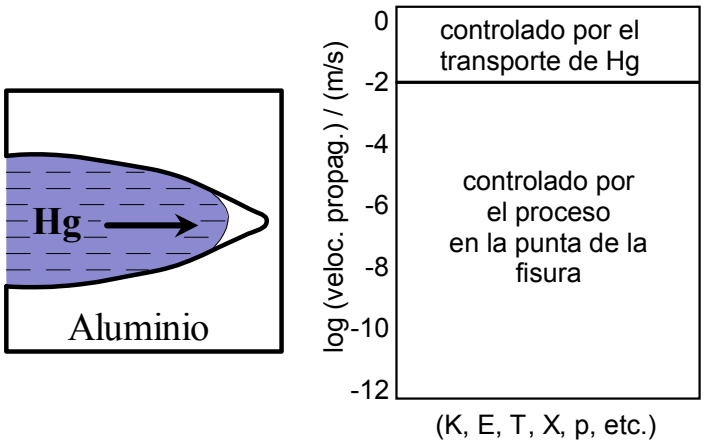


Fig. 9.8. Ejemplo de fisuración en metales líquidos: por ej.: aluminio tensionado en presencia de mercurio líquido (1).

Este problema puede presentarse en casos que a primera vista parecerían improbables o hasta imposibles. Uno de ellos, por ejemplo, es el que se muestra en la Tabla 9.1, (4).

Tabla 9.1. Contenido de mercurio en posos de gas natural en el mundo (4).

Lugar	μg/Nm^3
Argelia (cabeza de pozo)	50 - 80
Argelia (entrada a tubería)	0.1 - 89
Argelia (entrada a planta de Skikda)	0.001- 0.65
Groningen (cabeza de pozo)	180
Groningen (a tubería)	12
Alemania, Norte (cabeza de pozo)	15 - 450
Alemania, Sur (cabeza de pozo)	<0.1 - 0.3
América del Sur	69 - 119
Lejano Oriente (Paquistán)	3 - 20
Lejano Oriente	58 - 193
Lejano Oriente	0.02 - 0.16
Angola, Africa	0.3 - 130
Medio Oriente (Irán)	1 - 9
Gasoducto en el éste de USA	0.0019 - 0.44
Gasoducto en el medio oeste de USA	0.001 - 0.10
América del Norte	0.005 - 0.040
Sumatra, Indonesia	200 - 300

El mercurio presente en fase vapor en el gas no produce fisuración del aluminio. Pero, antes de enviarlo al consumo, el gas es tratado, entre otras cosas, para extraerle hidrocarburos de interés industrial. Este tratamiento, que incluye procesos de enfriamiento del gas, puede llegar a acumular en algunos componentes de la planta mercurio líquido. Dado que muchos de estos componentes son de aleaciones de aluminio, el problema planteado en la Fig. 9.8 puede llegar a presentarse.

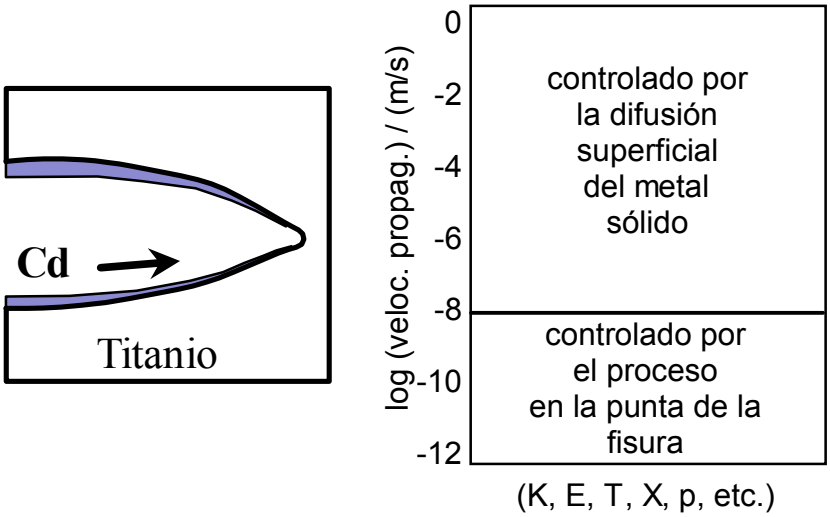


Fig. 9.9. Ejemplo de fisuración por metales sólidos: por ej.: titanio tensionado en contacto con cadmio sólido (1).

También es conocida la fisuración de metales en contacto con otros metales sólidos de menor punto de fusión: fisuración en metales sólidos (SME, Solid Metal Embrittlement), figura 9.9.

Finalmente, es frecuente hallar casos de fisuración en condiciones en las que el metal está expuesto a la acción de hidrógeno gaseoso o en soluciones acuosas en las que el desprendimiento de hidrógeno es termodinámicamente posible, se los conoce como fragilización por hidrógeno (HE, Hydrogen Embrittlement), figura 9.10.

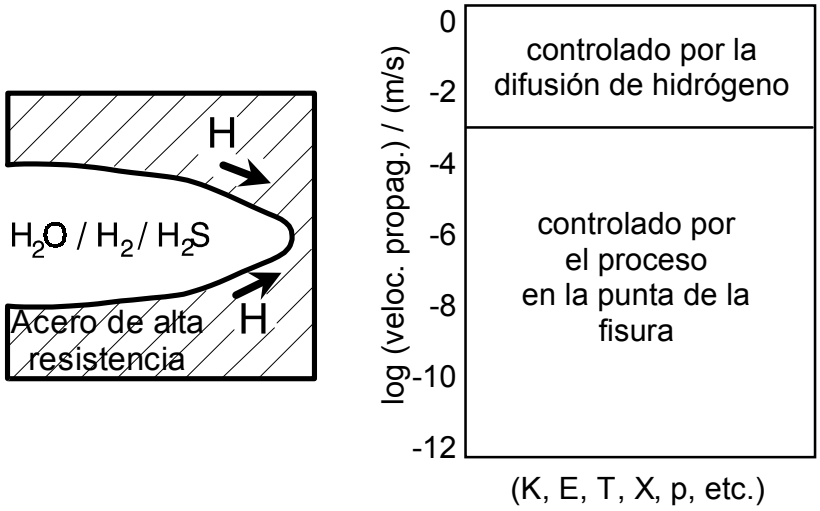


Fig. 9.10. Ejemplo de fragilización por hidrógeno. Acero de alta resistencia mecánica tensionado en una solución acuosa conteniendo H_2S (1).

(viii) Factor de concentración de tensiones

La resistencia mecánica ideal de un sólido se estima que está entre 10 y 100 GPa (5). Las tensiones de ruptura medidas en materiales frágiles, tales como el vidrio, son inferiores a un centésimo del valor ideal. Para explicar esta diferencia Griffith (6) supuso la existencia de pequeñas fisuras que, al actuar como concentradoras de tensiones (Fig. 9.2) provocaban la fractura prematura del material. De acuerdo a Griffith, la tensión crítica para la propagación de la fisura, σ_c, en presencia de esas fisuras, sería:

$$\sigma_C = \left[\frac{2E \,.\, \gamma}{a \,.\pi} \right]^{1/2} \qquad [9.1]$$

siendo E el módulo elástico, γ la energía libre de la superficie, y *a* el tamaño de la fisura. Esta ecuación se desarrolló suponiendo que para que la fisura se propague la energía suministrada debía ser igual a la energía necesaria para crear las nuevas superficies resultantes de la propagación de la fisura. Esta ecuación se aplica solamente a materiales idealmente frágiles, por cuanto no se tiene en cuenta ninguna deformación plástica. En la moyoría de los sólidos, y en particular en los metales, hay un importante consumo de energía por deformación plástica en la punta de la fisura. Esto fue tenido en cuenta por Orowan (7) quien propuso la siguiente ecuación modificada:

$$\sigma_C = \left[\frac{2E\left(\gamma + \gamma_P\right)}{a\,.\pi} \right]^{1/2} \qquad [9.2]$$

donde γ_P es la energía debida a la deformación plástica. Tanto la ecuación [9.1] como la [9.2] presuponen que las fisuras son agudas. La condición para que una fisura se propague es que se supere el valor dado por: $\sigma_c \,.\, (a \,.\, \pi)^{1/2}$, que es característico para cada material. La expresión $\sigma_c \,.\, (a \,.\, \pi)^{1/2}$, de gran importancia en el estudio de la mecánica de fractura, se denomina ***factor de concentración de tensiones***, y se lo identifica con la letra K.

Las ecuaciones [9.1] y [9.2] se refieren a la propagación de fisuras agudas, en ausencia de medios corrosivos. En corrosión bajo tensión, tal como se vio al hablar del aspecto físico de las fisuras, también se está en presencia de fisuras agudas, pero la tensión aplicada es muy inferior a σ_c, y las fisuras no se propagan en ausencia del medio corrosivo. La distribución de tensiones que puede esperarse es la indicada en las Figuras 9.3 y 9.4.

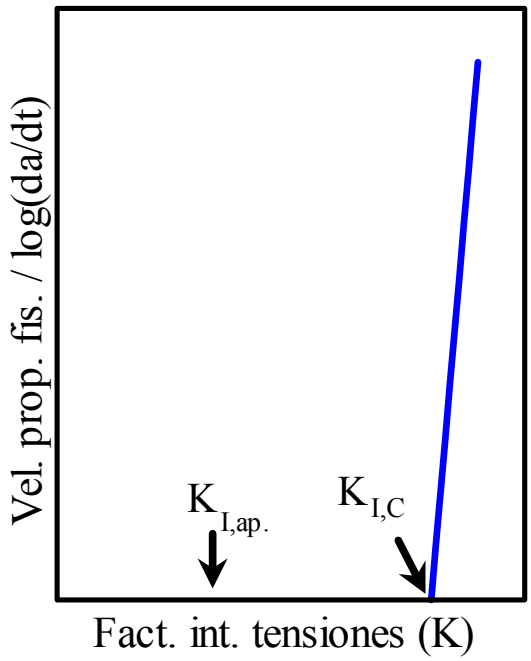


Fig. 9.11. Diagrama esquemático que muestra la relación existente entre la velocidad de propagación de fisuras y el factor de intensidad de tensiones, en ausencia de medios corrosivos.

Tal como lo indica la ecuación [9.2], las fisuras se propagarán en forma espontánea solamente cuando la tensión aplicada es superior a σ_c. Cuando se consideran los factores de concentración de tensiones, el valor crítico de la tensión estará relacionado también con un valor crítico de K, que llamaremos $K_{I,C}$, tal como se muestra en la Fig. 9.11. Si se aplica una concentración de tensiones inferior a la crítica, indicada en la Fig. 9.11 como $K_{I,ap}$, no habrá ninguna propagación de fisuras detectable. Sólo cuando la concentración de tensiones supera el valor de $K_{I,C}$ aparece una propagación de fisuras medible. En presencia de un medio corrosivo, en cambio, las fisuras comienzan a propagarse a valores de concentración de tensiones muy inferior, tal como lo muestra la

Fig. 9.12. Existe también aquí un valor mínimo de concentración de tensiones por debajo del cual no se propagan las fisuras, $K_{I,SCC}$, pero el mismo es considerablemente inferior a $K_{I,C}$. Suelen distinguirse además tres zonas características, Fig. 9.12. La zona I, donde la velocidad de propagación de fisuras depende fuertemente de las tensiones aplicadas, la zona II, donde la velocidad de propagación de fisuras se vuelve independiente de las tensiones aplicadas, y la zona III, que coincide con los valores de la Fig. 9.11, y es independiente del medio corrosivo.

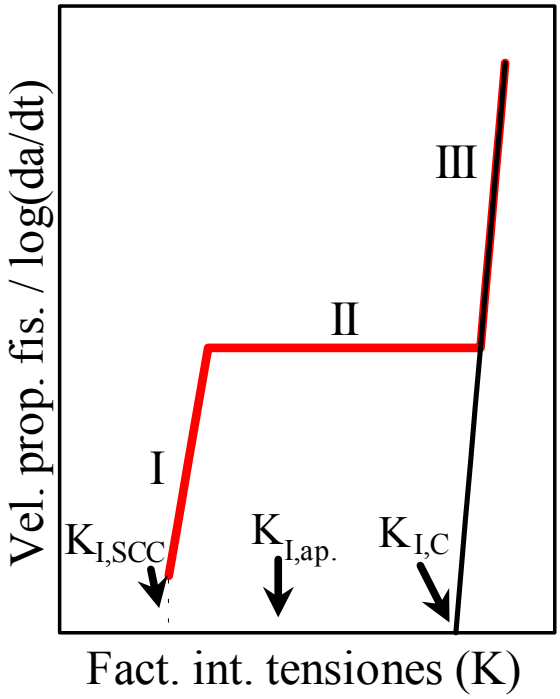


Fig. 9.12. Modificación del diagrama anterior cuando hay fisuración inducida por el medio en el que se encuentra el material.

(ix) Reducción de área

Una característica importante del fenómeno de corrosión bajo tensión es la apariencia de ruptura frágil que presenta la superficie de fractura. Un metal dúctil, traccionado al aire, se rompe con una importante reducción en área, tal como se ve en la figura 9.13. En cambio, el mismo metal traccionado en un medio en el que sufre corrosión bajo tensión se fisura con una pequeña reducción de área, figura 9.14. La superficie lateral del metal corroído suele presentar también numerosas fisuras, las que no atraviesan el total del material, figura 9.15. Tal como puede observarse, la apariencia de estas fisuras sugieren que se está en presencia de un material frágil, ya que la aparición de dichas fisuras se produce sin una deformación plástica visible. La fragilidad es sólo aparente, porque si se deforma al metal en ausencia del medio corrosivo, se observa que no es frágil, sino que muestra apreciable deformación plástica antes de romper.

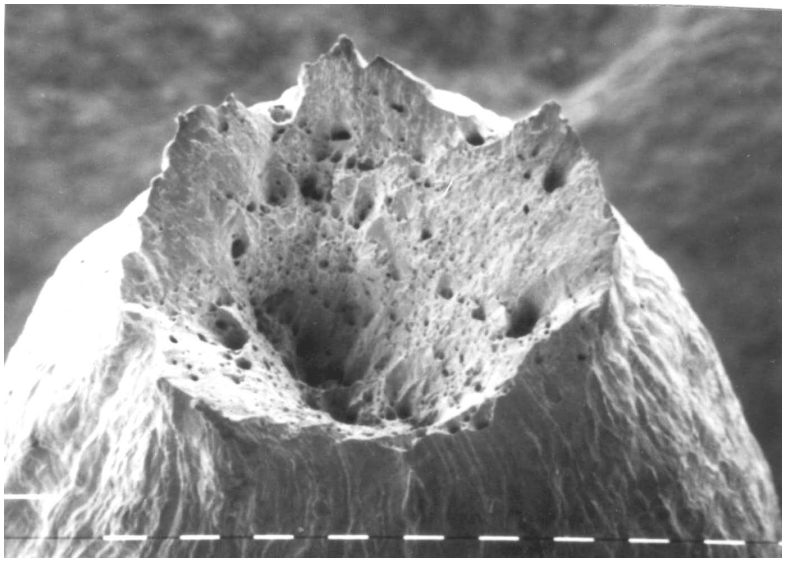


Fig. 9.13. Superficie de fractura dúctil vista en un microscopio electrónico de barrido. Alambre de latón roto al aire. (guión=100μm). Obsérvese la importante reducción del diámetro del alambre antes de la ruptura (1).

Fig. 9.14. Superficie de fractura frágil debida a CBT. Alambre de latón traccionado en una solución acuosa de $NaNO_2$. Nótese la diferencia con la Fig. 9.6. Hay una pequeña reducción en el diámetro del alambre, y se observan fisuras en los costados del mismo (1).

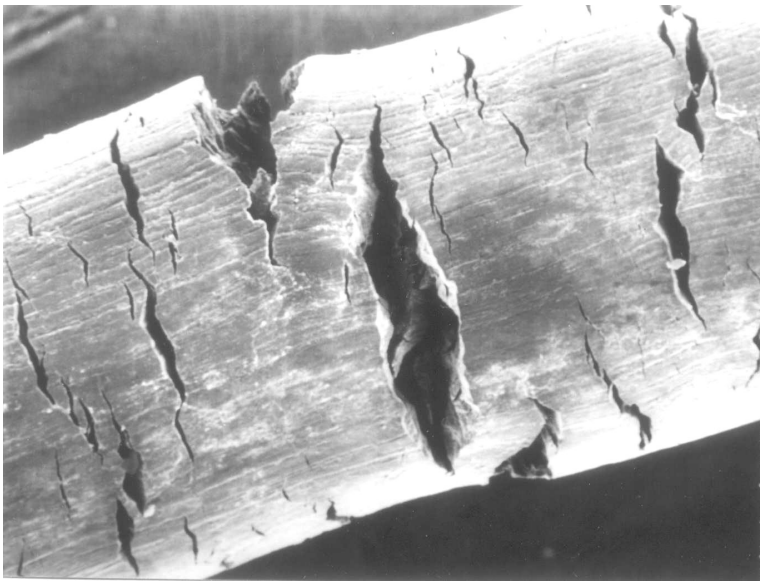


Fig. 9.15. Superficie lateral de la muestra de la Fig. 9.7. Nótese la presencia de numerosas fisuras que dan la apariencia de un material frágil. Si la tracción se continúa en ausencia del medio corrosivo, las fisuras dejan de propagarse y el metal aún no fisurado muestra nuevamente un comportamiento dúctil (1).

9.3. EXTENSIÓN DEL PROBLEMA

Prácticamente todas las aleaciones, muchos metales puros, y un gran número de sólidos no-metálicos, tanto cristalinos como amorfos, son susceptibles a la fisuración inducida por el medio ambiente. Al comenzar a estudiarse la corrosión bajo tensión se creía que la misma aparecía en presencia de medios corrosivos muy específicos. La literatura primitiva en el tema dice que el acero al carbono se fisura en medios alcalinos y en soluciones de nitratos, que los aceros inoxidables lo hacen solamente en presencia de cloruros, y que los latones se fisuran en soluciones amoniacales. A medida que se fue estudiando el problema el número de medios corrosivos que fisuraban un mismo metal fue creciendo en forma importante, y la idea de especificidad fue perdiendo fuerza. Sin embargo, si bien muchos medios corrosivos pueden inducir a la corrosión bajo tensión, cada uno de ellos lo hace con diferentes grados de agresividad. Así es como, por ejemplo un mismo metal puede fisurarse en un determinado medio a velocidades inferiores a 10^{-11} m/s en otros llega a velocidades superiores a 10^{-2} m/s. Además debe tenerse presente que para cada material existe un gran número de medios en los que la corrosión bajo tensión no fue nunca observada.

9.4. DESARROLLO HISTÓRICO

Los primeros casos documentados sobre problemas ocasionados por la corrosión bajo tensión datan del siglo pasado y se refieren a explosiones sufridas por calderas fabricadas con aceros de bajo carbono (C<0,2%). El problema se presentaba bajo la forma de fisuras intergranulares que culminaban con la rotura catastrófica de los equipos. Entre 1865 y 1870 se registraron en Inglaterra 288 explosiones de calderas, muchas de ellas atribuibles a este fenómeno (8). Según los registros de la Hartford Steam Boiler

Inspection and Insurance Co. (9) en el año 1880 en los Estados Unidos explotaron 170 calderas de vapor matando a 259 personas e hiriendo a otras 555. En ese entonces, la mayoría de las industrias empleaban propulsión a vapor, por lo que la lista de equipos e industrias damnificadas incluyen destilerías, acerías, grúas, locomotoras, barcos, etc. También fueron mencionados problemas similares en Alemania. Estos inconvenientes fueron atribuidos en su momento a las tensiones residuales producidas por el remachado de las calderas o por la forma de fijación de los colectores de vapor (10). En la Fig. 9.16 se muestra el aspecto del colector de una caldera que falló por corrosión bajo tensión. En 1895 se tuvieron evidencias de la naturaleza metalúrgica del proceso (11) y en 1912 se determinó que la causa de las fallas era la alta concentración de álcali que se alcanzaba en determinadas zonas de la caldera y donde se encontraba material deformado. Debido a ello, el fenómeno fue denominado *fragilización cáustica*. La presencia de álcali era debida a que al agua de las calderas se le agregaba hidróxido o carbonato de sodio para evitar que el acero se corroyera, ya que en medio alcalino se le forma una capa pasivante que lo protege de la corrosión generalizada. En 1930 se resolvió técnicamente el problema mediante el adecuado tratamiento químico del agua, el uso de colectores de vapor soldados y la modificación de los diseños (10,11) y recién en 1967 se pudo reproducir en el laboratorio la fragilidad cáustica de calderas (12), vale decir cien años después de la aparición del problema.

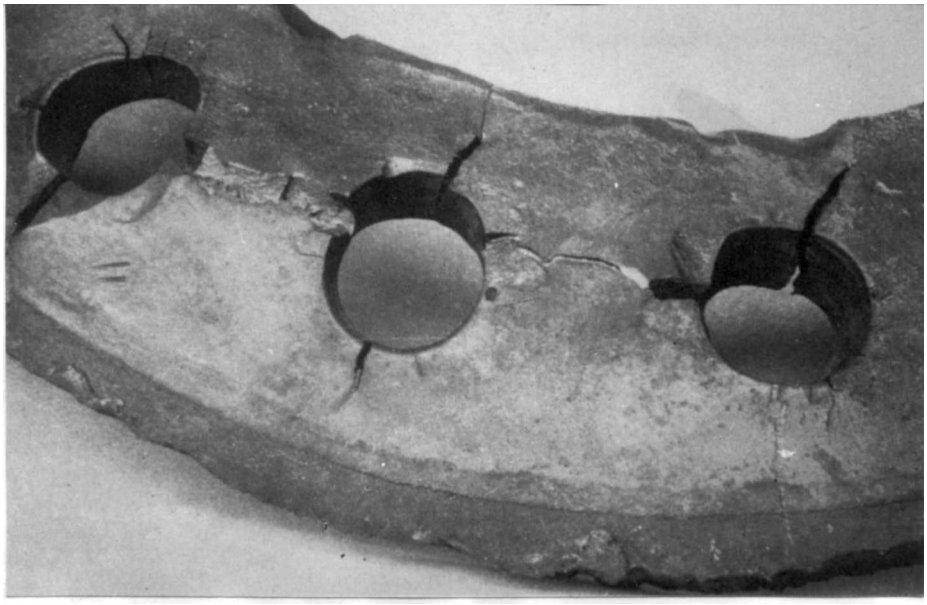


Fig. 9.16. Colector de caldera que presenta fisuración en los agujeros de los remaches.

En orden cronológico, el segundo caso publicado sobre los efectos de la corrosión bajo tensión se remontan al año 1886 (13). En ese entonces las monturas de las lentes eran fabricadas en aleación Au-Cu, y se deseaba desarrollar aleaciones con el menor contenido posible de oro. Se observó que para contenidos de oro menores al 60% (correspondiente a aproximadamente 14 kilates) las deformaciones en frío producían tensiones residuales que llevaban a la fisuración de las piezas cuando estas eran introducidas en una solución acuosa de $FeCl_3$.

El siguiente caso de corrosión bajo tensión se remonta a principios de este siglo durante la guerra anglo-boer (14,15). Este fenómeno se presentaba en las vainas de cartuchos construidas en α-latón (70%Cu - 30%Zn) en depósitos de municiones en Africa (Fig. 9.17). Se observó que los cartuchos que sufrieron este problema habían estado almacenados cerca de establos, en zonas cálidas y húmedas. El nombre que se le dio al fenómeno fue el de *season cracking* debido a que la apariencia se asemejaba al de la madera estacionada (seasoned). Recién en el Simposio de Corrosión Bajo Tensión de 1944, auspiciado por la ASTM y la AIME (donde más de la mitad de los trabajos presentados estaban relacionados con corrosión bajo tensión de latones), se expuso la causa de las fallas. Se determinó que el agente agresivo era el ión amonio, proveniente de la descomposición de materia orgánica nitrogenada en los establos debida a la acción de la humedad y el calor y que las tensiones habían sido generadas durante el proceso de fabricación de los cartuchos por el trabajado en frío. El problema fue resuelto por medio del relevado de tensiones o tratamientos térmicos a bajas temperaturas durante la manufacturación de los cartuchos (16). En la actualidad se sabe que el ion amonio es uno de los agentes mas agresivos para producir corrosión bajo tensión en los α-latones.

Fig. 9.17. Corrosión bajo tensión en cartuchos de α-latón.

El primer caso de corrosión bajo tensión del aluminio fue publicado durante un simposio de la Faraday Society (17). Este caso dio lugar a una de las primeras teorías de corrosión bajo tensión (de la que se hará mención más adelante). Con el desarrollo de aleaciones de aluminio termotratables y la obtención de aleaciones livianas con alta resistencia mecánica, se extendió rápidamente su aplicación a la industria aeronáutica y espacial. Así comienzan a aparecer problemas de corrosión bajo tensión en aeronaves, que incluyen fallas durante la construcción de dirigibles en Alemania (18), en los cohetes Saturno y Apolo y en los módulos de excursión lunar (19).

En el ya mencionado simposio de 1944, se expusieron los primeros casos de corrosión bajo tensión en aceros inoxidables (20). Este material estaba siendo usado

ampliamente en todo tipo de industrias desde su aparición en 1911. El problema se detectó en la industria cafetera, en máquinas de teñido y en camisas de calentamiento con vapor, y el causante en todos los casos era el cloruro contenido en el agua de alimentación de los equipos. Hoy se sabe que contenidos de cloruros tan bajos como 2 p.p.m. provocan a 200^0C la fisuración del acero inoxidable en poco tiempo (21).

Corrosión bajo tensión del níquel y sus aleaciones se detectaron a mediados del siglo XX en equipos tubulares expuestos a soluciones de soda cáustica a altas temperaturas (22).

Con el advenimiento de la investigación aeroespacial, y la utilización de nuevas aleaciones, se incrementan los casos de corrosión bajo tensión conocidos. Informes de finales de la década del 50 (23) revelaron fracturas producidas en cámaras para cohetes propulsados por combustible sólido fabricadas con aceros de alta resistencia del tipo H-11, ocurridas durante los ensayos hidráulicos. Estas cámaras estaban diseñadas para soportar presiones mayores que 240.000 p.s.i., sin embargo durante el ensayo fallaron a 185.000 p.s.i. Los estudios posteriores confirmaron que el ataque se inició en una zona corroída (posiblemente por efecto de alguna solución de limpieza o decapante) y se propagó durante el ensayo debido a las tensiones generadas en el mismo (24,25).

La primera mención de que el titanio sufre corrosión bajo tensión fue publicada en 1953 por G.C.Kieffer y W.W.Harple, y citada por Beck (26). En ese caso el agente agresivo era el ácido nítrico fumante. A mediados de la década del 50 también se descubre fisuración del titanio causado por sales fundidas. El titanio y sus aleaciones son muy adecuados para su utilización en la construcción de recipientes de presión de cohetes debido a su excelente relación resistencia mecánica/peso, y se lo empleaba fundamentalmente para el almacenamiento de hidrógeno y oxígeno líquido, tetróxido de dinitrógeno, hidrazina y sus derivados, etc. En 1964 se encuentra que una aleación de titanio (Ti-6%Al-4%V) falla durante una prueba de presión que se le hace a las cámaras de motores de cohetes del proyecto Apolo (27). La causa de la fisuración fue el metanol que se empleaba para efectuar las pruebas de presión, que hasta ese entonces se lo tenía como inerte frente al titanio (19). En el mismo proyecto también se producen fallas en enero de 1965 (27) cuando la prueba de presión se realiza con el mismo combustible que empleará la nave: tetróxido de dinitrógeno al 99,99% . Al poco tiempo se descubre que algunas de las impurezas del tetróxido de dinitrógeno, remanentes del proceso de fabricación, son inhibidoras de la corrosión bajo tensión del titanio, por lo que en la especificación del combustible a emplear, se incluyeron determinadas concentraciones de impurezas inhibidoras.

Otros ejemplos de corrosión bajo tensión, en que las pérdidas ocasionadas fueron económicas y de vidas humanas, es citado por Brown (19). Se relata el colapso del "Silver Bridge", sobre el río Ohio, el 15 de diciembre de 1967, en el cual fallecen 46 personas. El derrumbe fue atribuido a la fractura por corrosión bajo tensión de un anillo de acero de alta resistencia, que soportaba toda la estructura. La causa de la fisuración, fue la presencia del ion cloruro proveniente de la sal que se agrega a las carreteras en invierno a efectos de disminuir el punto de fusión del hielo.

En la actualidad, con el desarrollo de nuevos materiales y su aplicación en otros tantos nuevos sistemas, los casos de corrosión bajo tensión publicados crecieron en forma

exponencial, por lo que describirlos en detalle resulta irrelevante. No hay industria ni aplicación practica de aleaciones metálicas que esté exenta de sufrir corrosión bajo tensión. La incógnita planteada es bajo qué mecanismo se propaga la corrosión bajo tensión y una vez resuelta la misma, cuáles serán los medios para evitarla.

9.5. MORFOLOGIA DE LA CBT

Este fenómeno puede presentarse bajo dos morfologías diferentes:

a) intergranular, que es cuando las fisuras avanzan por los limites de grano. El aspecto de la superficie de fractura y el corte metalográfico de un material que sufrió corrosión bajo tensión con esta morfología se observa en la Fig. 9.18 y 9.19;

b) transgranular, que es cuando las fisuras al avanzar lo hacen atravesando los granos. El aspecto de la superficie de fractura y el corte metalográfico correspondiente se muestran en la Fig. 9.20 y 9.21.

También se describen casos en los que se observan mezclas de ambas morfologías, tal como se ve en la Fig. 9.22.

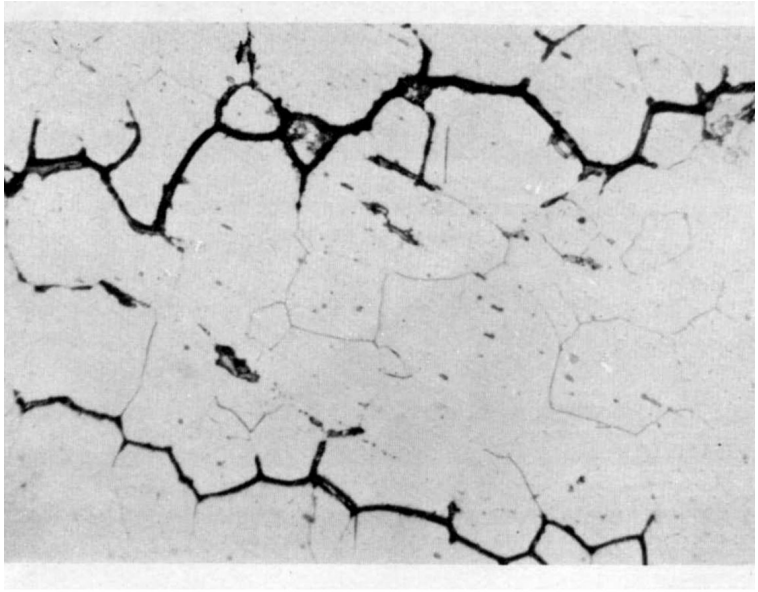


Fig. 9.18. Corte metalográfico mostrando corrosión bajo tensión intergranular. Fragilización cáustica en calderas (150X) (28).

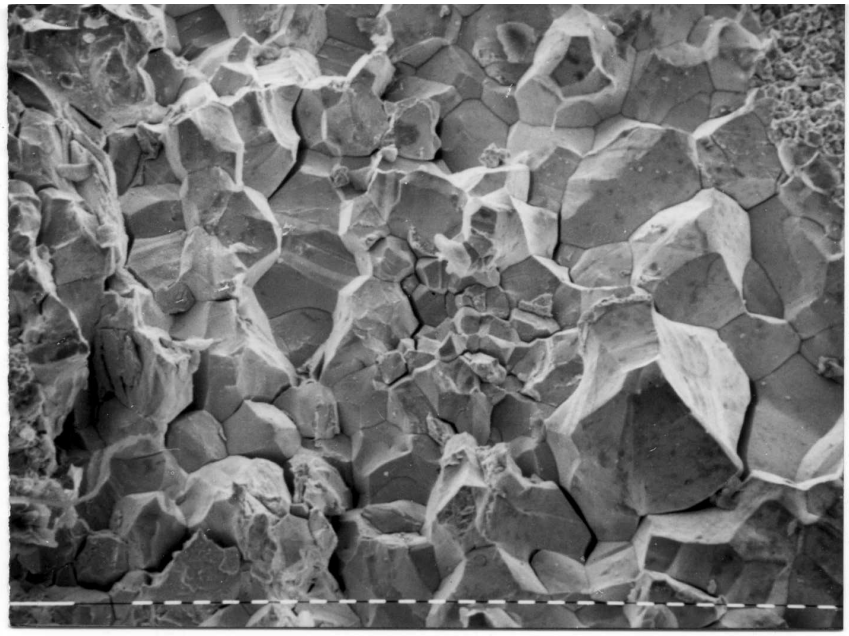


Fig. 9.19. Superficie de fractura de corrosión bajo tensión intergranular. Ag-15Pd traccionado en tolueno saturado con yodo. (400X) (Duffó (29)).

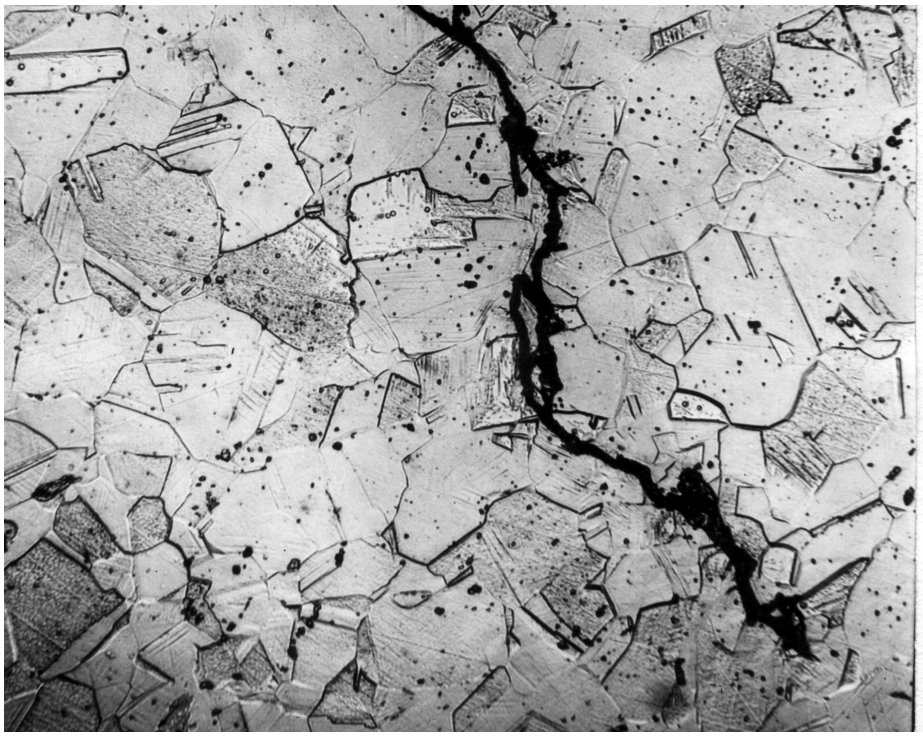


Fig. 9.20. Corrosión bajo tensión transgranular de acero inoxidable austenítico en cloruros. Corte metalográfico. (300X).

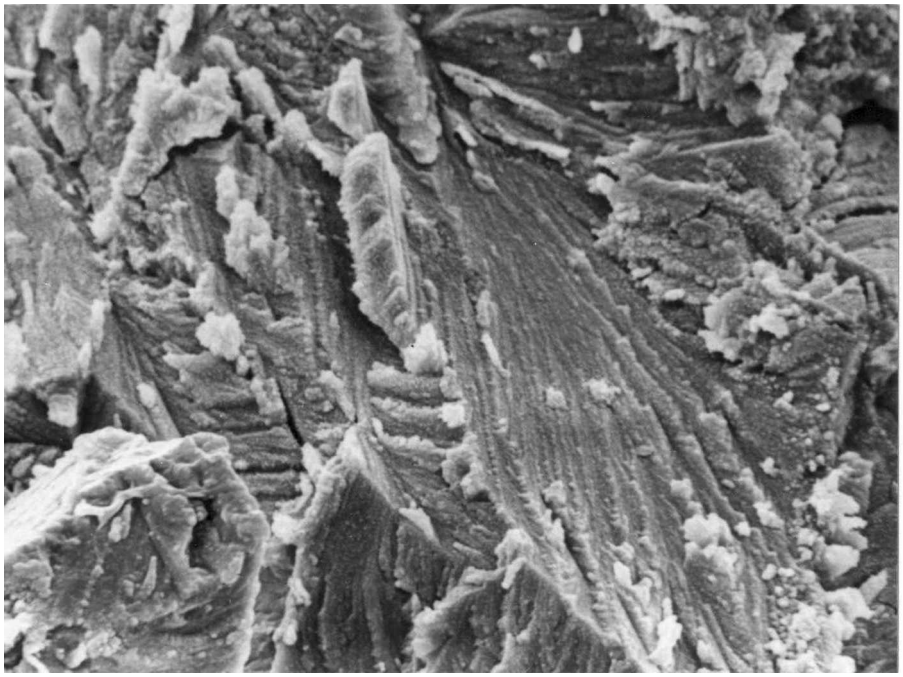


Fig. 9.21. Superficie de fractura transgranular. Corrosión bajo tensión de latón en nitritos. (400X).

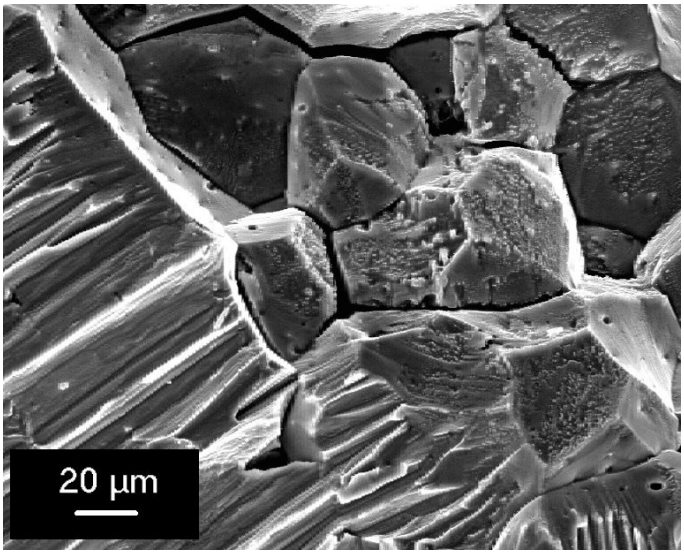


Fig. 9.13. Transición de fractura intergranular a transgranular. C.b.t. de circonio en iodo disuelto en propanol. Superficie de fractura (Farina *et al.* (30)).

9.4. METODOS DE ENSAYO

A efectos de poder predecir el comportamiento de componentes y estructuras metálicas es necesario efectuar ensayos para poder seleccionar los materiales más adecuados para cada aplicación.

Las técnicas que permiten determinar la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión pueden ser divididas en cuatro grupos, según el tipo de ensayo:

a) Probetas planas bajo carga constante.
b) Probetas con deformación impuesta.
c) Probetas prefisuradas bajo carga constante.
d) Probetas planas o alambres deformados dinámicamente por tracción.

A continuación se dará una breve explicación de cada uno de estos métodos.

a) Probetas planas bajo carga constante.

Estas probetas incluyen a aquellas tensionadas axialmente mediante un carga constante, aquellas flexionadas mediante la aplicación de fuerzas laterales y los anillos "C" que se tensionan mediante compresión (cerrándolos mediante un bulón) o expansión (abriéndolos mediante una cuña) (Fig. 9.14).

En estos ensayos, donde la tensión aplicada corresponde a la zona elástica del material, se determina el tiempo de fractura de la probeta en un determinado medio, en función de la tensión mecánica aplicada.

Para probetas tensionadas uniaxialmente bajo carga constante, se encuentra una dependencia exponencial entre las tensiones nominales aplicadas σ_t y el tiempo de fractura t_f:

$$\sigma_t = A \log t_f + B \qquad [9.3]$$

donde A y B son dos constantes que dependen del material y de las condiciones experimentales (potencial, pH, etc.)

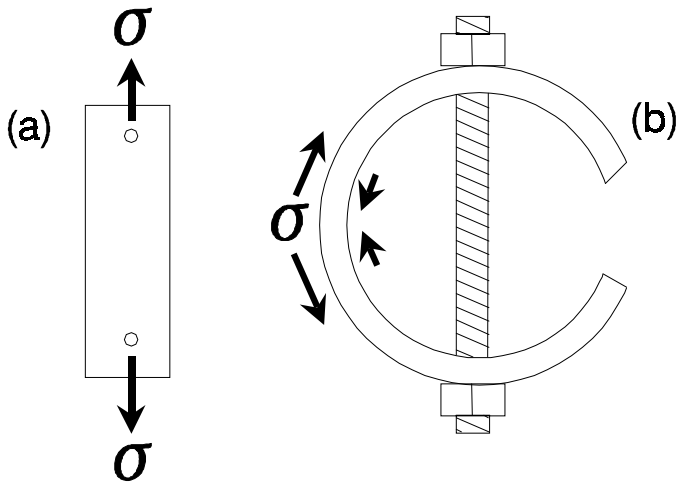


Fig. 9.14. Probetas para ensayos de corrosión bajo tensión por la técnica de la carga constante en el ámbito elástico. (a) Probeta plana cargada por tensión. (b) Probeta tipo anillo en "C". La carga es por flexión, quedando la superficie externa sometida a tensiones de tracción, en tanto que la interna queda bajo compresión.

Aparentemente, existe un valor mínimo de tensión por debajo del cual no se presenta la fractura, aunque el significado práctico de este valor es discutible dada la duración limitada de estos ensayos (Fig. 9.15).

Si a partir de los resultados de este tipo de ensayo se pretende plantear algún mecanismo, se presentan las siguientes objeciones:

- debido a que la fisura en avance actúa como un intensificador de tensiones mecánicas, la tensión aplicada a la probeta no representa el campo de tensiones en el extremo de la fisura.

- el tiempo de fractura de la probeta es la suma de los tiempos necesarios para iniciar la fisura (tiempo de inducción) y el requerido para que la fisura se propague. Este tipo de ensayo no permite discriminar entre ambas etapas.

- la duración de los ensayos es limitada, por lo que no es posible asegurar que una probeta que no se fractura en determinadas condiciones experimentales, no lo hubiese hecho tiempo después de haber finalizado el ensayo.

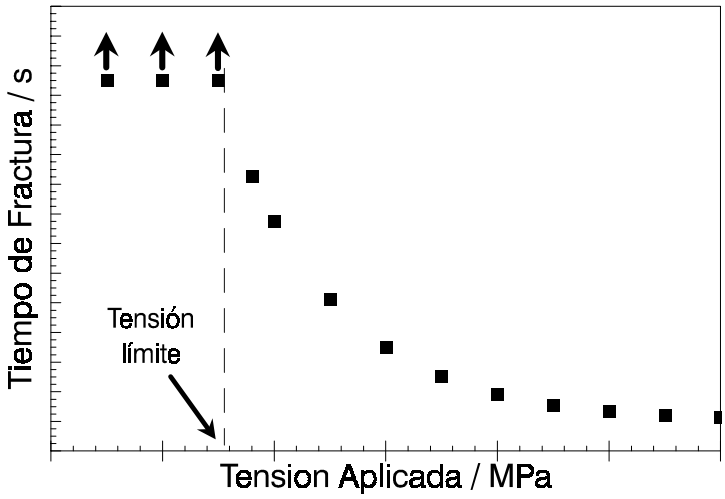


Fig. 9.15. Diagrama Tiempo de fractura vs. Tensión Aplicada para una probeta plana bajo carga constante.

b) Probetas con deformación impuesta.

Son probetas dobladas en forma de "U" tensionadas mediante un bulón y tuerca colocado a través de una perforación en los extremos de las dos ramas de la probeta. Los esfuerzos de tracción se producen sobre la cara externa de la "U". Si es necesario, estas probetas pueden dimensionarse de forma tal de que no se produzca deformación plástica, realizando el ensayos en condiciones de elasticidad (Fig. 9.16). Las objeciones para este tipo de ensayos son similares a las expresadas en el caso anterior.

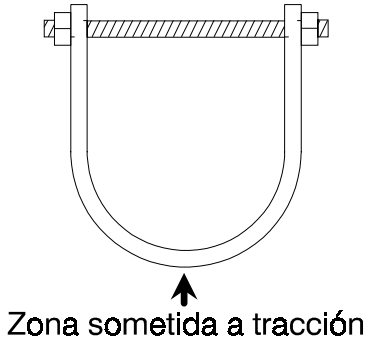


Fig. 9.16. Probeta para ensayos por la técnica de deformación impuesta ("U" bend)

c) Probetas prefisuradas.

Una fisura en avance actúa como un intensificador de tensiones mecánicas en el vértice de la misma. Mediante la fractomecánica es posible diseñar probetas en las que es posible conocer el campo de tensiones existente en el vértice de una fisura en avance (31,32).

Al aplicar la teoría elástica del continuo a un material fisurado, se define un parámetro K_I que representa la intensidad del campo de tensiones en el vértice de la fisura y que se calcula con la expresión:

$$K_I = \sigma \, . \, (\alpha.\pi.a)^{0,5} \qquad [9.4]$$

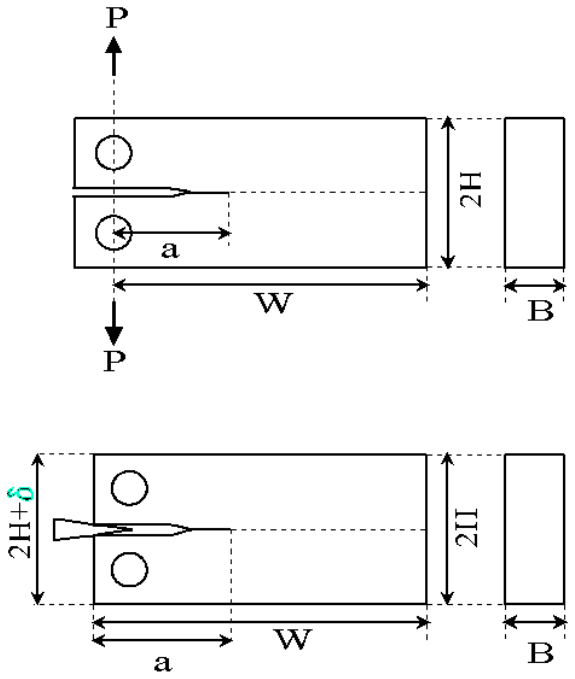
donde a es la profundidad de la fisura, σ la tensión nominal aplicada y α es un parámetro que depende de la geometría de la probeta (33). El objetivo de estos ensayos es determinar la velocidad de propagación de las fisuras en función del valor de K_I. La modificación de K_I se logra variando la tensión nominal aplicada sobre la probeta (σ) o variando la longitud inicial de la prefisura (a). A efectos de facilitar este tipo de ensayos, se utilizan probetas con entalladuras y una fisura iniciada por fatiga (Fig. 9.17). Al iniciarse el ensayo a partir de una fisura preexistente, en este tipo de ensayos solo se tiene en cuenta la etapa correspondiente a la propagación de la fisura.

La ventaja de este tipo de ensayos, es que permite determinar con más certeza cuáles son las magnitudes más importantes desde el punto de vista del diseño de estructuras y selección de materiales.

Si este tipo de ensayos es efectuado en ausencia de medio corrosivo habrá un valor de K_I para el cual la probeta se fisura. Este valor crítico, K_{IC}, se denomina tenacidad a la fractura y es propio de cada material. Por debajo de dicho valor de intensidad de tensiones, no se produce la fractura del material.(Fig. 9.11)

Cuando el mismo material es sometido a la presencia de un medio corrosivo que produce la propagación de la fisura, el valor de K_{IC} se reduce sustancialmente, definiendo

una magnitud que es función del medio corrosivo y se denomina K_{ISCC} (valor crítico del factor de intensidad de tensiones para la corrosión bajo tensión).



W(mm)	2H(mm)	B(mm)
100-125	30-60	10-25

Fig. 9.17. Probetas para ensayos de corrosión bajo tensión diseñadas bajo los conceptos de la mecánica de la fractura lineal elástica.(Speidel (18))

En la Fig. 9.12 se observa el significado de estas magnitudes. Hay una zona a bajas intensidades de tensiones donde la velocidad de propagación de fisuras es fuertemente dependiente de K (región I). Posteriormente hay una zona donde la velocidad de propagación de fisuras se hace independiente de la intensidad de tensiones (región II); y finalmente se encuentra una zona donde la velocidad de propagación de fisuras vuelve a ser dependiente de la intensidad de tensiones, y esta zona está cercana al valor de K_{IC}. Por debajo del valor K_{ISCC} no se observa propagación de fisuras.

La aplicación práctica de este tipo de ensayos es que permite determinar experimentalmente los valores de K_{ISCC} y diseñar estructuras de modo que no se sobrepase ese umbral en ningún momento. Para ello hay que limitar el tamaño de los defectos iniciales de la pieza mediante, por ejemplo, inspección ultrasónica.

d) Ensayos a velocidad de deformación constante.

Otro método para determinar la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión, consiste en deformar en tracción a velocidad constante, alambres, probetas planas o torneadas del material en estudio en un medio corrosivo dado y bajo determinadas condiciones experimentales (pH, temperatura, potencial de electrodo, etc.). Este técnica desarrollada por Parkins y colaboradores (34) provee un método para evitar la

incertidumbre que implica la iniciación de la fisuración puesto que en caso de que el material se encuentre recubierto por un óxido u otro compuesto protector, siendo estos más frágiles que el material base, se romperán al deformar el material por estiramiento, dejando expuesto a la solución el material base. Los valores de velocidades de deformación empleados (ε) están comprendidos entre 10^{-7} y 10^{-4} s^{-1}.

Estos ensayos presentan la ventaja de brindar resultados rápidamente puesto que el material siempre termina fracturándose, sea a través de un corte dúctil (en el caso de ausencia de susceptibilidad a la corrosión bajo tensión), por un corte frágil (alta susceptibilidad a la corrosión bajo tensión) o por una mezcla de ambos cuando el material es susceptible a la corrosión bajo tensión pero termina rompiendo por sobrecarga.

Para este tipo de ensayos es necesario emplear maquinas de tracción de velocidad de deformación constante. En la Fig. 9.18 se muestra una típica maquina de tracción y la correspondiente celda electroquímica que permite realizar ensayos en soluciones acuosas a presión atmosférica.

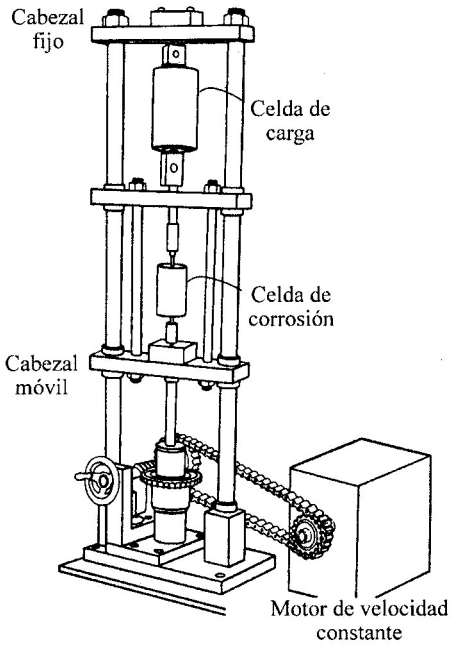


Fig. 9.18. Máquina de tracción a velocidad de deformación constante y celda para ensayos en soluciones acuosas a temperatura ambiente y potencial controlado

Los parámetros a medir en estos ensayos son variados: reducción de área, tiempo de ruptura, carga de ruptura, deformación a la ruptura o velocidad de propagación de fisuras (longitud de la fisura mas larga dividido por el tiempo de ruptura), etc.

La ventaja de este tipo de ensayo es que la probeta siempre termina rompiéndose, y es posible detectar cualquier indicio de fragilización. Es la técnica experimental más usada, principalmente porque la preparación de las probetas es mucho más simple que con las probetas prefisuradas (Fig. 9.17).

9.5. VARIABLES QUE INFLUYEN EN LA CORROSIÓN BAJO TENSIÓN

9.5.1. Tensiones mecánicas

La corrosión bajo tensión se produce cuando existe una componente de tracción efectiva actuando sobre la estructura. Por ejemplo, si un material posee tensiones residuales debidas a tratamientos térmicos o deformaciones, sólo la componente de tracción es la que produce efectos deletereos. No se tienen referencias de que las tensiones de compresión produzcan corrosión bajo tensión. Si como consecuencia del avance de la fisura se produce un relevamiento de las tensiones mecánicas (probetas tipo U), la fisura se detiene. Si las tensiones no disminuyen con la propagación de la fisura (probetas bajo carga constante o probetas traccionadas), la probeta se fracturará al superarse la tensión máxima permitida por los ligamentos remanentes. La dependencia exponencial entre el tiempo de fractura y la carga aplicada, de la que se hizo referencia cuando se mencionaron los métodos para determinar la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión, fue encontrada en varios sistemas: aceros inoxidables austeníticos en soluciones de $MgCl_2$ a ebullición, α-latones en soluciones de amoníaco, aleaciones de aluminio en cloruros, etc. En la Fig. 9.19 se muestra el efecto de las tensiones mecánicas aplicadas sobre el tiempo de fractura de diferentes aceros inoxidables comerciales en soluciones de $MgCl_2$ al 42% a ebullición (35).

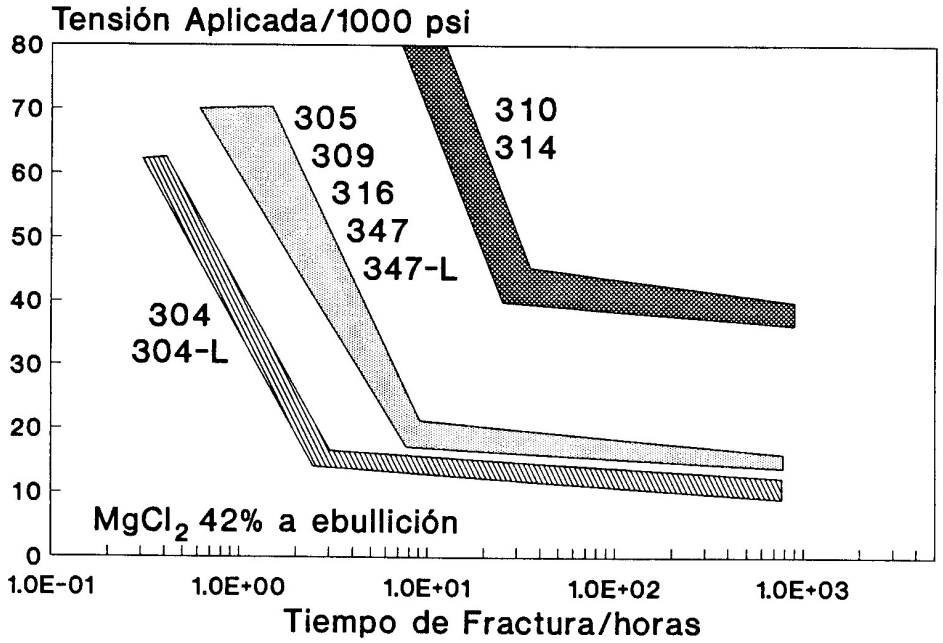


Fig. 9.19. Efecto de las tensiones aplicadas sobre el tiempo de fractura de diferentes aceros inoxidables en solución de $MgCl_2$.

9.5.2. Potencial de electrodo

Experimentalmente se ha demostrado la importancia de las variables electroquímicas en el proceso de iniciación y propagación de fisuras en un medio dado. Entre estas variables, la que sobresale es el potencial de electrodo.

La mayoría de los ensayos que se llevan a cabo para determinar la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión se efectúan al potencial de corrosión del material, pero como este potencial de corrosión depende de la concentración de especies en solución, dicho potencial puede tornarse inestable dadas las condiciones de no equilibrio existentes en el sistema. Además, la variación del potencial de corrosión puede hacer que un sistema que originalmente no presentaba susceptibilidad a la corrosión bajo tensión, se haga susceptible. Por tal motivo, en ciertas ocasiones, se le adiciona al medio sustancias oxidantes a efectos de modificar el potencial de corrosión y llevarlo a la zona de susceptibilidad.

Otra forma de modificar el potencial del electrodo consiste en hacer circular por el material corrientes anódicas o catódicas. Por ejemplo, se ha determinado que la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión que presenta el acero inoxidable AISI 304 en soluciones de $MgCl_2$ a ebullición, aumenta con la aplicación de corrientes anódicas pero disminuye con la aplicación de corrientes catódicas, mientras que los aceros martensíticos aumentan su susceptibilidad a la fisuración ya sea por la aplicación de corrientes anódicas como catódicas (aunque en este último caso la causa de la fisuración es la *fragilización por hidrógeno*) (Fig. 9.20) (36).

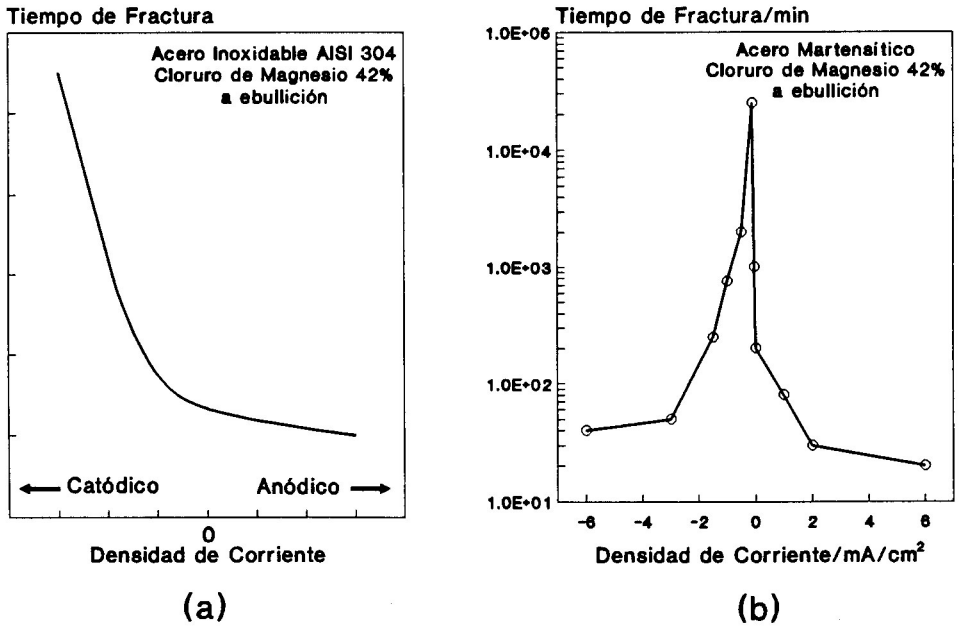


Fig. 9.20. Diagrama Tiempo de fractura vs. Densidad de corriente aplicada para dos aceros en solución de $MgCl_2$ a ebullición. (a) Acero Inoxidable AISI 304. (b) Acero martensítico.

Estos ensayos tienen el inconveniente de que no se controla el potencial, por lo que no es posible plantear mecanismos ni establecer una correlación entre la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión y las características de las curvas de polarización. Las técnicas potenciostáticas permiten definir claramente los ámbitos de potencial en los que se

presenta el fenómeno y son factibles de ser aplicados a todos los tipos de ensayos reseñados anteriormente.

9.5.3. Medio corrosivo

La diversidad de medios que provocan corrosión bajo tensión en metales y aleaciones ha aumentado considerablemente con el avance de la tecnología.

Se sabe que existe cierta especificidad aleación-medio corrosivo para que ocurra el fenómeno de corrosión bajo tensión. Así, por ejemplo, el acero inoxidable AISI 304 es altamente susceptible a la corrosión bajo tensión en medios conteniendo cloruros, mientras que el ion amonio no produce sobre él ningún efecto. Por el contrario, el α-latón es muy susceptible a fisurarse en medios conteniendo amoníaco, mientras que el ion cloruro no produce ningún efecto.

La acción de las especies presentes en el medio corrosivo que actúan sobre la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión será discutida cuando se analicen los mecanismos de corrosión bajo tensión.

9.5.4. Propiedades metalúrgicas

9.5.4.a. Composición de la aleación

Este parámetro es de fundamental importancia para la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión. Por ejemplo, se ha determinado que el contenido de níquel en los aceros inoxidables modifica sustancialmente su susceptibilidad a la corrosión bajo tensión en soluciones de cloruro a altas temperaturas (Fig. 9.21) (37). La susceptibilidad es máxima para un contenido de níquel del 8 al 12%, mientras que incrementando el contenido por encima del 32% (Inconel e Incoloy) o disminuyéndola por debajo del 5% (aceros inoxidables AISI 326 o 329), se incrementa notablemente la resistencia al fenómeno.

9.5.4.b. Impurezas

Si bien en algunos sistemas es posible atribuir la corrosión bajo tensión intergranular a impurezas segregadas en los limites de grano, es de destacar que aún los metales puros se fisuran en determinadas condiciones. Por ejemplo, se encontró que el cobre de alta pureza se fisura transgranularmente en soluciones de nitrito (38) y en atmósferas de argón contaminadas con CuCl (39,40).

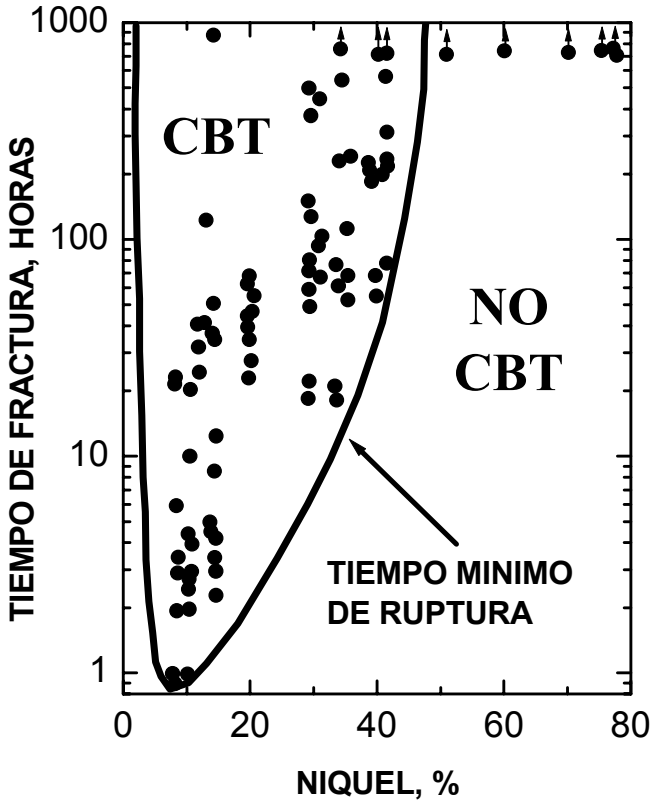


Fig. 9.21. Efecto del contenido de níquel sobre el tiempo de fractura de diferentes aceros inoxidables Fe-18Cr en solución saturada de $MgCl_2$ a ebullición (Curva de Copson) (35).

9.5.4.c. Estructura cristalina

Se encuentra que para aleaciones de igual composición pero de diferente estructura cristalina, el comportamiento frente a la corrosión bajo tensión en idéntica solución es distinto. Por ejemplo, un acero inoxidable austenítico AISI 304 templado (fcc) con 0,08% de carbono y 0,04% de nitrógeno se fisura en solución de $MgCl_2$ hirviendo en pocas horas, mientras que si la misma aleación se deforma en nitrógeno líquido, con lo que se induce una transformación martensítica (bcc), el material se vuelve resistente al medio (41). A su vez, la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión que presentan los aceros inoxidables tipo 304 y 316 en soluciones conteniendo iones cloruro puede ser disminuida si la matriz austenítica contiene ciertas cantidades de estructura ferrítica.

9.5.4.d. Tamaño de grano

Para una misma aleación, se encuentra que existe una relación entre la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión y el tamaño de grano. Esta relación puede ser cuantificada con la siguiente expresión:

$$\sigma_f = \sigma_0 + k.d^{-0.5} \qquad [9.5]$$

donde d es el tamaño de grano, σ_f es la tensión de fractura y σ_0, t y k son constantes. Se puede observar que a menor tamaño de grano es necesaria una mayor tensión para producir la fractura del material.

9.5.4.e. Tratamientos térmicos

La susceptibilidad a la corrosión bajo tensión de un material puede ser alterada mediante la realización de tratamientos térmicos. Ejemplos típicos son la sensibilización de los aceros inoxidables austeníticos y la precipitación en aleaciones termotratables de aluminio, que fueron mencionados en el capítulo correspondiente a corrosión intergranular.

9.5.4.f. Trabajado en frío

En la mayoría de los casos, el trabajo en frío aumenta la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión. Por ejemplo, las aleaciones Al-Mg recocidas, con contenidos de Mg mayores al 6% no son susceptibles a la corrosión bajo tensión en soluciones de NaCl al 3%, mientras que sí lo son cuando el material es trabajado en frío (42).

9.5.4.g. Inclusiones y precipitados

Las inclusiones no metálicas, principalmente las de sulfuro de manganeso, pueden dar origen a picaduras que posteriormente actúan como intensificadores de tensiones, y dar origen a corrosión bajo tensión. Por otra parte, se ha determinado que las aleaciones de aluminio de alta resistencia exhiben una mayor susceptibilidad a la corrosión bajo tensión en la dirección transversal a la del laminado respecto de la dirección longitudinal. Este efecto es debido a la diferente distribución de precipitados que resulta del proceso de laminación (18,35).

9.6. MECANISMOS DE CORROSIÓN BAJO TENSIÓN

La corrosión bajo tensión es uno de los 19 procesos que pueden afectar la integridad estructural o el tiempo de vida de estructuras metálicas. Estos procesos son (19): mecánicos (fluencia, fractura frágil, sobrecarga o fractura dúctil, creep a alta temperatura, fatiga y desgaste); químicos (corrosión uniforme, corrosión en rendijas, picado, corrosión por pares galvánicos, corrosión intergranular, disolución selectiva, corrosión filiforme y oxidación a alta temperatura) y mecánicos más químicos (corrosión fatiga, fragilización por hidrógeno, fragilización por metal líquido, erosión corrosión y corrosión bajo tensión).

Los diseños para evitar fluencia son conocidos desde hace mucho tiempo y están basados en ensayos de tensiones macroscópicos. Los diseños contra la fractura frágil se basan en el fenómeno de la temperatura de transición o características de la mecánica de

fractura (33). Los principios de diseños contra sobrecarga (o fractura dúctil) están en rápido desarrollo. El diseño contra creep es una tecnología bien desarrollada y está basada en datos obtenidos en ensayos macroscópicos. Los diseños para evitar fatiga y desgaste están sumarizados en distintos manuales. Los principios de diseños contra procesos que involucren corrosión, y su tecnología, son citados en diversos textos y monografías (35,41,43). En cuanto a la corrosión bajo tensión, pese a ser el fenómeno sobre el que más publicaciones se han efectuado, los investigadores aún no se han puesto de acuerdo respecto al mecanismo por el cual se propaga y la forma de evitarla.

Una de las primeras teorías de corrosión bajo tensión de las que se tiene referencia, data de 1919 y es debida a Rosenhaim y Archbutt (17). Estos investigadores habían observado que aleaciones de aluminio se fracturaban a tensiones menores que las requeridas para producir fracturas bajo condiciones de ensayos mecánicos ordinarios, que esto ocurría con poca o ninguna deformación plástica, y que las fisuras eran intergranulares. En base a estas observaciones, nace la teoría del cemento amorfo, que postula que los granos de un metal o aleación están separados por una delgada lámina de metal amorfo que tendría propiedades físicas diferentes a las del metal cristalino (Fig. 9.22). Bajo la acción de fuerzas relativamente débiles, aplicadas durante un tiempo suficientemente largo, se producirían desplazamientos visco-elásticos de los bordes de los cristales, que bajo circunstancias apropiadas conducirían a la fractura del material. La viscosidad de este material intercristalino determinaría la velocidad a la cual tal desplazamiento puede ocurrir: si la viscosidad y la resistencia al desplazamiento visco-elástico son altas, el desplazamiento a bajas tensiones será pequeño para conducir a la fractura del material; mientras que si dicha resistencia es baja el material exhibirá el fenómeno de fisuración intercristalina.

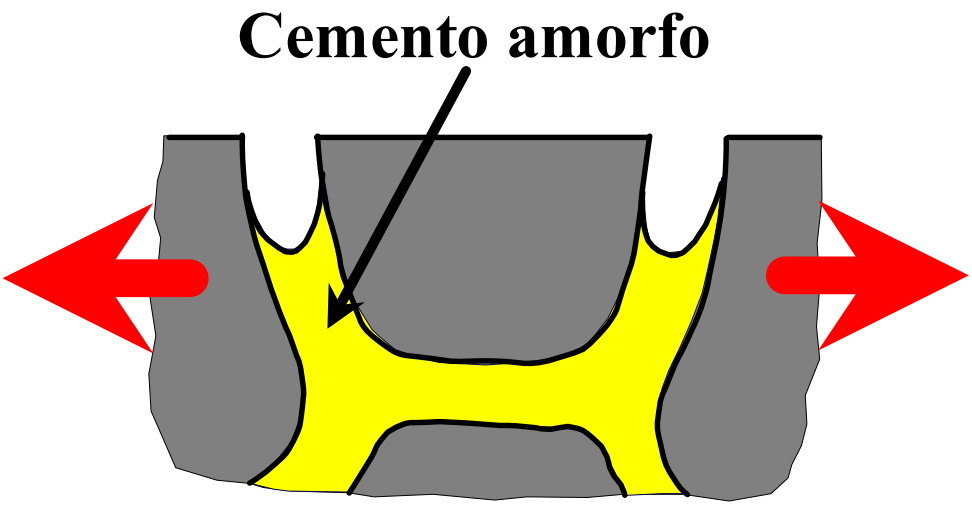


Fig. 9.22. Mecanismo de corrosión bajo tensión basado en la teoría del cemento amorfo (17).

La teoría del cemento amorfo puede ser fácilmente rebatida en la actualidad en base a los conocimientos adquiridos durante los años transcurridos desde su enunciación. Hoy se sabe que tal cemento amorfo uniendo los granos no existe. Por otra parte la teoría ignoraba la posibilidad de fisuración transgranular ya que el primer caso fue publicado casi

20 años después (20) y por otra parte no tenía en cuenta el efecto del medio ambiente (44). Sin embargo, la lectura del texto original (17) es muy instructiva, porque en la misma se encuentra que los autores están totalmente convencidos que el problema está totalmente resuelto, y la mayor parte de la discusión se centra sobre el número de capas atómicas que compondrían el límite de grano. Los escenarios han cambiado, pero la "seguridad" con la que se expresan los diferentes autores se mantiene.

A partir de entonces se han formulado gran cantidad de teorías tratando de explicar cual es el mecanismo actuante durante el proceso de corrosión bajo tensión. Tales teorías pueden ser divididas en dos grandes grupos dependiendo de la forma bajo la cual postulan que se propagan las fisuras: por un lado están los defensores de la propagación continua de fisuras mientras que por otro están los que postulan una propagación discontinua de las mismas. A continuación se llevará a cabo un breve desarrollo de ambas ideas.

9.6.1. Propagación continua de fisuras

Estas teorías postulan que la disolución anódica del fondo de la fisura es lo que permite su propagación.

La primera teoría perteneciente a este grupo es debida a Mears, Brown y Dix (45) y fue expuesta durante el Simposio de la ASTM y AIME sobre Corrosión Bajo Tensión de Metales y se denominó *Disolución acelerada por tensiones*. En esta teoría se postulaba que la fisura avanza debido al hecho de que al aplicarse tensiones de tracción, disminuye la energía de activación para la disolución de los átomos metálicos y se disuelven preferentemente los ubicados en la punta de la fisura. Esta idea falla porque no permite discriminar el efecto que tienen las más simples consideraciones metalúrgicas y ambientales.

A partir de entonces se han efectuado innumerables aportes a la teoría de propagación continua de fisuras, siendo T.P.Hoar uno de los que más ha contribuido en ese sentido (46-49).

La versión más elaborada de este mecanismo se denomina *Disolución de escalones de deslizamiento* (50). En esta teoría, en el proceso unitario, se postula que el arribo del escalón de deslizamiento a la superficie del material produce la ruptura de la película protectora, ya sea en el proceso de iniciación de la fisuración o de propagación de la misma (Fig. 9.23). El resultado de este proceso es la presencia de un transiente de disolución de determinada magnitud. El hecho de que ocurra o no corrosión bajo tensión dependerá de las características de este transiente. La idea principal del mecanismo, es que la propagación de las fisuras ocurra vía un proceso de disolución. La elaboración original pertenece a Logan (10), con posteriores aportes de Staehle y recientemente de Ford y Andresen a partir de trabajos relacionados con corrosión bajo tensión de aceros inoxidables sensitizados (50).

El proceso unitario de disolución de los escalones de deslizamiento se concibe como la ruptura de la película protectora debido al arribo de planos de deslizamiento a la superficie, seguida por un transiente de disolución que consume determinada cantidad de metal. La magnitud de este transiente de disolución que dependerá de la velocidad de

repasivacion (o sea de la reformación de la película protectora) será función de varios parámetros tales como pH, contenido de aleantes, potencial aplicado, etc. (Fig. 9.24) Si la velocidad de repasivación es rápida (a) la disolución será insuficiente y no ocurrirá propagación de fisuras. Si la velocidad de repasivación es lenta (c) la superficie se disolverá en forma generalizada y se postula que se requiere de una velocidad de repasivación intermedia (b) para que la fisuración tenga lugar. En este caso, el subsiguiente arribo de dislocaciones producirá en nuevo escalón de deslizamiento en el fondo de la fisura y el proceso continuará repetidamente (Fig. 9.25).

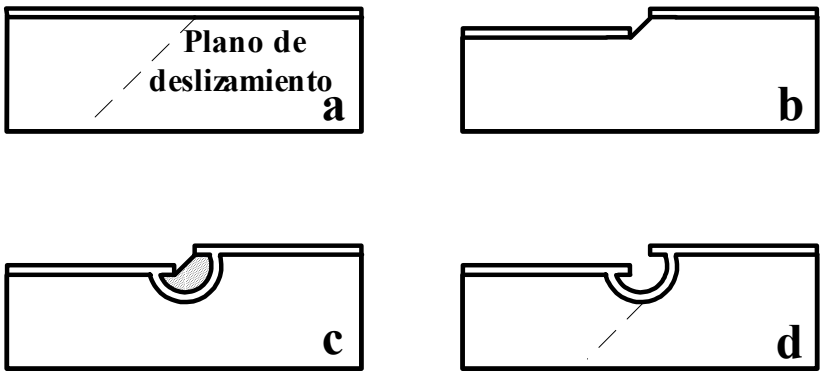


Fig. 9.23. Diagrama esquemático por el cual la aparición de escalones de deslizamiento en la superficie conduce a un proceso de disolución local.

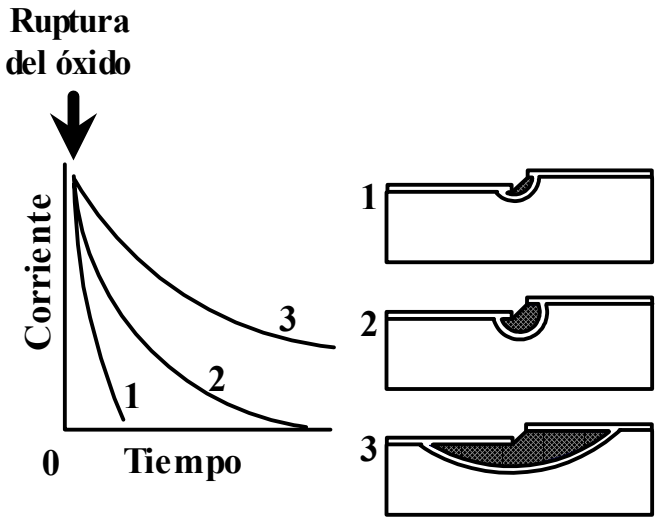


Fig. 9.24. Relación entre la velocidad de repasivación,al aparecer un escalón de deslizamiento, y el tipo de ataque a obtener (según Staehle). Repasivación: 1- rápida; 2- intermedia; 3- lenta.

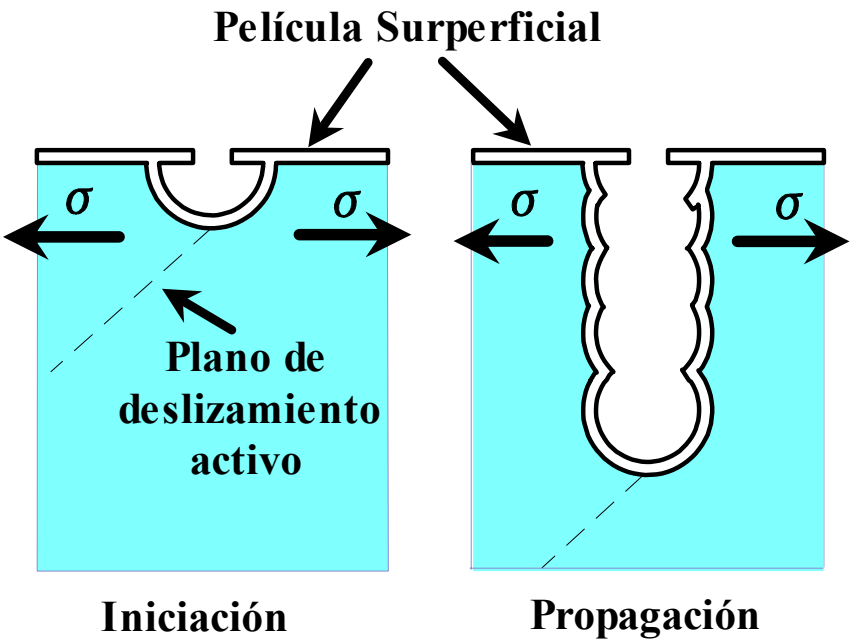


Fig. 9.25. Forma en la que supuestamente se propagaría fisura según el mecanismo de disolución anódica.

Los mecanismos de disolución anódica tienen la ventaja de poder correlacionar velocidades de propagación de fisuras medidas experimentalmente con valores predichos por métodos electroquímicos, debido a que es posible aplicar la Ley de Faraday:

$$V.p. = M/(z.F.\delta).I_b \qquad [9.6]$$

donde V.p. es la velocidad de propagación de fisuras predicha, M y δ son el peso atómico y la densidad del metal, respectivamente, F es la constante de Faraday y z el numero de electrones intercambiados durante el proceso de disolución. I_b es la corriente que circula en el fondo de la fisura durante el proceso de propagación de la misma, y es equivalente a la corriente que circula en el metal desnudo, es decir, aquel que no esta cubierto por película protectora alguna. Ford y Andresen reemplazan el valor de I_b por la expresión $[Q_f. \varepsilon_{ct} / \varepsilon_f]$, donde Q_f es la carga por unidad de área que circuló durante el evento de ruptura de la película protectora, ε_{ct} es la velocidad de deformación de la punta de la fisura y ε_f es la deformación de ruptura de la película protectora.

Los métodos para producir metal desnudo y medir el transiente de corriente son variados y a su vez discutibles. En sistemas donde la película protectora puede ser reducida catódicamente se emplea la técnica del pulso de potencial, en el cual la probeta, luego de reducir su óxido superficial por la aplicación de un potencial catódico, es sometida a un pulso anódico para luego analizar el decaimiento de la corriente. En sistemas en los cuales el óxido no es reducible, se emplean las técnicas de raspado o tracción a velocidades rápidas de deformación. La definición del área expuesta también presenta cierta dificultad que puede ser relativamente superada si se mide con exactitud el área de la zona raspada (para la técnica del raspado) o se aplican modelos matemáticos (para la técnica de deformación).

Se ha encontrado una buena correlación entre las predicciones del mecanismo y determinados resultados experimentales (49,51-57). A su vez, la aplicación de la formula desarrollada por Ford y Andresen, si bien no permite la predicción de corrosión bajo tensión, provee un valioso método para correlacionar datos a partir de una hipótesis mecanística. Vale decir, el modelo en este sentido no es predictivo sino "correlativo" tal como lo demuestran sus resultados aplicados a la predicción de vida útil de plantas generadoras de energía (50).

Pese a todas las correlaciones y predicciones llevadas a cabo con este modelo, se encuentra que el mecanismo falla cuando se trata de modelar el proceso de propagación de fisuras a nivel microscópico. La primera crítica que se le puede formular está relacionada con la velocidad de repasivación del metal desnudo expuesto a la solución, luego del arribo de las dislocaciones a la superficie. Según el modelo de disolución de escalones de deslizamiento es necesaria una velocidad de repasivación intermedia para que se produzca el avance de las fisuras. Sin embargo, Carranza y Galvele (58,59) determinaron que una velocidad de repasivación lenta es una condición necesaria, aunque no suficiente, para producir la propagación de las fisuras. Estos autores mostraron que no había una velocidad de repasivación intermedia - tal como sugirió Staehle- que conduzca a la corrosión bajo tensión.

Otra objeción se relaciona con el aspecto físico de las fisuras (44), ya que experimentalmente se encuentra que el cociente entre su profundidad y su ancho es mayor que 100, mientras que un análisis detallado del modelo de disolución anódica conduce a valores muy bajos de dicho cociente (cercanos a la unidad) (Fig. 9.26).

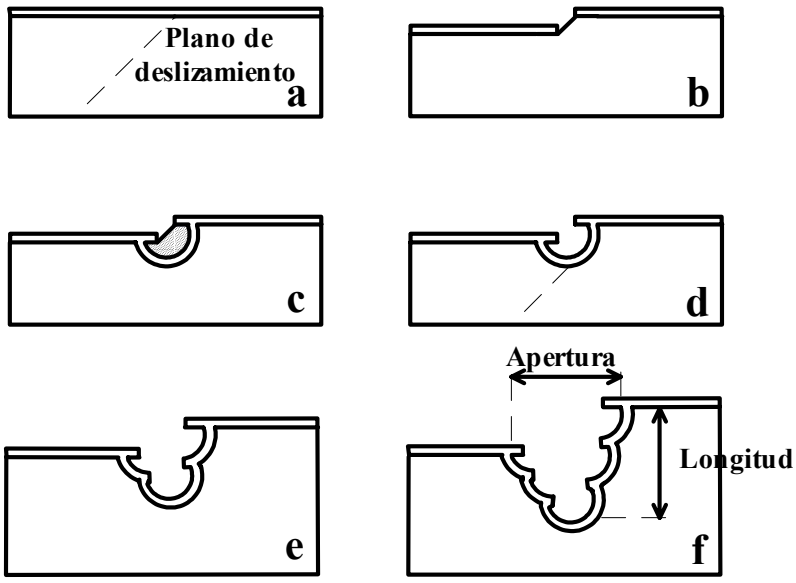


Fig. 9.26. Morfología que debería presentar una fisura que se propaga por el mecanismo de disolución anódica.

Otra crítica está basada en las densidades de corriente involucradas durante el avance de las fisuras. Si éstas se propagan a velocidades del orden de 10^{-7} $m.s^{-1}$, la

ecuación [9.6] da como valores de densidad de corriente en el metal desnudo (I_b), y por ende en el fondo de las fisuras, del orden de los Amperes por centímetro cuadrado. Si esta fuera la corriente circulante en el fondo de una fisura en propagación, la disolución del metal sería tan alta que localmente se superaría el límite de solubilidad del producto de corrosión de cualquier compuesto que dicho metal forme con los componentes de la solución de trabajo. Estos compuestos precipitarían, obstruyendo la fisura y evitando la prosecución del proceso de disolución anódica. Según Gravano (60) las corrientes que circulan por el metal desnudo son mucho mayores que las que circulan en el fondo de las fisuras.

Finalmente, otros trabajos (61,62), mostraron que en algunos casos el modelo de disolución anódica predice la existencia de corrosión bajo tensión en determinados sistemas, pero no se ha podido encontrar evidencia experimental de tales predicciones; y en otros casos, los valores de velocidades de propagación predichos son varios órdenes de magnitud menores que los medidos experimentalmente.

9.6.2. Propagación discontinua de fisuras

Estas teorías se basan en que la disolución anódica resulta insuficiente para justificar las altas velocidades de propagación de fisuras encontradas, y postulan propagación mecánica de las mismas.

Las altas velocidades de propagación de fisuras transgranulares (comparadas con los máximos valores de velocidad de disolución del metal desnudo) y la aparente naturaleza discontinua de la propagación de fisuras sugerida a partir de pulsos de emisión acústica y su correlación con ruido electroquímico (Fig. 9.27) y la aparición de marcas de arrestos de fisuras en las superficies de fractura, son difíciles de explicar sobre la base del modelo de disolución de escalones de deslizamiento. Por tal motivo se postula un mecanismo en el cual el avance de las fisuras ocurre por un mecanismo de clivaje mecánico asistido por el medio corrosivo.

El modelo general, denominado de ***fractura frágil*** fue propuesto conjuntamente por Sieradzki y Newman (63,64) y está basado en modelos y cálculos a nivel atómico, aunque es similar en su concepción a las sugerencias cualitativas llevadas a cabo por Edeleanu y Forty hace mas de treinta años (65). La premisa básica del modelo es que las fisuras se inician sobre una delgada película frágil formada por reacción anódica entre el material y el medio (Fig. 9.28). Por la presencia de tensiones esta película frágil se rompe y, si la fisura en su avance llega a determinada velocidad crítica, puede penetrar en el substrato algunos micrones. Posteriormente se debe volver a formar la película frágil y el proceso se repite. Un punto clave en este modelo es, además del espesor de la película frágil, su parámetro de red. Si el parámetro de red de la película es menor que el del substrato, puede ocurrir el avance de fisuras por clivaje, mientras que si el parámetro de red es mayor en la película que en el substrato, se produce emisión de dislocaciones y el arresto de la fisura por un mecanismo denominado mellado (*blunting*).

Las películas frágiles a las que hace referencia el modelo puede ser una película dealeada en el caso de aleaciones o películas porosas u óxidos para el caso de metales puros. Así, por ejemplo, se le da explicación a la corrosión bajo tensión que sufre el

α-latón en soluciones amoniacales al disolverse selectivamente el cinc dejando una película dealeada de cobre con características tales que permite que el proceso de clivaje tenga lugar. Sin embargo, Pugh (66) hace notar que la simple presencia de una película dealeada no es condición suficiente para que exista corrosión bajo tensión. Por ejemplo, el mismo α-latón sufre dealeado en soluciones de cloruros pero no sufre corrosión bajo tensión. Según los autores del mecanismo la velocidad a la cual se produce el dealeado es critica debido a su influencia sobre las características porosas (y por ende sobre el parámetro de red) de la película frágil formada.

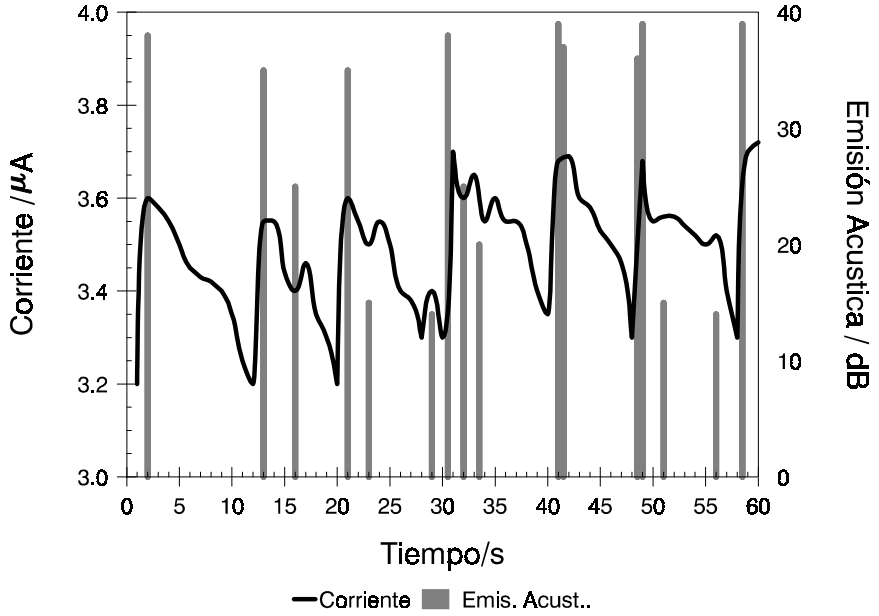


Fig. 9.27. Correlación entre picos de emisión acústica y la corriente circulante durante la propagación de fisuras en α-latón en solucion 1 M de nitrito de sodio.

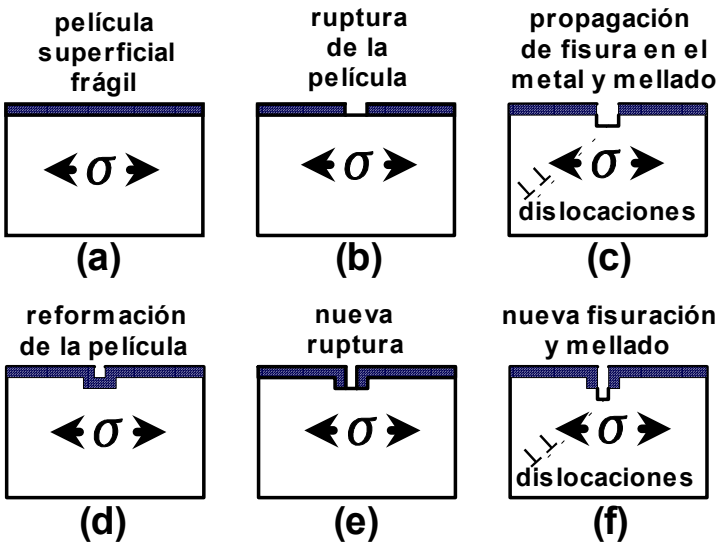


Fig. 9.28. Esquema del mecanismo de ruptura de películas superficiales que conduce a la propagación discontinua de fisuras.

La crítica a este modelo es que sólo daría explicación a la fisuración transgranular, y se necesita otro mecanismo para explicar la propagación intergranular de fisuras. Pugh, por ejemplo, que es un defensor del mecanismo de propagación discontinua de fisuras, explica la propagación intergranular por medio de un mecanismo de disolución anódica (66), aunque en trabajos recientes (67) se postula que la propagación intergranular de fisuras es también debida a un proceso de clivaje (debido a que la palabra clivaje implica ruptura por planos cristalinos definidos, parece poco aceptable aplicar este concepto a la fractura intergranular). Otra fuerte crítica está relacionada con el tipo de película que induce al clivaje. El mecanismo no permite *a priori* determinar si un dado material en determinado medio dará lugar a la formación de una película frágil con condiciones necesarias para tenga lugar el proceso de corrosión bajo tensión. Por ejemplo, el α-latón en soluciones de nitrito se fisura debido a que se forma una película dealeada empobrecida en cinc, pero también el cobre puro se fisura en soluciones de nitrito (38) y allí no hay posibilidad alguna de dealeado. Algunos autores postulan la presencia de un óxido de cobre en el fondo de las fisuras cuya ruptura originaría el clivaje, otros proponen la existencia de una zona porosa frágil o un "microppiting" en el fondo de las fisuras (68), pero su presencia no ha podido ser confirmada microscópicamente. Por otra parte, las típicas estriaciones (marcas de arresto de fisuras) encontradas frecuentemente en las superficies de fractura pueden ser explicadas sin la necesidad de suponer que son originadas por el clivaje, sino ser debidas a la deformación plástica de dicha superficie, ya que los espaciados encontrados son similares a los escalones de deslizamiento observados en la superficie lateral de la muestra (69). Por otra parte, una de las evidencias experimentales mas fuertes en favor de la propagación discontinua de fisuras que son los transientes de emisión acústica, pueden ser debidos a la fractura mecánica de los ligamentos metálicos que quedan detrás del avance de las fisuras (56) y no al proceso de clivaje en si.

Por lo expuesto, se concluye que este mecanismo no permite dar una explicación satisfactoria a todos los casos de corrosión bajo tensión ni predecir bajo que condiciones experimentales se producirá el fenómeno (44).

9.6.3. Mecanismo de movilidad superficial

De acuerdo con lo expuesto hasta aquí, se llega a la conclusión de que todas las teorías fallan puesto que ninguna de ellas permite predecir nuevos casos de corrosión bajo tensión. Por ese motivo, se postuló un nuevo mecanismo (70,71) cuyo tratamiento teórico no incluye disolución anódica, clivaje, fragilización por hidrógeno ni mecanismos de adsorción, tales como los propuestos por Troiano (72) y Uhlig (73).

Este mecanismo, al que se lo denominó "de movilidad superficial", permite racionalizar bajo uno solo, la corrosión bajo tensión, la fragilización por metal líquido y la fragilización por hidrógeno de metales no formadores de hidruros; ya que estos tres fenómenos tendrían a nivel atómico en el fondo de la fisura un mecanismo común.

El mecanismo se basa en los **cuatro postulados** siguientes:

1.- El medio actúa modificando la movilidad superficial del metal. El mismo se basa en que en los años 70 se realizaron numerosos estudios sobre movilidad superficial de metales. Dichos estudios mostraron que la presencia de contaminantes modificaba

sustancialmente la movilidad superficial del metal. En tanto unos contaminantes aceleraban la movilidad superficial, otros la frenaban. Comparando dichos estudios con la información disponible sobre corrosión bajo tensión, se comprobó que aquellos contaminantes de aceleraban la movilidad superficial eran precisamente los mismos que provocaban la fisuración inducida por el medio ambiente.

2.- La temperatura a la que ocurre la corrosión bajo tensión es inferior a 0.5 Tm, siendo Tm la temperatura absoluta de fusión del metal. Este postulado se plantea luego de observar que en los numerosos ejemplos de corrosión bajo tensión descriptos en la literatura, la temperatura era siempre inferior a 0.5 Tm. La importancia de este postulado radica en que, tal como se sabe en metalurgia, por debajo de 0.5 Tm la difusión en volumen es despreciable.

3.- Sólo las tensiones elásticas son relevantes en corrosión bajo tensión. Este postulado se toma a partir de la observación de que las fisuras por corrosión bajo tensión se producen prácticamente sin deformación plástica. Esto es equivalente a decir que el movimiento de las dislocaciones no es relevante para la propagación de las fisuras.

4.- La propagación de la corrosión bajo tensión se produce por captura de vacancias en la punta de la fisura. Los metales no cuentan con uniones químicas que puedan ser rotas por la acción del medio, tal como ocurre con los vidrios. Además, una acumulación bidimensional de vacancias es los más cercano que tenemos a una fisura (74). Finalmente, se demuestra en termodinámica que la concentración de vacancias en equilibrio en un metal varía aplicando fuerzas hidrostáticas sobre el mismo, tal como ocurriría en el fondo de una fisura.. A esto debe agregarse que los principales efectos de movilidad superficial de metales está relacionado con movimiento de vacancias.

La presencia de fisuras en una red tensionada en tracción hace que la misma actúe como concentrador de tensiones, cuyo principal efecto es el de crear localmente una zona deficiente en vacancias (Fig.9.29).

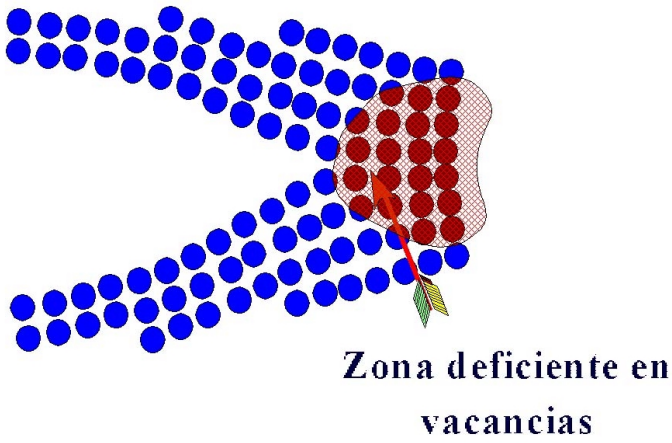


Fig. 9.29. Zona deficiente en vacancias provocada por la concentración de tensiones de tracción.

En base a los postulados anteriores, se desarrolla un mecanismo que puede ser explicado con la ayuda de las Figuras 9.29 y 9.30. En las mismas se representa la distribución de átomos en el fondo de una fisura obtenida por de Celis et al. (75) a través

de la simulación dinámica de propagación de fisuras. Debido a que la concentración de vacancias en el fondo de la fisura (zona tensionada) es inferior a la que corresponde al equilibrio, es necesario que estas difundan hacia la punta de la fisura para alcanzarlo. Ya que, como se dijo anteriormente, la corrosión bajo tensión sólo tiene lugar a temperaturas por debajo de $0{,}5.T_m$, la difusión superficial es el único mecanismo disponible para el transporte de vacancias.

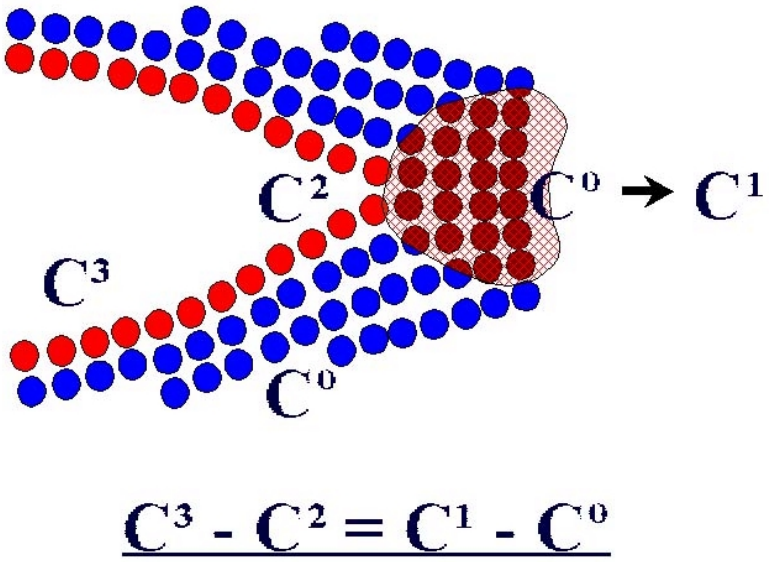


Fig. 9.30. Relación de concentración de vacancias en el metal y en la superficie de la fisura.

Si U_v es la energía requerida para formar una vacancia, la concentración de vacancias en equilibrio térmico (C^0) será (76):

$$C^0 = A \,.\, \exp - \left(\frac{U_V}{k\,T} \right) \qquad [9.7]$$

donde A es una constante de proporcionalidad, k la constante de Boltzman y T la temperatura absoluta.

En presencia de tensiones mecánicas, la energía de formación de vacancias se verá modificada por un factor que dependerá si las tensiones son de tracción o de compresión. Si el área expuesta por cada átomo a la tensión σ es a^2, el trabajo efectuado para remover el átomo y generar una vacancia estará dado por $\sigma.a^3$ y la energía de formación de vacancias en presencia de tensiones será U_v- $\sigma.a^3$, donde σ tiene valor positivo si las tensiones son de tracción. Luego, en equilibrio térmico, la concentración de vacancias en una zona tensionada estará dada por la expresión (76):

$$C^1 = A \,.\, \exp - \left(\frac{U_V - \sigma.a^3}{k\,T} \right) \qquad [9.8]$$

Reagrupando [9.8] teniendo en cuenta [9.7] se llega a:

$$C^1 = C^0 \,.\, \exp\left(\frac{\sigma . a^3}{k\,T}\right) \qquad [9.9]$$

Esta concentración de vacancias se logra a través de la interacción de la red cristalina con las fuentes de defectos puntuales tales como superficies libres, dislocaciones, límites de grano, etc., e implicará difusión superficial, en límites de grano y en volumen. A las temperaturas de interés para la corrosión bajo tensión (menor que $0{,}5.T_m$), la difusión en límites de grano y en volumen son despreciables frente a la difusión superficial. La diferencia de concentración de vacancias entre la zona tensionada y la libre de tensiones será (Fig. 9.30):

$$C^1 - C^0 = C^0 \left[\exp\left(\frac{\sigma\, a^3}{k\,T}\right) - 1\right] \qquad [9.10]$$

La punta del metal, empobrecida en vacancias, captará vacancias de la superficie de la fisura. De este modo se creará en la superficie de la fisura una diferencia de concentración de vacancias igual a la del metal, tal como se indicada en la Fig. 9.30.

Para conocer el gradiente de concentración de vacancias es preciso conocer cuál es la distancia L entre la zona tensionada y la libre de tensiones. Este valor estará dado en primera aproximación por la distancia que recorren los adátomos hasta alcanzar un kink (distancia A-D en la Fig. 9.31. En la mayoría de los casos de corrosión bajo tensión, el camino de difusión será menor que L debido a la reacción entre los adátomos y el medio. Este puede actuar disolviendo el exceso de adátomos (C) o introduciendo nuevas vacancias superficiales.

El gradiente de concentración de vacancias estará dado por la expresión:

$$\frac{dC}{dx} = \frac{C^0}{L}\left[\exp\left(\frac{\sigma\, a^3}{k\,T}\right) - 1\right] \qquad [9.11]$$

y el flujo de vacancias será:

$$J_V = D_V \left(\frac{dC}{dx}\right) \qquad [9.12]$$

Por razones de conveniencia, en lugar del coeficiente de difusión de vacancias, se empleará el coeficiente de autodifusión superficial, cuyos valores están relacionados por la expresión (77-79):

$$D_V = \frac{D_S}{C^0} \qquad [9.13]$$

Por otra parte, la concentración de vacancias obtenida por medio de la ecuación [9.7] da el número de vacancias por unidad de sitios de la red, y en la expresión que sigue,

que surge de reemplazar [9.11] y [9.13] en [9.12], se empleará el número de vacancias por unidad de volumen ($C_0.a^{-3}$) :

$$J_V = \frac{D_S}{L.a^3}\left[\exp\left(\frac{\sigma\, a^3}{k\,T}\right) - 1\right] \qquad [9.14]$$

Si $\eta = a^{-2}$ es el número de átomos por unidad de área, cada vez que η vacancias se muevan hacia el fondo de la fisura, esta avanzará una distancia a. La velocidad de propagación de fisuras (V_p) estará dada por la expresión:

$$V_P = \frac{D_S}{L}\left[\exp\left(\frac{\sigma.a^3}{k\,T}\right) - 1\right] \qquad [9.15]$$

donde V_p estará dada en $m.s^{-1}$ cuando D_s (coeficiente de autodifusión superficial del metal o la aleación) esté en $m^2.s^{-1}$, L (el camino de difusión) en m, σ (la tensión en el fondo de la fisura) en $N.m^{-2}$, a (el diámetro atómico) en m, k (la constante de Boltzman) en $J.K^{-1}$ y T (la temperatura de trabajo) en K.

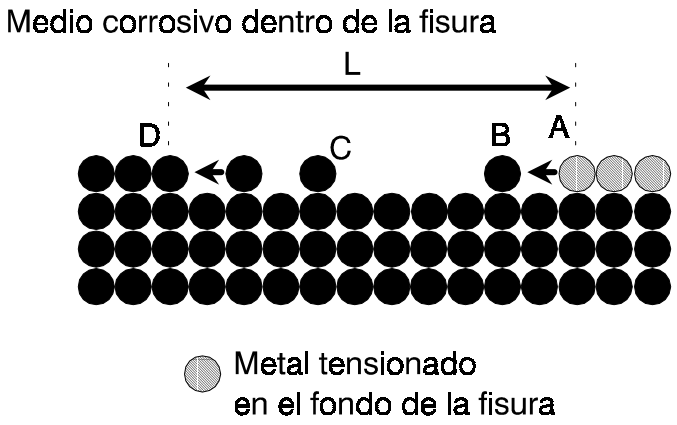


Fig. 9.31. Distancia que recorren los adátomos emitidos en el fondo de la fisura y que corresponde al camino de difusión L de las ecuaciones [9.11], [9.14] y [9.15].

La ecuación [9.15] es la ecuación fundamental del modelo de movilidad superficial. Da una relación cuantitativa entre la velocidad de propagación de fisuras, V_P, las tensiones aplicadas, σ, la temperatura, T, y las propiedades del metal y del medio, resumidas en el valor de D_S, que también es función de la temperatura.

La figura 9.32 da una descripción esquemática del funcionamiento del modelo de corrosión bajo tensión por movilidad superficial.

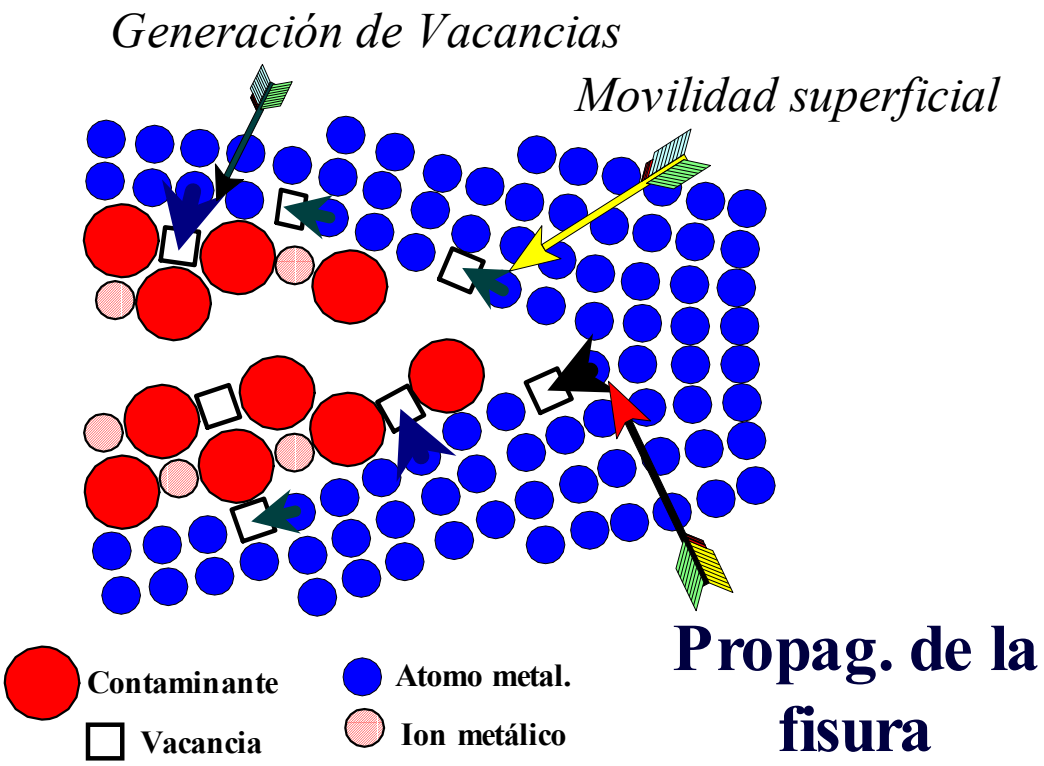


Fig. 9.32. Descripción esquemática del mecanismo de movilidad superficial.

Para el valor de a se empleará como primera aproximación el espaciado atómico, ya que su valor exacto es difícil de calcular. Según algunos autores (80) el volumen de una vacancia es menor que el de un átomo, por lo que el valor de a^3 debería ser reducido en un 10%, mientras que otros autores (81) muestran que el espaciado interplanar cerca de la superficie es mayor que en el seno del material, lo que conduciría a valores más altos de a^3. El valor de L, es el que corresponde a la distancia entre terrazas superficiales (D en la Fig. 9.31). Dicha distancia, empleada frecuentemente en trabajos de electrocristalización (82), donde el efecto de la difusión superficial es importante, tiene un valor aproximado de 10^{-8} m. Posiblemente el camino efectivo de difusión (L') sea menor que dicho valor, pero la utilización de 10^{-8} m conducirá a resultados conservadores (o sea, calculados por lo bajo) de velocidades de propagación de fisuras.

Como no se dispone de suficientes valores de experimentales de D_s en condiciones de interés para la corrosión bajo tensión, es necesario recurrir a ecuaciones empíricas.

Pese a la dispersión de resultados, Gjostein (83) demostró que los datos de difusión para varios metales cúbicos centrados en las caras (fcc) pueden ser racionalizados graficando el logaritmo del coeficiente de difusión superficial en función del cociente T_m/T, es decir la recíproca de la temperatura reducida, siendo T_m el punto de fusión del metal en K. Esta forma de racionalización por medio de la temperatura reducida es bien conocida en estudios de difusión en volumen y puede ser interpretada en base a la ley de estados correspondientes. Como puede observarse en la Fig. 9.33 (83-86) la función obtenida no es lineal y puede ser interpretada como la suma de dos términos de Arrhenius.

A altas temperaturas ($T/T_m > 0,77$) los parámetros obtenidos son $D_{s0} = 7,4x10^{-2}$ $m^2.s^{-1}$ y $Q_0 = 126.T_m$ $J.mol^{-1}$; mientras que a bajas temperaturas ($T/T_m < 0,77$) dichos parámetros son $D_{s0} = 1,4x10^{-6}$ $m^2.s^{-1}$ y $Q_s = 54.T_m$ $J.mol^{-1}$, por lo que el cálculo empírico de D_s puede efectuarse a partir de la expresión:

$$D_s\ (m^2.s^{-1}) = 7,4x10^{-2}\ .\ \exp\ (-126.T_m/R.T) + 1,4x10^{-6}\ .\ \exp\ (-54.T_m/R.T) \qquad [9.16]$$

donde R es la constante de los gases ($R = 8.314$ J $mole^{-1}$ K^{-1}). Esta correlación fue efectuada sin tener en cuenta la orientación cristalográfica.

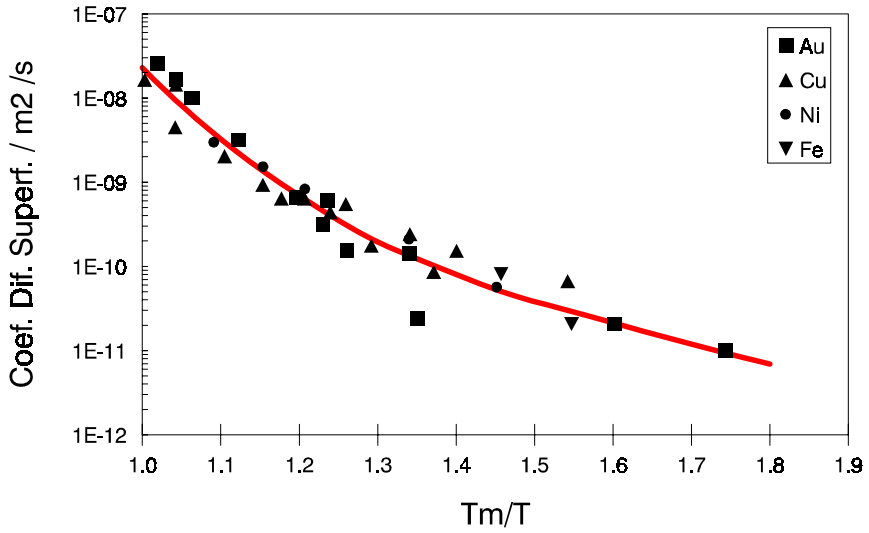


Fig. 9.33. Dependencia del coeficiente de autodifusión superficial de metales puros del tipo fcc, con la temperatura relativa (T_m/T).

Mediciones posteriores del D_s en presencia de contaminantes superficiales (86-89) mostraron una gran desviación de las predicciones efectuadas a partir de los parámetros de Gjostein [9.16] si se empleaba el punto de fusión del metal para predecir los valores de D_s. Sin embargo, Rhead encontró que los resultados obtenidos en presencia de impurezas podían ser también racionalizados con los parámetros propuestos por Gjostein si en lugar del punto de fusión del metal base (T_m) se usaba el punto de fusión del compuesto superficial adsorbido (90). Esta conclusión fue confirmada en experiencias realizadas en los siguientes sistemas: Ag-S (donde T_m es el punto de fusión del Ag_2S), Cu-Pb (donde T_m corresponde al punto de fusión de la aleación Cu-Pb formada superficialmente), Cu-Cl, Cu-Br y Cu-I (donde los T_m corresponden respectivamente a los puntos de fusión del CuCl, CuBr y CuI) y Ni-Cl, Ni-Br y Ni-I (los valores de T_m son los puntos de fusión del $NiCl_2$, $NiBr_2$ y NiI_2).

La ecuación [9.16] fue establecida para altas temperaturas y medios gaseosos, aunque valores obtenidos recientemente del coeficiente de difusión superficial de oro medidos a temperatura ambiente en solución de ácido sulfúrico por medio de técnicas electroquímicas (91) y en solución de ácido perclórico por medio de técnicas de microscopía de efecto túnel (92), muestran que los valores de D_s calculados con la ecuación [9.16] son similares a los obtenidos experimentalmente, con lo que se concluye

que a falta de valores experimentales en las condiciones de interés de la corrosión bajo tensión, es válido del empleo de la ecuación empírica mencionada.

Rhead (93) también mostró también el efecto de la presión parcial de los contaminantes sobre el D_s. Los valores de D_s obtenidos con los parámetros de Gjostein (83), tomando como T_m el punto de fusión del compuesto superficial formado, corresponde al valor de D_s obtenido a la presión de saturación del contaminante (p_{max}).

Teniendo en cuenta todo lo mencionado hasta aquí, es posible concluir que si se determina la naturaleza del compuesto superficial formado por la interacción entre el metal o aleación con el medio que lo rodea, y se conoce su correspondiente punto de fusión (T_m), con la ecuación [9.16] se puede calcular cuál será el coeficiente de autodifusión superficial (D_s) para cada temperatura (T). Con dicho valor de D_s, y conocido el valor de la tensión en el fondo de la fisura (σ), es posible conocer con la ecuación [9.15] cuál será la velocidad a la que se propagarán las fisuras (V_p) en tal medio. El valor de σ es difícil de determinar exactamente, pero habida cuenta de la poca reducción de área y la baja deformación encontrada en piezas que fallaron por corrosión bajo tensión, es coherente reemplazar el valor de la tensión en el fondo de las fisuras por el límite de fluencia del material ($\sigma_{0,2}$).

9.6.4. Comprobación del mecanismo de movilidad superficial

El mecanismo de movilidad superficial puede ponerse a prueba en forma directa, aplicando las ecuaciones [9.15] y [9.16] a procesos de corrosión bajo tensión publicados en la literatura (71).

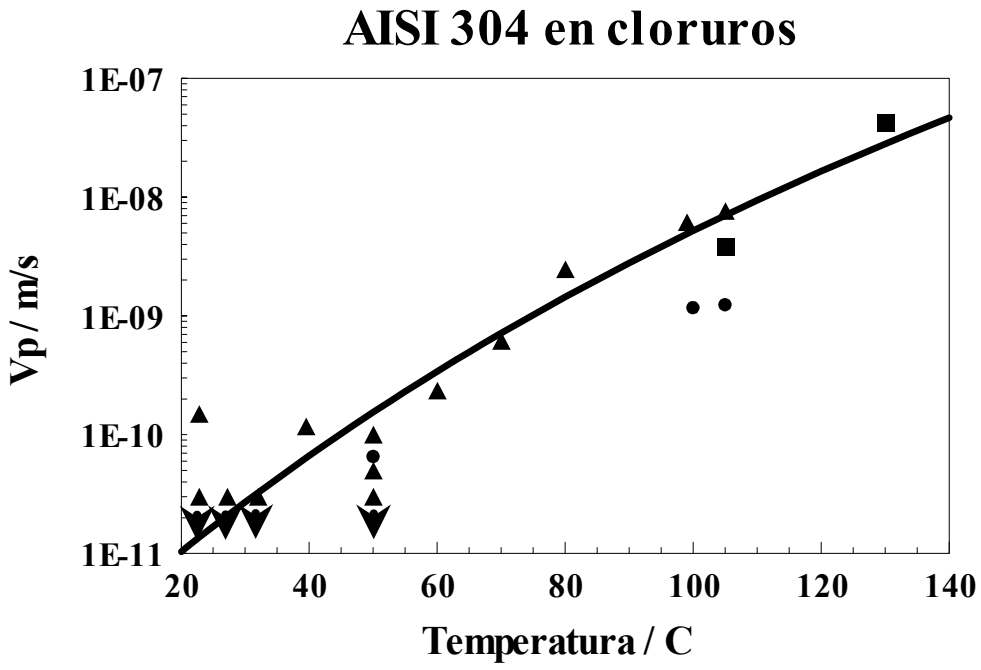
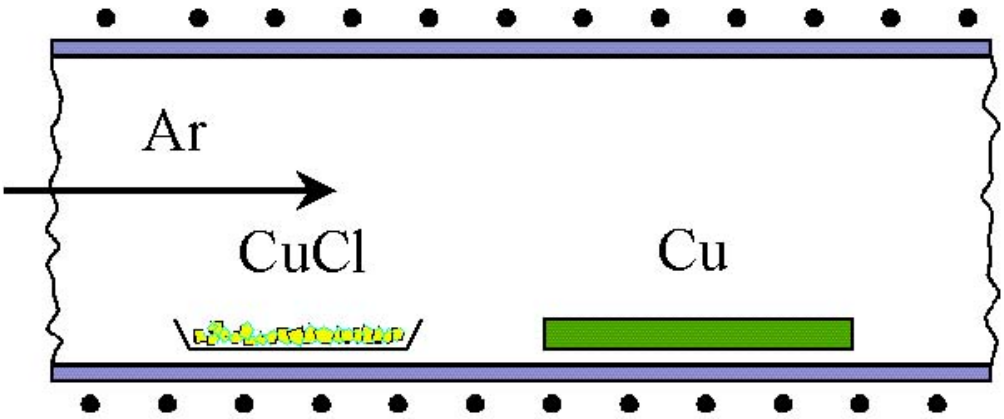


Fig. 9.34. Corrosión bajo tensión de acero inoxidable austenítico AISI 304 en soluciones de cloruros a varias temperaturas. Comparación de los datos experimentales medidos por Speidel (93) con los valores predichos por el mecanismo de movilidad superficial (71).

La Fig. 9.34 muestra la primer comparación entre datos experimentales y predicciones teóricas. Para el cálculo teórico se utilizaron para σ el punto de fluencia del acero inoxidable dado por Speidel (240 MPa). El valor usado para Tm (1100^0C) es aproximadamente el punto de fusión del $CrCl_3$. Tal como se observa en la figura, hay muy buena correlación entre los datos experimentales y las predicciones de la teoría.

Delamare y Rhead (88) midieron la movilidad superficial del cobre puro en una atmósfera de argón. Estos autores comprobaron que si las medidas se repetían en presencia de argón contaminado con vapor de CuCl, Fig. 9.35, la movilidad superficial del cobre aumentaba 10.000 veces.



F.Delamare and G.E.Rhead, Surf.Sci., vol. 28, 267 (1971).

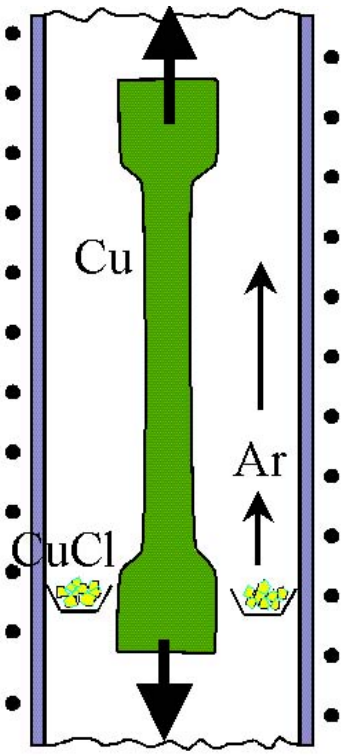
Fig. 9.35. Equipo utilizado por Delamare y Rhead (88) en los estudios de movilidad superficial de cobre en atmósferas de argón puro y de argón contaminado con vapor de CuCl.

Según la bibliografía, la corrosión bajo tensión del cobre puro es poco conocida. Por otra parte, no hay datos del comportamiento de este metal en presencia de gases contaminados con cloruro cuproso. En base a lo previsto por el mecanismo de movilidad superficial, no sería descabellado suponer que el cobre puro presente fisuración al ser traccionado en atmósferas conteniendo CuCl.

Bianchi y Galvele (39,94) reprodujeron las experiencias de Delamare y Rhead, pero en condiciones en las que una muestra de cobre puro pudiese ser traccionada lentamente. El equipamiento utilizado se muestra en la Fig. 9.36.

Las muestras de cobre fueron traccionadas a 200^0C. Cuando el ensayo se hizo en argón puro las muestras de cobre rompieron en forma dúctil, y observada la superficie lateral de las muestras no se detectó ningún indicio de fisuras. En cambio, cuando el cobre puro se sometió a tracción en presencia de argón contaminado con CuCl, la superficie de fractura perdió ductilidad, y observando la superficie lateral de las muestras traccionadas, Fig. 9.37, se detectaron numerosas fisuras típicas de corrosión bajo tensión. La conclusión de este trabajo es que si el medio ambiente induce un aumento significativo en la

movilidad superficial del metal, el mismo se vuelve susceptible a fisuración inducida por el medio, o corrosión bajo tensión.



G.L.Bianchi and J.R.Galvele, Corr. Sci.,vol.27, 631 (1987).

Fig. 9.36. Equipo utilizado por Bianchi y Galvele para determinar susceptibilidad a la corrosión bajo tensión en argón contaminado con CuCl, a 200^0C. (39).

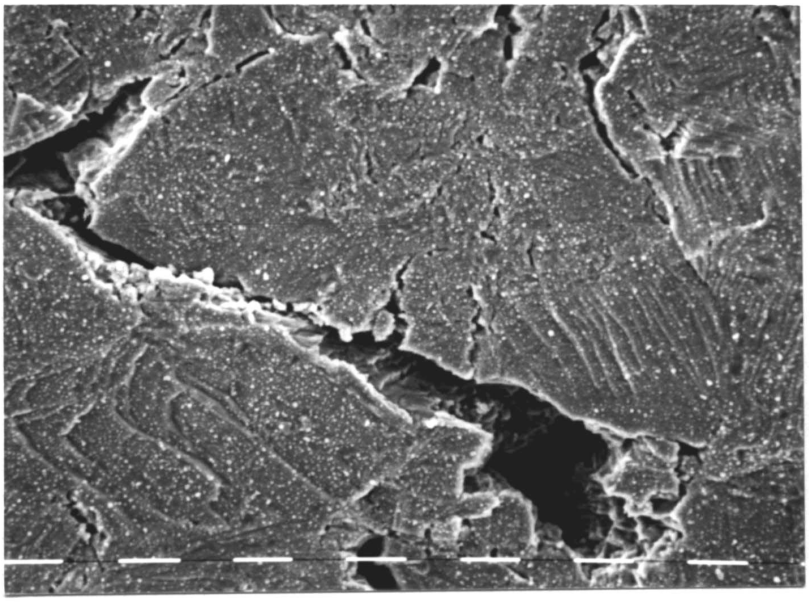


Fig. 9.37. Superficie lateral de cobre puro traccionado en argón contaminado con CuCl, a 200^0C. Se observan fisuras transgranulares. (Marcas: 10μm) (39,94)

Bianchi y Galvele (94) repitieron estas experiencias con plata pura, a 100^0C, traccionada en argón puro y en argón contaminado. En este caso el contaminante usado para acelerar la movilidad superficial fue AgI. Al igual que con el cobre, la plata traccionada en argón puro se rompió en forma dúctil. En tanto que la plata traccionada en argón contaminado con AgI presentó fisuras intergranulares. Nuevamente, al aumentar la movilidad superficial, pese a que el responsable de la misma es sólo una impureza presente en fase vapor en el argón, se presenta la corrosión bajo tensión.

Duffó y Galvele (3), estudiando sistemáticamente aleaciones de Ag-Pd y de Ag-Au en diversos medios corrosivos, también pudieron confirmar las predicciones del modelo de movilidad superficial. Dichas aleaciones sufrían corrosión bajo tensiones en los medios corrosivos, y en las condiciones experimentales, predichas por el modelo.

El circonio (componente principal de la aleación Zircaloy, utilizada en la industria nuclear) se fisura en los reactores en presencia del iodo generado por la fisión del combustible empleado. Según el mecanismo de movilidad superficial, el bajo punto de fusión de ZrI_4 (448^oC) explica el fenómeno observado (71).

Otro ejemplo de correlación entre datos experimentales y predicciones del mecanismo se encuentra en la corrosión bajo tensión de aceros para rotores de turbina. Estos aceros, que sufren corrosión bajo tensión en vapor de agua, fueron estudiados en forma muy extensa por Magdowski y Speidel (95). En estas condiciones se forma sobre el acero una película de magnetita. Galvele (1) calculó las velocidades de propagación de fisuras que predice el mecanismo, usando el punto de fusión de la magnetita y los datos de propiedades mecánicas provistos por Magdowski y Speidel. Tal como se observa en el Fig. 9.38 hay una muy buena correlación entre lo medido experimentalmente y lo predicho por la teoría.

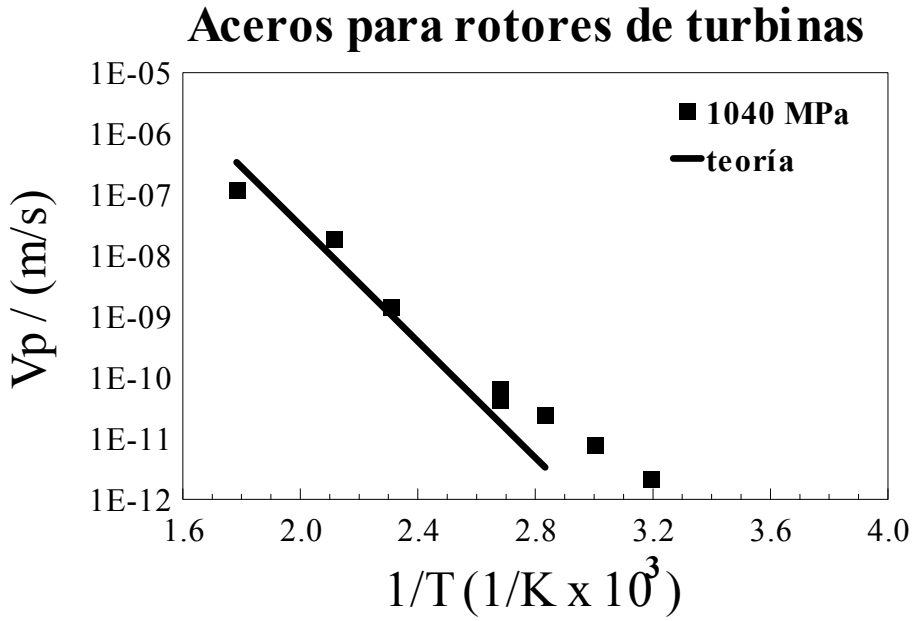


Fig. 9.38. Comparación de los datos experimentales de velocidades de propagación de fisuras, medidos por Magdowski y Speidel (95), y los calculados por Galvele (1).

En cuanto al efecto del hidrógeno en la corrosión bajo tensión, éste puede acelerar el proceso de fisuración por la interacción hidrógeno-vacancia (71). En este caso, la energía de formación de una vacancia en presencia de hidrógeno y de tensiones será igual a (U_v-σ.a^2-α.E_b) donde α es el grado de saturación de vacancias por el hidrógeno y su valor va de 0 a 1, mientras que E_b es la energía de interacción entre una vacancia y un átomo de hidrógeno. Un ejemplo de aplicación del modelo puede verse en la Fig. 9.39.

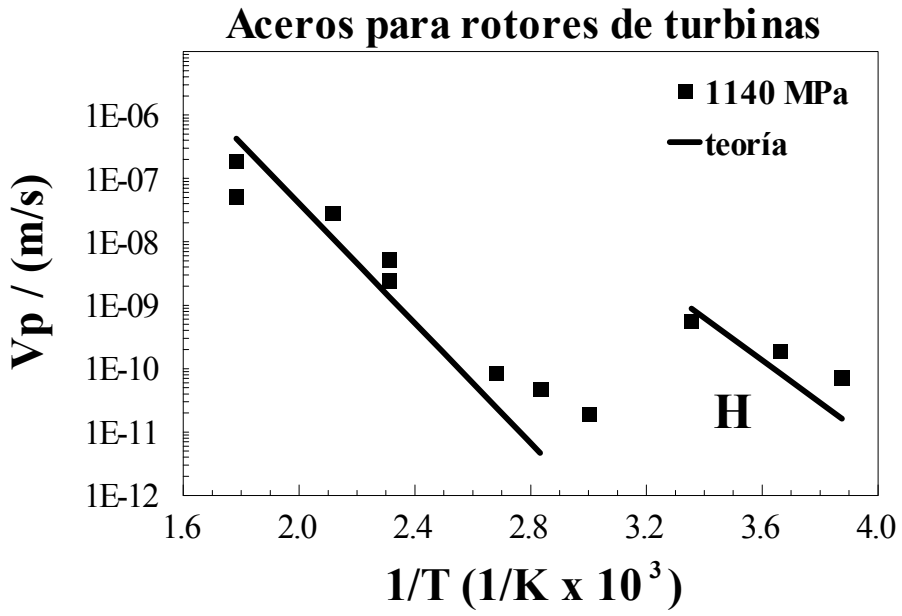


Fig. 9.39. Comparación de los datos experimentales de velocidades de propagación de fisuras, medidos por Magdowski y Speidel (95), y los calculados por Galvele (1). En este caso se trata de un acero de alta resistencia mecánica, y el efecto del hidrógeno se presenta a bajas temperaturas.

Se han publicado muchos otros ejemplos en los que se encuentra muy buena correlación entre los datos experimentales y la predicciones del mecanismo de movilidad superficial. Más información sobre el tema puede encontrarse en las referencias (1,74,96,97).

9.7. MÉTODOS PARA COMBATIR LA CORROSIÓN BAJO TENSIÓN

Los métodos para combatir la corrosión bajo tensión deben tener en cuenta las condiciones necesarias para que se produzca el fenómeno. Por ello, las medidas preventivas a adoptar pueden ser:

a) eliminar las tensiones mecánicas, residuales o de servicio. Las tensiones residuales pueden provenir de soldaduras, tratamiento térmico, cizallado, abulonado, remachado, maquinado, etc. Las debidas a servicio pueden ser por ciclado térmico, expansión térmica, presión, rotación, vibración, etc.

Las tensiones residuales pueden ser eliminadas mediante adecuados tratamientos térmicos. Otra forma es convertir las tensiones de tracción en tensiones superficiales de

compresión mediante el bombardeo superficial con esferas de acero (shot peening). Las tensiones de servicio, por su parte, son prácticamente imposibles de eliminar.

b) medio corrosivo. Se puede actuar sobre el medio corrosivo eliminando los iones agresivos que inducen al fenómeno, ya sea por destilación, demineralización, degasificación, etc. En caso de no ser posible, se pueden agregar inhibidores al medio para contrarrestar su efecto.

c) recubrimientos. El uso de recubrimientos orgánicos que actúen como barrera entre el medio agresivo y el material puede evitar el fenómeno, principalmente cuando estos recubrimientos son aplicados conjuntamente con inhibidores.

d) modificación de la aleación. Es posible minimizar los peligros de la corrosión bajo tensión utilizando materiales con el agregado de determinados aleantes que disminuyen la susceptibilidad.

e) modificación de la microestructura de la aleación. Debido a la influencia del tamaño de grano y otras variables metalúrgicas sobre la corrosión bajo tensión, es otra posibilidad a emplear para disminuir la susceptibilidad.

f) tratamientos superficiales. En determinados casos, la modificación química y física de la superficie produce modificaciones importantes en el comportamiento de un material dado. Por ejemplo, los aceros de alta resistencia mejoran sus propiedades frente a la corrosión bajo tensión cuando se les efectúa un descarburizado superficial. El "shot peening", como ya se vio, también mejora las propiedades.

g) protección catódica. Mediante ánodos de sacrificio o corriente impresa se puede evitar la corrosión bajo tensión, aunque en caso de que el material sea susceptible a la fragilización por hidrógeno (aceros de alta resistencia) no es recomendable este tipo de protección.

h) diseño. El diseño de los componentes es de importancia y los puntos a tener en cuenta son: fabricación, ensayos, transporte, almacenamiento, instalación y uso.

REFERENCIAS

1. J.R. Galvele, Electrochemical Aspects of Stress Corrosion Cracking, en Modern Aspects of Electrochemistry, (J.O'M. Bockris, B.E. Conway and R.E.White, Editors) Vol. 27, pp. 233-358, Plenum Press, New York, 1995.
2. J.R. Galvele, Review of Stress Corrosion Cracking. Plenary Lecture, Proceedings 7th International Congress on Metallic Corrosion, Río de Janeiro, Brasil, 1978. p. 65. y en: *Bol. de la Academia Nacional de Ciencias*, Córdoba, **54**, 79-96 (1980).
3. G.S. Duffó y J.R. Galvele, *Corros. Sci.*, **30**, 249 (1990).
4. W.W. Bodle and R. Serauskas, *Institute of Gas Technology, 6th International Conference on Liquified Natural Gas*, Kyoto, Japan, April 1980.
5. N.H.Macmillan, Atomistics of Fracture, (Eds. R.M.Latanision and J.R.Pickens), p. 95, Plenum Press, New York (1983).
6. A.A.Griffith, *Phil. Trans. Roy. Soc. (London),* **A221**, (1920) 163.

7. E.Orowan, *Fracture Strength of Solids. Report Progress in Physics,* Vol. 12, Physical Society of London (1949).
8. F.H. Keating, en SYMPOSIUM ON INTERNAL STRESSES IN METALS AND ALLOYS (Inst. of Metals, London), p. 311 (1948).
9. Scientific American, **224**, 11 (1981).
10. H.L. Logan, en THE STRESS CORROSION CRACKING OF METALS (John Wiley and Sons, New York), p. 156 (1966).
11. Babcock y Wilcox Co., STEAM, ITS GENERATION AND USE (New York) p. 19 1963).
12. M.J. Humphries y R.N. Parkins, *Corros. Sci.*, **7**, 747 (1967).
13. W.C. Roberts-Austen, *Proc. Roy. Inst. G. Brit.*, **11**, 395 (1886).
14. W.C. Hothersaal, en THE FAILURE OF METALS UNDER INTERNAL AND PROLONGED STRESS., F.S. Spiers Ed. (Faraday Soc., London), p. 201 (1921).
15. H. Leidheiser Jr., en THE CORROSION OF COPPER, TIN AND THEIR ALLOYS (John Wiley and Sons, New York), p. 147 (1971).
16. H. Moore y S. Beckinsale, en THE FAILURE OF METALS UNDER INTERNAL AND PROLONGED STRESS, F.S. Spiers Ed. (Faraday Soc., London), p. 162 (1921).
17. W. Rosenhain, en THE FAILURE OF METALS UNDER INTERNAL AND PROLONGED STRESS, F.S. Spiers Ed. (Faraday Soc., London), p. 2 (1921).
18. M.O. Speidel, en THE THEORY OF STRESS CORROSION CRACKING IN ALLOYS, J.C. Scully Ed. (NATO, Brussels), p. 289 (1971).
19. B.F. Brown, en STRESS CORROSION CRACKING CONTROL MEASURES (National Bureau of Standards, Washington) (1977).
20. O.B. Ellis, en SYMPOSIUM ON STRESS CORROSION CRACKING OF METALS (ASTM and AIME, Philadelphia), p. 421 (1944).
21. R.W. Staehle, en THE THEORY OF STRESS CORROSION CRACKING IN ALLOYS, J.C. Scully Ed. (NATO, Brussels)., p. 223 (1971).
22. O.B.J. Fraser, en SYMPOSIUM ON STRESS CORROSION CRACKING OF METALS (ASTM and AIME, Philadelphia), p. 458 (1944).
23. M.E. Shank, C.E. Spaeth, V.W. Cooke y J.E. Coyne, *Metal Progress*, **76**, 75 (1959).
24. M.H. Peterson, B.F. Brown, R.L. Newbegin y R.E. Groover, *Corrosion*, **23**, 142 (1967).
25. J.W. Kennedy y J.A. Whittaker, *Corros. Sci.*, **8**, 359 (1968).
26. T.P. Beck, *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 551 (1967).
27. R.E. Johnson, en THE SCIENCE, TECHNOLOGY AND APPLICATION OF TITANIUM, R.I. Jaffe and N.E. Promisel Eds. (Pergamon Press, Oxford), p. 1175 (1970).
28. I.L. Shreir (ed.) CORROSION, vol. 1, G. Newnes Ltd. London, 1963.
29. G.S. Duffó, Movilidad Superficial en la Corrosión Bajo Tensión, Tesis de doctorado, Fac. de Cs. Exactas y Nat., UBA, 1990.
30. S.B. Farina, G.S. Duffó and J.R. Galvele, Stress Corrosion Cracking of Zirconium and Zircaloy-4 in Iodine Containing Solutions, CORROSION-2002, Paper 02436, Denver, Colorado, 7-11 Abril 2002.
31. B.F. Brown, *Metall.Review*, **13**, 171 (1968).
32. R.P. Wei, en CONFERENCE ON FUNDAMENTAL ASPECT OF STRESS CORROSION CRACKING. NACE, Ohio, pag. 1969 (1969).
33. L.A. De Vedia, en MECANICA DE FRACTURA. Monografía Tecnológica N□1 (OEA-CNEA) (1986)

34. R.N. Parkins, en THE SLOW STRAIN RATE TECHNIQUE, Ugiansky y Payer Editores, (STP 665) p.5 (1979)
35. M.G. Fontana, en CORROSION ENGINEERING. 3rd Ed. (McGraw-Hill, New York) (1986).
36. C. Semino, en CORROSION BAJO TENSION. CNEA-AC 38/82. PMTM/A-34-r-1 (1985).
37. H.R. Copson, en PHYSICAL METALLURGY OF STRESS CORROSION FRACTURE". Interscience, New York (1959).
38. S.P. Pednekar, A.K. Agrawal, H.E. Chaung y R.W. Staehle, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 701 (1979).
39. G.L. Bianchi y J.R. Galvele, *Corros. Sci.*, **27**, 631 (1987).
40. G.L. Bianchi, en CORROSION BAJO TENSION EN MEDIOS GASEOSOS. Tesis Doctoral. Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional de Mar del Plata (1992).
41. H.H. Uhlig, en STRESS CORROSION CRACKING IN FRACTURE, Tome III. Ed.Liebowitz. pag. 645 (1971).
42. D.O. Sprowls y R.H. Brown, en CONFERENCE ON FUNDAMENTAL ASPECTS OF STRESS CORROSION CRACKING, NACE, Ohio, pag. 512 (1969).
43. U.R. Evans, en THE CORROSION AND OXIDATION OF METALS (Arnold, London) (1960).
44. J.R. Galvele, en CONFERENCIA PLENARIA DEL I ENCUENTRO BINACIONAL ARGENTINO-BRASILEÑO DE CORROSION Y PROTECCION (Iguazú-Argentina) (1988).
45. R.B. Mears, R.H. Brown y E.H. Dix, en SYMPOSIUM ON STRESS CORROSION CRACKING OF METALS (ASTM and AIME, Philadelphia), p. 323 (1944).
46. T.P. Hoar y J.G. Hines, *J. Iron and Steel Inst.*, **182**, 124 (1956).
47. T.P Hoar y J.M. West, *Proc. Roy. Soc. A*, **268**, 304 (1962).
48. T.P. Hoar y J.R. Galvele, *Corros. Sci.*, **10**, 211 (1970).
49. T.P. Hoar y R.W. Jones, *Corros. Sci.,* **13**, 725 (1973).
50. R.W. Staehle, en PROC. ENVIRONMENT-INDUCED CRACKING OF METALS, R. Gangloff and M. Ives Eds. (NACE-Texas) p. 561 (1990).
51. J.R. Galvele, S.B. de Wexler y I. Gardiazábal, *Corrosión*, **31**, 352 (1975).
52. J.R. Galvele y I.A. Maier, en PASSIVITY AND ITS BREAKDOWN ON IRON AND IRON BASE ALLOYS, R.W. Staehle and H. Okada Eds., (NACE, Texas), p. 178 (1976).
53. Y.S. Park, J.R. Galvele, A.K. Agrawal y R.W. Staehle, *Corrosion*, **34**, 413 (1978).
54. I.A. Maier y J.R. Galvele, *Corrosion*, **36** , 60 (1980).
55. I.A. Maier, E. López Pérez y J.R. Galvele, *Corros. Sci.*, **22**, 537 (1982).
56. M.G. Alvarez, C. Manfredi, M. Giordano y J.R. Galvele, *Corros. Sci.*, **24**, 769 (1984).
57. I.A. Maier, C. Manfredi y J.R. Galvele, *Corros. Sci.*, **25**, 15 (1985).
58. R.M. Carranza y J.R. Galvele, *Corros. Sci.*, **28**, 233 (1988).
59. R.M. Carranza y J.R. Galvele, *Corros. Sci.*, **28**, 851 (1988).
60. S.M. Gravano, Tesis doctoral, Instituto Balseiro, Univ. Nacional de Cuyo (1986).
61. C. Manfredi, I.A. Maier y J.R. Galvele, *Corros. Sci.*, **27**, 887 (1987).
62. R.B. Rebak y J.R. Galvele, en PROC. JORNADAS METALURGICAS 1987 DE LA SOCIEDAD ARGENTINA DE METALES, p. 23 (1987).
63. K. Sieradzki y R.C. Newman, *Phil. Mag.*, **A51**, 95 (1985).
64. R.C. Newman y K. Sieradzki, *Scripta Metall.*, **17**, 621 (1983).
65. C. Edeleanu y A.J. Forty, *Phil. Mag.*, **5**, 1029 (1960).

66. E.N. Pugh, I.V. Craig. y A.J. Sedriks, en PROC. CONF. FUNDAMENTAL ASPECTS OF STRESS CORROSION CRACKING, R.W. Staehle and A.J. Forty Eds. (NACE, Houston) (1969).
67. R.G. Kelly, A.J. Frost, T. Shahrabi y R.C. Newman, *Metall. Trans.*, **22A**, 531 (1991).
68. U. Bertocci, E.N. Pugh y R.E. Ricker, en PROC. ENVIRONMENT-INDUCED CRACKING OF METALS, R. Gangloff and M. Ives Eds. (NACE-Texas) p. 273 (1990)..
69. R.B. Rebak, R.M. Carranza y J.R. Galvele, *Corros. Sci.*, **28**, 1089 (1988).
70. J.R. Galvele, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 953 (1986).
71. J.R. Galvele, *Corros. Sci.*, **27**, 1 (1987).
72. A.R. Troiano, *Trans. ASM*, **52**, 54 (1960).
73. H.H. Uhlig, en PHYSICAL METALLURGY OF STRESS CORROSION FAILURE, Rhodin Ed. (Interscience, New York) (1959).
74. J.R. Galvele, en CHEMISTRY AND ELECTROCHEMISTRY OF CORROSION AND STRESS CORROSION CRACKING, R.H. Jones Ed., The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, p. 27.(2001).
75. B. De Celis, B. Argon y S. Yip, *J. Appl. Phys.*, **54**, 4864 (1983).
76. B.S. Bokshtein, en DIFUSION EN METALES (MIR, Moscú) p. 68 (1980).
77. B. Gruber, en THEORY OF CRYSTAL DEFECTS (Acad. Press, New York), p.49 (1966).
78. A.H. Cottrell, en AN ONTRODUCTION TO METALLURGY (St. Martin's Press, New York) p. 356 (1967).
79. A. Seeger, *J. Less-Common Metals*, **28**, 387 (1972).
80. Y. Quere, en DEFAUTS PONCTUELS DANS LES METAUX (Masson et Cie, Paris), p. 97 (1967).
81. P. Wynblatt y N.A. Gjostein, *Surf. Sci.*, **12**, 109 (1968).
82. K.J. Vetter, en ELECTROCHEMICAL KINETICS (Academic Press, New York) (1961).
83. N.A. Gjostein, en SURFACES AND INTERFACES-I, J.J. Burke, N.L. Reed and V. Weiss Eds. (Syracuse University Press), p. 271 (1967).
84. H.E. Collins y P.G. Shewmon, *Trans. AIME*, **236**, 1354 (1966).
85. F.J. Bradsahw, R.H. Brandon y C. Wheeler, *Acta Met.*, **12**, 1057 (1964).
86. G. Rhead y J. Perdereau, *C.R. Acad. Sc. Paris*, **t260**, Groupe 7, 1929 (1965).
87. J. Henrion y G.E. Rhead, *C.R. Acad. Sc. Paris*, **t267**, Serie B, 958 (1968).
88. F. Delamare y G.E. Rhead, *Surf. Sci.*, **28**, 267 (1971).
89. O. Oda y G.E. Rhead, *Scripta Metall.*, **13**, 985 (1979).
90. G.E. Rhead, *Surf. Sci.*, **22**, 223 (1970).
91. C. Alonso, R.C. Salvarezza, J.M. Vara y A.J. Arvía, *Electrochim.Acta*, **35**, 1331 (1990).
92. I.C. Oppenheim, C.E. Chidsey, D.J. Trevor y K. Sieradzki, en CORROSION RESEARCH IN PROGRESS SYMPOSIUM. NACE. Las Vegas (NV). Extended Abstract, pag. 3 (1990).
93. M.O. Speidel, *Metall. Trans.*, **12^{a}**, 779 (1981).
94. G.L. Bianchi y J.R. Galvele, *Corros. Sci.*, **36**, 611 (1994).
95. R.M. Magdowski y M.O. Speidel, *Metall. Trans.*, **19A**, 1583 (1988).
96.- J.R. Galvele, *Corros. Sci.*, **35**, 419 (1993).
97.- J.R. Galvele, *Corrosion_NACE*, **55**, 723 (1999).

Capítulo 10

CORROSION FATIGA

10.1. INTRODUCCION

Fatiga es la tendencia de un material a fracturarse bajo la acción repetida de cargas cíclicas (1). Generalmente, las fallas por fatiga ocurren a niveles de tensiones por debajo del límite de fluencia del material y luego de muchas aplicaciones cíclicas de estas cargas. La fisura originada por la fatiga se propaga hasta que el área remanente del material es reducida a un punto en el que se excede el límite de ruptura del material y ocurre su fractura. Aún en el vacío, en gases inertes y en líquidos inertes como por ejemplo aceites, aparecen fisuras frágiles aunque la amplitud de la carga aplicada sea inferior al límite de ruptura del material. Los ensayos de fatiga son conducidos sometiendo al material a tensiones o cargas cíclicas de varias magnitudes ($\Delta\sigma$ o S) y registrando el número de ciclos necesarios para que se produzca la fractura (N). Los resultados de tales ensayos son ejemplificados en la Fig. 10.1, y el tipo de diagrama obtenido es denominado "curva de Woehler". Por medio de estos ensayos se encuentra, por ejemplo, que el tiempo de vida de un acero u otra aleación ferrosa sometida a fatiga a bajos niveles de tensiones, es independiente del nivel de tensiones y éste valor es llamado "límite de fatiga". En general, se asume que si un metal es tensionado por debajo de su límite de fatiga, perdurará un número infinito de ciclos sin fracturarse. Por su parte, los materiales no ferrosos tales como el aluminio y el magnesio, no poseen límite de fatiga. Su resistencia a la fatiga disminuye a medida que el nivel de tensiones disminuye, pero no se transforma en independiente del nivel de las mismas.

Es conocido el hecho que si al material sometido a un ensayo de fatiga se le efectúa una entalla previo al ensayo, su resistencia a la fatiga disminuye. Esta resistencia a la fatiga está directamente relacionada con el radio o la "agudeza" de la entalla y su resistencia disminuye cuanto menor es el radio de la entalla.

Por su parte, la **corrosión fatiga** puede ser definida como la acción combinada de un medio agresivo y tensiones mecánicas cíclicas, que conducen a la ruptura prematura del material (2). En esta definición, el término "combinada" debe ser enfatizado, puesto que ha sido demostrado que ni la aplicación de tensiones cíclicas en aire ni el ataque corrosivo debido al medio aplicados en forma separada, producen el mismo daño que su acción conjunta. Esto es, un material precorroído no muestra necesariamente una reducción en su resistencia a la fatiga, mientras que un material prefatigado al aire tampoco incrementa su velocidad de corrosión. En la Fig. 10.1 se muestra cuál es el efecto de la corrosión fatiga en el diagrama de Woehler. Se puede observar que el material sufre una brusca disminución de su resistencia a la fatiga.

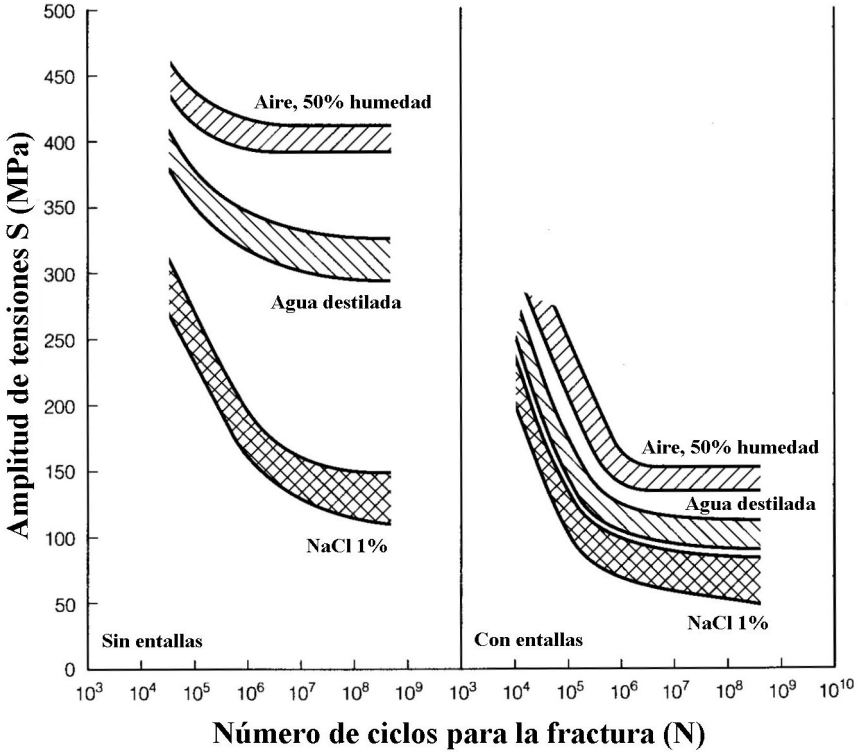


Fig. 10.1. Curva de Woehler para un acero ensayado en aire (50% humedad), en agua destilada y en solución de cloruro de sodio 1%, sin y con entallas (3).

Las superficies de fractura de los materiales que han sufrido corrosión-fatiga, son diferentes de los que han sufrido fatiga "pura". Mientras que en el segundo caso la observa siempre una zona que corresponde a una superficie lisa y brillante, que es la que corresponde al fenómeno de fatiga; en el primer caso puede ocurrir que la zona correspondiente al fenómeno de corrosión-fatiga se encuentre enmascarada por productos de corrosión que se van formando a medida que la fisura progresa.

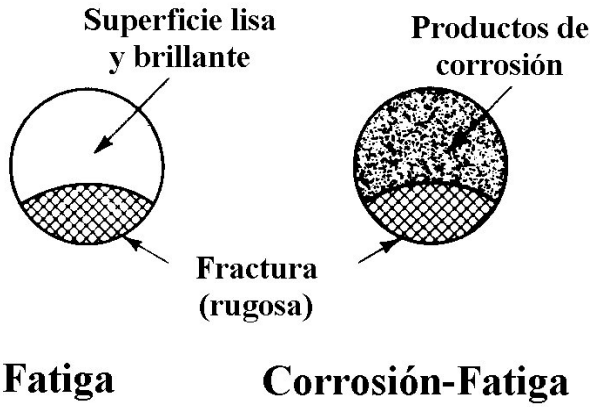


Figura 10.2.- Esquema de las diferencia entre superficies de fractura correspondientes a un fenómeno de fatiga "pura" y la correspondiente a corrosión-fatiga (1).

Además, es frecuente encontrar las denominadas “marcas de playa” y a nivel microscópico, es factible observar sobre la superficie de fractura, la presencia de estriaciones que corresponden al avance discontinuo de la fisura durante cada ciclo de carga, tal como se muestra en la figura 10.3.

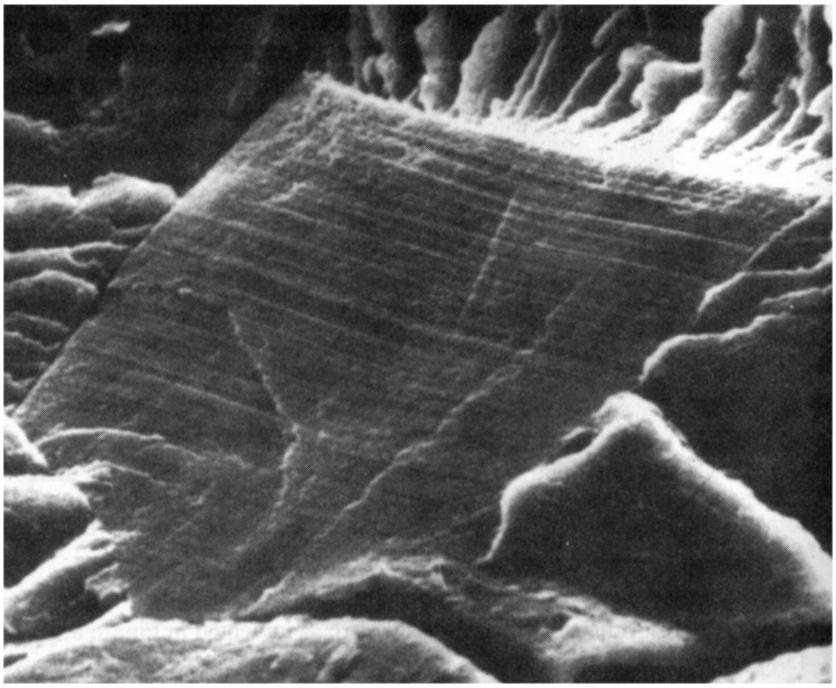


Figura 10.3.- Estriaciones de fatiga sobre la superficie de fractura de una aleación 800 (base níquel), en agua a ebullición en presencia de iones cloruro y sulfato (3).

La mayoría de los casos observados de fallas por fatiga, son en realidad fallas por corrosión fatiga, puesto que únicamente la fatiga que se produce en el vacío absoluto puede ser denominada como fatiga "pura". Por ejemplo, se ha observado que para varios metales, el aire tiene una fuerte influencia al incrementar la velocidad de propagación de las fisuras por fatiga.

En general, la corrosión fatiga no debe ser confundida con la corrosión bajo tensión. Todos los metales que son susceptibles a corrosión son susceptibles a la corrosión fatiga, mientras que la corrosión bajo tensión es sufrida por aleaciones sólo en medios muy específicos. De todas formas, es de destacar, que la aplicación de tensiones cíclicas en condiciones que favorecen la corrosión bajo tensión, puede tener influencia en el comportamiento del material frente a la corrosión fatiga.

La primera observación de corrosión fatiga data de 1917 cuando se notó el efecto que tenía el agua de mar sobre cables de acero. Sin embargo, es ese entonces no se concentró ningún esfuerzo por identificar y caracterizar el problema, cosa que recién se efectuó luego de una serie de investigaciones llevadas a cabo en forma conjunta entre el U.S. Naval Experimental Station y el National Bureau of Standards de los Estados Unidos y dirigidos por McAdam, entre 1926 y 1941. Durante el mismo período, en el Royal

Aircraft Establishment de Inglaterra, también se efectuaron grandes contribuciones tendientes a esclarecer el fenómeno. Las investigaciones llevadas a cabo por McAdam y colaboradores surgieron a partir de un estudio de los efectos térmicos sobre la fatiga de la aleación Monel y de varias aleaciones ferrosas. En un intento por incrementar la velocidad de remoción de calor de probetas fatigadas, al bañar las probetas con agua, se observó que a pesar que sólo ocurría un leve proceso corrosivo, la resistencia a la fatiga del material disminuía. Fue McAdam quien sugirió el nombre corrosión fatiga al fenómeno encontrado (2).

En la actualidad, se le asigna una gran importancia al estudio de la corrosión fatiga, debido a las roturas catastróficas potenciales en estructuras aerospaciales, nucleares y marinas (plataformas offshore, submarinas), etc., y aunque es generalmente aceptado el hecho que la corrosión fatiga en medios acuosos es un proceso electroquímico, no se ha encontrado hasta el momento un mecanismo que sea capaz de explicar completamente el porqué del decrecimiento de la resistencia a la fatiga de un material en un medio corrosivo y la influencia de las diversas variables involucradas en el proceso.

10.2. EFECTO DE DIVERSAS VARIABLES SOBRE LA CORROSION FATIGA

Al igual que en los ensayos de fatiga ordinaria, la presencia de entallas produce efectos deletéreos sobre la resistencia a la corrosión fatiga del material; de allí se concluye que debe haber una influencia de la iniciación de la fisura que es dificultosa de cuantificar en los ensayos clásicos. Para ello, se llevan a cabo ensayos basados en la mecánica de la fractura, donde se enfatiza la velocidad instantánea de crecimiento de una fisura preexistente, independizándose del tiempo de incubación de la misma. Luego se grafica el logaritmo de la velocidad instantánea de propagación de la fisura de longitud a, ln (da/dN)] respecto del valor instantáneo de la concentración de tensiones [ΔK] para un número dado de ciclos [N]. Para ejemplificar (3), se muestra en la Fig. 10.4 los resultados correspondientes a un acero AISI 4340.

Se observa que comparando, el comportamiento de la aleación en argón seco y el agua destilada, ésta disminuye la resistencia del material a la corrosión fatiga. Se observa un valor límite de intensidad de tensiones por debajo del cual la propagación de fisuras por corrosión fatiga se hace despreciable, y este valor de intensidad de tensiones es denominado ΔK_{ICF}, y es análogo al K_{ISCC} definido en corrosión bajo tensión. A su vez, se puede apreciar el efecto de la frecuencia del ciclado de tensiones sobre la susceptibilidad a la corrosión-fatiga.

Los factores ambientales influencian fuertemente la conducta de la corrosión fatiga. En fatiga ordinaria, la frecuencia del ciclo de tensiones tiene poca influencia sobre la resistencia a la fatiga. Este factor es de gran conveniencia en los ensayos de fatiga, puesto que los ensayos pueden llevarse a cabo rápidamente a altas frecuencias del ciclado de tensiones. Sin embargo, la corrosión fatiga es fuertemente afectada por el ciclo de tensiones, siendo más pronunciada a bajas frecuencias. Esta dependencia puede ser debida al hecho que a bajas frecuencias, se produce un mayor contacto metal-medio corrosivo para un mismo número de ciclos. Luego, al evaluar la susceptibilidad a la corrosión fatiga es

importante llevar a cabo los ensayos bajo las mismas condiciones experimentales que las que se encuentran en la práctica (1).

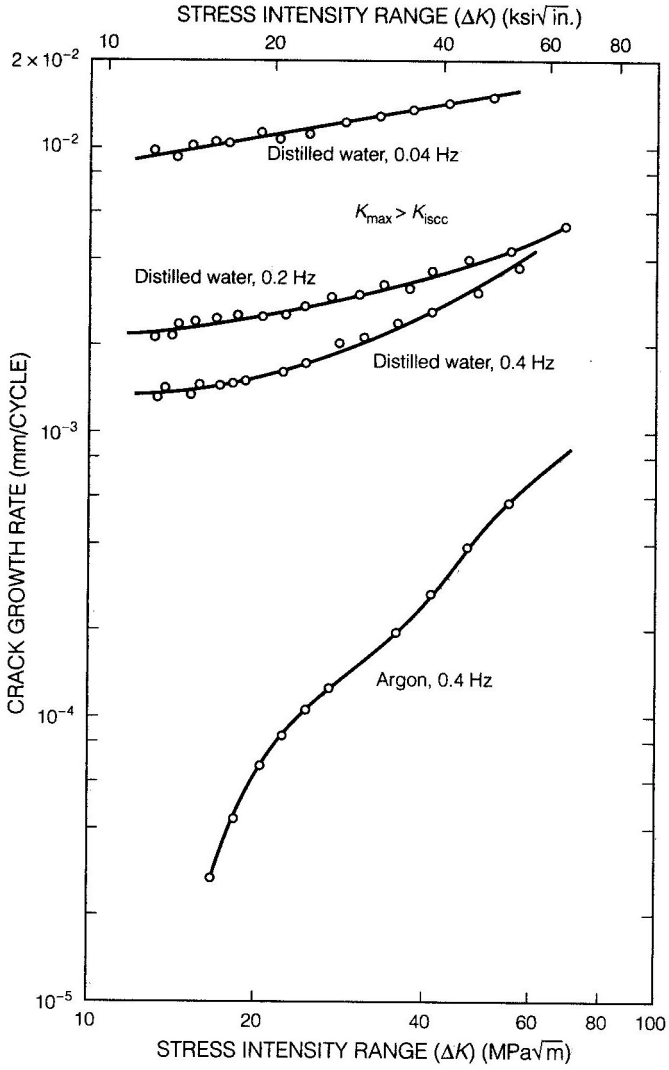


Fig. 10.4. Velocidad de propagación de fisuras por corrosión-fatiga en un acero AISI 4340 en función de la amplitud del factor de intensidad de tensiones (3).

La corrosión fatiga está también influenciada por la presencia de determinados agentes corrosivos. El contenido de oxígeno, la temperatura, el pH y la composición de la solución y el potencial de trabajo influencian la corrosión fatiga. Por ejemplo, el hierro, los aceros, los aceros inoxidables y los bronces al aluminio poseen buena resistencia a la corrosión fatiga en agua. En agua de mar, los bronces al aluminio y los aceros inoxidables austeníticos retienen el 70 u 80% de su resistencia a la fatiga normal; sin embargo las aleaciones con alto contenido de cromo sólo retienen el 30 o 40% de su resistencia a la fatiga normal cuando está en contacto con agua de mar.

La figura 10.5 muestra medidas llevadas a cabo potenciostaticamente sobre un acero con 13% de cromo (tipo AISI 421) en solución de ácido sulfúrico. A potenciales cercanos a 0 V(ENH) el material está al estado activo, entre 0 y 1,1 V(ENH) el material está pasivo y se vuelve a activar (transpasividad) por encima de 1,1 V(ENH). Al potencial de corrosión (aproximadamente -0,1 V(ENH)) el acero se corroe activamente y se rompe luego de un bajo número de ciclos. La polarización catódica incrementa la duración del material. La polarización anódica pasiva al acero y el número de ciclos para la ruptura permanece finito. Finalmente, una polarización anódica que conduce a la transpasividad, que da lugar a un aumento de corriente por disolución del material, incrementa la sensibilidad a la corrosión fatiga.

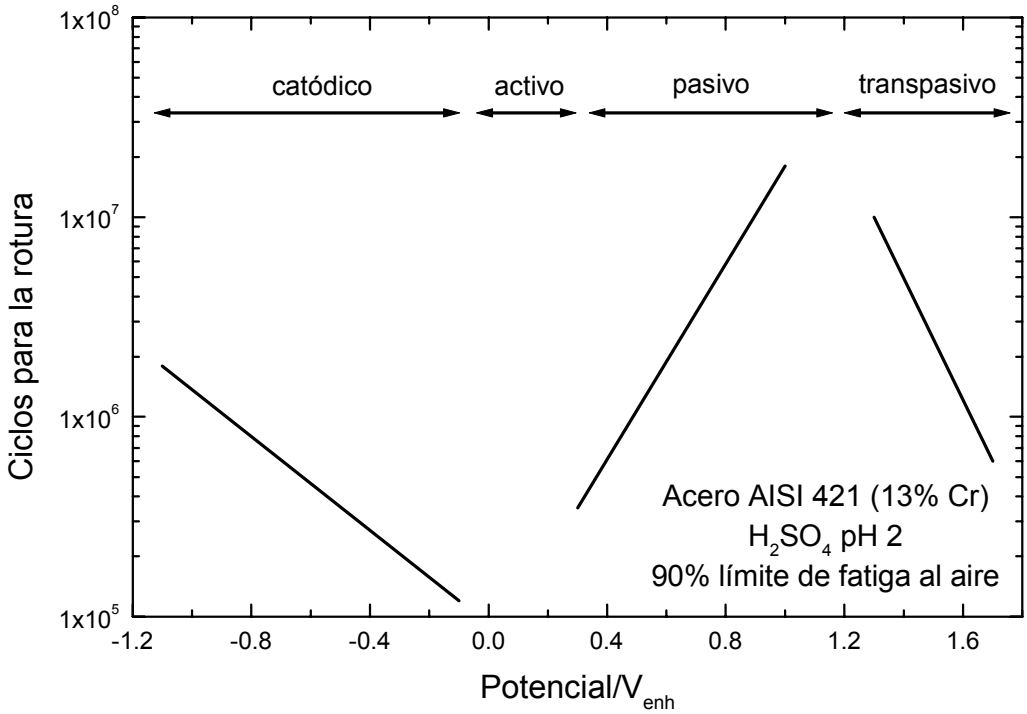


Fig. 10.5. Ciclos para la fractura de un acero tipo 421 (13% de cromo) en función del potencial de electrodo en solución deaereada de ácido sulfúrico pH 2 a 20°C, cargado al 90% del límite de fatiga medido en aire (4).

La influencia de la corrosión general sobre la corrosión fatiga de un acero no aleado en soluciones salinas, es relativamente claro. La Fig. 10.6 muestra el número de ciclos para la ruptura de un acero de bajo carbono en solución 1M de cloruro de sodio a diferentes valores de pH y para cargas que corresponden a valores menores que los medidos para el límite de fatiga en aire. El aumento del número de ciclos para la ruptura por encima de 10^7 ciclos, indica el efecto favorable de la pasivación debido a que el pH es superior a 11. Sin embargo, no debe generalizarse y suponer que todo material pasivado será inmune a la corrosión fatiga, puesto que el mismo acero al carbono pasivado en solución buffer de acetato a pH 4,6 muestra una alta susceptibilidad a la corrosión fatiga.

La corrosión fatiga de aceros no aleados puede ser reducida imprimiendo una polarización catódica. Como se muestra en la Fig. 10.7, la vida del material se incrementa abruptamente por encima de 10^7 ciclos cuando el material está sometido a una amplitud de tensiones de 270 MN/m^2 y el potencial de electrodo es disminuido. Si la amplitud de tensiones en mayor, la protección catódica causa un incremento en la vida del material y se aproxima a los valores obtenidos en aire. Obviamente, la protección catódica de materiales sensibles al hidrógeno, tales como los aceros de alta resistencia, introduce un nuevo problema que es la fragilización por hidrógeno.

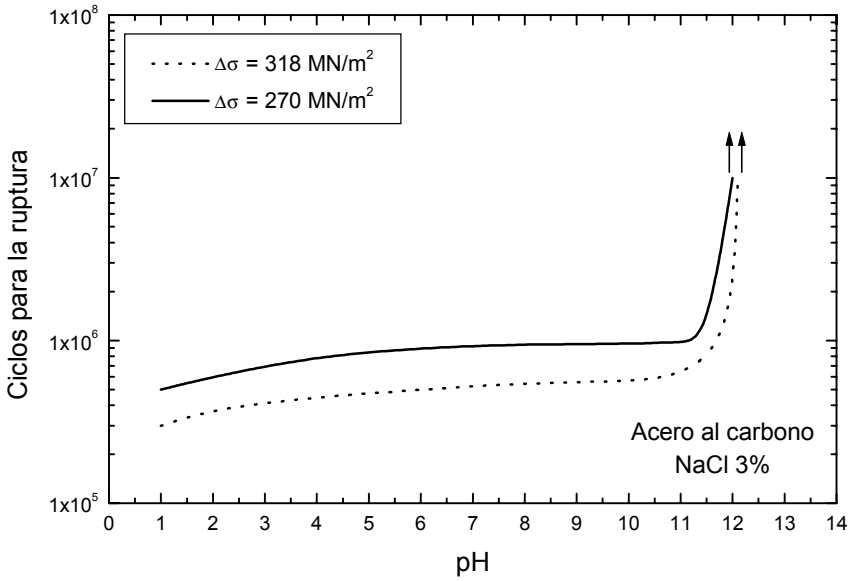


Fig. 10.6. Ciclos para la fractura de un acero de bajo carbono en función del pH de una solución de cloruro de sodio (4).

Finalmente, es de esperar que para un acero al carbono el efecto deletéreo del oxígeno en soluciones neutras de cloruros desaparezca cuando el agente oxidante es removido. Esto es confirmado por medio de la curva de Woehler para este material, donde se observa que cuando se elimina el oxígeno de la solución de cloruro de sodio, y por lo tanto cuando la corrosión general se detiene, los resultados coinciden con los obtenidos en aire. Es de destacar, que aún en aire con contenidos de humedad de hasta el 93%, la corrosión fatiga no aparece.

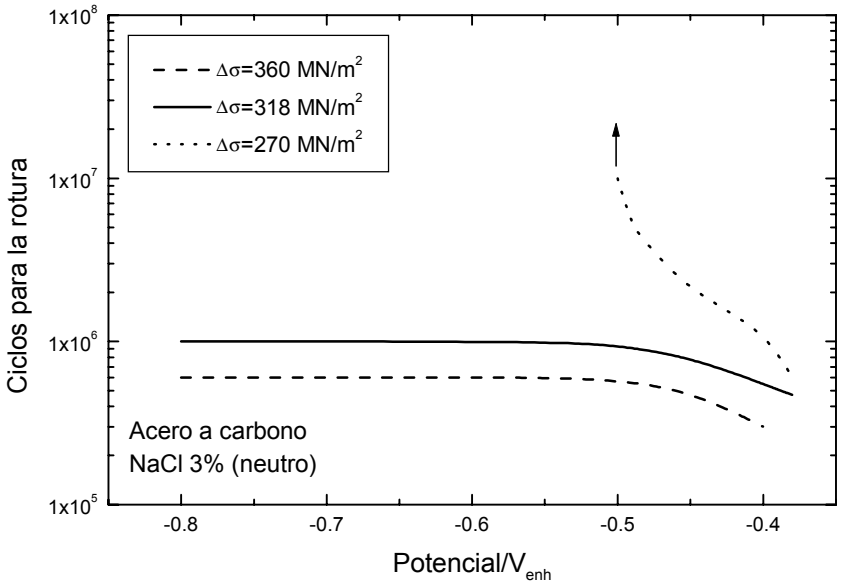


Figura 10.7. Ciclos para la fractura de un acero de bajo carbono en función del potencial de electrodo para una solución de cloruro de sodio (4)

ENSAYOS DE CORROSION-FATIGA

Los ensayos para determinar la susceptibilidad a la corrosión-fatiga son llevados a cabo ya sea cobre especímenes lisos o del tipo *cantilever beam* (CB), y se emplea para ello máquinas hidráulicas. El tipo de ciclado de tensiones más común es el sinusoidal (figura 10.8), donde se define el cociente de tensiones R como el cociente entre las tensiones mínimas y máxima del ciclo $R=S_{min}/S_{max}$). Las tensiones de tracción son tomadas como positivas. Si las tensiones son simétricas en torno de cero, entonces R=-1. Si el ciclo es entre tensiones de tracción y cero, entonces R=0. No se emplean ciclos completos en compresión debido a que no tiene efecto alguno sobre la corrosión fatiga.

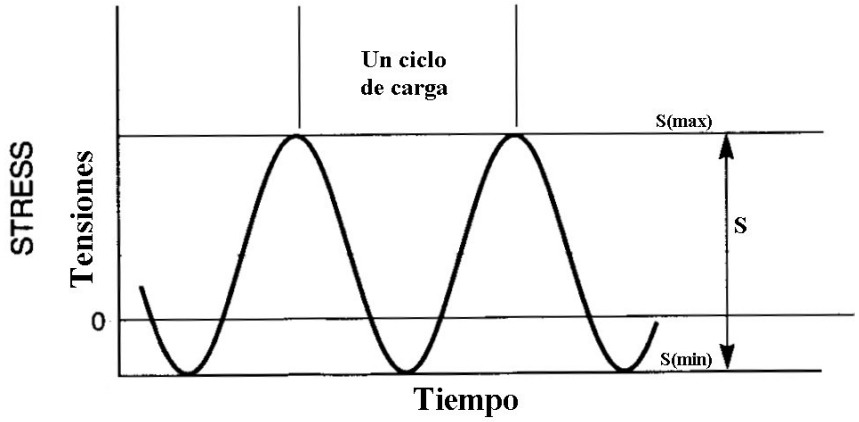


Figura 10.8. Función de tensiones sinusoidal para ensayos de fatiga y/o corrosión-fatiga (3).

El esquema de un equipo para ensayos de corrosión-fatiga es mostrado en la figura 10.9. Cada rotación del espécimen corresponde a un ciclo de fatiga, en donde R=-1. Los resultados obtenidos en estos ensayos son graficados en una curva del tipo S-N: la amplitud del ciclo de tensiones como una función del número de ciclos para la rotura (Fig. 10.1).

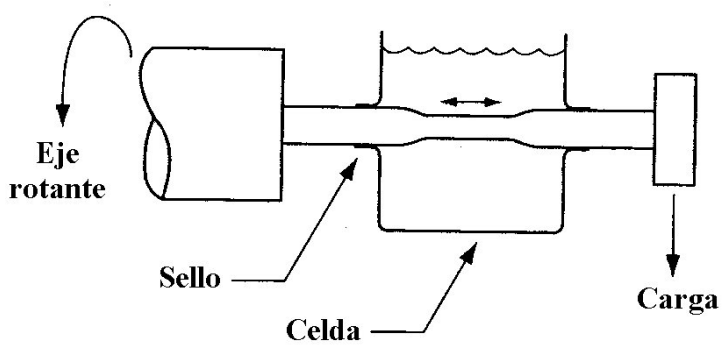


Figura 10.9.- Diagrama esquemático de un equipo para ensayo de la susceptibilidad a la corrosión-fatiga (3)

10.4. MECANISMOS

Las teorías de corrosión fatiga están relacionados con uno o más de los siguientes mecanismos (2):
1) concentración de tensiones en la base de picaduras hemisféricas creadas por un proceso corrosivo,
2) ataque electroquímico sobre áreas deformadas plásticamente con las zonas no deformadas que actúan como cátodo,
3) ataque electroquímico donde se produce la ruptura de películas protectoras y
4) disminución de la energía superficial del metal debido a la adsorción.

Las primeras investigaciones de corrosión fatiga se inclinaban por el mecanismo de la concentración de tensiones sobre picaduras. Esa conclusión se basaba en el examen física de los materiales que fallaron por corrosión fatiga. Tal observación revelaba una gran cantidad de fisuras que se originaban en picaduras hemisféricas sobre la superficie del material. Algunos autores postulan actualmente que este mecanismo es el favorecido en los primeros estadios del ataque.

Whitwham y Evans (2) estudiaron el efecto de una fatiga previa al aire sobre el comportamiento del material frente a una subsecuente corrosión fatiga, en orden de determinar el efecto de la disolución preferencial de zonas distorsionadas del material sobre el tiempo de vida. Los resultados indicaron que la fatiga previa en un medio inerte no tiene ningún efecto sobre la resistencia a la corrosión fatiga de alambres recocidos o trabajados en frío. Las fisuras transgranulares originadas en bandas de deslizamiento sobre la superficie de un acero fueron la causa principal de las fallas, aunque también se encontró un pequeño porcentaje de fisuración intergranular. A partir de tales observaciones, los autores concluyeron que las fallas debidas a corrosión fatiga es causada por el metal distorsionado que actúa como ánodo mientras que el metal sin deformar actúa como cátodo

y que fisuras muy finas avanzan por la combinación de una acción mecánica con una electroquímica. Ellos también sugirieron que este mecanismo actúa únicamente cuando el metal es tensionado cíclicamente y cuando los átomos en la punta de la fisura se transforman en electroquímicamente activos. Si estos átomos no están activos (condición estática) el material deja de ser susceptible al ataque.

La ruptura de películas superficiales como causa principal de corrosión fatiga fue propuesta en 1933, luego de la observación de que es necesaria la presencia de oxígeno para que ocurra el fenómeno. La ruptura de la película debida a las tensiones mecánicas incrementaría el ataque corrosivo en dichas zonas. Bajas frecuencias permitirían dar tiempo para la reparación de la película y se encontraría un aumento de la resistencia a la corrosión fatiga. Algunos autores postulan que la ruptura de películas puede ser importante en soluciones neutras pero que en medio ácido son predominantes los cambios estructurales. Se ha observado que el potencial de electrodo presenta una abrupta caída en los ensayos de corrosión fatiga, siendo mayor este descenso cuanto mayor son las tensiones aplicadas. Esta caída de potencial continúa a lo largo de todo un ensayo bajo tensiones cíclicas, mientras que en el caso de tensiones estáticas este potencial alcanza un estado estacionario. Se postula que la caída del potencial es debida a la continua apertura de microfisuras y a la destrucción de la película protectora. Además, se ha observado que en presencia de entallas bajo tensiones alternadas, la zona entallada es anódica respecto al resto del material.

La investigación de la resistencia a la corrosión fatiga de aceros bajo polarización catódica en soluciones neutras y alcalinas revelaron que la acción protectora de la corriente es debida a cambios locales en el pH del electrolito en la interfase metal/solución de modo tal que se genere la película protectora que genera la protección. A través de ensayos controlados, se determinó que el pH aumenta hasta 11, valor suficientemente alcalino como para evitar una posterior corrosión. A partir de dichos resultados, se concluyo que la acción protectora de la corriente catódica no es debida a la supresión de un par galvánico entre zonas tensionadas y libres de tensiones sino que el cambio en el potencial de áreas tensionadas es más bien una consecuencia más que una causa de la fisuración.

Spähn atribuye el corrimiento del potencial en la dirección activa a la aparición de bandas de deslizamiento sobre la superficie en los primeros estadios de la deformación, que produce posteriormente la corrosión de esos escalones que da lugar a la formación de entallas que causan la concentración de tensiones y la ruptura final. Duquette y Uhlig (5,6) estudiaron el efecto del oxígeno disuelto, la aplicación de corrientes anódicas y catódicas, la aplicación de potenciales y el pH de la solución sobre la susceptibilidad a la corrosión fatiga de un acero de baja aleación y se inclinaron a favor del mecanismo de disolución local del metal en los escalones de deslizamiento emergentes. La propagación de las fisuras es acelerada por la entalla creada por la corrosión en la superficie del material y por la disolución preferencial de la base de la fisura en crecimiento. La ruptura final es indudablemente puramente mecánica debido a la concentración de tensiones sobre la punta de la fisura en propagación.

El efecto de especies adsorbidas sobre las propiedades mecánicas de un sólido y su influencia sobre la corrosión fatiga fue discutida por Benedick en 1948 (2). Se postula que

la resistencia mecánica de un acero puede ser reducida por el mojado de la superficie con agua o alcohol y que aumenta con el mojado con otros agentes orgánicos, con lo que la corrosión fatiga y otras propiedades mecánicas relacionadas con el medio ambiente pueden ser explicadas a través del efecto del mojado. Dicho mojado produce una dilatación en el cuerpo sólido debido a la reducción de la energía superficial, y consecuentemente la posterior deformación mecánica puede ser llevada a cabo más fácilmente.

10.5. PREVENCION

La corrosión fatiga puede ser prevenida por varios métodos. El incremento del limite de fluencia de un material, le imparte una mejora en la resistencia a la fatiga ordinaria, pero tiene efectos deletéreos sobre la resistencia a la corrosión fatiga. En el caso de resistencia de la fatiga ordinaria, las aleaciones con alto límite de fluencia ven dificultada la formación de fisuras. Sin embargo, debe señalarse, que una vez que se nucleó una fisura en un material de alto límite de fluencia, ésta generalmente se propaga mucho más rápidamente que en un material de bajo límite de fluencia. Puesto que en la corrosión fatiga las fisuras son nucleadas por la acción corrosiva, los materiales de alto límite de fluencia presentan una baja resistencia a la corrosión fatiga.

La corrosión fatiga puede ser eliminada reduciendo o eliminando las tensiones sobre el componente en cuestión. Esto puede se obtenido modificando el diseño, por tratamientos térmicos de relevados de tensiones, o por el "shot-peening" de la superficie que induce la presencia de tensiones de compresión.

Los inhibidores de corrosión también son efectivos para reducir el problema de la corrosión fatiga. La resistencia al fenómeno puede ser incrementada empleando recubrimientos tales como zinc electrodepositado, níquel, cobre o nitruros. Hay que tener en cuenta cuando se realizan las deposiciones de metales, que se debe evitar introducir hidrógeno en el metal que puede causar inconvenientes durante el servicio.

Muchos diseñadores industriales asocian fatiga ordinaria y corrosión fatiga con la presencia de partes rotantes, sin embargo otras partes del equipamiemto (consideradas estáticas) pueden fallar. Por ejemplo, se ha encontrado el fenómeno de corrosión fatiga en intercambiadores de calor debido a la vibración del mismo y para evitarlo, el diseño de estos equipos debe asegurar la eliminación de vibraciones estructurales (1).

REFERENCIAS

1. M. Fontana, en CORROSION ENGINEERING. 3rd Ed. McGraw-Hill, Inc. New York (1986), pag. 139.
2. D.J. Duquette, en CORROSION FATIGUE: CHEMISTRY, MECHANISM AND MICROSTRUCTURE, Ed. O.Devereux, A.J.McEvily y R.W.Staehle, NACE-2, (Texas) (1972), pag. 12
3. J.Jones, en PRINCIPLES AND PREVENTION OF CORROSION, 2nd Edition, Prentice Hall, Upper Saddle River (NJ), 1996, pag.248.

4. H. Kaesche, en METALLIC CORROSION, National Association of Corrosion Engineers.
5. D.J. Duquette y H.H. Uhlig, *Trans. ASM*, **61**, 449 (1969).
6. D.J. Duquette y H.H. Uhlig, *Trans. ASM*, **62**, 839 (1969).

Capítulo 11

EROSION CORROSION - CAVITACION

11.1. EROSION CORROSION

La **erosión-corrosión** es la aceleración o el incremento de la velocidad de deterioración o ataque de un material debido al movimiento relativo entre el fluido corrosivo y la superficie del material. Generalmente, este movimiento es rápido e involucran efectos de desgaste y abrasión. El metal es removido desde la superficie en forma de iones, o si forma productos de corrosión sólidos estos son mecánicamente arrastrados desde la superficie del metal. Algunas veces, el movimiento del medio corrosivo disminuye la corrosión, particularmente cuando bajo condiciones estancas ocurre corrosión localizada, pero obviamente este no es un caso de erosión-corrosión puesto que el deterioro del material no se incrementa (1).

La erosión-corrosión está caracterizada por la aparición de estrías, canales, ondas, agujeros redondeados y valles que generalmente exhiben un patrón direccional. La Fig. 11.1 muestra la apariencia ondeada que presenta una falla por erosión-corrosión. El equipo corresponde a un impulsor de bomba que fue sacado de servicio luego de tres semanas de operación.

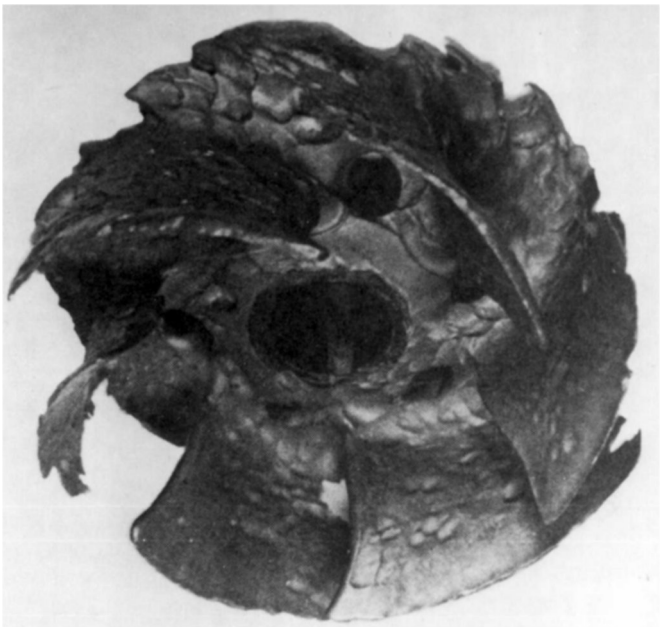


Fig. 11.1. Erosión-corrosión producida sobre una hélice de bomba impulsora (2)

La Fig. 11.2 es un esquema que muestra como se presenta la erosión en un tubo de intercambiador de calor. En muchos casos, las fallas por erosión-corrosión ocurren en un tiempo relativamente corto debido a que los ensayos de corrosión fueron llevados a cabo bajo condiciones estáticas o porque los efectos erosivos no fueron considerados.

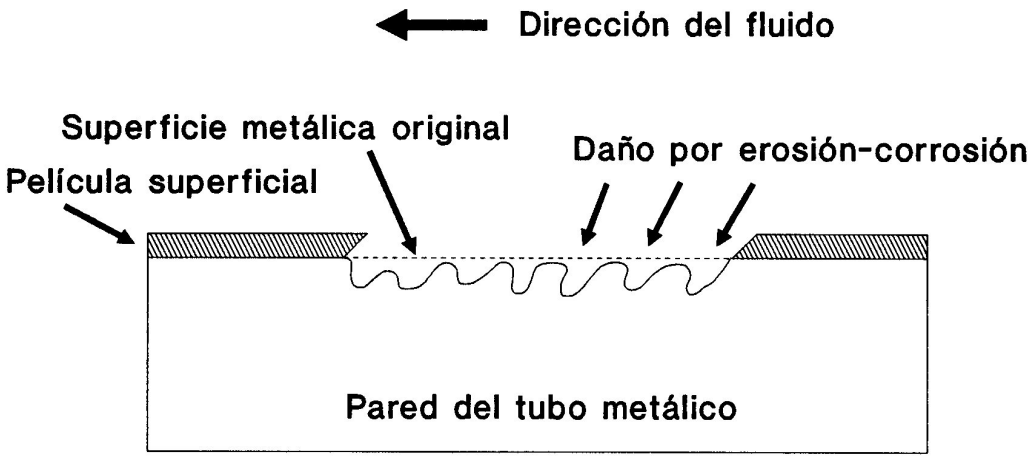


Fig. 11.2. Esquema de erosión-corrosión sobre la pared de un tubo de condensador.

La mayoría de los metales y aleaciones de los cuales su resistencia a la corrosión depende del desarrollo de una película superficial que le da condiciones de pasividad, son susceptibles al daño por erosión-corrosión. Ejemplos de estos materiales son el aluminio, plomo y aceros inoxidables. La erosión-corrosión ocurre cuando esas películas protectoras son dañadas o desgastadas y el metal o la aleación son atacados rápidamente. Los metales que son blandos y rápidamente dañados o desgastados mecánicamente, tales como el cobre y plomo, son bastante susceptibles a la erosión-corrosión.

Muchos medios corrosivos pueden causar erosión-corrosión. Entre ellos se incluyen gases, soluciones acuosas, sistemas orgánicos y metales líquidos. Por ejemplo, los gases calientes pueden oxidar a un metal y luego a alta velocidad desprender las películas protectoras formadas. Los sólidos en suspensión en líquidos (barros) son particularmente destructivos desde el punto de vista de la erosión-corrosión.

Todos los equipamientos expuestos a fluidos en movimiento son susceptibles a este tipo de ataque. Algunos de ellos son sistemas de cañerías, curvas, tes, válvulas, bombas, sopladores, centrífugas, impulsores, agitadores, recipientes agitados, tubos de intercambiadores de calor, equipos de medición como placas orificio, álabes de turbinas, líneas de vapor, equipos sujetos a sprays, etc.

Puesto que el mecanismo de erosión-corrosión implica un proceso de corrosión, todos los factores que afectan a la corrosión misma deben ser considerados. Sin embargo, a continuación se expondrán únicamente los factores inherentes a la erosión-corrosión específicamente.

11.1.1. Películas superficiales

La naturaleza y propiedades de las películas protectoras que se forman sobre los metales o aleaciones son muy importantes cuando se analiza la susceptibilidad a la erosión-corrosión. La propiedad de esas películas de proteger al metal depende de la velocidad o facilidad a la cual las mismas se pueden formar cuando el material es originalmente expuesto al medio corrosivo, de su resistencia al daño mecánico o desgaste, y de su velocidad de reformado cuando es destruida o dañada. Una película superficial continua, dura, densa y adherente brindará una mayor protección que una que sea fácilmente removida o desgastada. Una película frágil que se fisure o desmenuce bajo tensiones no puede ser protectora. Algunas veces, la naturaleza de la película protectora que se forma sobre algún metal depende del medio específico al cual el metal es expuesto, y esto determinará su resistencia a la erosión-corrosión en dicho fluido (1).

El acero inoxidable depende su resistencia a la corrosión a la formación de una película pasivante. En consecuencia, dicho material es susceptible a la erosión-corrosión. La Tabla 11.I muestra la velocidad de corrosión que sufre un acero inoxidable tipo 316 a distintas temperaturas en un barro de ácido sulfúrico-sulfato ferroso que se mueve a altas velocidades (aprox. 12 m/s). Se observa que las velocidades de corrosión involucradas son altas, sin embargo, el mismo material no presenta pérdida de peso y está completamente pasivo bajo condiciones estancas.

Tabla 11.I.- Velocidad de corrosión (en mm/año) de un acero inoxidable AISI 316 en un barro de ácido sulfúrico en función de la temperatura y velocidad de fluido.

Temperatura	**V = 0 m/s**	**V= 12 m/s**
37,5	-	1
42,5	0	-
50	-	53
55	0	117
60	0	-

El impulsor de la Fig. 11.1, fabricado en acero inoxidable, llevaba tres años de uso, hasta que se lo hizo utilizó para bombear una solución reductora, esta destruyó la película pasiva y duró sólo tres semanas más.

El plomo depende de la formación de una película protectora de sulfato de plomo-óxido de plomo, para ser empleado en una solución de ácido sulfúrico. Esto permite la utilización de equipos de plomo durante más de 20 años de servicio. Sin embargo, las válvulas de plomo fallan en menos de una semana de servicio cuando el líquido que circula por ellas es ácido sulfúrico al 10% a 90□C. Este fenómeno tiene su explicación al analizar la Tabla 11.II donde se muestra que bajo condiciones estancas, el plomo no sufre ningún ataque en este medio, pero que cuando el mismo es bombeado a una velocidad de 13 m/s y a altas temperaturas, la velocidad de corrosión se incrementa apreciablemente.

Tabla 11.II.- Velocidad de corrosión del plomo (expresada en mm/año) en solución de ácido sulfúrico al 10% a distintas temperaturas y velocidad de fluido.

Temperatura (^oC)	**V = 0 m/s**	**V = 13 m/s**
30	0	0,25
50	0	0,50
60	0	0,75
80	0	0,88
90	0	1,12

La variación en la velocidad de corrosión que presenta un acero en agua a diferentes valores de pH pero a velocidad de fluido constante, parece ser debida a la naturaleza y composición de la película formada. La Fig. 11.3 muestra el efecto del pH del agua destilada a 50 C sobre la velocidad de corrosión de un acero al carbono. A pH 6 y 10 se observa poco ataque mientras que a pH 8 y por debajo de pH 6, la velocidad de corrosión es alta. La superficie de las probetas que exhiben altas velocidades de corrosión es de naturaleza granular y consisten en magnetita (Fe_3O_4). Por debajo de pH 5, esta película se fisura probablemente debido a tensiones internas, y se expone metal desnudo a la solución. Finalmente, en regiones de poco ataque, los productos de corrosión son el $Fe(OH)_2$ y $Fe(OH)_3$ los cuales son protectores debido a que impiden la transferencia de oxígeno y iones a través de los mismas.

Los ensayos en cobre y latones en cloruro de sodio con y sin oxígeno muestran que el cobre se ataca más que los latones en soluciones saturadas de oxígeno. El cobre se cubre con una película negra y marrón-amarillenta de cloruro cúprico ($CuCl_2$), mientras que los latones se cubren con una película negra de óxido cúprico (CuO) cuya mayor estabilidad le confiere propiedades protectoras a los mismos. Se han encontrado dificultades para obtener resultados reproducibles hasta que se encontró una tratamiento de limpieza y pulido estándar para los materiales; esto pone de manifiesto que las películas superficiales formadas sobre el cobre y latón expuestos a la atmósfera, tienen un efecto definido sobre la performance de dichos materiales frente a la erosión-corrosión en igualdad de condiciones.

El titanio es un metal reactivo pero es resistente a la erosión-corrosión en muchos medios debido a la estabilidad del óxido de titanio (TiO_2). Este material muestra una excelente resistencia al agua de mar, soluciones de cloruros y también al ácido nítrico fumante.

La conducta de los tubos de acero empleados para transportar aceites a altas temperaturas en las refinerías de petróleo, depende de la formación de una película superficial de sulfuros. Cuando la película se erosiona se produce un rápido ataque sobre el material. Por ejemplo, una película de sulfuros normalmente tenaz, se transforma en porosa y no protectora cuando esos sistemas orgánicos conducen trazas de cianuros.

El uso efectivo de inhibidores para disminuir la erosión-corrosión depende, en muchos casos, de la naturales y el tipo de película formada sobre el metal como resultado de la reacción entre el metal y el inhibidor.

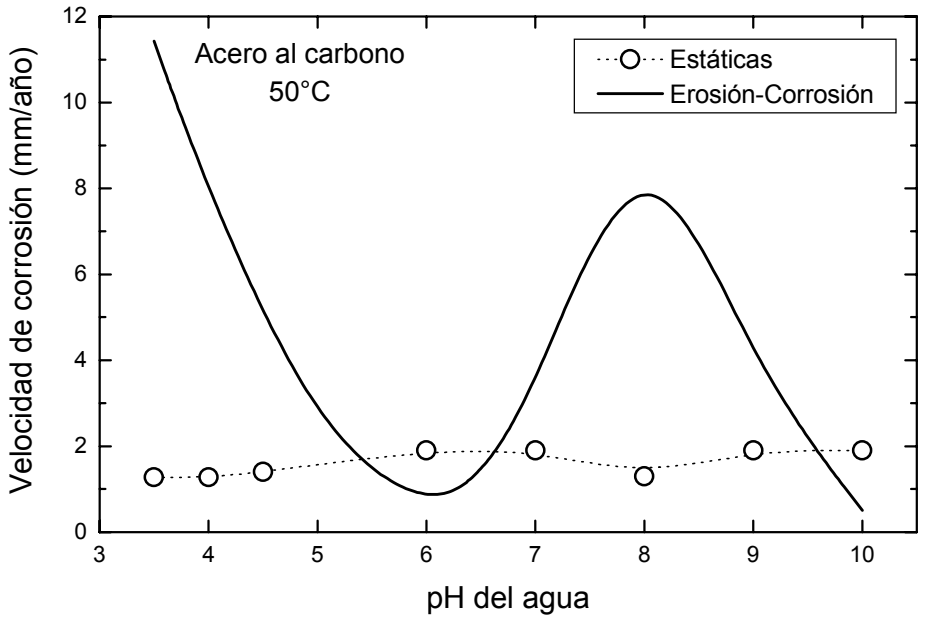


Fig. 11.3. Efecto del pH del agua destilada sobre la erosión-corrosión de un acero al carbono a 50□C (1).

11.1.2. Velocidad del fluido

La velocidad el medio juega un importante rol en la erosión-corrosión. La velocidad a menudo tiene una fuerte influencia sobre el mecanismo de las reacciones de corrosión. Además, produce un efecto de desgaste mecánico a altos valores y especialmente cuando el fluido contiene sólidos en suspensión. Las Tablas 8.I y 8.II y la figura 8.3 muestran cómo se puede llegar a resultados erróneos por el solo hecho de ignorar el movimiento del fluido. La Tabla 8.III muestra el efecto de la velocidad de fluido sobre una variedad de metales y aleaciones expuestos a agua de mar. Esos datos muestran que la velocidad del fluido puede tener una gran influencia sobre la velocidad de corrosión o simplemente no tener ninguna influencia (1).

El incremento de la velocidad generalmente produce un incremento en la velocidad del ataque, particularmente si los flujos involucrados son altos. El efecto puede ser nulo o incrementarse lentamente hasta que se alcanza una velocidad crítica, a partir de la cual el ataque se incrementa rápidamente. Se observa en la tabla 8.III que hay materiales que no presentan ningún cambio en su susceptibilidad al pasar de 30,48 a 122 cm/s, pero que muestran un ataque destructivo a la velocidad de 823 cm/s. Esta velocidad está por debajo del valor crítico para los materiales listados en último término en la tabla.

Tabla 8.III. Velocidad de corrosión (mg/dm^2/día) de diferentes metales y aleaciones expuestos a flujos de agua de mar a diferentes velocidades (cm/s).

Material	30,48 cm/s	122 cm/s	823 cm/s
Acero al carbono	34	72	254
Bronce al silicio	1	2	343
Bronce Admiralty	2	20	170
Bronce Hidráulico	4	1	339
Bronce G	7	2	280
Bronces al aluminio	5	-	236
Cuproníquel (0,5% Fe)	5	-	99
Monel	<1	<1	4
Ac. Inoxidable 316	1	0	<1
Hastelloy C	<1	-	3
Titanio	0	-	0

La erosión-corrosión puede ocurrir en materiales que son completamente resistentes a un medio particular a bajas velocidades. El incrementar la velocidad puede incrementar o disminuir el ataque corrosivo dependiendo del efecto que tenga sobre el mecanismo de corrosión involucrado. Por ejemplo, el ataque puede ser incrementado en un acero al incrementar el aporte de oxígeno, de dióxido de carbono o de sulfuro de hidrógeno a la superficie del material.

La velocidad del fluido también puede incrementar la eficiencia de un inhibidor debido al mayor aporte de productos químicos a la superficie del material a altas velocidades de flujo. Se ha observado que se necesita menos nitrito de sodio para inhibir la corrosión de cañerías de acero por el agua potable cuando ésta es circulada a altas velocidades por el interior de los conductos.

Las altas velocidades también pueden prevenir el ataque, en algunos casos, evitando la formación de depósitos que pueden producir corrosión en rendijas. Por otro lado, si hay sólidos en suspensión, las altas velocidades de flujo pueden producir la ruptura de películas protectoras como ya fue explicado para el caso del acero inoxidable en un barro de ácido sulfúrico.

Un caso interesante del efecto de la velocidad de flujo lo presenta el acero inoxidable tipo 347 en soluciones de ácido nítrico fumante. En condiciones estancas este acero es atacado autocatalíticamente debido a la formación de ácido nitroso como un producto de reacción catódico. Al incrementar la velocidad del fluido, este ácido nitroso es rápidamente removido de la superficie de la aleación y con él se elimina uno de los agentes corrosivos en el medio.

Muchos aceros inoxidables tienen una alta tendencia a sufrir picado y corrosión en rendijas en agua de mar y otros medios conteniendo cloruros; sin embargo algunos de dichos aceros pueden ser empleados con éxito en agua de mar siempre y cuando esta sea mantenida a una alta velocidad de flujo. Este movimiento evita la formación de depósitos que pueden inducir a corrosión en rendijas, y retarda la iniciación de la picaduras al no poder establecer una zona de acidificación localizada debido al movimiento de la solución.

11.1.3. Turbulencia

Muchas de las fallas debidas a erosión-corrosión son originadas por turbulencias o presencia de flujo turbulento. La turbulencia produce una mayor agitación del líquido sobre la superficie del metal que la que se produce con flujos laminares, por lo que la turbulencia conduce a un contacto íntimo entre el fluido y la superficie del material. La mayoría de los problemas causados por la turbulencia se produce en los tubos de entrada de los intercambiadores de calor donde el ataque está confinado a unos pocos centímetros del tubo a contar desde la entrada. En esta zona se produce la mayor turbulencia debido a que el líquido que fluye desde una zona de gran diámetro como es la cabeza del intercambiador de calor pasa a una zona de diámetro pequeño como son los tubos del intercambiador. Luego de ingresar, a los pocos centímetros, se reestablece la condición de flujo laminar y es por ello que a partir de allí no se presenta el fenómeno (1).

El tipo de flujo obtenido depende de la cantidad y velocidad de fluido que circula y de la geometría del equipo. Además de las altas velocidades, la presencia de depósitos, rendijas y bordes agudos también pueden originar el pasaje de flujo laminar a turbulento y conducir a la erosión-corrosión. Otros equipos que también funcionan en condiciones de flujos turbulentos son los impulsores de bombas.

11.1.4. Impingiment

Muchas roturas de equipos industriales están asociadas al **Impingiment**. En la Fig. 11.4 se observa un ejemplo de este fenómeno. Las partes horizontales y verticales de esta curva no están afectadas por ningún proceso corrosivo mientras que en la zona donde el líquido es forzado a cambiar de dirección se produce la rotura de la cañería. Este fenómeno también se presenta en álabes de turbinas, tes, componentes externos de una aeronaves, ciclones, etc., vale decir en todo equipo donde se obliga al fluido circundante a cambiar bruscamente de dirección. Si existen sólidos o burbujas de gases acompañando al fluido, este fenómeno se intensifica (1).

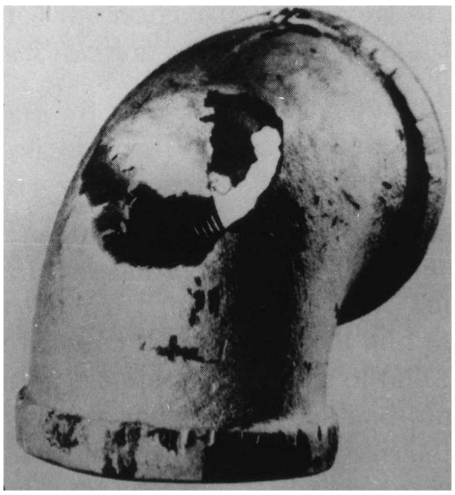


Fig. 11.4. Rotura de curva de una línea de vapor condensado debido al "impingement".

11.1.5. Efectos galvánicos

La corrosión galvánica puede tener influencia en la erosión-corrosión cuando dos metales disímiles se encuentran en contacto en un sistema que fluye. Este efecto galvánico puede ser nulo bajo condiciones estáticas pero puede incrementarse a muy altos valores cuando hay movimientos relativos de materiales y fluidos. Por ejemplo, el ataque sobre el acero inoxidable 316 en ácido sulfúrico que fluye a alta velocidad es prácticamente despreciable, sin embargo se incrementa cuando se encuentra en contacto con plomo. La película protectora es destruida por la presencia combinada de la corrosión galvánica y la erosión-corrosión. Sin embargo, este efecto es nulo bajo condiciones estáticas. Las fisuras en la película de magnetita (Fe_3O_4) formadas a bajos valores de pH sobre el acero (Fig. 11.3) sin duda contribuye al incremento del ataque puesto que estas películas son 0,5 V más catódicas que el resto del material (1).

Los cambios en la velocidad pueden producir efectos galvánicos sorprendentes. Por ejemplo, en agua de mar a baja velocidad, la corrosión del acero no es afectada por su acoplamiento con acero inoxidable, cobre, níquel o titanio; pero a altas velocidades el ataque sobre el acero es mucho menor cuando está acoplado con acero inoxidable o titanio que cuando está acoplado a níquel o cobre. Este es debido a una polarización catódica más efectiva sobre el acero inoxidable y sobre el titanio a altas velocidades.

11.1.6. Naturaleza del metal o aleación

La composición química, resistencia a la corrosión, dureza e historia metalúrgica de los metales y aleaciones puede influir sobre la performance de esos materiales bajo condiciones de erosión-corrosión. El tipo de metal determina su resistencia a la corrosión. Si es un metal activo o una aleación compuesta por elementos activos, su resistencia a la corrosión es debida principalmente a su habilidad para formar y mantener una película pasivante. Si es un metal más noble, el posee una resistencia intrínseca a la corrosión. Un material con una mayor resistencia intrínseca a la corrosión es de esperar que muestre la mejor performance cuando todos los otros parámetros son iguales. Por ejemplo, una aleación Ni80-Cr20 será superior a una Fe80-Cr20 debido a que el níquel presenta una resistencia intrínseca mayor que el hierro. Por la misma razón, las aleaciones cobre-níquel son más resistentes que las de cobre-cinc (1).

La adición de un tercer elemento a una aleación, a menudo incrementa su resistencia a la erosión-corrosión. La adición de hierro a un cuproníquel produce un marcado incremento en su resistencia a la erosión-corrosión en agua de mar. La adición de molibdeno a un acero inoxidable 18Cr-8Ni, también incrementa su resistencia a la corrosión y a la erosión-corrosión. En ambos casos, la presencia de un tercer elemento produce una mayor estabilidad de la película pasivante.

Los metales blandos son más susceptibles a la erosión-corrosión debido a que son más propensos al desgaste mecánico. La dureza es un buen criterio para determinar la resistencia a la erosión o al desgaste, pero no es bueno para determinar la susceptibilidad a la erosión-corrosión. Un buen ejemplo de una pobre performance de un material de alta dureza y que es empleado en la construcción de centrífugas, es el uso de los aceros inoxidables tipo 316 y 329, los cuales no muestran signos de corrosión cuando son

sometidos en condiciones estáticas a barros de ácido sulfúrico, aún cuando el tipo 329 es endurecido por envejecido hasta una dureza 450 Brinell. Sin embargo, bajo condiciones de erosión-corrosión, el acero inoxidable tipo 329 se deteriora 10 veces más rápido que el 316, cuya dureza es de solo 150 Brinel.

11.1.7. Formas de combatir la erosión-corrosión

Hay cinco métodos eficaces para combatir este fenómeno, los cuales por orden de importancia son: 1) elección de materiales con buena resistencia a la erosión-corrosión, 2) modificaciones en el diseño de equipos, 3) alteraciones en el medio corrosivo, 4) el empleo de recubrimientos y 5) la protección catódica (1).

1) Elección de materiales: Las razones para elegir los materiales que provean la mejor resistencia a la erosión-corrosión son obvias. Este método representa la solución más económica a la mayoría de los problemas de erosión-corrosión. Los materiales más adecuados son las aleaciones de cobre conteniendo 5% de estaño, los latones con aluminio (22Zn-76Cu-2Al-0,04%As), aleaciones de cobre con 30% de Ni y 0,5% de Fe, etc. (2).

2) Diseño: Este es un método importante por el cual el ataque por erosión-corrosión puede ser prácticamente eliminado. Los cambios en el diseño implican cambios en la forma y geometría de los equipos, no en la selección del material. No se mencionarán por lo extenso, todas las modificaciones que se pueden llevar a cabo sobre un proyecto en particular, pero valgan los siguientes ejemplos. Asegurar condiciones de flujo laminar disminuyendo la velocidad del fluido y incrementando el diámetro de las cañerías, suavizar las curvas en las cañerías para evitar el daño por *impingiment*, incrementar el espesor del material en áreas vulnerables, etc.

3) Alteración del medio: Los métodos más efectivos son el deaereado de las soluciones y la adición de inhibidores. Estos métodos no son siempre lo suficientemente económicos y viables para ser llevados a la práctica. La filtración y el decantado de sólidos es un buen método para evitar que se encuentren en suspensión. La disminución de la temperatura también retarda la corrosión, y esto puede ser llevado a cabo en la mayoría de los casos sin afectar apreciablemente al proceso. Es de notar que la temperatura es el peor enemigo cuando se trata de evitar la erosión-corrosión y la mayoría de los otros tipos de corrosión.

4) Recubrimientos: La aplicación de recubrimientos produce una barrera de protección frente a la erosión-corrosión. Es un importante método para prevenir el fenómeno, pero no siempre es aplicable.

5) Protección catódica: Este método ayuda a reducir el ataque pero no ha sido ampliamente empleado para combatir la erosión-corrosión, probablemente por motivos de orden económico.

11.2. DAÑO POR CAVITACION

Una forma especial de erosión-corrosión es denominada **daño por cavitación** y es causada por la formación y colapso de burbujas de vapor en un líquido, en las cercanías de

la superficie del metal. El daño por cavitación ocurre en turbinas hidráulicas, propelentes de barcos, bombas, impulsores y cualquier otra superficie donde se encuentren líquidos a alta velocidad de grandes cambios de presiones (1).

Antes de considerar el efecto del daño de cavitación, se examinará el problema de la cavitación en sí. Si la presión de un líquido, tal como el agua, es reducida lo suficiente, el líquido hervirá aún a temperatura ambiente. Considérese el cilindro lleno de agua, el cual es cerrado con un pistón que se apoya sobre el nivel de agua. Si ahora el pistón es alejado rápidamente del nivel de agua, la presión disminuirá y el agua se vaporizará formando burbujas. Si ahora el pistón es impulsado nuevamente hacia el nivel del agua, la presión aumentará y las burbujas colapsarán o condensarán. Repitiendo este proceso a altas velocidades, tal como ocurre en una bomba de agua, las burbujas de vapor se formarán y condensarán rápidamente. Los cálculos efectuados muestran que el colapso de las burbujas de vapor producen una onda de choque donde las presiones involucradas son tan grandes como 60.000 psi. Fuerzas de este tenor, pueden producir la deformación plástica de muchos metales, y la evidencia de esto es que aparecen bandas de deslizamiento sobre las partes de bombas que han sido sometidas a cavitación.

La apariencia del daño por cavitación es similar al del picado, excepto que las aéreas picadas están próximamente espaciadas dándole a la superficie un aspecto rugoso (Fig. 11.5).

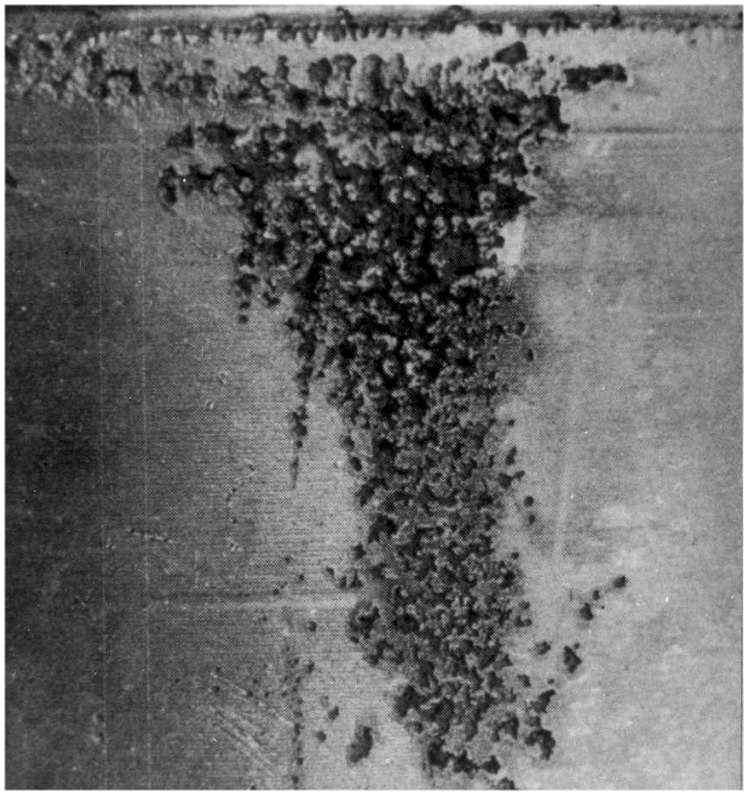


Fig. 11.5. Pistón de un equipo Diesel que sufrió daño por cavitación (2).

El daño por cavitación ha sido atribuido a efectos mecánicos y corrosivos debido a que el colapso de las burbujas de vapor destruye la película protectora y se incrementa la corrosión. El mecanismo es mostrado esquemáticamente en la Fig. 11.6, donde los pasos

involucrados son los siguientes: 1) por cavitación se forma una burbuja sobre la película protectora, 2) la burbuja colapsa y destruye la película, 3) se expone metal desnudo al medio que se corroe hasta que se vuelve a formar la película, 4) una nueva burbuja se forma por cavitación en zonas cercanas a la primera, 5) la burbuja colapsa y rompe la película y 6) el área expuesta se corroe hasta que se reforma la película. La repetición de este proceso produce profundos agujeros. La observación de la Fig. 11.6 muestra que no es necesario tener una película protectora para que ocurra el daño por cavitación. La implosión de la burbuja formada por cavitación tiene suficiente fuerza para desprender partículas metálicas de la superficie. Una vez que la superficie ha sido rugosada este punto sirve como núcleo para la formación de nuevas burbujas, en forma similar a lo mostrado en la Fig. 11.6.

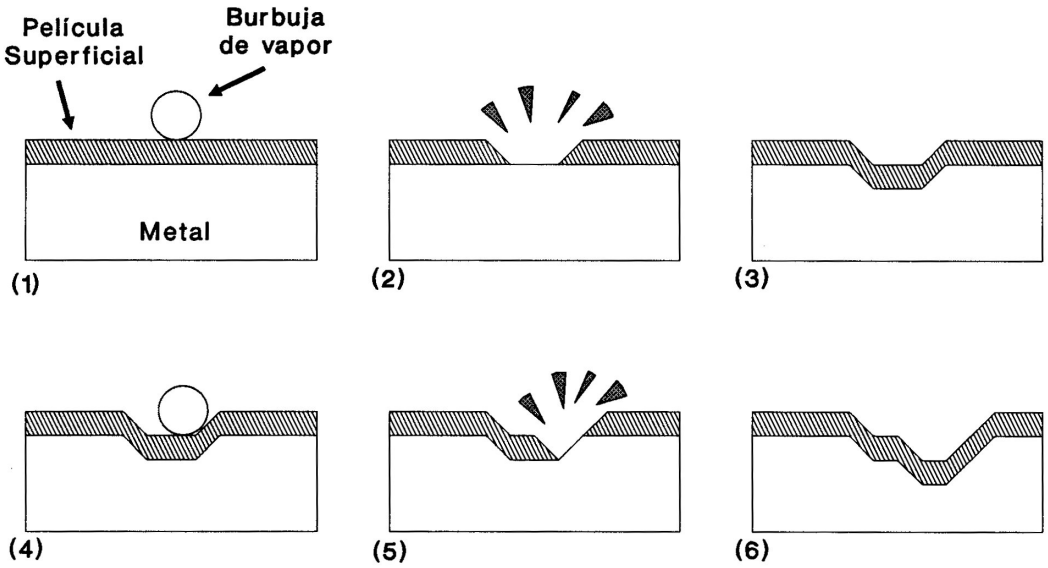


Fig. 11.6. Representación esquemática de los pasos sucesivos del daño por cavitación.

En general, el daño por cavitación puede ser prevenido por las mismas técnicas empleadas para prevenir la erosión-corrosión, pero además hay algunos métodos específicos como por ejemplo cambiando los diseños que aseguren la mínima diferencia de presión hidrodinámica en sistemas fluyentes. Impulsores de bombas con un acabado superficial sin rugosidades reducen su susceptibilidad al daño puesto que las superficies lisas no proveen sitios para la nucleación de burbujas. El recubrimiento de partes metálicas con gomas y plásticos también han mostrado ser beneficiosas. Finalmente la protección catódica también reduce el daño por cavitación probablemente debido a la formación de burbujas sobre la superficie del metal las cuales amortiguan la onda de choque producida durante la cavitación.

11.3. FRETTING-CORROSION

Fretting describe la corrosión que ocurre en áreas de contacto entre materiales sometidos bajo carga a vibraciones y deslizamientos. Se presenta como picaduras o canales sobre el metal rodeados por productos de corrosión (Fig. 11.7). A este fenómeno también se lo conoce como **oxidación por fricción** o **oxidación por desgaste**. Es

observado en componentes mecánicos, partes de automóviles, partes roscadas y todo tipo de maquinarias. Esencialmente, el **fretting** es un tipo especial de erosión-corrosión que ocurre en la atmósfera más que en medios acuosos (1).

El fretting produce efectos deletereos debido a que lleva a la destrucción de los componente metálicos y la producción de restos de óxidos. A continuación del proceso de fretting se produce la fractura por fatiga del material debido a que la pérdida de material permite alcanzar rápidamente las tensiones de ruptura y por otra parte las entallas que aparecen en el material que sufre fretting actúan como concentradores de tensiones.

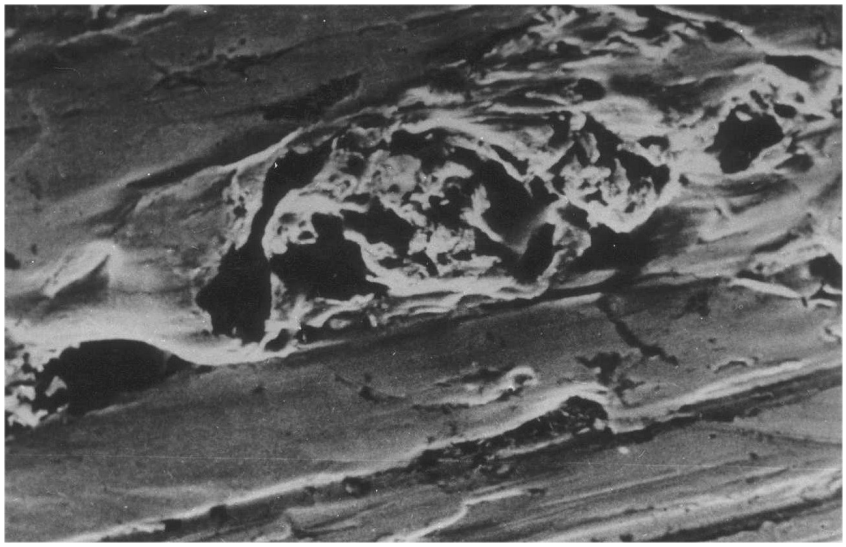


Fig. 11.7. Daño por fretting producido sobre la superficie de un acero (C=0,2%) luego de una operación de 200 ciclos.

El caso más común de freeting ocurre en la interfase entre un rulemán ajustado a presión y un eje, tal como es mostrado en la Fig. 11.8. El fenómeno conduce a la pérdida de material en el área señalada con la consiguiente fractura de la pieza.

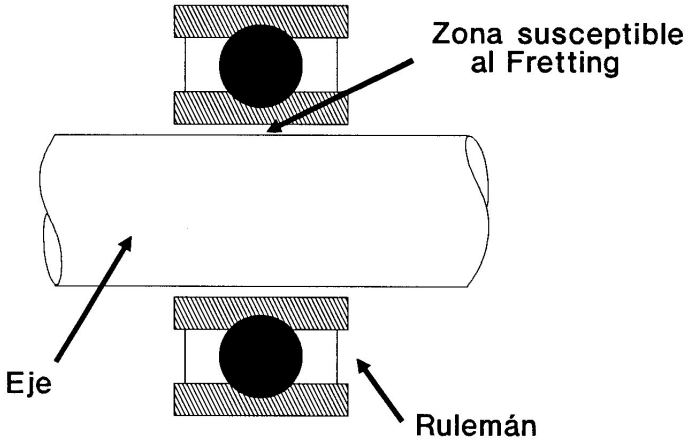


Fig. 11.8. Ejemplo típico de la localización del fretting (1).

Fretting-corrosion es un grave problema en los reactores nucleares. La condición es encontrada en los intercambiadores de calor y en los elementos combustibles. En ambos casos, tubos largos y flexibles están en contacto con superficies de apoyo y sometidos a vibraciones generadas por un flujo de fluidos, como lo son los refrigerantes que fluyen alrededor de ellos. Los soportes para los intercambiadores de calor y los elementos combustibles no pueden ser rígidos debido a que deben ser capaces de dilatarse o contraerse sin doblarse durante las excursiones térmicas. Otras partes susceptibles al fretting-corrosion son los álabes de turbinas y conectores eléctricos recubiertos con metales nobles.

Los requerimientos básicos para que ocurra fretting son: 1) la interfase debe estar sometida a cargas, 2) debe haber vibraciones o movimientos relativo entre las dos superficies y 3) la carga y el movimiento relativo de la interfase deben ser suficientes para producir deslizamientos o deformación de las superficies.

El movimiento relativo para producir fretting-corrosion es extremadamente pequeño, desplazamientos de 10^{-8} m son suficientes para producirlo. El movimiento relativo repetitivo es una condición necesaria para la aparición del fenómeno. Por ese motivo no ocurre en superficies en continuo movimiento, por eso no ocurre en los rodamientos de los rulemanes, sino solo en zonas que están sometidas a pequeños desplazamientos relativos repetidos. Esto puede ser mejor comprendido considerando el fretting-corrosion que se produce en los ejes de un automóvil que está siendo transportado por barco o por tren durante largos períodos. El fenómeno es causado sobre los ejes y rulemanes debido a las cargas y vibraciones a los que son sometidos durante el trayecto. Durante la operación normal del automóvil esta dificultad no se presenta debido a que el movimiento relativo entre el eje y el rulemán es muy grande (la revolución completa del eje).

Las dos teorías que intentan explicar este fenómeno son las de desgaste-oxidación y la de oxidación-desgaste, las cuales son ilustradas esquemáticamente en las Fig. 11.9 y 11.10.

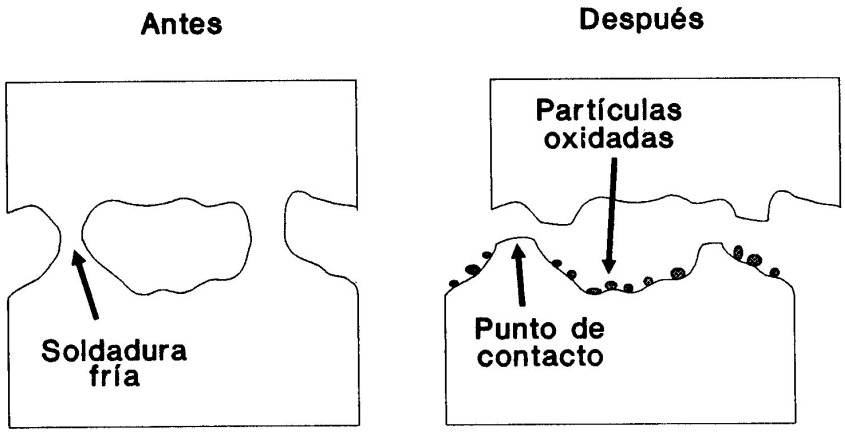


Fig. 11.9. Esquema de la teoría del desgaste-oxidación para explicar el fretting (1).

El mecanismo de desgaste-oxidación (Fig. 11.9) está basado en el criterio de que se produce una fusión o una soldadura en frío entre dos superficies sometidas a presiones y

que durante el subsiguiente movimiento relativo esos puntos de contacto se rompen y se remueven fragmentos de material. Esos fragmentos, y debido a su pequeño diámetro y por el calor debido a la fricción son inmediatamente oxidados. Este proceso se repite continuamente conduciendo a la pérdida del material y a la acumulación de un residuo de óxidos. Luego, la hipótesis de desgaste-oxidación esta basada en el concepto de que el daño es debido al desgaste por fricción y que la oxidación es un efecto secundario.

El concepto de oxidación-desgaste, ilustrado en la Fig. 11.10, está basado en la hipótesis de que la mayoría de los metales están protegidos de la oxidación atmosférica por la presencia de una película de óxido fina y adherente. Cuando los metales son puestos en contacto bajo carga y sometidos a movimientos relativos repetitivos, la película de óxido se rompe en los puntos de contacto entre las dos superficies, produciendo restos de óxido. Se postula que el metal desnudo expuesto se reoxida y el proceso se repite. La teoría de oxidación-desgaste está basada en el concepto de una oxidación acelerada debido a la fricción.

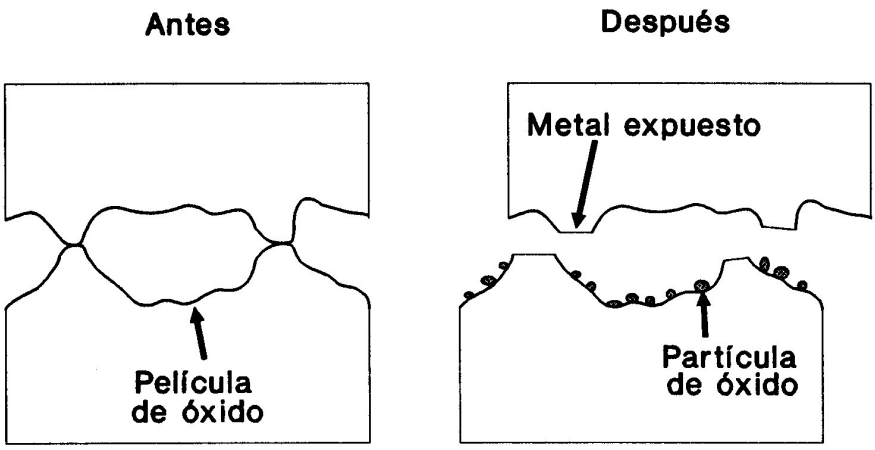


Fig. 11.10. Esquema de la teoría de la oxidación-desgaste para explicar el fretting (1).

Considerando las Fig. 11.9 y 11.10 es obvio que las dos teorías conducen a la misma conclusión: la producción de restos de óxidos y la degradación de las superficies en contacto. Lo más probable es que ambos mecanismos operen en conjunto durante el fretting-corrosion. La presencia de una película de óxido parece no ser una condición necesaria, puesto que el fenómeno también se presenta en la mayoría de los materiales incluyendo metales nobles, mica, vidrios, rubíes,etc. De todas formas, el oxígeno debe jugar algún rol puesto que su presencia acelera el fenómeno en muchos sistemas, especialmente en las aleaciones ferrosas.

El fretting-corrosion puede ser minimizada o eliminada en muchos casos aplicando alguna de las siguientes medidas preventivas:
1) Lubricar las interfases con aceites o grasas de baja viscosidad y alta tenacidad. La lubricación reduce la fricción entre las superficies y tienden a eliminar el oxígeno. Es posible emplear también algunos recubrimientos fosfatizantes que por su porosidad actúan como reservorio de lubricante.

2) Incrementar la dureza de uno o los dos materiales en contacto. Los materiales duros son más resistentes que los blandos y esta dureza puede ser alcanzada por un trabajado en frío o un *shot-peening* de las superficies.
3) Incrementar la fricción entre las partes rugosando las superficies. Si la interfase entre rulemanes y ejes son recubiertas con plomo se previene el fenómeno. Cuando el rulemán se pone en servicio, este recubrimiento de plomo es desalojado de su posición.
4) Usar juntas que eviten la vibración y eliminen el oxígeno.
5) Disminuir las cargas entre las superficies. Pero es importante destacar que no siempre esto resulta exitoso puesto que pequeñas cargas también producen fretting-corrosion.
6) Incrementar el movimiento relativo entre las partes para reducir el ataque.

REFERENCIAS

1. M. Fontana, en CORROSION ENGINEERING. 3rd Ed. McGraw-Hill (New York) (1986).
2. V. Gentil, en CORROSAO. 2da Ed. Guanabara Dois (1987).
3. W. Glaeser y I.G. Wright, en METAL HANDBOOK, Vol.13. ASM International. Pag. 138 (1987).

Capítulo 12

DISOLUCION SELECTIVA (DEALEADO)

12.1. INTRODUCCION

El dealeado es un proceso de corrosión por el cual el elemento menos noble de una aleación se disuelve en forma preferente, dejando una estructura residual alterada, cuya densidad es generalmente menor que la de la aleación original. A menudo, los volúmenes de la pieza involucrada no varían después del proceso corrosivo y aunque la presencia del fenómeno puede ser determinada por el cambio de color de la superficie, a menudo es difícil observar dicho cambio debido a la presencia de incrustaciones y productos de corrosión por lo que la primera indicación de que está ocurriendo dealeado suele ser la rotura del material debido a la pérdida de sus propiedades mecánicas (1).

Para que ocurra el dealeado es necesario que exista una amplia diferencia entre los potenciales de electrodo de cada uno de los aleantes, y las reacciones involucradas durante el proceso de dealeado pueden ser cualquiera de las siguientes:

$$AB_{cristal} = A'_{cristal} + B^{z+} + z\,e^- \qquad [12.1]$$

$$z\,Y^- + AB_{cristal} = A'_{cristal} + BY_z + z\,e^- \qquad [12.2]$$

donde $AB_{cristal}$ representa la aleación binaria AB siendo A el metal más noble, $A'_{cristal}$ son los átomos de A que dan lugar a la estructura residual de la aleación debido al proceso de dealeado, B^{z+} representa el catión del metal menos noble que pasa a la solución y BY_z es un producto de corrosión insoluble que queda como depósito sobre la estructura residual.

Este fenómeno puede presentarse en forma de capas extendidas abarcando toda la superficie expuesta (dealeado generalizado) o en forma localizada formando tapones del metal residual (ataque tipo tapón). En el primer caso el daño produce un efecto equivalente al de reducir el espesor original de la pieza, ya que la estructura residual del metal más noble es generalmente porosa y de baja resistencia mecánica. En el segundo caso, el ataque tiene una gran profundidad relativa en dirección perpendicular a la superficie y se encuentra rodeado de una zona sin corroer o levemente afectada, con lo que se produce la perforación del componente en forma similar al proceso de picado.

El ejemplo más común entre las aleaciones de uso corriente es la remoción selectiva del cinc a partir de los α-latones (descincado). Procesos similares ocurren en otras aleaciones donde el aluminio, hierro, cobalto, cromo u otros elementos son removidos de la aleación de la que forman parte. Los términos dealeado o disolución selectiva son los nombres con que generalmente se conoce al fenómeno descrito, pero

también son empleados los términos desaluminizado, descolbatizado, etc. cuando se hace referencia explícita a cuál de los metales se disuelve selectivamente (2).

12.2. DEALEADO EN MEDIOS ACUOSOS

12.2.1. Descincado

La decincificación es la forma más común de dealeado, y todas las aleaciones cobre-cinc con contenidos de cinc mayores al 15% son susceptibles a dicho fenómeno (1). En el descincado de latones, la remoción selectiva del cinc produce una película porosa y débil de cobre y óxido de cobre (el análisis químico de las zonas descincadas muestra un contenido de cobre del 90 al 95%, siendo el resto óxido de cobre). A menos que el dealeado sea detenido, el ataque penetra sobre la aleación debilitando la estructura y permitiendo la fuga de líquidos o gases a través de la estructura porosa remanente.

El descincado puede ser del tipo generalizado o tapón. Este tipo de ataque es la forma usual de corrosión que sufren los latones no inhibidos en contacto prolongado con agua con altos contenidos de oxígeno y dióxido de carbono. En encontrado tanto en condiciones estancas como en líquidos en circulación. Aguas levemente ácidas, con bajos contenidos en sales y a temperatura ambiente producen ataque uniforme, mientras que en medio neutro o alcalino, con altas concentraciones de sales y por encima de la temperatura ambiente, se obtiene ataque tipo tapón.

Los latones con contenidos de cobre por encima del 85% resisten al descincado. El descincado de latones bifásicos es generalmente más severo, particularmente cuando la segunda fase es continua, y ocurre en dos etapas, la primera en la fase β con alto contenido de cinc seguida de la fase α con bajos contenidos de cinc.

El estaño tiende a inhibir el dealeado, especialmente en aleaciones fundidas. La adición de pequeñas cantidades de fósforo, arsénico o antimonio al latón Almirantazgo (Cu71-Zn28-Sn1 fase α) inhibe la descincado. Los inhibidores no son completamente efectivos para prevenir el descincado de los α-β latones, debido a la imposibilidad de evitar el descincado de la fase β con alto contenido de cinc.

Cuando el descincado es un problema, los latones rojos, bronces comerciales, latones Almirantazgo inhibidos y latones al aluminio inhibibidos pueden ser empleados con éxito. Cuando la selección de aleaciones de bajo contenido en cinc son inaceptables, los latones al aluminio inhibidos pueden ser un buen reemplazo (1).

12.2.2. Corrosión Grafítica

La corrosión grafítica de la fundición gris es la segunda forma más frecuente de dealeado y ocurre en medios relativamente inocuos. El grafito en la fundición gris es catódico respecto al hierro, y permanece en la aleación como una masa porosa y muy débil cuando el hierro se disuelve. La velocidad de la corrosión grafítica es generalmente baja y no produce modificaciones significativas en el espesor de la pieza en cuestión (1).

La corrosión grafítica no ocurre en el hierro dulce debido a que no hay una estructura de grafito que permanezca unida en el resíduo. Las aleaciones blancas, por su parte, no tiene prácticamente carbono libre, por lo que tampoco sufre corrosión grafítica.

La corrosión grafítica es a menudo confundida con la grafitización. Esta última es un cambio microestructural que algunas veces ocurre sobre los aceros al carbono o de baja aleación cuando son sometidos a temperaturas moderadamente altas (entre 455 y 595□C) durante prolongados períodos (por encima de las 40.000 horas). La grafitización proviene de la descomposición de la perlita en ferrita y carbón (grafito) y produce fragilización en piezas de acero, particularmente cuando las partículas de grafito se agrupan en estructuras continuas en piezas que están sometidas a cargas.

12.2.3. Otros Casos de Dealeado

12.2.3.1. Desaluminizado

El dealeado ocurre en algunas aleaciones cobre-aluminio, particularmente en aquellas que contienen más del 8% en aluminio (1,3). Es especialmente severa en aleaciones con fase γ continua y usualmente ocurre en la forma tipo tapón. Los tratamientos térmicos que permiten la formación de una microestructura α y β dificultan la desaluminizado.

12.2.3.2. Deniquelado

El dealeado del níquel en cuproníqueles (Cu70-Ni30) es poco frecuente, pero ha sido observado a temperaturas por encima de los 100^0C y en fluidos que se mueven a baja velocidad (1).

12.2.3.3. Des-estañado y des-siliciado

El dealeado de estaño es latones fundidos ha sido observado en vapor y salmueras calientes. Los bronces al silicio sufren des-siliciado en vapor a altas temperaturas en presencia de especies ácidas (1).

12.2.3.4. Dealeado en aleaciones de metales nobles

Además de las aleaciones de cobre ya mencionadas, aleaciones tales como cobre-oro también sufren dealeado (4). Este fenómeno también se encuentra en las aleaciones plata-oro (5). plata-paladio (6), etc.

12.3. CARACTERISTICAS ELECTROQUIMICAS DEL DEALEADO

Para cuantificar el dealeado, Marshakov *et al.* (7) introdujeron el concepto de "factor de selectividad" (Z) que puede definirse para una aleación AB (donde B es el metal menos noble) como:

$$Z = (C_B/C_A)/(C_{B0}/C_{A0}) \qquad [12.3]$$

donde C_B y C_A son las concentraciones de B y A en la solución, y C_{B0} y C_{A0} son las concentraciones originales en la aleación. Si ambos elementos se disuelven en la misma proporción con que se encuentran en la aleación, Z será igual a 1 y la disolución será del tipo uniforme o simultánea. Si Z>1, la ec. [12.3] indica que el elemento menos noble se disuelve en una proporción mayor que la que se encuentra en la aleación, consecuentemente la disolución será del tipo selectiva y dará lugar al fenómeno de dealeado.

Desde el punto de vista electroquímico, las aleaciones binarias pueden presentar distintos comportamiento (8) (Fig. 12.1). La región **a** es una región de corriente límite de bajas densidades. En esta zona inicialmente se disuelve el metal menos noble, pero luego ésta disolución es suprimida por una película del metal más noble o de una aleación enriquecida en él. Por ejemplo, se ha determinado que son necesarias de 10 a 100 capas atómicas de oro para suprimir la disolución del cobre de una aleación Cu-13Au a una densidad de corriente de 10^{-6} A/cm^2.

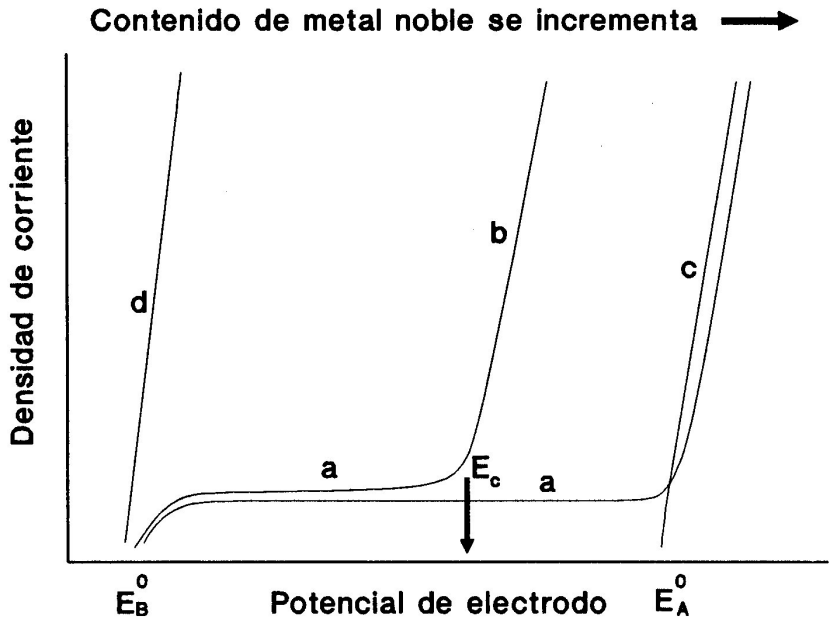


Figura 12.1.- Ilustración esquemática de las diferentes curvas de polarización que presentan las aleaciones binarias AB donde A es el metal más noble (8).

En la zona **b**, hay una rápida disolución del metal menos noble, y E_c (potencial crítico, de ruptura o de dealeado) es el límite entre las zonas **a** y **b**, siendo éste potencial uno de los parámetros electroquímicos característicos del proceso de dealeado. Las curvas de polarización que contienen las zonas **a** y **b** son denominadas del Tipo I.

En la zona **c** se disuelven ambos metales. Esto ocurre cuando la concentración del metal más noble hace correr al potencial crítico (E_c) hasta E^0_A. Las curvas de polarización que contienen las zonas **a** y **c** se denominan del Tipo II.

Finalmente, la zona **d** muestra la disolución de ambos metales, y esto ocurre cuando la fracción atómica del metal más noble es menor que 0,01 % atómico.

12.4. MECANISMOS DE DEALEADO

Cualquier teoría de disolución anódica de aleaciones homogéneas debería ser capaz de predecir la velocidad global del proceso. Las primeras aproximaciones a este problema fueron hechas sobre la base de la superposición independiente de las reacciones parciales anódicas, asumiendo que una solución sólida puede ser descrita por un modelo de dispersión heterogénea de dimensiones atómicas con una fracción de área f_i para el componente i. La densidad de corriente anódica i_{AB} de una aleación binaria AB a un dado potencial de electrodo estaría dada por (9):

$$i_{AB} = f_A.i_A^* + f_B.i_B^* \qquad [12.4]$$

donde i_A^* e i_B^* son las densidades de corriente de los componentes puros al mismo potencial (10). Aún si esas consideraciones se restringen al modo de disolución simultáneo de aleaciones, sin llevar a cabo manipulaciones arbitrarias, el modelo falla en predecir la forma de la curva de polarización anódica de aleaciones. Esto es debido al hecho de que aún para el modo de disolución simultánea, el concepto de reacciones parciales anódicas independientes no es aplicable para aleaciones con un comportamiento electroquímico diferente de sus componentes, puesto que la presencia de un elemento modifica las características electroquímicas del otro.

Teniendo en cuenta que la disolución preferencial del componente menos noble es el proceso fundamental de la disolución de la aleación, parece necesario determinar la secuencia de los pasos individuales de la reacción completa dada por las ecuaciones [12.1] y [12.2] y en particular, para evaluar el paso determinante de la velocidad de reacción global. Desafortunadamente no hay un acuerdo general sobre este punto hasta el presente. Es generalmente aceptado, sin embargo, que al menos uno de los siguientes tres mecanismos son los operativos durante la disolución preferencial de los componentes de una aleación a partir de una solución sólida:

a) Mecanismo de ionización-redeposición,
b) Mecanismo de difusión en volumen y
c) Mecanismo de difusión superficial.

A continuación se expondrá un breve resumen de las bases de cada uno de estos mecanismos.

12.4.1. Mecanismo de Ionizacion-Redeposicion

Para una aleación binaria AB, este mecanismo asume que inicialmente se produce una ionización simultánea de ambos componentes. Como se observa en la Fig. 12.2, este

paso implica la formación intermediaria de adátomos del componente menos noble B. Alternativamente, también debe considerarse la posibilidad de la transferencia directa de iones B desde los kinks hacia el electrolito (11,12). Independientemente de cómo se produce la transferencia de carga en ese paso inicial, se postula que la redeposición de A se produce en el siguiente paso.

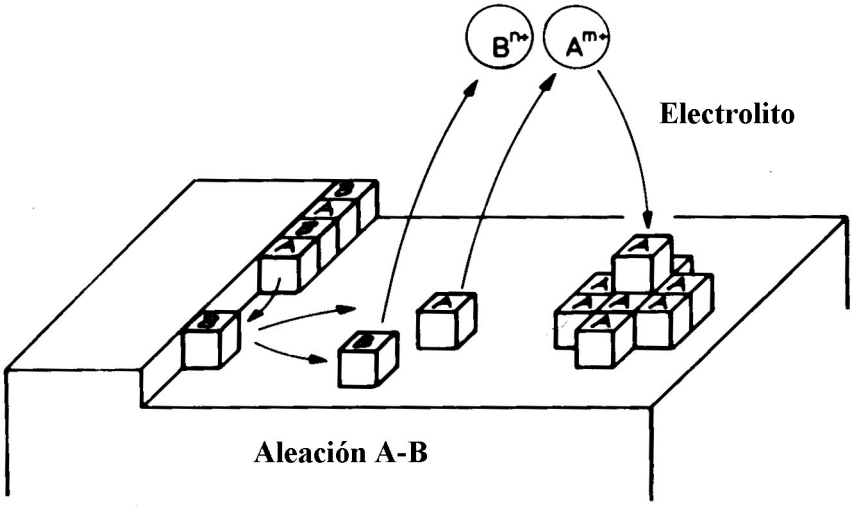


Fig. 12.2. Disolución selectiva de una aleación binaria AB por el mecanismo de ionización-redeposición, postulando la formación intermedia de adátomos.

Por un razonamiento termodinámico, parecería que este proceso es imposible que ocurra, a menos que de acuerdo con los principios de la termodinámica de los procesos irreversibles, se produzca el acoplamiento entre las reacciones parciales anódicas, lo cual puede producir una actividad del componente A (más noble) mayor que la unidad (14). Si esta situación es la que prevalece, los iones A deberían disolverse desde la aleación a potenciales que son catódicos respecto del potencial reversible de disolución de A (E_A'), y posteriormente se redepositarán aglomerándose sobre la superficie del electrodo.

La evidencia experimental de la existencia de iones de A a potenciales por debajo del reversible de disolución ($E<E_A'$) y por lo tanto del mecanismo de ionización-redeposición, puede ser obtenida a través de la técnica del electrodo rotatorio de disco-anillo. Debido al flujo "hacia afuera" de la solución electrolítica desde el disco hacia el anillo, una fracción del posible intermediario (iones de A) puede ser obtenida en el anillo, donde, si se selecciona correctamente el potencial aplicado, puede detectarse una corriente de deposición de A.

Basado en la técnica del electrodo rotatorio de disco-anillo, no se ha encontrado una evidencia experimental del mecanismo de ionización-redeposición para la aleación Cu-10%Au en soluciones acidificadas de $CuSO_4$ (13). Esto indicaría que el mecanismo mencionado es generalmente imposible si se requiere la ionización del componente más noble a potenciales muy por debajo de su potencial de equilibrio. Por otra parte, debería ser verificado extensamente para condiciones de pequeños sobrepotenciales, particularmente para aleaciones con pequeñas separaciones entre el potencial de corrosión y E_A, tal como ocurre en los latones ricos en cobre. La situación experimental para este

último caso está, sin embargo, aún abierta a discusión. Los α-β latones, en soluciones de sulfato acidificadas presentan una reducida eficiencia de recolección de cobre en el anillo, lo que indica una probable reacción de redeposición (14), sin embargo, no se han encontrado evidencias similares para los α-latones (14,15). A su vez, un comportamiento muy complejo presentan los α-latones en soluciones acidificadas de cloruro, que se pone de manifiesto por la variación del coeficiente Z con el tiempo, lo que indicaría que el modo de disolución pasa de preferencial a simultáneo bajo condiciones de polarización galvanostática anódica. Sin embargo, luego de 1 hora, el coeficiente Z para el cinc se incrementa considerablemente. Este efecto, que ha sido denominado disolución pseudodiferencial, puede ser retardada o acelerada reemplazando el electrolito o por la introducción de CuCl en la solución, respectivamente. A partir de esta observación es obvio que el incremento del factor Z para el cinc requiere de una concentración crítica de iones cobre (aproximadamente 10^{-4} M) y puede estar relacionada con la redeposición de Cu a partir de sus complejos clorados.

14.4.2. Mecanismo de Difusion en Volumen

El mecanismo de difusión en volumen, que fue introducido por Pickering y Wagner (13) no considera la disolución a un sobrepotencial del componente más noble. En su lugar, postula que los átomos del componente más noble se acumulan como adátomos móbiles sobre la superficie del electrolito. Es de esperar, luego, que esos adátomos tengan una fuerte tendencia a moverse nuevamente hacia los "kinks" o escalones y bloquear la posterior remoción del componente menos noble desde esas posiciones por el mecanismo usual de disolución. Asumiendo que el sobrepotencial anódico es lo suficientemente alto, existe, sin embargo, una posibilidad alternativa para que la disolución preferencial pueda ocurrir a partir de las terrazas (las cuales pueden estar en la vecindad de los "kinks" (15). Como se muestra en la Fig. 12.3, para una aleación binaria Cu-Au, este proceso conduce a la formación de vacancias superficiales.

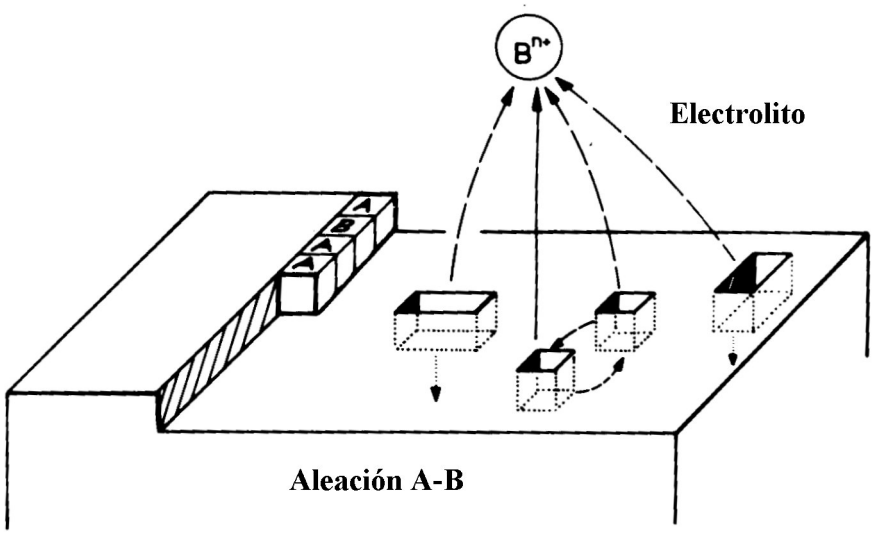


Fig. 12.3. Formación de divacancias superficiales durante la disolución selectiva de una aleación binaria AB mediante el mecanismo de difusión en volumen.

El concepto más fuerte del mecanismo de difusión en volumen es que por la inyección de esas vacancias superficiales en el seno de la aleación, se desarrolla una sobresaturación de vacancias en la zona adyacente a la interfase aleación-electrolito, lo cual incrementa la difusividad por encima del valor en equilibrio térmico. La repoblación de la superficie de la aleación con átomos de cobre vía difusión en volumen superficial, es considerada posible aún a temperatura ambiente.

Un análisis detallado de este problema de difusión revela que está caracterizado por la interdifusión de átomos de cobre y oro y por el movimiento del frente de reacción (interfase aleación-electrolito). Para la aleación Cu-20Au la situación es la esquematizada en la Fig. 12.4, asumiendo que, en la zona de interdifusión δ, la fracción molar de cobre decae desde el valor del seno de la aleación X_{Cu}^{o} hasta cero, virtualmente; mientras que la fracción atómica de oro se incrementa desde su valor en el seno de la aleación hasta casi uno.

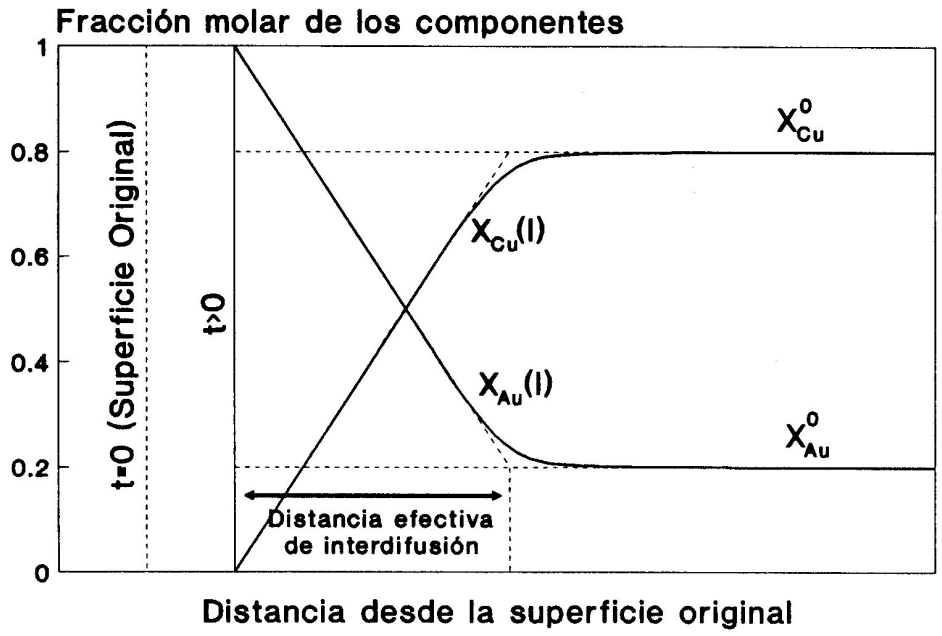


Fig. 12.4. Cambios de composición en la interfase electrolito-aleación Cu-20Au debido al mecanismo de difusión en volumen durante la disolución selectiva.

El perfil de concentraciones $X_{Cu}(\varepsilon,t)$ es mostrado esquemáticamente en la Fig. 12.4, que ha sido calculada con la aplicación de la ley de Fick. El flujo de átomos de Cobre en la interfase, j_{Cu} puede ser estimado como:

$$j_{Cu} = X_{Cu}^{0}/V_m \, [D/[2(1-X_{Cu}^{0})t]]^{0,5} \qquad [12.5]$$

donde X_{Cu}^{0} es la fracción molar de Cu en el seno de la aleación Cu-Au, V_m es el volumen molar y D es el coeficiente de interdifusión, el cual es aproximadamente constante dentro de la zona de interdifusión (13).

Postulando que la difusión en volumen del Cu es el paso determinante de la velocidad global, la densidad de corriente i_{Cu} para la formación de iones divalentes de cobre, estará dada por:

$$i_{Cu} = 2.j_{Cu}.F \qquad [12.6]$$

donde F es la constante de Faraday.

El punto más crucial del mecanismo de difusión en volumen es la evaluación del coeficiente de interdifusión D. A partir de la extremadamente baja difusividad de las monovacancias del cobre (D_{1V}) a 25□C, se concluye que la difusión de átomos de cobre vía monovacancias no puede explicar la disolución selectiva del cobre a través de éste mecanismo. Se considera, sin embargo, que en estructuras f.c.c. la difusividad de divacancias es mucho mayor ($D_{2V} = 1{,}3x10^{-12}$ cm^2/s vs. $D_{1V} = 3x10^{-19}$ cm^2/s a 25□C) y puede postularse que la interdifusión procede vía un mecanismo de divacancias. En este caso, el coeficiente de interdifusión efectiva estará dado por:

$$D = D_{2V} . X_{2V} \qquad [12.7]$$

donde X_{2V} es la fracción molar de divacancias incrementada en la vecindad de la superficie del electrodo. El problema es calcular X_{2V} a partir de un modelo que describe el proceso de inyección de vacancias en la aleación con la debida consideración de la aniquilación de vacancias en la interfase y pérdidas de vacancias en sumideros (sinks) internos y por la formación de huecos (voids). Aún no hay una solución a este problema, pero se asume, sin embargo, que $X_{2V} = 0{,}01$ sería un valor razonable (la aniquilación y pérdida de vacancias puede ser despreciada si existe una alta sobresatruración de divacancias). Sustituyendo en las dos ecuaciones previas, la verdadera corriente i_{Cu} de un electrodo plano puede ser calculada. Para $X_{Cu}^0 = 0{,}9$; t=1000 s y $X_{2V} = 0{,}01$, el valor de i_{Cu} será de aproximadamente $2x10^{-4}$ A/cm^2, indicando que la difusión en volumen del Cu vía divacancias puede ser lo suficientemente rápida como para justificar la disolución de átomos de Cu desde una aleación Cu-Au a temperatura ambiente (13). Esta conclusión puede ser válida aún si el valor estimado de X_{2V} es demasiado alto: se ha observado que en electrodos planos la superficie será inestable bajo condiciones de control difusional en volumen durante el proceso de disolución selectiva. Como consecuencia, habrá un apreciable incremento en la rugosidad superficial del electrodo, el cual conducirá a la formación de una zona porosa de reacción. La densidad de corriente aparente, luego, será mayor que la verdadera densidad de corriente que predice la ecuación [12.6].

Un modo experimental de demostrar la existencia de difusión en volumen es probar la presencia de la zona de interdifusión. Sin embargo, puesto que para la aleación Cu-10%Au el espesor de la película δ luego de 1000 s ha sido estimada del orden de 0,01 μm (13), ésta no puede ser resuelta por las técnicas convencionales de "electron beam microanalysis". No obstante ello, el espesor d sobre el cual existe una diferencia composicional, puede exceder el espesor efectivo de la zona de interdifusión debido al rugosado superficial. La zona de interdifusión, luego, contribuiría al patrón de difracción electrónico o de Rayos X del seno de la aleación. Como consecuencia de la variación del parámetro de red en esta zona se debería esperar la presencia de líneas de difracción ensanchadas para ángulos de Bragg comprendidos entre el valor del seno de la aleación y el de oro puro. Sin embargo, con el incremento del rugosidad superficial, la intensidad de

dichas líneas se incrementarán a expensas de la intensidad de la línea patrón del seno de la aleación. Simultáneamente, las posiciones de los picos debería correrse hacia menores ángulos de Bragg que corresponden a mayores concentraciones de oro.

Virtualmente, todas las predicciones han sido observadas experimentalmente. Un ejemplo típico está mostrado en la Fig. 12.5, que muestra los patrones de difracción de Rayos X de una aleación Cu-3%Au en sucesivos estadios de disolución anódica en H_2SO_4 1M (16). Se ha mencionado que observaciones similares pueden obtenerse si la zona de reacción consiste en aglomerados de cristales individuales formados por un proceso de nucleación y crecimiento (17).

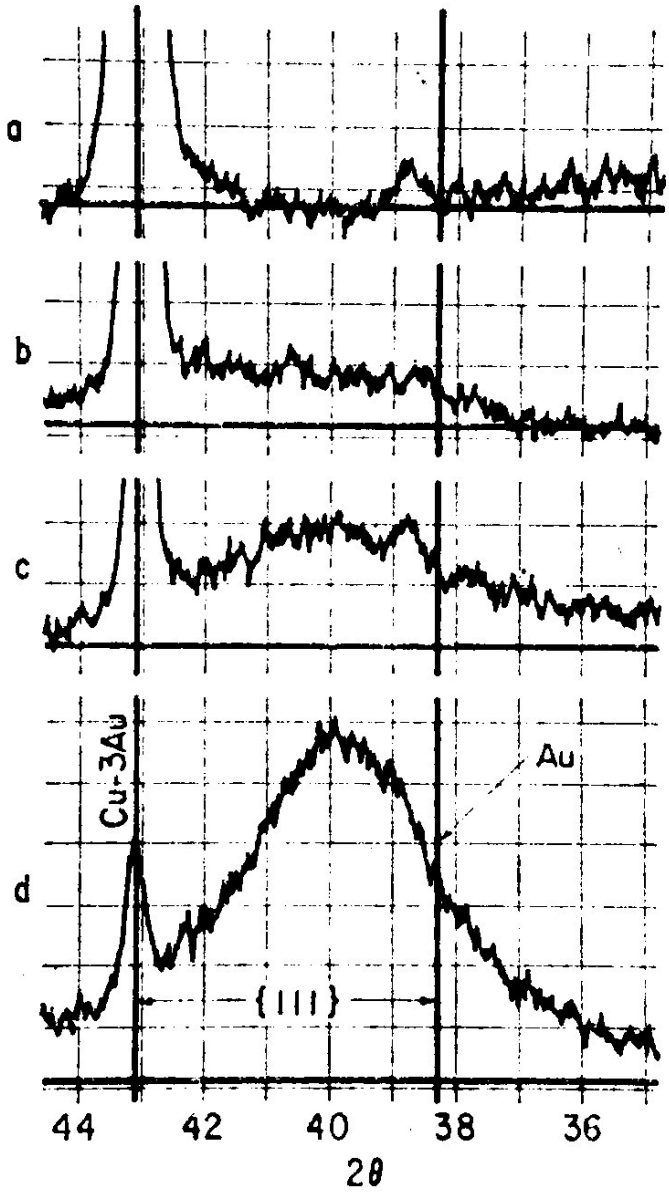


Fig. 12.5. Diagramas de difracción de una probeta de Cu-3Au luego de ser sometida a polarización anódica en solución 1M de H_2SO_4 a 5 mA/cm^2 durante tiempos crecientes. Carga circulada (a) 0; (b) 3 C/cm^2; (c) 6 C/cm^2 y (d) 24 C/cm^2.

En este caso el ensanchamiento de las líneas podría ser debido a un efecto del tamaño de partículas y que la existencia de intensidades difractadas a ángulos de Bragg menores que el valor del oro puro, podría ser debido a la incorporación de átomos de cobre sobre las partículas de oro en crecimiento. Investigaciones análogas han sido efectuadas sobre aleaciones Cu-Zn en sus fases ε y γ. Además de los efectos descritos, la disolución selectiva del cinc a partir de esas fases intermetálicas, resulta en la formación de las fases γ y α más ricas en cobre respectivamente (15). Resultados similares fueron publicados sobre la disolución anódica del cadmio a partir de la aleación ε-Ag-Cd. Aunque no hay datos disponibles de la difusividad de divacancias en dichas estructuras, los resultados fueron tomados como una fuerte evidencia experimental en favor del mecanismo de difusión en volumen.

Otros estudios tendientes a confirmar la validez de este mecanismo son:
(a) el estudio de la velocidad de creep de electrodos de α-latón tensionados, que se ha observado se incrementa por polarización anódica. A partir de dichas mediciones se concluyó que las divacancias son generadas en la superficie del electrodo de acuerdo con la hipótesis de la difusión en volumen.
(b) el análisis del transitorio corriente-tiempo. Descartando los efectos de rugosidad superficial, la ec. [12.6] predice que bajo control potenciostático, la densidad de corriente parcial anódica i_B del componente menos noble de una aleación binaria AB debería decrecer con $t^{-0,5}$. Experimentalmente se ha observado que la relación i_B vs. $t^{-0,5}$ sigue una variación lineal para varios sistemas aleación-electrolito.

12.4.3. Mecanismo de Difusion Superficial

En este mecanismo, la nucleación y crecimiento de cristales del componente más noble al estado puro o casi puro ocurre vía difusión superficial. Siguiendo las primeras sugerencias de Gerischer (4,5), este mecanismo puede ser descrito en detalle por un modelo en el cual, para la aleación binaria AB, incluye:
1. Remoción de ambos componentes a partir de escalones o kinks y la formación de adátomos del componente más noble A a potenciales de electrodo $E<E_c$, siendo E_c el potencial crítico de dealeado. Los adátomos pueden a continuación (a) cristalizar vía difusión superficial ó (b) acumularse en los escalones y "kinks", donde bloquean la remoción de las especies menos nobles. Sin embargo, en contraste con las suposiciones hechas en el proceso de difusión en volumen, un baja velocidad de disolución de B en estado estacionario es posible a través del intercambio entre átomos de A y B.
2. Remoción de átomos de B desde las terrazas a efectos de justificar las altas velocidades de disolución encontradas a $E>E_c$. Puesto que se espera que los átomos de A remanentes formen una película porosa de pequeñas cristalitas individuales, este proceso es operativo sin el transporte de átomos de B hacia la superficie del electrodo por difusión en volumen (Fig. 12.6).

Sobre la base de este modelo, sería posible calcular la curva de polarización anódica parcial para la disolución del componente B a través de la superposición de los dos procesos descritos:

$$i_B(E) = i_B^k(E) + i_B^t(E) \qquad [12.8]$$

donde i_B^k e i_B^t representan las densidades de corrientes anódicas parciales de los átomos de B desde los "kinks" y terrazas, respectivamente. Suponiendo que B son ionizados desde dichas posiciones a través de una transferencia electrónica que resulta ser el paso controlante de la velocidad global del proceso, Kaesche (9) expresa $i_B^k(E)$ e $i_B^t(E)$ por la aproximación usual para altas polarizaciones anódicas:

$$i_B^k = k_1.\Theta_k.\exp\,[\alpha zFE/(RT)] \qquad [12.9]$$

$$i_B^t = k_2.\Theta_t.\exp\,[\alpha zFE/(RT)] \qquad [12.10]$$

donde k_1 y k_2 son las constantes de velocidad de la reacción directa de los dos procesos de disolución, mientras que Θ_k y Θ_t son el grado de cubrimiento de los "kinks" y la fracción de cubrimiento de las terrazas con los átomos de B, respectivamente.

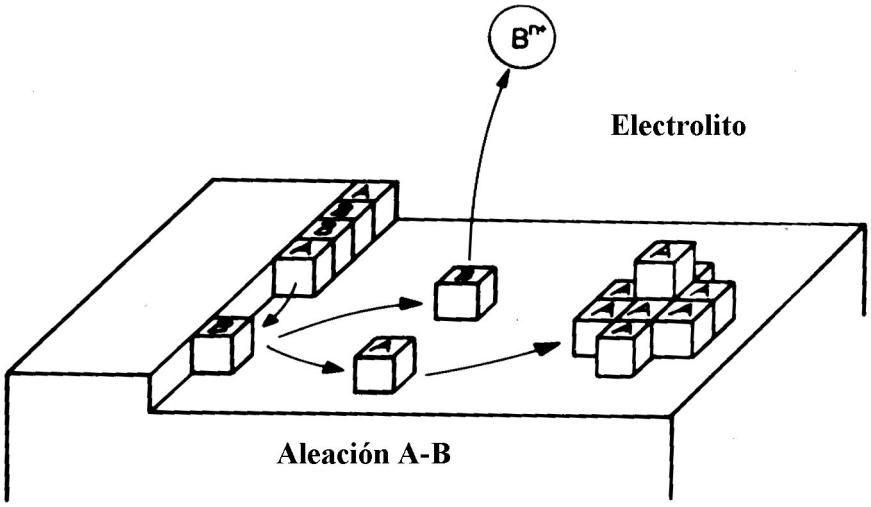


Fig. 12.6. Esquema del proceso de disolución selectiva basada en el mecanismo de movilidad superficial.

Teniendo en cuenta que el grado de cubrimiento inicial de los kinks, Θ_k^0, puede decrecer con la polarización anódica de acuerdo con $\Theta_k=\Theta_k^0(1-i_B^k/i_{límite})$, donde $i_{límite}$ es la densidad de corriente anódica límite y haciendo suposiciones empíricas de la dependencia de $i_{límite}$ y Θ_t sobre la fracción molar en el seno de la aleación del componente más noble, X_A^0, la siguiente expresión permite calcular la densidad de corriente parcial anódica i_B (9):

$$i_B = k_1.\Theta_k^0.\exp.[(\alpha zFE/(RT))]/\{1+[\Theta_k^0/(1-X_A^0)^m]\exp.[(\alpha zFE/(RT)]\} +$$

$$+ k_2.\Theta_t^0.(1-X_A^0)^n.\exp[\alpha zFE/(RT)] \qquad [12.11]$$

Seleccionando adecuadamente los parámetros empíricos m y n, y teniendo en cuenta que $k_1.\Theta_k^0 >> k_2.\Theta_t^0$, la ecuación anterior describe las características de la curva de polarización anódica parcial del componente menos noble de la aleación hasta densidades de corrientes del orden de varios miliamperios por centímetro cuadrado.

Como se muestra esquemáticamente en la Fig. 12.7, la principal atracción de este concepto es la existencia de un potencial crítico E_c el cual surge de la intersección de las curvas $i_b^k(E)$ e $i_B^t(E)$.

La hipótesis de difusión en volumen, por otra parte, debe arbitrariamente asumir que E_c está relacionado con en inicio de un rugosado superficial masivo. Considerable apoyo para el mecanismo de difusión superficial/rugosado superficial proviene a partir del estudio de la micromorfología del ataque selectivo de ácido nítrico sobre delgadas películas de Ag-Au sobre un substrato de plata pura, por medio de la microscopía electrónico de transmisión. Con esta técnica fue posible detectar núcleos ricos en oro en los primeros estadios de la disolución de plata. Esos núcleos se solapan para formar islas características que se extienden a medida que progresa el proceso de corrosión. A partir de la similitud encontrada entre tales observaciones y las obtenidas en deposición de delgadas películas por electrocristalización o por deposición en fase vapor, se concluye que el crecimiento de tales islas ocurre por un reordenamiento de la aleación vía difusión superficial.

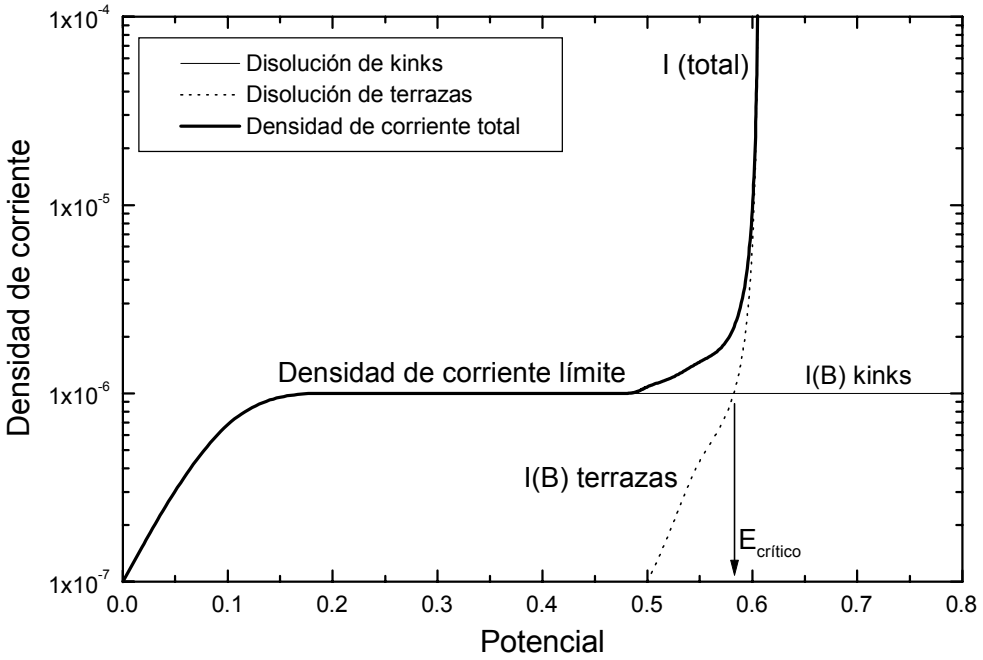


Fig. 12.7. Interpretación de las curvas de polarización de una aleación que sufre dealeado indicando los sitios de disolución en función del potencial aplicado (20).

Sobre la base de estos resultados, se ha propuesto que la disolución selectiva de plata a partir de la aleación Ag-Au incluye la formación de picaduras y túneles. Este concepto es ilustrado en la Fig. 12.8, que muestra los sucesivos estadios de la disolución selectiva de una aleación Ag-Au por dicho mecanismo (18,19). Por un análisis teórico del modelo, se concluye que hay una dependencia entre la densidad de corriente parcial para la plata y el tiempo. Para fracciones atómicas $X_{Au} < 0,5$, se postula que el el transiente de densidad de corriente sigue la ley:

$$i_{Ag}(t) \propto (1/t)^{X(Au)/[2-2X(Au)]} \qquad [12.12]$$

La formación de una estructura porosa y el decrecimiento de la densidad de corriente parcial del componente menos noble durante su disolución selectiva, parece no requerir del mecanismo de difusión en volumen. Debe notarse, sin embargo, que para las aleaciones Ag-Au, el crecimiento rápido de islas vía difusión superficial de Au debe implicar la formación de óxido de oro por un mecanismo muy específico. Está abierto a discusión si las conclusiones obtenidas pueden generalizarse a otros sistemas.

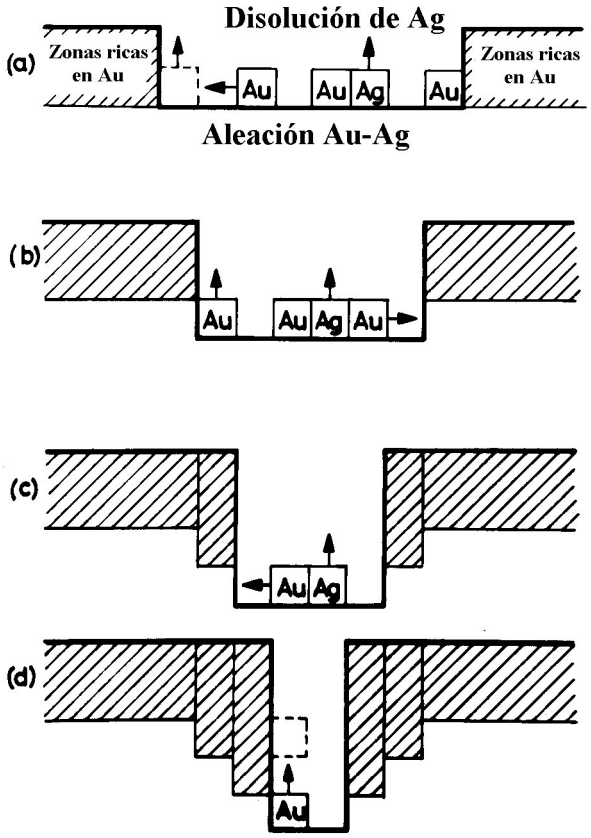


Fig. 12.8. Estadios sucesivos (a-d) de la formación de picaduras y túneles durante la disolución selectiva de la aleación Ag-Au vía mecanismo de movilidad superficial (18-19).

12.5. PREVENCION

En forma general, la disolución selectiva puede ser minimizada disminuyendo la agresividad del medio, como ser eliminando el oxígeno, o por protección catódica, pero en la mayoría de los casos esta técnica resulta antieconómica.

Para el caso particular de los latones, que son los materiales que más frecuentemente presentan el fenómeno de dealeado, se pueden emplear latones con bajos contenidos de cinc (menor al 15%) que son prácticamente inmunes al fenómeno (2).

Uno de los primeros pasos en el desarrollo de mejores latones es la adición de 1% de estaño (Latones Almirantazgo). Una mejora ulterior se obtiene por el agregado de pequeñas cantidades de arsénico, antimonio, o fósforo como inhibidores. Por ejemplo, el latón del almirantazgo al arsénico, que contiene 70% de cobre, 29% de cinc, 1% de estaño y 0,04% de arsénico es de buena calidad. Para medios corrosivos mas severos, es conveniente la utilización de cuproníqueles (70-90% de cobre, 30-10% de níquel) (2).

REFERENCIAS

1. R. Steigerwald, **Metallurgically Influenced Corrosion** en ASM Handbook Vol. 13, ASM International (1987) pag. 131.
2. M. Fontana, en CORROSION ENGINEERING, 3rd Ed., McGraw-Hill, Inc. (1986).
3. O.Riesgo, G.L. Bianchi y G.S. Duffó, *Revista de Metalúrgia (CENIM-Madrid)*, **28**, 306 (1992).
4. H. Gerischer y H. Rieckert, *Z.Metallkunde*, **46**, 681 (1955).
5. H. Gerischer y R.P.Tischer, *Z.Electrochemie*, **62**, 50 (1955).
6. G.S. Duffó y J.R. Galvele, *Corros.Sci.*, **30**, 249 (1990).
7. I. Marshakov, V. Bogdanov y S. Aleikina, *Russian J. of Phys.Chem.*, **38**, 960 (1964).
8. H. Pickering, *Corros. Sci.*, **23**, 1107 (1983).
9. H. Kaiser, CORROSION MECHANISM, F.Mansfeld Ed., Marcel Dekker Inc, New York (1987) pag. 85.
10. R.F. Steigerwald y N.D. Greene, *J.Electrochem.Soc.,* **109**, 1026 (1962).
11. K.J. Vetter, en ELECTROCHEMICAL KINETICS, Academic Press, New York (1967)
12. T. Vitanov, A. Popov y E. Budevski, *J.Electrochem.Soc.*, **121**, 207 (1974)].
13. H.W. Pickering y C. Wagner, *J.Electrochem.Soc.*, **114**, 698 (1967).
14. H.G.Feller, *Corros.Sci.*, **8**, 259 (1968).
15. H.W. Pickering, *J.Electrochem.Soc.*, **117**, 8 (1970).
16. H.W. Pickering, *J.Electrochem.Soc.*, **115**, 143 (1968).
17. H. Kaiser y H. Kaesche, *Werst. und Korros.*, **31**, 347 (1980).
18. A.J. Forty y G Rowlands, *Philos.Mag.A*, **43**, 171 (1981).
19. P. Durkin y A.J. Forty, *Philos.Mag.A*, **45**, 95 (1981).
20. H. Kaesche, *Werkstoffe und Korrosion*, **39**, 153 (1988).

Capítulo 13

ALEACIONES RESISTENTES A LA CORROSIÓN

13.1 INTRODUCCIÓN

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

Al dejar de lado los metales nobles se descubre 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 se puede mencionar el caso de las aleaciones de Fe-Cr-Ni. De esta familia de aleaciones las que han encontrado un uso más extendido fueron los aceros inoxidables austeníticos con aproximadamente 18% Cr y 8% Ni. La extensión de su uso proviene de sus buenas propiedades mecánicas, su muy buena resistencia a la oxidación en aire para temperaturas de hasta 800°C y de su excelente resistencia a la corrosión en medios acuosos levemente oxidantes. Sin embargo, cuando existe peligro de corrosión bajo tensión, se descubre que la elección del Fe-18%Cr-8%Ni no ha sido muy feliz. Un estudio realizado por Hines y Jones (1) en 1960 mostró que los aceros inoxidables austeníticos del tipo 18-8 más comúnmente usados en Inglaterra eran los peores que se podían elegir desde el punto de vista de la corrosión bajo tensión. Según encontraron estos autores, la composición de dichos aceros coincidía con el mínimo de resistencia a la corrosión bajo tensión del sistema Fe-Cr-Ni.

Otro ejemplo interesante lo presentan las aleaciones de aluminio. A temperatura ambiente la corrosión del aluminio es acelerada si está en contacto con, o si está aleado con, metales tales como el cobre, níquel, hierro, platino, etc. (2). Se observa también que cuanto más puro es el aluminio tanto más resistente es a la corrosión electroquímica a temperatura ambiente, Figura 13.1. Sin embargo cuando se utiliza aluminio en agua pura a alta temperatura, del orden de 200°C, se encuentra que el comportamiento del metal es totalmente opuesto (3). Se observa en dichas condiciones que el aleado o contacto con metales tales como los arriba mencionados es favorable, y reduce la velocidad de corrosión del aluminio, Figura 13.2. Además se observa que en agua a alta temperatura cuanto más puro es el aluminio tanto más rápidamente se corroe.

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

13.2 MÉTODOS DE BÚSQUEDA DE ALEACIONES RESISTENTES

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

i) Por accidente, (en inglés "serendipity"),
ii) Por tanteo, (en inglés "trial and error"),
iii) Por desarrollo teórico.

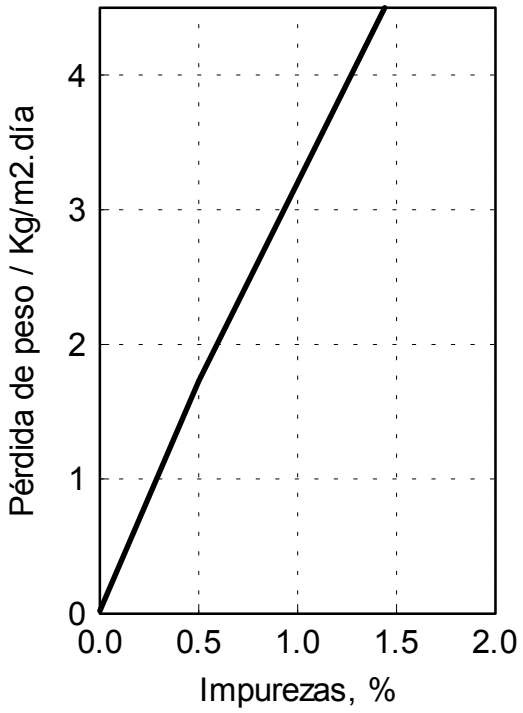


Figura 13.1. Efecto del contenido de impurezas sobre la velocidad de corrosión del aluminioen HCl al 40%, a 20°C. (2).

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

Otro caso de mejora accidental de la resistencia a la corrosión se encuentra en el uso del manganeso en aceros. La presencia de azufre en los aceros no es conveniente, porque forma un sulfuro de hierro de bajo punto de fusión. Esto hace que el acero sea frágil al ser trabajado en caliente. El manganeso en cambio forma un sulfuro de alto punto de fusión secuestrando todo el azufre presente en el acero. El uso de aceros

obtenidos por colada continua mostró que el material así obtenido sufre una corrosión atmosférica más intensa que la observada en aceros obtenidos por otros métodos convencionales. Un estudio cuidadoso del problema (4) mostró que durante la colada continua no se deja tiempo suficiente para que todo el azufre se transforme en MnS, sino que queda también FeS retenido. Se sabe ahora que el FeS es un buen conductor electrónico y actúa como buen cátodo, acelerando la corrosión del acero, en tanto que el MnS es aislante, y por lo tanto inerte durante la corrosión. Se ve así que el agregado de Mn a los aceros, para mejorar sus propiedades mecánicas, produjo una mejora en la resistencia a la corrosión que no había sido prevista.

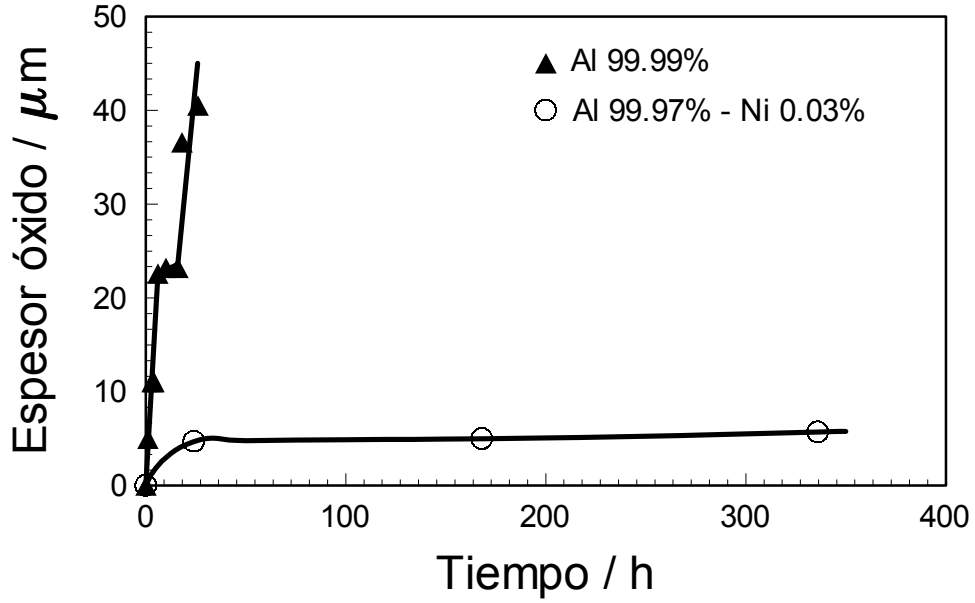


Figura 13.2. Ejemplo de un caso de corrosión donde un pequeño contenido de impurezas reduce la velocidad de corrosión. Muestras de Al 99,99% expuestas en agua a 200EC, en autoclaves. Un aleado con 300 ppm de Ni reduce apreciablemente la velocidad de corrosión del aluminio (3).

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

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

El circonio puede mencionarse como ejemplo feliz de este método de desarrollo de aleaciones resistentes. El circonio presentaba propiedades físicas adecuadas para su

uso en reactores, pero su resistencia a la corrosión en agua a alta temperatura era pobre. La razón principal de esta baja resistencia era que el metal producido industrialmente (Circonio Kroll) era relativamente impuro. Dado que un metal de mayor pureza no era económicamente accesible se decidió buscar una aleación de circonio que tuviera una resistencia adecuada a la corrosión. Para ello se prepararon diferentes aleaciones binarias de circonio con prácticamente todos los elementos de la tabla periódica y se ensayó la resistencia a la corrosión de las aleaciones así obtenidas. Por este camino se llegó finalmente a los Zircaloy. Estas son aleaciones que contienen aproximadamente 1,5% de estaño y pequeñas cantidades de Fe, Cr, y a veces Ni (5). Al no tenerse una idea clara de las razones por las cuales el estaño aumenta la resistencia a la corrosión resulta difícil seguir mejorando esta aleación.

El aluminio, en cambio, se nos presenta como un ejemplo poco feliz del uso de este método de desarrollo de aleaciones resistentes. Debido a que el circonio era caro y su tecnología compleja, se consideró que el aluminio podía ser un competidor muy serio. El mayor inconveniente que se encontró al tratar de usar aluminio fue su baja resistencia a la corrosión en agua a alta temperatura. Se buscó entonces algún aleante que mejorara la resistencia a la corrosión (3). Al igual que con el circonio, se recorrió la tabla periódica en busca de aleantes adecuados, Fig. 13.2a. La búsqueda de la aleación resistente de aluminio llevó del orden de 10 años, interesando en el problema a un centenar de científicos de diferentes partes del mundo. El resultado de la búsqueda llevó a la preparación de aleaciones como la X-8001 (Aluminio con 0,15% Cu; 1,0% Ni; 0,6% Fe y 0,10% Si). Estas aleaciones de aluminio presentaban una resistencia aceptablemente buena a la corrosión en agua a alta temperatura. Sin embargo se tropezó con el inconveniente que las propiedades mecánicas del aluminio a alta temperatura son pobres. Se sumó a esto el hecho que el precio de las aleaciones de circonio en el mercado fue disminuyendo. El resultado fue que pese al esfuerzo invertido en su desarrollo las aleaciones de aluminio dejaron de presentar interés para aplicaciones en reactores de potencia.

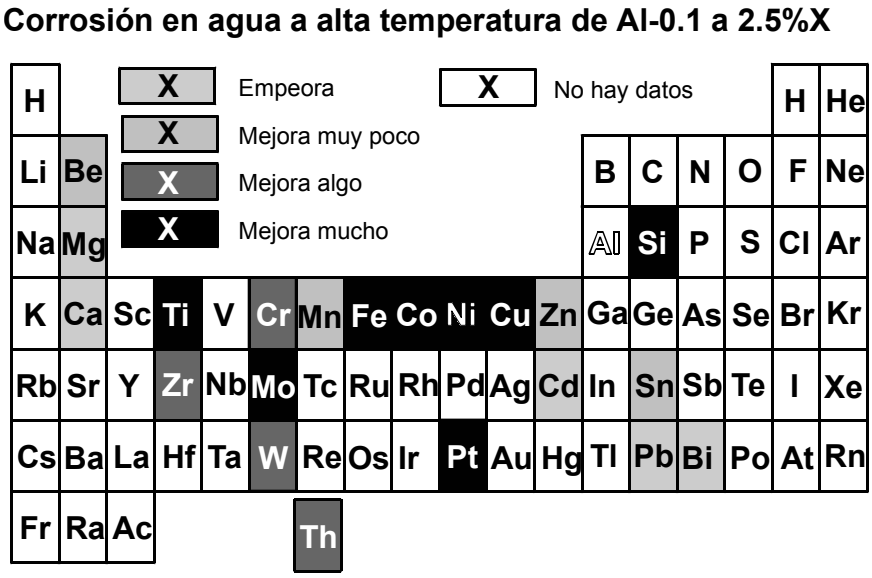


Figura 13.2a. Elementos ensayados durante la búsqueda de aleaciones de aluminio resistentes al agua a altas temperaturas (3).

Un balance de estos trabajos muestra que el método de tanteo, cuando es exitoso, permite obtener resultados útiles en tiempos cortos. Siendo condición necesaria que se invierta un gran esfuerzo en la búsqueda del material resistente. Pero, si no se obtienen resultados satisfactorios, el esfuerzo invertido se pierde totalmente. Además, como método de producción de materiales resistentes, tiene un alcance muy restringido, ya que se basa en una búsqueda a ciegas a lo largo de la tabla periódica. Los resultados que se obtienen por este método no pueden aplicarse luego a problemas similares al no tenerse información sobre los mecanismos actuantes. En el caso de las aleaciones arriba mencionadas, la corrosión en agua a alta temperatura interesa no sólo en el caso del aluminio y circonio, sino también en el uso del hierro y aceros en calderas. Sin embargo, al no haberse hecho estudios sistemáticos, es muy poca la información obtenida con Al y Zr que puede ser usada ahora al estudiar hierro y aceros.

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

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

Las aleaciones resistentes a la oxidación, fueron estudiadas en el capítulo 2. En el presente capítulo nos limitaremos exclusivamente al problema de aleaciones resistentes a la corrosión electroquímica. El número de teorías sobre aleaciones resistentes es reducido y en su mayoría se encuentran en etapas iniciales de desarrollo.

13.3 PRINCIPIOS BÁSICOS DE OBTENCIÓN DE ALEACIONES RESISTENTES SEGÚN TOMASHOV

Tomashov (6,7) es probablemente quien más trabajó en este tema. Considera este autor que existen tres formas de reducir la corrosión de una aleación y 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 anódicas y catódica). Figura 13.3.

2) Inhibiendo el proceso catódico. (Es decir, bajando la pendiente de la curva catódica). Figura 13.4.

3) Inhibiendo el proceso anódico. (Esto es, bajando la pendiente de la curva anódica). Figura 13.5.

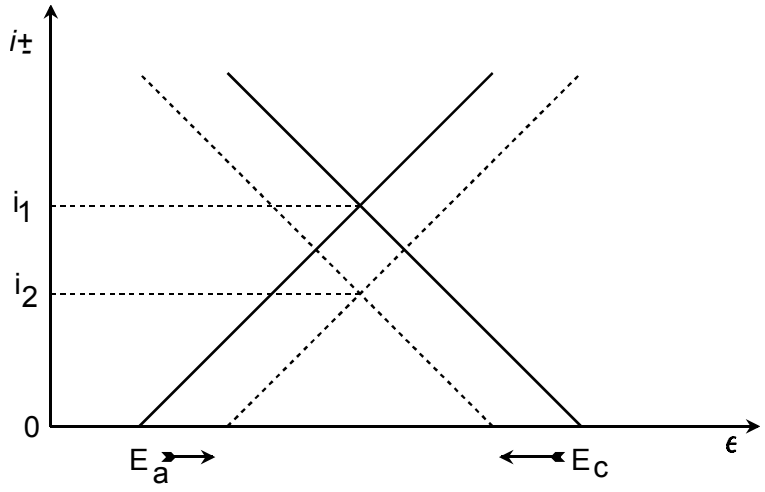


Figura 13.3. Reducción de la inestabilidad termodinámica.

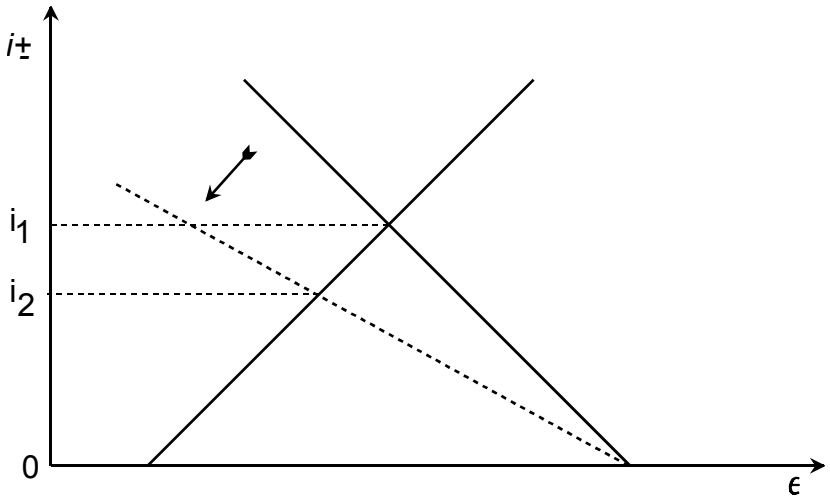


Figura 13.4. Inhibición del proceso catódico.

13.3.1. Reducción de la inestabilidad termodinámica de una aleación.

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

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

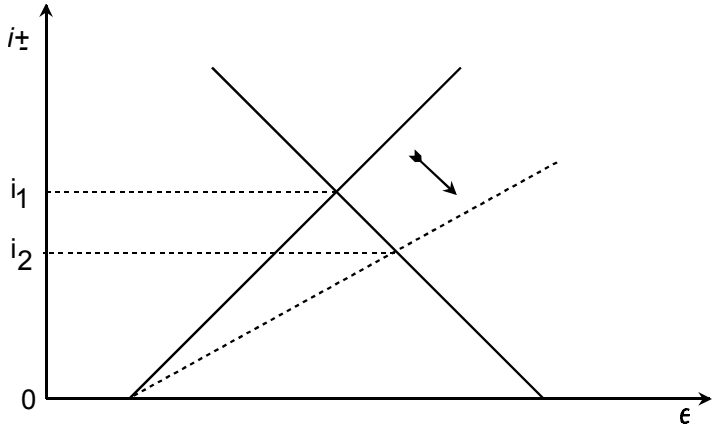


Figura 13.5. Inhibición del proceso anódico.

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

13.3.2. Inhibición del proceso catódico

En los comienzos de la teoría electrolítica de la corrosión, a principios del siglo pasado, se dio mucha importancia a la relación entre la presencia de zonas catódicas y la velocidad de corrosión. Se sabe ahora que los alcances de este método son mucho más modestos de lo que se suponía. Pueden mencionarse como ejemplos el aumento de resistencia a la corrosión por ácidos no-oxidantes de metales como el aluminio, Figura 13.1, el cinc, etc, donde disminuyendo el contenido de impurezas se reduce el número de sitios catódicos. Sin embargo el método no sirve cuando las reacciones catódicas pueden tener lugar sobre el metal puro, tal como ocurre en la mayoría de los otros metales (hierro, níquel, etc).

13.3.3. Inhibición del proceso anódico

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

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

<u>i) Disminuyendo el área anódica:</u>

Tomashov no es muy claro respecto a este método. Indica que las aleaciones precipitables deberían tener una matriz catódica, y precipitados anódicos. Sin embargo

el caso más común es el opuesto (por ejemplo Al-Cu). El autor no menciona el peligro de ataque localizado que existe cuando se tiene un ánodo pequeño en contacto con un cátodo grande, lo que haría a este método poco aconsejable si, como puede ocurrir con aleaciones de Al-Mg, la fase menos noble se localiza a lo largo de los límites de grano.

ii) Aleado que aumenta la pasividad de la aleación

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

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

Se han publicado numerosos trabajos sobre el efecto de diferentes aleantes en el comportamiento de aleaciones ferrosas, observándose que cada elemento actúa en forma diferente. Se comprueba que el Cr, Ni, Mo, Si, Nb, V, W, y Ti en general aumentan la pasivabilidad del hierro, siendo el Cr el elemento que modifica favorablemente el mayor número de factores en soluciones de ácido sulfúrico. Otro intento similar de racionalización del efecto de aleantes sobre las curvas anódicas fue hecho por Prazak y Barton (8).

Sería de desear que estas observaciones fuesen acompañadas por un mayor fundamento teórico. Lamentablemente se choca con el inconveniente que la electroquímica de aleaciones está poco desarrollada. Es poco lo que se ha hecho hasta ahora respecto a mecanismos de disolución de aleaciones (9), por lo cual resulta difícil predecir el efecto de un aleante sobre un metal.

Vimos en el capítulo 2 que numerosas aleaciones resistentes a la oxidación, deben su resistencia al ataque selectivo del aleante. El mismo criterio puede aplicarse al desarrollo de aleaciones resistentes a la corrosión electroquímica. Desde el punto de vista de esta forma de corrosión presentan interés aquellos metales o aleaciones que tienen un ámbito de pasividad que abarque la zona de estabilidad del agua. Es preferible que el potencial de pasivación esté por debajo del potencial de desprendimiento de hidrógeno, de modo que la reacción de evolución de hidrógeno pueda pasivar al metal, tal como ocurre con el Ti, Cr, Ta, Al, Zr, etc. Todos estos metales son muy reactivos, pero son muy útiles desde el punto de vista de la corrosión debido a la capacidad protectora del óxido pasivante que forman. El hierro puro es un material muy poco resistente a la corrosión, en tanto que el cromo se muestra como muy resistente. En las Figuras 13.6 y 13.7 se ve que aleando hierro con cromo hay un cambio brusco en el comportamiento de la aleación al superar el 12% de cromo.

Debieran esperarse resultados similares usando como aleantes aluminio, berilio, circonio, etc. En los últimos años se han hecho estudios sistemáticos sobre aceros inoxidables en los cuales el cromo es reemplazado por aluminio. Las razones son de tipo

económico, debido a la relativa escasez de cromo, pero los resultados no son aun totalmente satisfactorios.

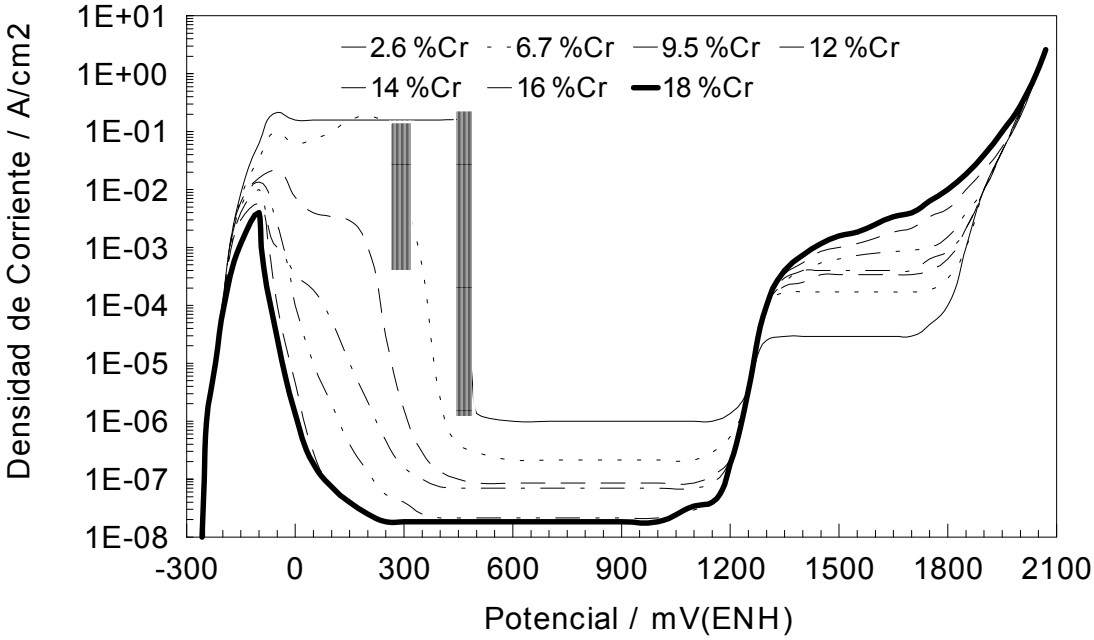


Figura 13.6. Curvas de polarización anódica de aleaciones de hierro-cromo en ácido sulfúrico al 10%, según R. Olivier.

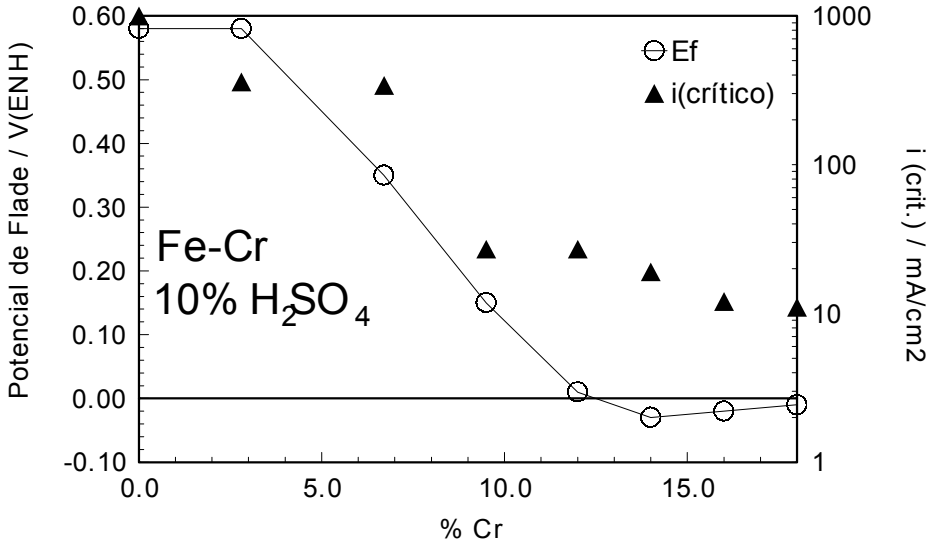


Figura 13.7. Efecto del Cr sobre el potencial de pasivación y la corriente crítica para aleaciones Fe-Cr, según Figura 13.6.

iii) Aumento de la eficiencia del proceso catódico

Cuando comenzó el estudio de procesos electroquímicos y se comprobó que la corrosión era también un proceso electroquímico, se formó la idea de que era nocivo para un metal unirlo a otro que fuera más catódico. Esto es cierto cuando la reacción catódica pasa de â a ã en la Figura 13.8.

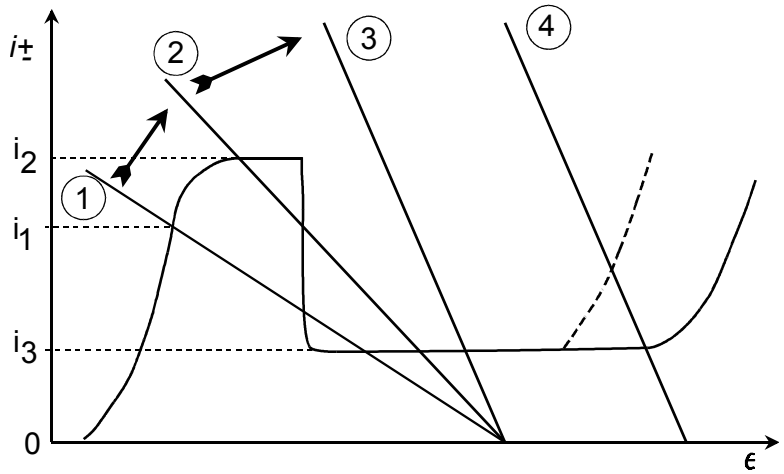


Figura 13.8. Aumento de la eficiencia del proceso catódico. De ① a ② la corrosión aumenta. En cambio en ③ el metal se pasiva.

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

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

Se conocen numerosos casos de mejora de la resistencia de materiales pasivables, tales como aceros inoxidables, aleaciones de titanio, circonio, cromo, etc. Los aleantes usados para aumentar la eficiencia de la reacción catódica fueron principalmente platino y paladio, pero se conocen algunos casos donde se usó plata, oro, rodio, iridio, rutenio, osmio, renio y cobre. Un acero inoxidable Fe-27%Cr en ácido sulfúrico al 20%, sin aleante noble, muestra una velocidad de corrosión grande, en cambio la presencia de aleantes catódicos disminuye notablemente la corrosión. Con 0.1% de platino la corrosión es diez veces menor, y con 0,2% de platino es casi 100 veces menor. Otro ejemplo es el del Fe-25%Cr en ácido sulfúrico al 30%. Sin aleantes nobles esta aleación muestra una velocidad de ataque de 50 $g/m^2.h$, en tanto que el Fe-25%Cr-0,2%Pd se ataca con una velocidad cien veces menor.

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

Las aleaciones pasivables con metales nobles, desarrolladas por Tomashov, también fueron estudiadas por otros autores. Stern y Bishop (10) observan que la adición de 0,2% de Pd al titanio no afecta sus propiedades mecánicas ni su resistencia a

medios ácidos oxidantes. En cambio mejora la resistencia a la corrosión en medios reductores.

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

13.4 ÓXIDOS DE TIPO SALINO

Un criterio de obtención de aleaciones resistentes propuesto por Hoar (12) se basa en la suposición que las aleaciones resistentes son aquéllas que pueden formar óxidos pasivantes del tipo salino. Para la obtención de tales aleaciones sería necesario combinar metales que den óxidos "básicos" (Cu, Fe, Ni, Cd, Hg, Mg) con otros que den óxidos "ácidos" (Al, Sn, Mo, Si, B). En apoyo de esta idea Hoar menciona los siguientes ejemplos:

a) El intermetálico NiSn. Este intermetálico es térmicamente inestable, y sólo puede ser obtenido por electrodeposición. Es un material que presenta gran resistencia a la corrosión, y se suele usar como acabado protector de metales. Su resistencia a la corrosión es muy superior a la de sus elementos componentes, y Hoar supone que tal resistencia a la corrosión sería el resultado de la formación en la superficie del intermetálico de un estanato o estanito de níquel, dependiendo esto último del potencial aplicado.

b) Otro ejemplo que se menciona es el del intermetálico $FeSn_2$, donde nuevamente el producto es más resistente que los componentes. La película pasivante sería un estanato ferroso.

c) Finalmente se menciona que el Zn aleado con 35 a 50% de aluminio también da una aleación más resistente que sus componentes. La aleación no es monofásica, y el producto de corrosión responsable de la resistencia se formaría por disolución y precipitación. Según Hoar, no es descabellado suponer que dicho producto protector sería un aluminato de cinc.

13.5 DESARROLLO DE ALEACIONES NO-RESISTENTES

En algunas aplicaciones prácticas suele ocurrir que se busque una aleación cuya resistencia a la corrosión sea mínima. Tal es el caso de los ánodos de sacrificio utilizados en protección catódica. En este caso se quiere que la corrosión se desarrolle con el menor impedimento posible, evitando por ejemplo, la formación de películas

pasivantes. También se busca que la reacción catódica sobre el ánodo sea mínima, a fin de lograr una mayor eficiencia eléctrica del mismo.

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

Los metales que han alcanzado aplicación comercial como material para ánodos de sacrificio son el magnesio, el cinc, y más recientemente el aluminio. El electrodo de magnesio es el que tiene el potencial más bajo, y tiene gran aplicación en medios de alta resistencia eléctrica, tales como suelos, aguas poco conductoras, etc. Se han buscado aleaciones eficientes de magnesio, recurriendo al método de tanteo descrito arriba. Robinson y George (13) hacen una revisión del desarrollo de estas aleaciones. Se encontró que una de las impurezas más nocivas en los ánodos de magnesio es el hierro, que al formar cátodos reduce la eficiencia eléctrica del ánodo. Sin embargo, ensayando diferentes agregados se comprobó que serían aceptables tenores de hierro de hasta 0,003%, siempre y cuando haya un contenido no menor de 0,15% de manganeso. Con una pequeña reducción en la eficiencia del electrodo, se podría aceptar un contenido de hasta 0,035% de hierro si se sube el tenor del manganeso hasta 0,2%. El manganeso inhibe la acción del hierro de dos formas: 1) Reduce el contenido en hierro por sedimentación del mismo en el magnesio fundido; y 2) durante la solidificación el manganeso envuelve a las partículas de hierro volviéndolas inactivas como cátodos.

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

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

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

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

Un ejemplo interesante de aplicación sistemática del método del tanteo lo encontramos en el desarrollo de ánodos de sacrificio a base de aluminio, realizado por Reding y Newport (15). Teóricamente el aluminio presenta perspectivas interesantes como ánodo de sacrificio, tal como la muestra la tabla 13.I.

Tabla 13.I: Tabla comparativa de metales útiles como ánodos de sacrificio para la protección catódica del hierro.

PROPIEDADES	ELECTRODOS		
	Magnesio	**Aluminio**	**Cinc**
Potencial teórico, V(ENH) para $C_{Me}=10^{-6}$ M	-2,54	-1.78	-0,94
A.h/ Kg	2.204	2.980	820
Costo: U$S/Kg	0,77	0,54	0,32
Costo de la corriente: centavos U$S/A.h	0,035	0.018	0.039

Según la tabla 13.I, el ánodo de sacrificio de aluminio, teniendo un potencial intermedio entre el magnesio y el cinc, costaría la mitad.

Sin embargo, el aluminio presente una película pasivante que dificulta la corrosión. En presencia de cloruros se corroe por picado, pero en ese caso el potencial estaría en el orden de -0,5 V(ENH), tal como viéramos al estudiar picado. Este potencial es demasiado alto para que el aluminio pueda ser utilizado como ánodo de sacrificio.

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

Partiendo de aluminio 99,9% comenzaron a ensayar aleaciones binarias de aluminio con prácticamente todos los elementos de la tabla periódica. Las Figuras 13.9 y 13.10 muestran todos los elementos ensayados y los resultados obtenidos. Los ensayos con aleaciones binarias mostraron que los resultados más satisfactorios se encontraban en las aleaciones que contenían galio, indio, estaño, mercurio, o bismuto. En el caso del bismuto los resultados eran erráticos.

En la etapa siguiente, Reding y Newport encararon el estudio de efecto de **dos** aleantes sobre el comportamiento del aluminio. Como el número de variables se volvía demasiado grande, los autores se concentraron a estudiar un número limitado de

elementos que aparentaban ser promisorios. De esta manera se estudiaron todas las combinaciones posibles de aluminio con otros dos metales, usando como aleantes el mercurio, estaño, galio, indio, magnesio, cadmio, bismuto, cinc, plomo y bario. En total se estudiaron unas 2.500 aleaciones. Concluyen su estudio Reding y Newport diciendo que las aleaciones que mostraron mejores resultados fueron las de: aluminio-mercurio-cinc; aluminio-estaño-cinc; y aluminio-indio-cinc.

Trabajos posteriores de diferentes autores llevaron al desarrollo comercial de ánodos de sacrificio basados en las tres aleaciones arriba mencionadas (16). Los ánodos de aluminio-mercurio-cinc son los que tuvieron mayor aceptación en EEUU. en tanto que los de aluminio-indio-cinc se desarrollaron principalmente en Japón. Debido a problemas de contaminación ambiental, los ánodos conteniendo mercurio dejaron de usarse en los últimos años. Los de aluminio-estaño-cinc requieren un tratamiento térmico para mejorar su eficiencia, y no parecen ser tan satisfactorios como los otros dos.

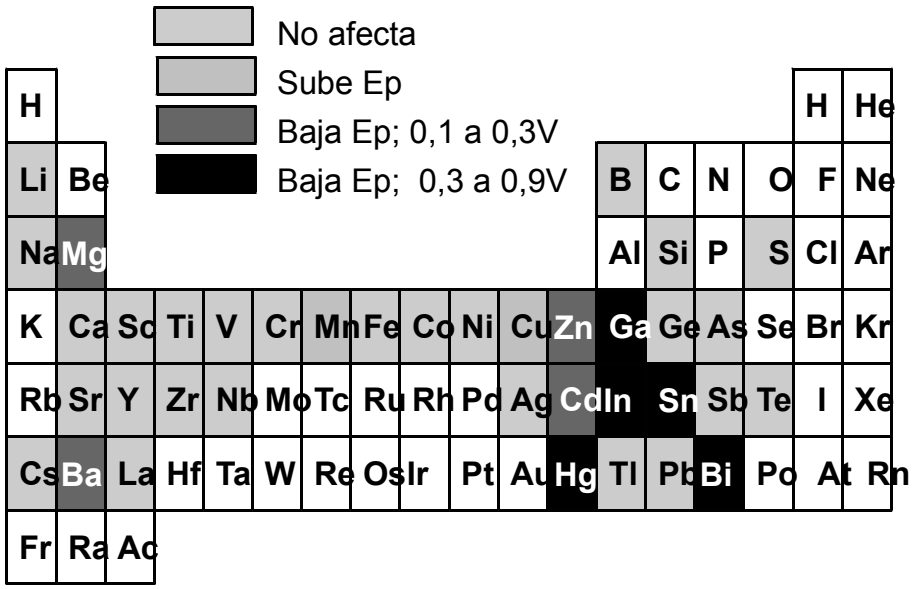


Figura 13.9. Elementos ensayados durante la búsqueda de un aleante adecuado para ánodos de aluminio (15).

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

Analizando el trabajo de Reding y Newport se observa que lo que midieron en realidad estos autores, Figura 13.10, fue el efecto de los aleantes sobre el **potencial de picado** del aluminio en agua de mar. Al estudiar picado vimos que todo aleante que reduzca la reacción catódica de desprendimiento de hidrógeno disminuirá el potencial de picado. Precisamente aquellos elementos que tienen un mayor sobrepotencial de

hidrógeno fueron los aleantes más eficientes. Un estudio orientado en base a este mecanismo puede llevar a la obtención de ánodos de sacrificio más eficientes.

Finalmente, es oportuno destacar que la Figura 13.10 nos muestra porqué no pueden usarse pinturas antiincrustantes conteniendo mercurio, sobre cascos de aluminio. Una muy pequeña cantidad de mercurio que se amalgame sobre el aluminio será suficiente para destruir la película pasivante del aluminio e inducir una corrosión muy acelerada del casco. Problemas de corrosión de este tipo fueron sometidos a consulta en nuestro laboratorio.

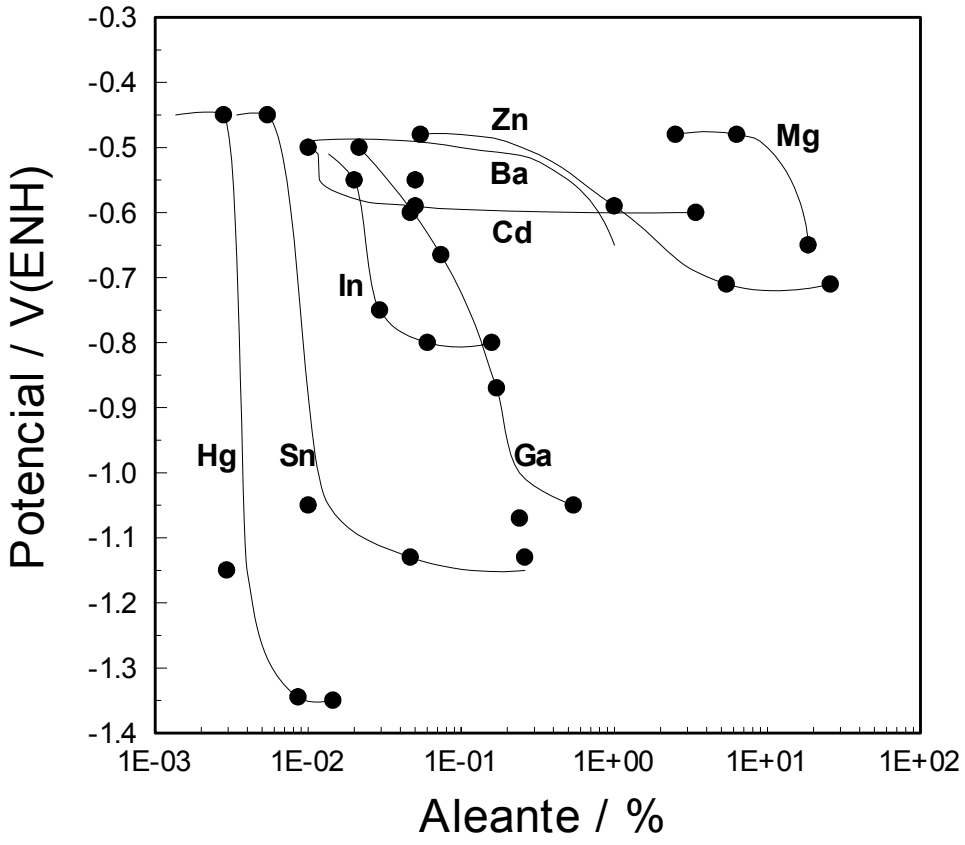


Figura 13.10. Potencial estacionario de aleaciones binarias de aluminio en agua de mar, con una densidad de corriente anódica de aproximadamente 1 mA/cm^2. (15)

REFERENCIAS

1. J. G. Hines y E.R. W. Jones, *Corrosion Sci.*, **1**, 88 (1961).
2. L.L. Shreir, en CORROSION, G Newnes Ltd, London 1963, Vol 1.
3. J. R. Galvele, en CORROSIÓN DEL ALUMINIO EN AGUA A ALTA TEMPERATURA, Tesis, Facultad Ciencias Exactas,Universidad de Buenos Aires, 1962.

4. G.Wranglen, *Corrosion Sci.*, **9**, 585 (1969).
5. G. Gragnolino, en CORROSIÓN DEL CIRCONIO Y SUS ALEACIONES EN AGUA A ALTA TEMPERATURA, Revisión Bibliográfica, CNEA, Dpto. Metalurgia, TE 2/37, Buenos Aires, 1970.
6. N. D. Tomashov, en 3rd INTERNATIONAL CONGRESS ON METALLIC CORROSION, Moscow 1966, Distribuido por Swets &Zeitlinger, Amsterdam 1969,Vol.1,p.37.
7. N. D. Tomashov y G. P. Chernova, en PASSIVITY AND PROTECTION OF METLS AGAINST CORROSION, Plenum Press, New York 1967.
8. M. Prazak y K. Barton, *Corrosion Sci.*, **5**, 377 (1965).
9. J. O.M. Bockris y P. K. Subrmayan, *Corrosion Sci.*, **10**, 435 (1970).
10. M. Stern y C. R. Bishop, *Trans. A.S.M.*, **52**, 239 (1960).
11. J. B. Cotton, comunicación personal (1971).
12. T. P. Hoar, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 17C (1970).
13. H. A. Robinson y P. F. George. *Corrosion*, **10**, 182 (1954).
14. E. C. Reichard y T. J. Lennox, *Corrosion*, **13,** 410t (1957).
15. J. T. Reding y J. J. Newport, *Materials Protection*, **5**, (N° 12), 15 (1966).

Capítulo 14

CORROSION MICROBIOLOGICA

14.1. INTRODUCCION

La corrosión microbiológica es un proceso electroquímico al igual que la corrosión inorgánica, no obstante, la participación de microorganismos es activa e induce a características diferenciales en el proceso sin modificar su naturaleza (1).

El sistema de dos componentes (metal+solución) presente en la corrosión inorgánica cambia a un sistema de tres componentes (metal+solución+microorganismos) y el comportamiento de la interfase metal/medio circundante estará controlada por las variables que derivan de la interacción entre esos tres elementos.

De estas consideraciones puede entenderse que la corrosión microbiológica constituye un área de estudio interdisciplinario donde deben aunarse criterios de varias especialidades científicas. Es por ello que si bien la participación de los microorganismos en ciertos procesos de corrosión fuera descubierta a fines del siglo pasado, la literatura sólo registra publicaciones aisladas hasta iniciada la década del sesenta. A partir de entonces, la cantidad creciente de problemas de ensuciado biológico y corrosión debida a la presencia de microorganismos en diversas industrias (principalmente en la del petróleo y su derivados) ha motivado que se haya tomado mayor conciencia de la necesidad de entender mejor estos procesos y arbitrar las medidas de protección y prevención más adecuadas.

Son pocas las industrias que se encuentran libres del riesgo de corrosión microbiológica. Así, por ejemplo, el 50% de los casos de corrosión en estructuras metálicas enterradas en suelos (cañerías de distribución) son de origen biológico. En la industria del petróleo, en sus etapas de extracción, procesamiento, distribución y almacenamiento también se presentan numerosos problemas de corrosión y ensuciado biológico. La corrosión microbiológica de tanques integrales de aviones construidos en aleaciones de aluminio, así como los problemas de taponamiento de filtros y mal funcionamiento del instrumental de medida e inyectores es reconocida en la aviación comercial y militar desde el uso masivo de aviones a retropropulsión como consecuencia de los contaminantes microbianos de los combustibles tipo queroseno. La industria naval en general también es fuertemente afectada por el ensuciado biológico. Esto comprende a cascos de embarcaciones, motores marinos, tanques de combustibles, plataformas marinas de extracción de petróleo, sistemas de conversión de energía térmica oceánica e intercambiadores de calor alimentados con agua de mar.

Otras actividades industriales afectadas por la corrosión generada por microorganismos son la distribución y almacenamiento de agua potable, plantas de generación eléctrica por vía térmica, hidroeléctrica o nuclear, las industrias petroquímicas y de procesos químicos, alimentaria, de producción de papel, refinerías de alcohol, etc. Finalmente, entre otros casos relacionados con deterioración microbiana cabe citar a la deterioración del mármol o concreto, la destrucción de la madera, etc.

14.2. PARTICIPACION DE LOS MICROORGANISMOS EN LOS PROCESOS DE CORROSION

Muchos procesos biológicos involucran potenciales y corrientes y pueden ser interpretados a través de procesos electroquímicos. Un buen ejemplo de esto es el potencial de la célula. Su perturbación mediante una excitación externa es debida a un proceso de permeabilidad selectiva de iones a través de la membrana celular y corresponde a un típico fenómeno electroquímico de transferencia de carga. Los procesos de óxido-reducción y el transporte de electrones que se produce entre un determinado metabolito y el oxígeno dentro de las mitocondrias involucran varios sistemas enzimáticos específicos. Cada uno de estos sistemas enzimáticos funciona en base a reacciones de transferencia de electrones ordenadas según una secuencia de potenciales redox cuya naturaleza es también electroquímica (1).

La interfase entre un metal y un electrolito está caracterizada por una cierta distribución de cargas eléctricas que da origen a la denominada doble capa eléctrica. Una aproximación simplificada de una interfase metal/electrolito que está "biológicamente acondicionada" podría hacerse considerándola como una membrana adherida en forma directa o indirecta al metal y donde los procesos redox estarían incluidos en su misma estructura.

En la corrosión microbiológica, la acción de los microorganismos tiene lugar en la interfase entre el metal y el líquido circundante y, como en la mayoría de los casos, esta interfase estará modificada por la presencia de una biopelícula, la interrelación entre el proceso de corrosión y la biopelícula será la que determinará las características del fenómeno de corrosión sobre el metal.

Las dimensiones de los microorganismos involucrados en los procesos de corrosión microbiológica (bacterias, hongos, levaduras y microalgas) pueden variar bastante, pero se encuentran por lo general dentro del orden los micrometros. Estas dimensiones tan pequeñas otorgan a los microorganismos una gran ubicuidad, pudiendo colonizar áreas generalmente inaccesibles como el interior de picaduras o rendijas y resistir a la fuerza de desplazamiento proveniente del flujo de líquido en una tubería, por ejemplo.

Las reducidas dimensiones y peso permitirán, a su vez, una rápida y fácil dispersión de los microorganismos por los factores ambientales. La gran capacidad de multiplicación de los microorganismos puede ilustrarse con el ejemplo de una bacteria que se reproduce con un tiempo de generación promedio de 30 minutos. A partir de una sola célula inicial se originaría un millón de células en tan solo 10 horas. Si consideramos que

los microorganismos no se presentan como unidades aisladas sino en colonias de varias decenas o cientos de miles de células, será fácil entender que una interfase metal/solución puede ser totalmente modificada por la presencia microbiana en tan solo pocas horas. Por otra parte, la gran variedad de productos metabólicos producidos por los microorganismos son de naturaleza muchas veces corrosiva y transforman el medio circundante al metal de inerte a agresivo. Cabe señalar finalmente que, a pesar de la poca variedad de formas que caracteriza a los microorganismos, en todos los casos presentan una alta relación superficie/volumen que les permite interaccionar en forma muy activa con el medio líquido circundante. Ello determina que un proceso de corrosión puede incrementar su velocidad debido a la presencia microbiana en un orden de mil a cien mil veces.

De la misma forma que los productos de corrosión formados en la interfase metal/solución pueden originar un cambio marcado en el comportamiento electroquímico de un metal (pasividad), los microorganismos originan una sucesión de cambios en la interfase metal/solución debidos al proceso de bioensuciado (o *biofouling*). *Biofouling* es el término aplicado a la formación de depósitos orgánicos vivientes o sus productos de descomposición que cubren parcial o totalmente estructuras en contacto con el medio líquido circundante. Cuando el *biofouling* se produce sobre estructuras metálicas de uso industrial, origina generalmente una disminución en la eficiencia del equipo o en su vida útil debido a los procesos de corrosión biológica que son facilitados en su presencia. El *biofouling* se inicia a través de la formación de biopelículas microbianas. Los microorganismos se adhieren firmemente a casi todas las superficies que se sumergen en un medio acuoso. Estas células microbianas inmovilizadas en la interfase crecen y se reproducen produciendo además material polimérico extracelular que forma una cubierta que sirve de estructura base de la biopelícula. Esta producción de material polimérico es propia de los microorganismos encontrados en ambientes industriales y naturales caracterizados por la presencia de bajos niveles de nutrientes y no se encuentra en los microorganismos cultivados en laboratorio en medios ricos en nutrientes. La biopelícula puede alcanzar rápidamente un espesor cercano a dos milímetros y puede contener aproximadamente un millón de bacterias o varios cientos de miles de microalgas por centímetro cuadrado. Luego de establecida esta microcomunidad, comúnmente denominada *microfouling*, es seguida por la colonización de microorganismos de mayores dimensiones que conduce a la formación del *macrofouling*, fácilmente visibles a ojo desnudo en instalaciones portuarias, cascos de embarcaciones o instalaciones fuera de la costa. La presencia de biopelículas en el casco de una embarcación puede ser aceptada sin consecuencias importantes, pero su presencia en la superficie interna de tubos de intercambiadores de calor, por ejemplo, puede ser altamente perjudicial. Así, la existencia de una película de 250 micrometros de espesor puede ocasionar una reducción de hasta un 50% en el coeficiente de transferencia de calor en un equipo intercambiador de energía térmica oceánica. Como consecuencia general del proceso de *biofouling* en sistemas de intercambiadores de calor, se producen pérdidas económicas considerables debido al mayor consumo de energía. Este mayor consumo estará generado principalmente por la mayor resistencia al flujo líquido y a la transferencia calórica derivada de la presencia del *biofouling*. Posteriormente se le sumarán los procesos de corrosión biológica, que se producirán en la interfase metal/biopelícula/solución. Aunque el proceso de formación del *biofouling* y la corrosión transcurren simultáneamente luego de sumergir un sustrato metálico en un medio acuoso han sido estudiado por separado en la literatura. Además, durante muchos años los estudios del *biofouling* se han hecho luego de producida una

importante colonización biológica de la superficie, lo cual ha dificultado la interpretación de los procesos debidos al *microfouling* propiamente dicho.

La participación de biopelículas en los procesos de corrosión se realiza a través de la formación de una barrera al intercambio de elementos entre la superficie metálica y el medio líquido circundante. La masa de material polimérico se comporta como una membrana de intercambio iónico debido a su alto grado de hidratación. La estructura total de la biopelícula puede asimilarse a un sistema dinámico gobernado por diversos procesos de transporte que tienen lugar en su espesor. Los cambios en el tipo y concentración de iones, en los valores de pH y niveles de oxígeno pueden modificar el estado pasivo del metal o la composición o distribución de los productos de corrosión induciendo modificaciones importantes en los parámetros usados para evaluar la velocidad del proceso de corrosión. De acuerdo a todo lo expuesto, el concepto de interfase metal/solución derivado de la estructura de la doble capa eléctrica usado para interpretar la corrosión electroquímica debe ser drásticamente modificado en la interpretación de la corrosión microbiológica. Un esquema simplificado de la interfase metal/solución en presencia de *biofouling* es mostrado en la Fig. 14.1. En la misma se ha señalado la transferencia a través de la estructura mixta (película pasivante inorgánica/biopelícula) de protones y oxígeno, reactivos importantes en la reacción catódica del proceso de corrosión. Si se considera que los microorganismos pueden alterar la concentración o difusión de esas dos especies a través de la respiración (consumo de oxígeno) o la producción de metabolitos ácidos (producción de protones) se puede comprender la importancia de las biopelículas en las reacciones de corrosión. Los conceptos clásicos de la corrosión metálica, en ausencia de microorganismos, deberán ser adaptados a las características de la nueva interfase biológicamente acondicionada.

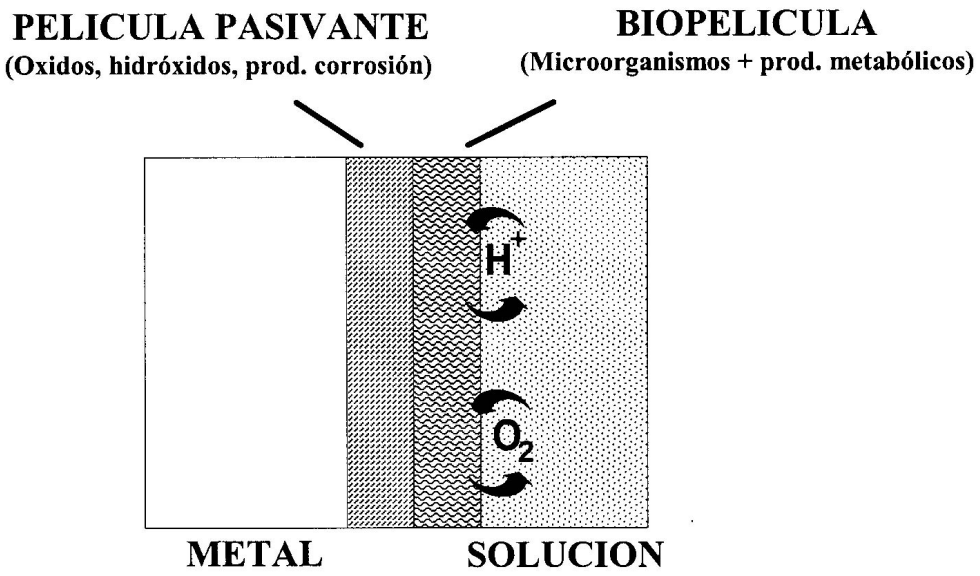


Fig. 14.1. Esquema idealizado de la interfase metal-solución en presencia de *biofouling*. Se muestra la transferencia a través de la interfase de los dos reactivos catódicos más importantes (1).

14.3. MECANISMOS DE CORROSION MICROBIOLOGICA

La participación de los microorganismos en los procesos corrosivos es debida a alguno o varios de los siguientes factores:
- Influencia directa o indirecta sobre las velocidades de reacción anódica y catódica.
- Modificación de la resistencia de las películas pasivantes debido a productos del metabolismo microbiano.
- Generación de medios corrosivos.
- Formación de tubérculos que facilitan la aparición de pilas de aireación diferencial.

A continuación se expondrán los ejemplos más frecuentes de corrosión microbiológica, con sus correspondientes mecanismos, presentando estos casos según el efecto que los microorganismos producen sobre el medio (2):

- Corrosión debida a la formación de ácidos.
- Corrosión por depolarización catódica.
- Corrosión por aireación diferencial.
- Corrosión por la acción combinada de bacterias.

14.3.1. Corrosion Debida a la Formacion de Acidos

14.3.1.a. Oxidación de compuestos inorgánicos del azufre

Un grupo de bacterias del género *Thiobacillus* oxida al azufre y a sus compuestos con la producción de ácido sulfúrico que actúa como agente corrosivo. Los compuestos del azufre son principalmente sulfito, tiosulfato y diversos politionatos tal como el tetrationato. Las tres especies más frecuentemente encontradas en estos procesos de corrosión son *Thiobacillus thioparus*, *Thiobacillus thiooxidans* y *Thiobacillus concretivorus*. Estas bacterias son aerobias y autotróficas, es decir necesitan del oxígeno y sintetizan su material celular a partir de compuestos inorgánicos de nitrógeno y carbono. La energía para dicha síntesis proviene de la oxidación del azufre y sus compuestos a ácido sulfúrico, tal como se muestra a continuación:

$$2\,S + 3\,O_2 + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,H_2SO_4 \quad (\Delta H = -283 \text{ cal}) \qquad [14.1]$$

La temperatura óptima para el crecimiento de estas bacterias está entre los 25 y 30□C, y no sobreviven por encima de los 60^0C. Sus procesos metabólicos originan pH cercanos a 2. Como ejemplo de corrosión causada por estas bacterias, caben señalarse la destrucción de tuberías de concreto o de aceros al carbono que conducen aguas poluidas y que contienen concentraciones de H_2S. En ciertos casos la goma vulcanizada es atacada por dichas bacterias y en otros casos, la fuente de azufre puede ser la misma atmósfera poluida, como ocurre en la corrosión de estatuas, concreto, etc. La protección contra esta forma de corrosión se basa eliminar la fuente de azufre, el empleo de protección catódica o la sustitución de tubos de acero o de cemento por tubos plásticos como polietileno o poliéster reforzado con fibra de vidrio.

14.3.1.b. Oxidación de piritas a ácido sulfúrico por *Ferrobacillus ferrooxidans*

El *Ferrobacillus ferroxidans* es una bacteria capaz de acelerar la oxidación de depósitos de pirita (FeS_x) a ácido sulfúrico. Se postula la siguiente serie de reacciones (considerando a la pirita como FeS_2):

-Oxidación de la pirita

$$2\ FeS_2 + 7\ O_2 + 2\ H_2O \longrightarrow 2\ FeSO_4 + H_2SO_4 \qquad [14.2]$$

- Oxidación del sulfato ferroso

$$4\ FeSO_4 + 2\ H_2SO_4 + O_2 \longrightarrow 2\ Fe_2(SO_4)_3 + 2\ H_2O \qquad [14.3]$$

- Hidrólisis del sulfato férrico

$$Fe_2(SO_4)_3 + 6\ H_2O \longrightarrow 2\ Fe(OH)_3 + 3\ H_2SO_4 \qquad [14.4]$$

- Oxidación de pirita por sulfato férrico

$$FeS_2 + Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow 3\ FeSO_4 + S \qquad [14.5]$$

Estas bacterias son responsables de la oxidación de pirita a ácido sulfúrico en minas de carbón y de oro y debido a la naturaleza ácida del agua generada, se produce corrosión en las máquinas de bombeo y en todas las instalaciones de las minas. La protección contra la corrosión está dada por el empleo de materiales resistentes al ácido sulfúrico en bombas y cañerías o por la neutralización de la acidez mediante el agregado de cal (CaO).

14.3.1.c. Hongos o bacterias que fermentan materiales celulósicos a ácidos orgánicos

En algunos casos, las tuberías enterradas son revestidas con material celulósico impregnado en asfalto. La celulosa puede ser oxidada por bacterias como la *Butyrobacterium rettgeri* produciendo ácido acético, ácido butírico y dióxido de carbono, que producen la deterioración del revestimiento y la corrosión de las tuberías. Esto es frecuente en condiciones anaerobias o poco aireadas. Además, ciertos hongos pueden generar ácidos orgánicos aún en condiciones aerobias produciendo corrosión en materiales metálicos tales como cobre, hierro y aluminio.

14.3.2. Corrosion por Depolarizacion Catodica

El hierro en medios deaireados tales como aguas o suelos, normalmente no sufre una corrosión considerable. Sin embargo, aún en ausencia de aireación, en ciertos casos se presenta una corrosión importante. Eso ocurre en aguas o suelos húmedos que contienen

bacterias capaces de utilizar en sus metabolismos hidrógeno libre o combinado con compuestos orgánicos. Dentro de dichas bacterias se encuentran las siguientes:
- Bacterias reductoras de nitrato (*Micrococcus denitrificans*).
- Bacterias reductoras de dióxido de carbono (*Methanobacterium omeliansky*)
- Bacterias reductoras de sulfato (*Desulfovibrio desulfuricans*).

Las reacciones a las que dan lugar son, respectivamente:

$$8\ H + NO_3^- \longrightarrow NH_3 + 2\ H_2O + OH^- + \text{energía} \qquad [14.6]$$

$$8\ H + CO_2 \longrightarrow CH_4 + 2\ H_2O + \text{energía} \qquad [14.7]$$

$$8\ H + SO_4^{2-} \longrightarrow 4\ H_2O + S^{2-} + \text{energía} \qquad [14.8]$$

Tomando como ejemplo la corrosión del hierro, las reacciones correspondientes son:

$$4\ Fe + HNO_3 + 5\ H_2O \longrightarrow 4\ Fe(OH)_2 + NH_3 \qquad [14.9]$$

$$4\ Fe + CO_2 + 6\ H_2O \longrightarrow 4\ Fe(OH)_2 + CH_4 \qquad [14.10]$$

$$4\ Fe + H_2SO_4 + 2\ H_2O \longrightarrow 3\ Fe(OH)_2 + FeS \qquad [14.11]$$

Estas bacterias, que son anaerobias, y que por lo tanto se desenvuelven en ausencia de aire, obtienen la energía necesaria para sus procesos metabólicos a partir de las reacciones señaladas.

En el campo de la corrosión, los casos más frecuentes son los relacionados con la presencia de bacterias reductoras de sulfato. Estas bacterias se encuentran generalmente en regiones estancas, debajo de depósitos, en el interior de picaduras, en filtros (principalmente de arena), alrededor de estructuras enterradas, en pozos de recuperación secundaria de petróleo, y en cañerías por donde circula agua pero en la que se ha eliminado el oxígeno mediante el agregado de sulfito de sodio, que como consecuencia de ello se ha oxidado a sulfato de sodio.

Únicamente dos géneros de bacterias pueden reducir sulfatos inorgánicos, siendo estas las *Desulfovibrio* y las *Clostridium*; en este último caso la especie más representativa el *Clostridium nigrificans*. El género *Desulfovibrio* consiste en un pequeño grupo de especies estrictamente anaerobias que se caracterizan por su capacidad de reducir el sulfato a sulfuro. Estas bacterias aparecen como bastones ligeramente curvos, cuyo crecimiento depende de condiciones favorables de pH (entre 5,5 y 8,5 siendo el valor óptimo de 7,2); de ausencia de oxígeno; de la presencia de sulfato; de la presencia de nutrientes incluyendo materia orgánica y temperaturas entre 25 y 44^{0}C. La corrosión producida por bacterias del género *Desulfovibrio* ha sido observada en revestimentos de pozos petrolíferos, partes externas de cañerías enterradas, pozos de agua profundos, sistemas de refrigeración, etc.

Esta corrosión está caracterizada por:
- la presencia de tubérculos debajo de los cuales se encuentran picaduras profundas. Cuando se retiran dichas tuberculaciones aparece el metal con un aspecto brillante.
- la presencia de sulfuro como producto de corrosión, aunque su presencia aislada no es evidencia conclusiva puesto que puede provenir de otra fuente.

Algunos autores presentaron un mecanismo de acción de bacterias reductoras de sulfato basado en la depolarización catódica. La aceleración de la reacción catódica depende de la presencia de una enzima hidrogenasa que se encuentra en algunas especies de bacterias. Esta enzima es un catalizador biológico que permite al hidrógeno reducir al sulfato. La secuencia de reacciones es la siguiente:

- en el ánodo:

$$8\ H_2O \longrightarrow 8\ H^+ + 8\ OH^- \qquad [14.12]$$

$$4\ Fe + 8\ H^+ \longrightarrow 4\ Fe^{2+} + 8\ H \qquad [14.13]$$

- en el cátodo (depolarización catódica):

$$H_2SO_4 + 8\ H \longrightarrow H_2S + 4\ H_2O \qquad [14.14]$$

y los productos de corrosión pueden ser:

$$Fe^{2+} + H_2S \longrightarrow FeS + 2\ H^+ \qquad [14.15]$$

$$3\ Fe^{2+} + 6\ OH^- \longrightarrow 3\ Fe(OH)_2 \qquad [14.16]$$

y la reacción total puede ser escrita como:

$$4\ Fe + H_2SO_4 + 2\ H_2O \longrightarrow 3\ Fe(OH)_2 + FeS \qquad [14.17]$$

Desde el punto de vista electroquímico, las reacciones ocurren de la siguiente forma:

- ánodo $$4\ Fe \longrightarrow 4\ Fe^{+2} + 8\ e^- \qquad [14.18]$$

- cátodo $$8\ H_2O + 8\ e^- \longrightarrow 8\ H + 8\ OH^- \qquad [14.19]$$

El hidrógeno, formado en el cátodo puede adsorberse sobre la superficie metálica polarizando, y por la tanto disminuyendo la velocidad del proceso corrosivo. En presencia de bacterias reductoras de sulfato se produce una depolarización catódica acelerando el proceso corrosivo a través de la reacción:

$$8\ H + SO_4^{2-} \longrightarrow 4\ H_2O + S^{2-} \qquad [14.20]$$

En presencia de dióxido de carbono (o ácido carbónico) la reacción correspondiente es:

$$S^{2-} + 2\ H_2CO_3 \longrightarrow 2\ HCO_3^{-} + H_2S \qquad [14.21]$$

y la reacción total, con los correspondientes productos de corrosión es:

$$4\ Fe + H_2O + SO_4^{2-} + 2\ H_2CO_3 \longrightarrow 3\ Fe(OH)_2 + FeS + 2\ HCO_3^{-} \qquad [14.22]$$

Se observa una relación de 3:1 entre $Fe(OH)_2$ y FeS. Este valor fue experimentalmente confirmado a través del análisis de los productos de corrosión. Esto confirma que la acción corrosiva no es debida únicamente a la acción del H_2S, ya que en ese caso la reacción sería exclusivamente:

$$Fe + H_2S \longrightarrow FeS + H_2 \qquad [14.23]$$

El crecimiento autotrófico de las bacterias reductoras de sulfato se hace a expensas de CO_2 o CO_3^{2-} como fuente de carbono e hidrógeno como fuente de energía. Si la concentración de Fe^{2+} es pequeña, se forma FeS que queda adherido a la superficie del metal retardando el proceso corrosivo; por otro lado, con altas concentraciones de Fe^{2+} se forma sulfuro de hierro gelatinoso y poco adherente produciendo un proceso corrosivo intenso.

Algunos autores postulan que la acción de las bacterias no se circunscribe únicamente a la depolarización catódica, sino que también produce:
- formación de sustancias corrosivas, como por ejemplo azufre o ácidos, o formación de pilas de aireación diferencial.
- la presencia de sulfuro que hace que la fuerza electromotriz de la pila Fe-H permanezca elevada en todo el ámbito de pH, mientras que en ausencia de sulfuro, esta fuerza electromotriz tiene un valor muy bajo.

Como medios de protección para este tipo de corrosión pueden ser citados los siguientes:
- protección catódica.
- revestimientos protectores como asfalto, concreto, etc.
- empleo de materiales no ferrosos como caños plásticos y en algunos casos cobre, aluminio o plomo.
- empleo de cromatos como inhibidores del crecimiento de bacterias. Es empleado en sistemas cerrados, como intercambiadores, tanques de almacenamiento, sistemas de agua caliente, etc.
- empleo de bactericidas, tales como telurito de potasio, bromuro de cetil piridinio, o-nitrofenol, selenuros inorgánicos, fenoles halogenados (pentaclorofenóxido de sodio es el de mejores resultados), cloro, sales de amonio cuaternario, imidazolinas, etc.

14.3.3. Corrosion por Aireacion Diferencial

Varios microorganismos tales como algas, hongos y bacterias forman productos metabólicos insolubles que quedan adheridos a la superficie metálica bajo la forma de películas o tubérculos.

Las algas son plantas microscópicas que aparecen como grandes colonias, con colores que varían entre púrpura, azul y verde. Crecen en presencia de aire, agua y luz solar, siendo las condiciones más óptimas para su crecimiento temperaturas entre 18 y 40^0C y valores de pH entre 5,5 y 9. Son frecuentemente encontradas en piletas y torres de sistemas de refrigeración, ya que dichas instalaciones presentan las condiciones ideales para su crecimiento: luz, agua y aire. Cuando dichas algas son arrastradas hacia los intercambiadores de calor de los sistemas de refrigeración, dejan de crecer debido a la falta de luz solar y se depositan constituyendo el denominado ***fouling***. Debajo se ese depósito puede ocurrir corrosión por aireación diferencial o el desarrollo de bacterias anaerobias, como por ejemplo las reductoras de sulfato, que también origina corrosión en dicha región.

Los microorganismos pueden entrar en los sistemas de refrigeración por diferentes medios como por ejemplo con el agua de reposición o con el aire. Como las condiciones de las torres de refrigeración son normalmente adecuadas para la supervivencia y crecimiento de los microorganismos (temperatura y presencia de nutrientes), se produce un gran desarrollo bacteriano que no sólo origina problemas de corrosión, sino también el taponamiento de las cañerías y/o problemas con el intercambio de calor.

Troscinki y Watson (3) fueron los primeros que determinaron la relación existente entre los distintos tipos de microorganismos y su capacidad para ocasionar depósitos o corrosión en sistemas de refrigeración.

Las bacterias aerobias del hierro tales como la *Gallionella ferruginea*, o los géneros *Crenotix*, *Leptothrix*, *Siderocapsa* y *Sideromonas* oxidan los iones Fe^{2+} presentes en el agua a iones Fe^{3+}, que forman $Fe_2O_3.H_2O$ o $Fe(OH)_3$ insolubles. Estas bacterias se desarrollan en un ámbito de temperaturas entre 0 y 40^0C siendo el óptimo entre 6 y 25□C, y valores de pH entre 5,5 y 8,2 siendo el mejor 6,5.

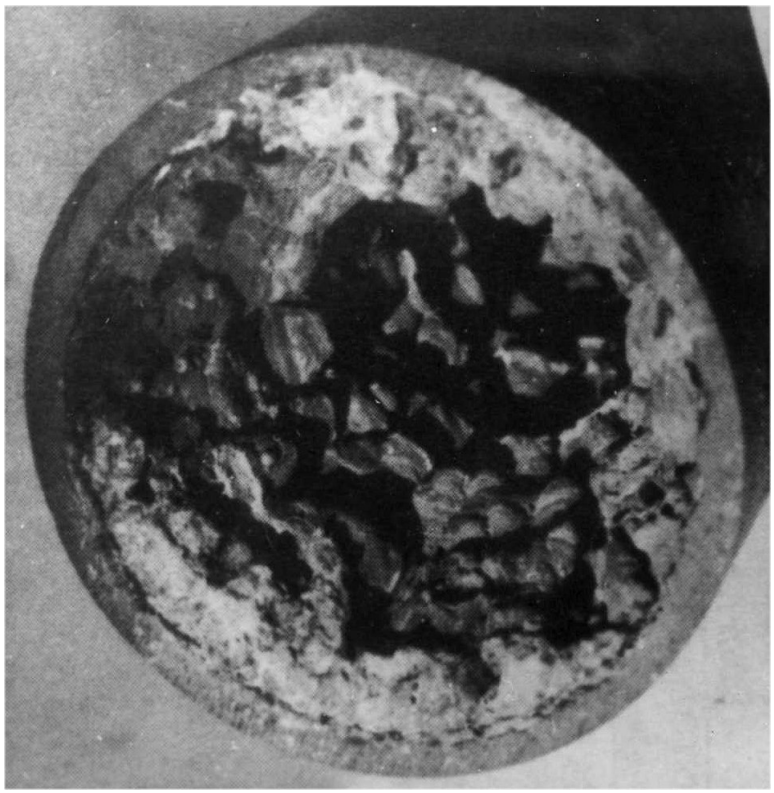


Fig. 14.2. Tuberculaciones de hidróxido férrico originadas por microoganismos y adheridas sobre el interior de una cañería de acero al carbono

Ejemplificando con un agua que contiene bicarbonato de hierro (II) soluble, se tiene la siguiente reacción que es acelerada por las bacterias del hierro:

$$2\ Fe(HCO_3) + 1/2\ O_2 \longrightarrow Fe_2O_3 + 2\ H_2O + 4\ CO_2 \qquad [14.24]$$

El óxido férrico, insoluble, se adhiere a las paredes de las cañerías formando tuberculaciones (Fig. 14.2). Estos tubérculos ocasionan inconvenientes tales como:
- disminución del diámetro de la cañería imposibilitando altos caudales.
- interferencias en la transferencia de calor.
- generación de condiciones que posibilitan la corrosión por aireación diferencial por debajo de dichos tubérculos.

La presencia de bicarbonato de manganeso presenta los mismos inconvenientes, ya que forma dióxido de manganeso (MnO_2) insoluble que precipita en las ca_erías produciendo tuberculaciones..

Para evitar los inconvenientes causados por las bacterias del hierro las medidas más importantes a tomar son:
- remover el hierro del agua oxidándolo por aireación o por cloración y luego filtrándolo.
- precipitar el hierro durante el proceso de ablandamiento del agua por medio de hidróxido de calcio y burbujeo de aire.
- usar biocidas.

- limpiar periódicamente el sistema. Esta limpieza puede ser efectuada con el sistema parado o en funcionamiento. En sistemas parados se puede emplear ácido clorhídrico que contenga inhibidores de corrosión. Para sistemas en operación deben usarse reactivos no ácidos, conteniendo complejantes del hierro tales como el etilendiamino tetraacetato de sodio o el gluconato de sodio conjuntamente con agentes dispersantes y tensioactivos.
- emplear inhibidores como silicato e sodio o polifosfatos que evitan la formación de tubérculos.

14.3.4. Corrosion por la Accion Combinada de Bacterias

Varios casos de corrosión microbiológica son debidos a la acción simultánea de diversas bacterias, como por ejemplo:
- reducción de sulfato y formación de un medio ácido debido a la acción de bacterias reductoras de sulfato formando H_2S que es oxidado a H_2SO_4 por la especie *Thiobacillus thiooxidans*.
- reducción de sulfato por bacterias y oxidación de sulfuros a azufre por bacterias del género *Thiobacilli*. El azufre elemental es una sustancia que cataliza reacciones corrosivas en metales ferrosos.
- oxidación de azufre elemental (de origen químico o biológico) provocada simultáneamente por *Thiobacilli* o *Ferrobacilli*, produciendo un medio ácido que ocasiona una corrosión más acelerada.
- bacterias reductoras de sulfato y bacterias del hierro actúan simultáneamente cuando en el centro de los tubérculos ocasionados por las bacterias del hierro, crecen bacterias anaerobias reductoras del sulfato, ocasionando corrosión localizada por debajo de los tubérculos produciendo picaduras. Cuando se remueve un tubérculo de $Fe_2O_3.H_2O$ se observa un residuo negro de sulfuro de hierro (FeS) y un residuo oscuro de magnetita (Fe_3O_4), producto formado por un proceso de corrosión por aireación diferencial.

14.4. PROTECCION GENERAL CONTRA LA CORROSION MICRO-BIOLOGICA

Como medidas generales y más importantes contra la corrosión ocasionada por el crecimiento microbiano deben ser citadas las siguientes:
- limpieza sistemática de los equipos.
- eliminación de áreas estancas.
- empleo adecuado de biocidas.
- aireación.
- variación del pH.
- revestimientos.
- protección catódica.

La limpieza sistemática puede ser efectuada por medios químicos o mecánicos. La adición de agentes tensioactivos facilita la remoción de depósitos biológicos, evitando la posibilidad de corrosión por aireación diferencial o el desarrollo de bacterias anaerobias por debajo de los depósitos.

La eliminación de áreas estancas dificulta el crecimiento microbiano. La selección de biocidas debe estar relacionada con la eficiencia de su acción, el costo y el carácter tóxico de los efluentes. El tratamiento con biocidas puede ser efectuado por medio de la adición continua de pequeñas cantidades o por el agregado periódico de grandes cantidades de biocidas. En algunos casos suele emplearse una mezcla de biocidas o alternar el tipo empleado a efectos de evitar que los microorganismos generen resistencia a determinados biocidas.

Las sustancias empleadas pueden tener acción bacteriostática (que impiden el crecimiento de las bacterias) o acción bactericida (que matan las bacterias). Dependiendo del tipo de microorganismo que combaten, dichas sustancias son llamadas alguicidas, fungicidas, etc.. Entre los productos más comúnmente empleados para el control de crecimiento biológico se incluyen a los aldehídos (acroleína o formol), tiocianatos orgánicos (metileno bis tiocianato), sales de amonio cuaternario (cloruro de cetil dimetil bencilamonio), cloro o compuestos clorados (hipoclorito de sodio, dióxido de cloro, clorofenoles, clorito de sodio, etc..) compuestos orgánicos de estaño (acetato de tributilestaño u óxido de tributilestaño), compuestos orgánicos del azufre (dimetil tiocarbamato de sodio), compuestos orgánicos de boro, aminas, sales de cobre, imidazolinas, etc.

Como ejemplos de empleo de biocidas para evitar inconvenientes por el crecimiento biológico, pueden ser citados:
- formaldehído : empleado para evitar deterioración microbiológica de aceites de corte.
- pentaclorofenóxido de sodio . para evitar la corrosión de bacterias reductoras de sulfato en equipamientos de pozos de recuperación secundaria de petróleo y en intercambiadores de calor. Se emplea en fábricas de papel para evitar la formación de bacterias reductoras de sulfato.
- cloro : oxidante muy empleado para el tratamiento de aguas de sistemas de refrigeración. Normalmente se fija un valor de cloro residual de 0,2 a 0,5 ppm a pH entre 6 y 7. Es evidente que tenores elevados de óxido pueden ocasionar corrosión de materiales metálicos.
- hipoclorito de sodio : oxidante empleado en aguas de sistemas de refrigeración.
- sales de amonio cuaternario : agentes tensioactivos catiónicos usados contra algas y bacterias en sistemas de refrigeración.
- metileno bis tiocianato : empleado en sistemas de refrigeración y en fábricas de papel.
- acetato de tributilestaño : empleado para prevención de incrustaciones biológicas como *fouling* en sistemas de refrigeración con agua de mar.
- compuestos orgánicos del boro : junto con glicerina se le adiciona al queroseno de aviación para evitar corrosión en tanques de combustibles de aviones a reacción.

Además de las medidas expresadas, es posible emplear otras técnicas de protección relacionadas, en algunos casos, con el mecanismo de acción de las bacterias:
- aireación :evita el desarrollo de bacterias reductoras de sulfato que son anaerobias.
- elevación del pH : a pH elevados se dificulta el desarrollo de bacterias. No es aconsejable la disminución del pH debido a que el medio ácido generado es frecuentemente corrosivo.
- empleo de revestimientos protectores : para la protección externa de cañerías enterradas se aconseja polietileno, PVC, alquitrán, etc. Se debe evitar refuerzos de materiales celulósicos.

- protección catódica : además de proteger a los aceros al carbono de otros tipos de corrosión, genera sobre la interfase metal-medio un pH alcalino que impide el desarrollo de bacterias.

REFERENCIAS

1. H. Videla, Corrosión Microbiológica, en CORROSION Y PROTECCION METALICA, CSIC, Madrid (1991).
2. V. Gentil, en CORROSAO, Guanabara Dois, 2da Ed. (Río de Janeiro) (1987).
3. E.S. Troscinki y R.G. Watson, *Chem. Eng.*, **77**, 125 (1970).

Capítulo 15

DEGRADACION DEL HORMIGON

15.1. HORMIGÓN: COMPOSICIÓN Y CARACTERÍSTICAS

El hormigón es uno de los materiales más importantes en la industria de la construcción actual. Su empleo va desde pequeñas reparaciones hasta las grandes obras civiles que comenzaron a construirse desde principios del siglo XX con el comienzo de la fabricación industrial del cemento portland (1,2,3,4).

Se estima que en el mundo se consumen al año alrededor de 4500 millones de toneladas de hormigón, es decir, 5 veces más que de acero. Esto se debe a su gran versatilidad en formas, acabados y tamaños; excelentes propiedades mecánicas; elevada durabilidad frente a determinados agentes que resultan agresivos para otros materiales; fácil disponibilidad y bajo costo relativo.

El hormigón armado (o reforzado) surge de unir al acero con el hormigón, lo que se logra gracias a la elevada adherencia entre ambos, y que produce una correcta transferencia de sus propiedades mecánicas: buena resistencia a la tracción del primero y alta resistencia a la compresión del segundo.

El hormigón es, por su naturaleza, un sistema heterogéneo constituido esencialmente por una matriz endurecida en la que se sitúan internamente partículas o fragmentos de áridos. Como para su amasado es necesaria la mezcla del cemento con agua, el resultado es un material que presenta una estructura porosa, la cual desempeña un papel muy importante en las propiedades mecánicas y en la durabilidad del hormigón.

La estructura del hormigón depende principalmente de:
a) las características fisicoquímicas y dosificación de los componentes empleados en su elaboración (áridos, cemento, agua, aditivos, adiciones y acero en el caso de hormigón armado);
b) el procedimiento seguido para la puesta en obra y
c) el tipo de curado.

15.1.1. Cemento y adiciones

El cemento llamado *portland* es el aglomerante de uso más extendido el cual, cuando se mezcla con agua, forma una pasta capaz de fraguar y endurecer en forma progresiva. Por este motivo se lo llama *aglomerante hidráulico* (cales o cementos hidráulicos), para distinguirlos de los *aglomerantes aéreos*, en los que el endurecimiento se produce en contacto con el aire.

El cemento portland se obtiene por molienda de su clínquer con yeso ($CaSO_4.2H_2O$, sulfato de sodio dihidratado) como regulador de fraguado. El clínquer es el producto obtenido por cocción a 1500°C hasta fusión parcial de una mezcla de caliza (carbonato de calcio) y arcilla (silicatos de aluminio) homogeneizada y en proporciones adecuadas (2,5).

En la literatura del hormigón, las fórmulas de la química del cemento se expresan a menudo como una suma de óxidos; así, el silicato tricálcico, Ca_3SiO_5, puede escribirse en la forma $3CaO.SiO_2$. Esta forma no implica, por supuesto, que los óxidos constituyentes tengan una existencia independiente dentro de la estructura del compuesto. A su vez, se emplean abreviaturas para las fórmulas químicas de los óxidos más frecuentes, como **C** para CaO y **S** para SiO_2. De esta manera, el compuesto Ca_3SiO_5 (o $3CaO.SiO_2$) se escribe $\mathbf{C_3S}$. Este sistema se usa con frecuencia juntamente con la notación química ordinaria dentro de una simple ecuación química. Por ejemplo:

$$3\ CaO + SiO_2 \rightarrow C_3S$$

o aun en una misma fórmula química. Así, cuando se escribe $C_3A.3CaSO_4.32H_2O$, se está indicando $6CaO.Al_2O_3.3SO_3.32H_2O$. Una lista de abreviaturas de uso general se muestra a continuación:

C = CaO **A** = Al_2O_3 **S** = SiO_2
F = Fe_2O_3 **H** = H_2O **$\underline{S}$** = SO_3

De esta forma, los constituyentes fundamentales del clínquer pueden ser indicados como:

Silicato tricálcico (*Alita*) $SiO_2.3CaO$ ($\mathbf{C_3S}$)
Silicato dicálcico (*Belita*) $SiO_2.2CaO$ ($\mathbf{C_2S}$)
Aluminato tricálcico $Al_2O_3.3CaO$ ($\mathbf{C_3A}$)
Aluminoferrito tetracálcico (*Celita*) $Al_2O_3.Fe_2O_3.4CaO$ ($\mathbf{C_4AF}$)

De las cantidades relativas de cada uno de estos componentes, dependerá el tipo de cemento, tal como se muestra en la Tabla 15.I, que corresponde a los cementos producidos en los EEUU. (2).

Tabla 15.I.- Tipos de cemento portland producidos en los EEUU. (2)

TIPO	**C_3S**	**C_2S**	**C_3A**	**C_4AF**	**$C\underline{S}H_2$** Agregado	**Calor disipado 7 días, kJ/kg**	**Nombre común**
I	50	25	12	8	5	330	**Ordinario**
II	45	30	7	12	5	250	
III	60	15	10	8	5	500	Fraguado rápido
IV	25	50	5	12	4	210	Bajo calor
V	40	40	4	10	4	250	Sulfato resistente

El cemento también puede contener adiciones llamadas “activas” por su capacidad hidráulica, como puzolanas (cenizas del tipo volcánico), cenizas volantes (cenizas pulverizadas de carbón de piedra) o escorias de alto horno.

En presencia de agua, los compuestos cristalinos anhidros que constituyen el cemento, se hidratan produciéndose una cristalización que conduce a un sistema de constituyentes hidratados estables, con un desprendimiento mayor o menor de calor en función del tipo de cemento.

Por fraguado del cemento se entiende el instante en que la viscosidad aumenta bruscamente. Posteriormente, el proceso de hidratación del cemento continúa desarrollándose muy lentamente y, en consecuencia, propiedades tan importantes como la resistencia mecánica y la permeabilidad varían a lo largo del tiempo. Si no existen interacciones desfavorables con el entorno, estas propiedades se mejoran con el tiempo, siendo el hormigón cada vez más resistente y menos permeable.

De los compuestos minerales presentes en el clínquer, los que se encuentran en mayor proporción son los silicatos de calcio, que reaccionan con el agua dando precipitados insolubles formando lo que se conoce como gel **CSH** (silicato de calcio hidratado), cuyas reacciones se muestran a continuación (5):

$$2\ C_3S + 6\ H \rightarrow C_3S_2.3H + 3\ CH$$

$$2\ C_2S + 4\ H \rightarrow C_3S_2.3H + CH$$

El hidróxido de calcio que se libera en la hidratación de los silicatos es lo que pasa a constituir la llamada *reserva alcalina* de los cementos, que resulta de capital importancia para su durabilidad, tal como se verá más adelante.

El yeso, que se agrega normalmente al cemento, reacciona con el C_3A, controlando su hidratación y evitando un gran desprendimiento de calor.

Como se mencionó anteriormente, cuando fragua el hormigón, éste se endurece por hidratación de los distintos compuestos que lo constituyen. Durante este proceso (*curado*), ocurren entre otros, los siguientes fenómenos:

* Conformación de la red de silicatos, que determina la resistencia mecánica del hormigón.
* Segregación de hidróxido de calcio, el cual junto con los álcalis provenientes de las materias primas llevan el pH de la fase acuosa a valores entre 12,6 y 14.
* Evaporación del agua en exceso agregada durante el amasado para hacer trabajables las mezclas, lo cual genera una red de poros y canales que llegan hasta la superficie del hormigón.

La hidratación completa del cemento portland necesita alrededor del 35% de su peso de agua. El 23% se combina químicamente para dar productos de hidratación a través de las reacciones indicadas anteriormente, y el resto se absorbe en la superficie del gel.

La cantidad de agua añadida inicialmente a la mezcla de áridos y cemento para obtener un hormigón de trabajabilidad conveniente, es siempre superior a la cantidad necesaria para la hidratación completa (desde el punto de vista estequiométrico), es decir, generalmente se emplean relaciones agua cemento (a/c) superiores a 0,4. Esta

agua en exceso constituye la fase acuosa del hormigón y es la responsable de la formación de la red de poros en el hormigón endurecido.

Durante el proceso de hidratación (*curado*), el contenido de agua del sistema se reduce pasando a ser agua combinada (*autodesecación*). Si el agua añadida no es suficiente, este efecto puede afectar negativamente a la velocidad de hidratación, por lo que curados a humedades inferiores al 80% reducen significativamente la hidratación llegando a detenerse por completo si la humedad relativa es inferior al 30%.

Por ese motivo, la cantidad de agua añadida a la mezcla de áridos y cemento para obtener un hormigón de trabajabilidad conveniente es siempre superior a la necesaria para la hidratación completa del cemento anhidro. Este exceso de agua, además de ser responsable de la porosidad del hormigón endurecido, constituye la fase acuosa del hormigón contenida en estos poros, donde los principales iones presentes son Ca^{2+}, OH^-, Na^+, K^+ y SO_4^{2-}. Los primeros provienen del $Ca(OH)_2$ formado en la hidratación de los silicatos del cemento; los iones alcalinos se incorporan con las materias primas de la elaboración del cemento, y el ion sulfato debe su presencia a los combustibles empleados en los hornos de clinquerización o al añadido de yeso al clínquer como regulador del fraguado.

Todos los procesos mencionados, determinarán en gran medida el desempeño final del material, por lo cual la formulación, ejecución y curado del hormigón deben ser cuidadosos. Así, por ejemplo, el aporte de agua a la mezcla debe ser suficiente para lograr un correcto amasado, pero debe evitarse un gran exceso ya que aumentará la porosidad y disminuirá la resistencia a la compresión del hormigón. Respecto del curado, es necesario que la pasta de cemento contenga el agua necesaria hasta que el hormigón alcance la resistencia esperada. Para ello, es conveniente mantener la humedad en el hormigón mojando de manera adecuada la superficie, por lo menos durante los primeros días de curado. La red de poros y capilares formados durante el curado hace que el hormigón sea relativamente permeable a líquidos y gases. El tamaño de estos poros varía desde pocos nanómetros hasta algunos milímetros. El volumen total de poros y su distribución dependen fundamentalmente de la relación agua/cemento de la mezcla, la forma y tiempo de curado, la introducción de aire en la mezcla, etc.

Los áridos en el hormigón son una mezcla íntima de grava (canto rodado) y arena de diversos tamaños, que se encuentran unidos por la pasta de cemento. Una adecuada granulometría de los áridos resulta esencial para conseguir un hormigón de adecuada compacidad. Parámetros tales como el coeficiente de forma y la distribución del tamaño de partículas influyen directamente en la resistencia y compacidad del hormigón, y por lo tanto en su durabilidad.

Por su parte, los aditivos son sustancias inorgánicas u orgánicas que se añaden en estado sólido o líquido a los componentes habituales de la mezcla de hormigón, en proporción inferior al 5% del peso de cemento. La finalidad de estos compuestos es la de modificar una o varias de las propiedades del hormigón ya sea por vía física, química o por una combinación de ambas. Junto con el efecto principal esperado, existen efectos secundarios que se deben controlar, para lo cual es preciso conocer la sensibilidad del efecto producido frente a las variaciones de la cantidad de aditivo. Los aditivos, al influir sobre determinadas propiedades del hormigón pueden modificar sustancialmente su porosidad y su fase acuosa, afectando significativamente su durabilidad.

Existen una serie de cementos cuya formulación es especial para determinados usos (1). Por ejemplo, el hormigón con aire ocluido contiene pequeñas burbujas de aire formadas por adición de resinas jabonosas al cemento o al hormigón cuando está mezclado. Las burbujas permiten que el hormigón se expanda o contraiga (con la temperatura) sin romperse (dado que el aire puede cambiar de volumen con facilidad).

Se pueden hacer hormigones ligeros utilizando áridos livianos como por ejemplo arcillas o piedra pómez en lugar de arena y piedras, o añadiendo agentes químicos de espumado que producen bolsas de aire a medida que el hormigón se endurece. Estas bolsas de aire son normalmente mucho más grandes que las del hormigón aireado.

El hormigón armado se hace embebiendo barras de acero en el hormigón en un molde. La mayoría de las estructuras que utilizan cemento en cantidad importante como puentes y edificios utilizan hormigón armado. El hormigón pretensado se hace embebiendo cables de acero pretensados en un molde con hormigón. Cuando se endurece el hormigón, se elimina la tracción y como consecuencia, los cables embebidos comprimen al hormigón. El acero es más resistente a la tracción, y el hormigón a la compresión, por lo tanto, el hormigón pretensado aprovecha enormemente de estas dos características. Este hormigón pretensado se utiliza menudo para construir arcos y conexiones de puentes.

Bloque de cemento es el nombre que se da a los bloques que se usan en la construcción de viviendas y se trata simplemente de un bloque de hormigón premoldeado. El hormigón premoldeado es hormigón que se ha moldeado y endurecido antes de llevarlo a la obra. Tuberías de desagüe, tabiques y vigas pretensadas son ejemplos de hormigón premoldeado.

Todos los cementos citados anteriormente se derivan del cemento portland; y a continuación se mencionarán cementos que no son portland.

El cemento de aluminato da calcio tiene un porcentaje de alúmina mucho más alto que el cemento portland; además, los ingredientes activos como la cal (CaO) y la alúmina (Al_2O_3). En Europa se denomina cemento fundido. En los EE.UU. se fabrica con el nombre comercial de Lumnita. Su mayor ventaja es la velocidad de endurecimiento ya que desarrolla una alta resistencia después de uno o dos días.

El cemento de magnesia se compone en su mayor parte de óxido de magnesio (MgO). En la práctica, el óxido de magnesio se mezcla con rellenos y rocas y con una disolución acuosa de cloruro de magnesio. Este cemento se endurece después de 2 a 8 horas y se utiliza como pisos en circunstancias especiales.

El yeso, sulfato de calcio hidratado ($CaS0_4.2H_20$), sirve de base para una serie de productos que incluyen el yeso de paredes (yeso de moldeo, yeso de acabado), el cemento de Keen, el cemento de París y el cemento de Martin. La facilidad con que se puede mezclar y moldear el yeso y otros cementos de yeso, y la rapidez con la que se endurecen contribuyen a su importancia en el campo de la construcción como componente fundamental del cartón de yeso. El hecho de que el yeso no pierde volumen al secarse hace que sea un material adecuado para los emplastos y escayolas. El yeso también se usa como yeso de uso dental, para cerámica, y para moldes de figuras decorativas. A diferencia del cemento portland, el yeso sólo necesita un 20% de agua y

se seca a los 30-60 minutos de su aplicación. Su resistencia máxima la adquiere a los dos o tres días, mientras que el cemento portland necesita varias semanas para alcanzar su resistencia máxima.

15.2. DETERIORO DEL HORMIGÓN

El deterioro del hormigón (2) puede provenir de:

* Desalcalinización de las fases del cemento por efecto de un lavado continuo con aguas blandas.
* Ataque por sulfatos**,** que reaccionan con los componentes del hormigón formando productos muy voluminosos, los cuales presionan hasta fisurar la masa de hormigón.
* Ataque por agua de mar.
* Ataque ácido**,** que disuelve las fases alcalinas del hormigón.
* Ataque biológico, provocado por la acción química de los metabolitos de microorganismos.
* Reacción álcali-agregado y álcali-carbonato, debida a la reactividad de agregados gruesos de estructura amorfa frente al medio fuertemente alcalino, generando también fases voluminosas y fisuración.
* Ataque por escarcha o congelamiento**,** durante el cual, el agua retenida en la red de poros y canales solidifica presionando contra las paredes de los mismos hasta fisurar el hormigón.
* Corrosión de armaduras de acero en el caso del hormigón armado, pre ó postensado.
* Erosión mecánica y fisuración provocada por esfuerzos mecánicos de diversas fuentes.

A continuación se realizará una breve exposición de cada uno de estos fenómenos.

15.2.1. Aguas blandas

El deterioro del hormigón expuesto a aguas blandas, por ejemplo agua de montaña pura, fue descrito en detalle por Biczók (4). El agua blanda contiene sólo cantidades pequeñas de iones calcio o magnesio disueltos, y generalmente son levemente ácidas (pH menor que 7). La agresividad del agua blanda hacia el hormigón depende del grado de dureza y de la cantidad de dióxido de carbono libre presente en el agua. El grado de dureza es una medida de la cantidad de carbonato del calcio en el agua, pero los valores numéricos empleados son dependientes en la norma usada. A su vez, el dióxido de carbono libre es el disuelto en agua para formar ácido carbónico.

El deterioro del hormigón sumergido en aguas blandas ácidas involucra primeramente al agua que lixivia fuera del hormigón a las especies responsables del mantenimiento de su alto pH. Esto a su vez, puede llevar a la descomposición de otros componentes del hormigón que sólo son estables a pH altos, tales como hidrosilicatos, hidroaluminatos e hidroferritos que se descomponen produciendo carbonato del calcio y una red llena de sílice, alúmina y óxidos de hierro (5). El alto pH en el hormigón es debido principalmente a la presencia de **CH** y de **CSH.** Sin embargo, no todo el **CH** presente en el hormigón está libre para mantener el pH a los niveles altos, puesto que

parte puede estar encapsulado por otros productos de hidratación insolubles. Biczók (4) considera que el hormigón basado en cemento portland se deteriora si el volumen de hidróxido de calcio presente originalmente, se reduce en más de 20%. El pH del hormigón también es afectado por la disolución de geles de **CSH** en agua, puesto que el CaO (que es el responsable de mantener el pH a altos niveles) se lixivia selectivamente fuera del gel haciendo que la relación Ca/Si en el gel se reduzca significativamente (3).

La lixiviación no sólo ocurre en hormigones sumergidos, ya que también puede ser un problema en hormigones expuestos al agua de lluvia. La magnitud de la lixiviación en aguas blandas está influenciada por muchos factores que incluyen a los siguientes:

(a) La dureza del agua

Las aguas duras contienen concentraciones altas de iones calcio y magnesio disueltos, que reducen la magnitud de la lixiviación del hidróxido de calcio del hormigón. La presencia de estos iones en el agua reduce su agresividad porque ellos reaccionan con el dióxido del carbono libre disuelto en el agua para formar carbonatos.

(b) La velocidad del flujo del agua sobre del hormigón

En aguas estancadas o con velocidades de flujo muy bajas, la capa de agua en contacto con el hormigón se satura con hidróxido del calcio y esto conduce a una reducción en la velocidad de lixiviación. Si la velocidad del flujo de agua es alta, no hay forma de detener la lixiviación del hidróxido del calcio desde el hormigón.

(c) La cantidad de agua filtrada a través del hormigón

Las aguas blandas que rezuman a través de paredes, diques o tanques de agua disuelven el hidróxido del calcio cuando atraviesan el hormigón y emerge con altas cantidades de este compuesto. Cuando el agua emerge, el hidróxido de calcio disuelto reacciona con el dióxido del carbono en el aire y precipita fuera de la superficie del hormigón en forma de cristales blancos de carbonato del calcio (eflorescencia). Estos precipitados son a menudo denominados "muerte blanca" puesto que son indicativos del deterioro del hormigón debido a la lixiviación.

(d) Adiciones de puzolanas o escorias de altos hornos

Los hormigones que se fabrican con escorias de alto horno o con adiciones de puzolana son más resistentes al ataque por aguas blandas porque parte del hidróxido del calcio producido por las reacciones del hidratación del cemento han sido removidos por las reacciones del hidratación de los aditivos; y porque estas reacciones del hidratación (que producen **CSH**) conducen a una reducción en la permeabilidad del hormigón.

(e) La densidad del hormigón

Cuanto más alta sea la porosidad del hormigón, mayor será el acceso de agua blanda que lixiviará al hidróxido del calcio del hormigón, y por consiguiente mayor será la velocidad de la lixiviación. La lixiviación por si misma causa un aumento en la porosidad de las capas superficiales, y esto progresivamente incrementa el acceso de agua al seno del hormigón.

(f) Calidad y condición de la superficie del hormigón

Durante el envejecimiento del hormigón, el hidróxido de calcio dentro de las capas superficiales se convierte gradualmente en carbonato del calcio por reacción con

dióxido del carbono del aire. La formación de carbonato del calcio insoluble dentro de la película superficial sirve proteger el hidróxido de calcio soluble subyacente de su lixiviación con aguas blandas. Es posible aplicar películas sellantes como pinturas bituminosas. La superficie del hormigón también puede ser mejorada por la aplicación de un mortero de cemento para producir una superficie lisa menos porosa.

(g) Presencia de cloruro de sodio

Si en el agua blanda hay presente cloruro de sodio, entonces el ataque se acelera, puesto que el cloruro de sodio incrementa la solubilidad del hidróxido de calcio y de otros compuestos en el hormigón.

15.2.2. Ataque por sulfato

Los hormigones que han sido atacados ligeramente por sulfato son blanquecinos en apariencia, pero un ataque severo produce expansiones en el hormigón que llevan al delaminado. Finalmente el hormigón se pone friable y se transforma en un barro blando (6).

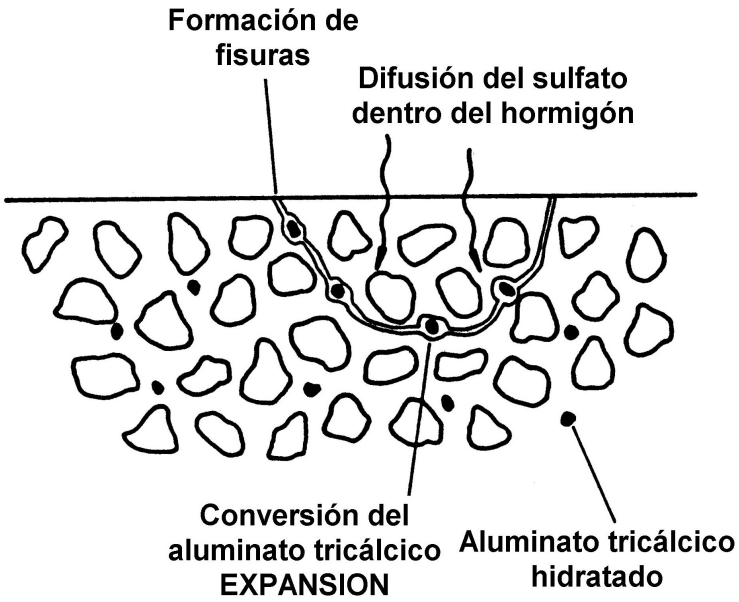


Figura 15.1.- Esquema del ataque por sulfato sobre el hormigón (7).

El ataque más frecuente por sulfatos es la reacción del yeso (sulfato del calcio, **C$\underline{S}$H$_2$**) con compuestos hidratados en el cemento fraguado para formar etringita (**C$_6$A$\underline{S}_3$H$_{31}$**) qué produce la expansión y fisurado del hormigón fraguado (5). Una de las posibles reacciones involucradas se muestra a continuación:

$$4\ CaO.Al_2O_3.19H_2O + 3\ (CaSO_4.2H_2O) + 16\ H_2O \rightarrow 3\ CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.31H_2O + Ca(OH)_2$$

Los sulfatos de sodio y de magnesio también causan ataque por sulfato, puesto que pueden reaccionar inicialmente con el hidróxido del calcio (**CH**) qué está presente

en el cemento fraguado, debido a las reacciones de hidratación del $\mathbf{C_3S}$ y $\mathbf{C_2S}$, tal como se muestra a continuación:

$$Na_2SO_4 + Ca(OH)_2 + 2H_2O \rightarrow CaSO_4.2H_2O + 2NaOH$$

$$MgSO_4 + Ca(OH)_2 + H_2O \rightarrow CaSO_4.2H_2O + Mg(OH)_2$$

El sulfato de potasio se comporta de una manera similar al sulfato de sodio.

El yeso formado por estas reacciones, reacciona finalmente con compuestos hidratados para formar etringita, tal como se mostró precedentemente. El ataque por sulfato de magnesio es particularmente dañino porque forma hidróxido de magnesio débilmente soluble, que fuerza a la reacción anterior hacia la derecha para formar yeso**,** y a su vez porque también reaccionará con el gel de **CSH** presente en el cemento para formar todavía más yeso y desintegrando al hormigón (5):

$$3CaO.2Si_2O_{hidratado} + MgSO_4.7H_2O \rightarrow 3\ CaSO_4.2H_2O + 3Mg(OH)_2 + 2SiO_{2\ hidratado}$$

El yeso formado en esta reacción también reaccionará posteriormente con el aluminato de calcio. A su vez, el hidróxido del magnesio producido en la reacción con las geles de **CSH**, junto con el producido por la reacción de sulfato del magnesio con hidróxido del calcio, se combina con la sílice hidratada ($\mathbf{S_2H}$) producido por la reacción con los geles cementíceos, para formar un producto no cementíceo ($\mathbf{M_4SH_{8.5}}$) (5). Así, la presencia de sulfato de magnesio no sólo produce yeso por las reacciones con el hidróxido de calcio que en sí mismo es una reacción expansiva (6) con una expansión en volumen teórica de 2,2, sino que también reacciona con el gel de **CSH** para formar etringita que causa una posterior expansión y fisuración del hormigón. Además de estas reacciones expansivas, el sulfato de magnesio destruye el efecto cementíceo del gel de **CSH** por el reemplazo de los iones Ca^{2+} del gel por iones Mg^{2+}.

El sulfato de sodio no es tan dañino como el sulfato de magnesio puesto que no puede reaccionar con el gel de **CSH** porque los iones Na^+ no pueden reemplazar los iones Ca^{2+} del gel.

15.2.3. Hormigón en agua del mar

El deterioro del hormigón expuesto al agua de mar ocurre por la acción química de las sales disueltas. La composición del agua del mar en los océanos (mostrado en la Tabla 16.II) es notablemente constante a lo largo del mundo (2), salvo en mares aislados como el Mar Muerto. El pH de la superficie del agua de mar también es bastante constante, con valores entre 8,0 y 8,2.

La acción química del agua del mar en el hormigón fue reconocida primeramente por Vicat en 1812 y es debida principalmente al ataque producido por el $MgSO_4$. El modo del ataque es complicado ya que la presencia de cloruros en el agua de mar retarda la hinchazón del hormigón, que es una característica normal del ataque por sulfato de magnesio. El deterioro del hormigón es aparentemente debido a la pérdida de parte de sus constituyentes, hidróxido de calcio y sulfato de calcio, que son más

solubles en el agua de mar que en agua pura, y se lixivian más rápidamente fuera del hormigón.

Tabla 16.II Composición típica del agua del mar (g/l) (2)

Ion	**Concentración (g/l)**
Na^+	11,0
K^+	0,40
Mg^{2+}	1,33
Ca^{2+}	0,43
Cl^-	19,80
$S0_4^{2-}$	2,76

El **CSH** hidratado en el cemento fraguado es descompuesto por el sulfato de magnesio para formar sílice hidratada, yeso e hidróxido de magnesio, pero en un hormigón lo suficientemente denso el depósito de hidróxido de magnesio puede bloquear los poros del cemento y reducirse la velocidad de ataque. En general, el ataque por sulfato no es un problema mayor para el hormigón en agua del mar. Un mínimo nivel de $\mathbf{C_3A}$ es deseable (normalmente 5-6%) cuando reacciona con los iones cloruro para formar sales complejas, y esto sirve reducir la movilidad de estos iones a través del hormigón. Esto significa que el uso de cementos resistentes al sulfato, que típicamente tienen un contenido de $\mathbf{C_3A}$ menor que 5 %, debe evitarse porque produce un aumento en la permeabilidad del hormigón a los iones cloruro.

Para las estructuras de hormigón en agua de mar, la zona de la salpicadura es la más vulnerable al daño. No sólo sufre concentración de sales debido a las condiciones alternantes de mojado y secado, sino también daño mecánico del impacto de la ola y el daño abrasivo por el impacto de arena, piedras e hielo. La temperatura del agua del mar también afecta su ataque sobre hormigón. En climas calurosos ciertos moluscos marinos (barrenadores) también causan problemas ya que el ácido producido dichos moluscos atacan la caliza y produce agujeros que pueden llegar hasta el refuerzo de acero, donde el acceso directo del agua de mar corroe al acero rápidamente.

15.2.4. Ataque por ácidos.

La acción de los ácidos (como sustancia agresiva) sobre el hormigón (como sustancia reactiva), es la conversión de los compuestos de calcio (hidróxido de calcio, silicatos y aluminatos de calcio hidratados) en las correspondientes sales cálcicas del ácido atacante. Como resultado de esas reacciones, se destruye la estructura del hormigón, tal como ser muestra en la figura 15.2.

La velocidad de la reacción de los diferentes ácidos con el hormigón está determinada no tanto por la agresividad del ácido, sino más bien por la solubilidad de la sal de calcio resultante. Cuando menos soluble sea la sal, más fuerte será su efecto pasivante. A su vez, si la sal de calcio es soluble, la velocidad de reacción estará determinada por la velocidad a la que dicha sal se disuelve. Otra condición importante, es que la velocidad del deterioro es mayor alta en una solución en movimiento que en una estática.

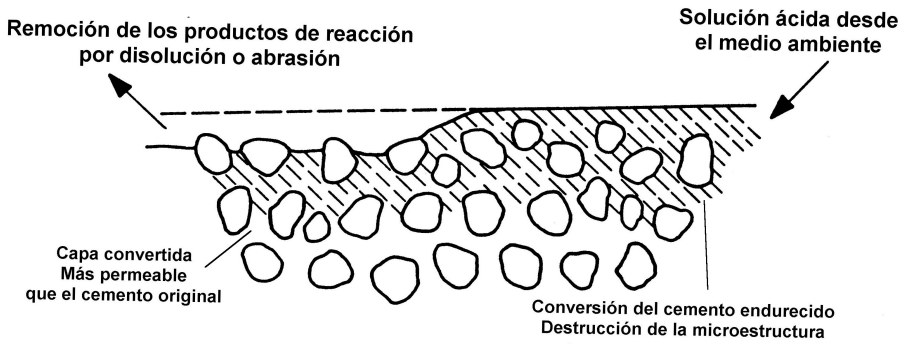


Figura 15.2.- Efecto del ataque ácido sobre el hormigón (7).

De los ácidos minerales (clorhídrico, nítrico y sulfúrico), el ácido sulfúrico es el que más frecuentemente se encuentra en aguas subterráneas. Puede ser generado por la acción oxidante de bacterias aeróbicas (*thiobacillus ferroxidans*) sobre compuestos de sulfuro, como ser FeS. El ácido producido reaccionará con la superficie del cemento Portland fraguado para formar yeso a partir del hidróxido de calcio presente en el cemento. Este deterioro se produce cuando se atacan las fundaciones de hormigón en estructuras enterradas. Otra área de ataque por ácido sulfúrico ocurre en cañerías del alcantarillado fabricadas en hormigón. En este caso, si el sistema de alcantarillado se diseña pobremente y su contenido queda estancado o fluye muy lentamente por las cañerías, la acción de bacterias anaeróbicas (*desulphovibrio desulphuricans*) puede producir sulfuro de hidrógeno gaseoso. Este gas se disuelve en la superficie del agua, donde las bacterias aeróbicas como *thiobacillus thioxidans* lo convierte en ácido sulfúrico que entonces ataca el hormigón. Por ello, es esencial mantener un flujo de líquido sobre el alcantarillado de modo tal que las bacterias anaeróbicas no tengan tiempo de actuar (8).

Las bacterias presentes en el agua de mar también pueden atacar al hormigón cerca de la línea del agua por la generación de ácido sulfuroso débil, que posteriormente puede oxidarse a ácido sulfúrico. Una de esas bacterias se denomina *thiobacillus concretivorous*.

15.2.5. Reacción álcali-agregado (sílice)

Los álcalis involucrados en la reacción de álcali-agregado (sílice) son los hidróxidos de sodio y potasio. Estos álcalis están presentes a menudo en las materias primas para fabricar el cemento y después de su hidratación se encuentran principalmente en forma soluble (5). En la mayoría de los textos, se refiere al álcali como hidróxido de sodio, pero el término álcali debe referirse a hidróxido de sodio, potasio o a ambos. A diferencia del ataque por sulfato, el reactivo en este caso no es el cemento sino sus agregados.

Los agregados silíceos porosos finamente divididos son muy reactivos y potencialmente peligrosos. Tienen una área superficial grande sobre la que puede ocurrir la reacción entre el álcali y el agregado. La cantidad de álcali que normalmente está disponible para la reacción es dependiente del nivel de impurezas de las materias primas empleadas para fabricar el cemento. Si el contenido es alto y se emplea material silíceo de gran área superficial, entonces es factible que se produzca el ataque

(reacción). En este caso, el producto de reacción es un gel rico en silicato de sodio o potasio. Es capaz de absorber cantidades grandes de agua que causan la hinchazón del gel y este gel completamente hinchado produce un aumento de la presión que fisura al hormigón. Si el gel posteriormente se deshidrata entonces, las fisuras formados quedan abiertas (figura 15.3).

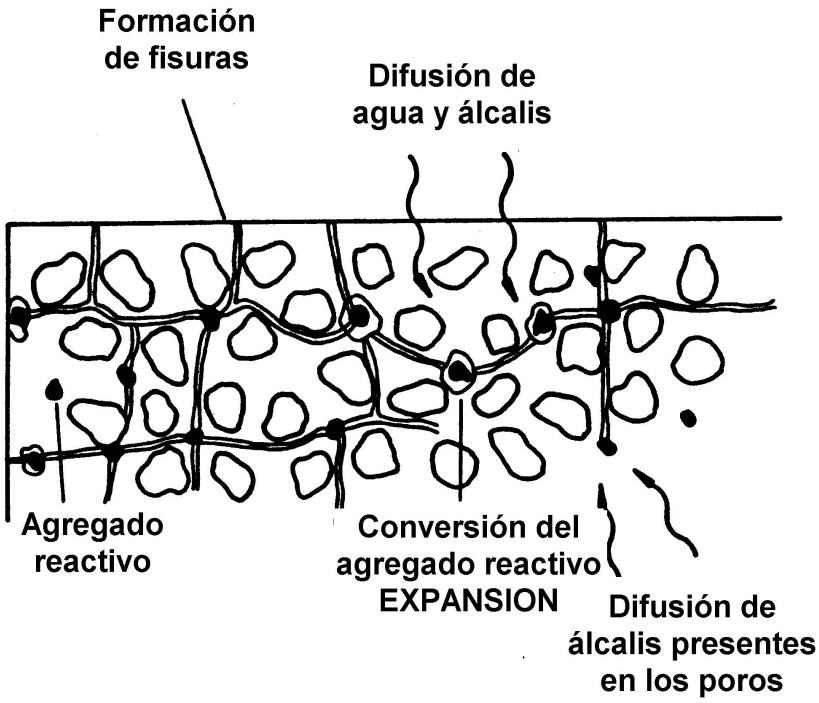


Figura 17.3.- Esquema de la reacción álcali-agregado sobre el hormigón (7).

La fisuración que está asociada con las reacciones de álcali-agregado ocurren en el seno del hormigón, puesto que el aumento de la presión por las reacciones que ocurren la superficie es acomodado caso completamente por el exudado del gel a la superficie, donde la presión es relevada.

En general, los agregados silíceos no porosos como el cuarzo, no causa problemas debido al ataque por álcalis porque la magnitud y proporción del ataque es bajas. Sin embargo, el cuarzo microcristalino muestra alta reactividad.

Parece que las propiedades del gel que se forma son dependientes de la proporción álcali/agregado del gel. Hay un valor crítico para esa relación debajo de la cual el gel no se hincha. Por consiguiente si hay una área superficial grande de sílice (por ejemplo, microsílica en el hormigón), o si hay una concentración baja de álcali, no se formarán geles hinchables y por ende no habrá daño al hormigón.

El concepto de la formación de geles hinchables y no hinchables depende en las concentraciones relativas de álcali y sílice y necesariamente no es la respuesta completa a los efectos observados. Otras investigaciones han indicado que hay una competición para el álcali entre un agregado activo y adiciones de microsílica. El argumento esgrimido en este caso es que el tamaño pequeño y la naturaleza dispersa del gel de sílice ejerce sólo una leve presión de hinchazón alrededor de las partículas de microsílica y que esta presión puede ser acomodada por la pasta de cemento circundante

sin causar expansión mensurable. También es posible que el ataque de álcali en la microsílica se complete tan rápidamente que ocurre antes de la pasta de cemento haya endurecido. Esto sugiere que en la presencia de cantidades suficientes de microsílica, la reacción el álcali-microsílica competirá con la reacción del álcali-agregado y consumirá el álcali disponible antes de que pueda producirse daño alguno.

En resumen, se tienen que dar varias condiciones para ocurran las reacciones álcali/agregado y produzcan la fisuración del hormigón fraguado: debe haber una concentración suficientemente alta de hidróxido de sodio o de potasio en el cemento, debe haber algún material silíceo reactivo pero no tanta cantidad como para que se formen geles no hinchables, debe haber una fuente de agua para que sea absorbida por el gel y la porosidad del hormigón debe ser demasiado pequeña para acomodar al gel hinchado.

15.2.6. Reacción del álcali-carbonato

Los hormigones fabricados con agregados de calizas dolomíticas ($CaCO_3.MgCO_3$), por la reacción de este agregado con álcali pueden sufrir la pérdida de fuerza de unión y microfisuras del hormigón. La secuencia de la reacción entre la dolomita con el álcali para formar carbonato de álcali se muestra a continuación, donde X = Na, K o Li

$$CaCO_3.MgCO_3 + 2XOH \rightarrow Mg(OH)_2 + CaCO_3 + X_2CO_3$$

y posteriormente ocurre la reacción entre el carbonato de álcali con hidróxido de calcio para reformar el álcali.

$$X_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2XOH + CaCO_3$$

Esta regeneración del álcali induce a un posterior ataque sobre el agregado.

15.2.7. Ataque por escarcha

Los ciclos sucesivos de congelado y deshielo de agua dentro del hormigón pueden producir daño al mismo. La superficie del hormigón expuesta al aire es la zona más afectada y el resultado general de los ciclos de congelado-deshielo conducen a menudo a la delaminación del hormigón.

El mecanismo exacto por el que la acción de la escarcha daña al hormigón es complejo, pero pueden identificarse dos causas. La primera causa está en el congelado del agua en los poros capilares del hormigón. Los poros capilares son aquéllos que están presentes en el hormigón debido a la necesidad de tener que agregar más agua a la mezcla que la necesaria para la hidratación completa del cemento, efectos de disponer de un hormigón trabajable. Es más difícil para esta agua congelarse cuando hay presenta sales disueltas, que bajan su punto de fusión. Sin embargo, el agua podrá congelarse y como consecuencia de ello, se expandirá aproximadamente 9%. Este aumento en la presión hidráulica provocada por la expansión puede producir fisuras.

La concentración de sales disueltas en los geles más pequeños (asociado con geles de **CSH**) es más alto que en los poros capilares y su punto de fusión será más bajo que el del agua en los capilares. Además, el líquido en los poros está bajo alta tensión superficial y esto previene la formación de los núcleos de hielos que son necesarios para que se produzca el congelamiento. El ataque por escarcha puede ser reducido, o bien por la reducción del volumen de poros capilares en el hormigón empleando una relación agua/cemento más baja, o por la entrada deliberada de aire al hormigón. El uso de agentes de aireado conduce a la formación de una alta concentración de pequeñas burbujas de aire en el hormigón. Estas burbujas pueden servir para relevar la presión hidráulica que es el resultado de la formación del hielo dentro de los poros capilares, y de esta forma se previene la expansión y fisurado del hormigón. Se cree que esto es debido al efecto de la deshidratación de los poros de gel por flujo osmótico que produce un encogimiento de las geles de **CSH**.

15.2.8. Corrosión del refuerzo de acero

La corrosión de los refuerzos de acero es la principal causa de deterioro de estructuras de hormigón armado.

En general, el alto pH del hormigón (aproximadamente 12,5), debido principalmente a la presencia de hidróxido de calcio, genera condiciones suficiente para mantener al acero al estado pasivo, y sólo ocurrirá corrosión cuando estas condiciones se modifiquen y provoquen una caída del pH. Existen distintos tipos de corrosión sobre las armaduras de acero: la corrosión generalizada, causada por la ruptura de la pasividad generada por una disminución del pH del hormigón; y corrosiól localizada, que puede ser debida a la persencia de iones cloruro de depasivan localmente al acero (generaldo picaduras) o que en presencia de tensiones (hormigones pre y postensados) produce el fenómeno de corrosión bajo tensión (figura 15.4).

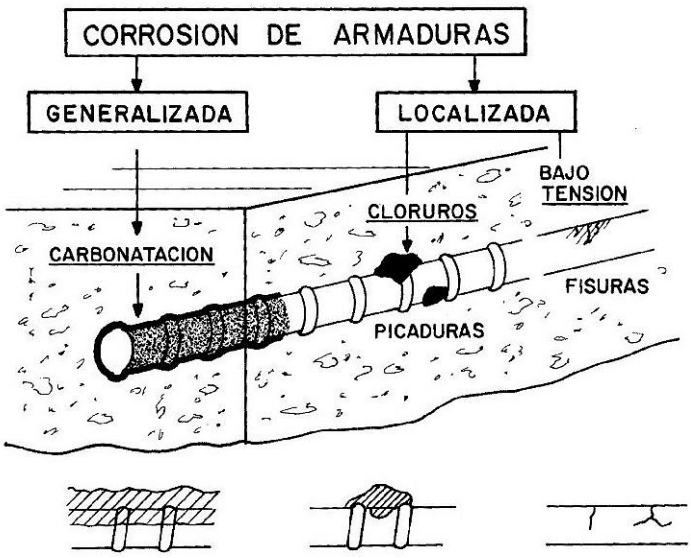


Figura 15.4.- Diversos procesos corrosivos que pueden producirse sobre armaduras de acero en el hormigón (8).

Para que se produzca la corrosión deben reunirse tres condiciones, a saber: parte o todo el acero debe ser depasivarse (reacción anódica); debe haber un camino iónico a través del hormigón (conductividad iónica, y debe estar presente el oxígeno (reacción catódica). La corrosión de los refuerzos de acero produce óxidos e hidróxidos férricos que ocupan un volumen mayor que el acero a partir del cual ellos se forman. Es este aumento de volumen el que causa la fisuración y el delaminado del hormigón.

15.2.8.1. Depasivacion del acero en el hormigón

La carbonatación del hidróxido de calcio puede hacer disminuir el pH del hormigón a un nivel en el cual el acero ya no se encuentra al estado pasivo (9). Esto tiene lugar cuando el dióxido del carbono de la atmósfera penetra en el hormigón y reacciona con el hidróxido de calcio para formar carbonato de calcio y obviamente la velocidad de esta reacción dependerá de la permeabilidad del hormigón. La carbonatación en sí no daña al propio hormigón, pero causa una reducción en su pH que puede llevar a la depasivación del acero. Esta depasivación, conjuntamente con la penetración de oxígeno y agua, promoverá la oxidación (corrosión) del acero para formar óxidos férricos. Bajo condiciones atmosféricas secas (humedad relativa <50%) no se producirá corrosión en el acero aun cuando se haya producido la depasivación por carbonatación, ya que la falta de humedad implica que no hay ningún camino iónico a través del hormigón. Por lo tanto, la penetración de agua en el hormigón no sólo es importante al proporcionar un camino iónico a través del mismo, sino que también afecta a la velocidad de carbonatación. Si el hormigón está seco, aunque el dióxido del carbono puede difundir a través de la red de poros capilares, la carbonatación del hidróxido de calcio no pueden ocurrir debido a que esta reacción requiere la presencia de humedad para que tenga lugar. Por otro lado, si el hormigón se satura con agua, entonces el carbonatación ocurre a una velocidad pequeña porque la difusión de dióxido del carbono en agua es muy baja (aproximadamente 10.000 veces más baja que en aire). La situación más peligrosa es cuando los poros se cubren con una película de agua. Esto permite la penetración rápida de dióxido del carbono a través de la fase gaseosa y también mantiene la humedad necesaria para la carbonatación. Es probable que esta situación exista la superficie del hormigón a humedades relativas mayores que 70% (8). La carbonatación de la superficie de las fisuras en el hormigón es particularmente peligrosa porque si las fisuras se extienden desde la superficie hasta el refuerzo de acero, el metal en esta zona se depasivará, se volverá anódico y se corroerá.

Los iones cloruro en el hormigón también pueden producir la depasivación del acero de refuerzo, aun cuando el pH se mantenga en valores altos. Esta corrosión es intensa y localizada (picado). La fuente de iones cloruro puede ser el agua del mezclado del hormigón, el adicionado de acelerantes de fraguado, tal como el cloruro de calcio o por la difusión de cloruro proveniente del exterior. Las primeras dos fuentes pueden prevenirse fácilmente, pero la tercera es más difícil controlar, particularmente cuando el hormigón está en contacto con agua del mar, o cuando se usa sal mezcla de deshielo en carreteras de hormigón armado. En los últimos casos, la mejor protección es reducir la permeabilidad del hormigón, o intentar reducir la movilidad de los iones por medios químicos. Se postula que el C_3A se enlaza a los iones cloruro para formar los compuestos $3CaO.Al_2O_3.CaCl_2.10H_2O$ (sal de Friedel) y $3CaO.Al_20_3.3CaCl_2.32H_2O$ (5).

Al igual que en la corrosión debida a la depasivación por carbonatación, en la corrosión por cloruros la presencia de oxígeno y humedad es esencial para que la corrosión pueda ser sostenida, con el agravante que si hay iones cloruro presentes, estos tienen un efecto higroscópico y la humedad condensada ayudará a la corrosión (9).

Que la depasivación y la subsecuente corrosión sea controlada por la carbonatación o por la presencia de iones cloruro, dependerá de la situación. Si no hay cloruro presente, entonces el acero sólo se corroerá cuando el frente de carbonatación alcance el refuerzo, mientras que en presencia de iones cloruro, la corrosión ocurrirá antes que la carbonatación completa del hormigón que cubre al refuerzo de acero haya tenido lugar.

Como se describió previamente, para que ocurra la corrosión del acero empleado como refuerzo del hormigón, es necesaria la presencia de humedad y de oxígeno. Esto significa que la corrosión de refuerzo tendrá lugar preferentemente en aquellos hormigones que se han hecho con altas relaciones agua/cemento que producen hormigones altamente porosos debido a la presencia de agua del exceso en la mezcla. El oxígeno y el vapor de agua pueden difundir entonces a través de estos poros y el agua puede cubrir la superficie de los poros.

15.2.8.2. Relación entre la corrosión y las tensiones mecánicas

Un acero de alta resistencia sometido a tensiones de tracción se corroerá a una velocidad más alta que uno sin tensionar, y además será susceptible al fenómeno de corrosión bajo tensión. Los hormigones pretensados tendrán al refuerzo de acero siempre en tensión y puesto que la integridad de la estructura depende del correcto funcionamiento de cada uno de sus miembros pretensados, es esencial que el acero en los hormigón pretensados sean resistentes al fenómeno de corrosión bajo tensión para prevenir el posible fracaso de la estructura.

15.2.8.3. Corrosión de fibras de acero en cemento reforzado por fibras

Se ha observado que cuando se emplean fibras de acero como refuerzo para el hormigón, estas sólo se oxidan en la superficie expuesta al hormigón; y que por ende, la cantidad de material oxidado es mínimo puesto que las estas fibras sólo aportan aproximadamente al 1% del peso del hormigón. Esta oxidación de la superficie no tiene efecto alguno en la fuerza o integridad mecánica de la estructura.

El comportamiento de las fibras frente a la corrosión es diferente a la de las barras de refuerzo, donde las barras se extienden a lo largo de la estructura y las celdas de corrosión se formarán si el medio en el que las barras se sitúan difiere de un punto a otro. Es mucho más probable que éste sea el caso para barras del refuerzo que se extienden por grandes distancias más que para fibras cortas y discontinuas. El daño hecho por la corrosión de barras de refuerzo es debido a la aparición de productos de corrosión de densidad más bajos que el material que le dio origen, y que causan una tensión expansiva dentro del hormigón que entonces puede producir su fisuración y delaminado. Si las fibras se corroen y hay insuficientes productos de corrosión para ejercer una tensión suficiente que pueda causar una falla, entonces la corrosión no

llevará a la pérdida catastrófica de la fuerza resistiva del hormigón. El hormigón reforzado por fibras puede usarse con éxito en ambientes corrosivos como escolleras marinas, muelles y rompeolas.

REFERENCIAS

1. R. Seymour y C. Carraher Jr., INTRODUCCIÓN A LA QUÍMICA DE LOS POLÍMEROS, Reverte, Barcelona, 1998.
2. M.S.J. Gani, CEMENT AND CONCRET, Chapman & Hall, London, 1997.
3. H.F.W. Taylor, LA QUÍMICA DE LOS CEMENTOS, Tomo 1, Ediciones Urmo, Bilbao, 1978.
4. I. Biczók, LA CORROSIÓN DEL HORMIGÓN Y SU PROTECCIÓN, Urmo, S.A. de Ediciones, Bilbao, 1981.
5. P.C. Hewlett Ed., LEAS'S CHEMISTRY OF CEMENT AND CONCRETE, 4th Ed., Arnold, London, 1998.
6. C.D. Lawrence, SULPHATE ATTACK ON CONCRETE, Magazine of Concrete Research, 42 (153), 249-64, (1990).
7. S. Rostam Ed., DURABLE CONCRETE STRUCTURES. DESIGN GUIDE, Comité Euro-International du Beton, Thomas Telford, Lausanne (1992).
8.- O. Tronconis de Rincón y otros., MANUAL DE INSPECCIÓN, EVALUACIÓN Y DIAGNÓSTICO DE CORROSIÓN EN ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO, CYTED, Red Temática XV.B. Durabilidad de la armadura. Rio de Janeiro, (1997).
9. R.F.M. Bakker, INITIATION PERIOD IN CORROSION OF STEEL IN CONCRETE. In P. Schiessl (ed.), *Corrosion of Steel in Concrete,* Chapman & Hall, London; New York, 1988.

Capítulo 16

DEGRADACIÓN DE VIDRIOS Y CERÁMICOS

16.1. VIDRIOS

La mayoría de las substancias de uso común, cuando presentan la transición de líquido a sólido, pasan de una estructura amorfa a una cristalina. Existen algunas excepciones importantes a este comportamiento. Substancias tales como el trióxido de boro (B_2O_3), dióxido de silicio (SiO_2), y numerosos silicatos (mezclas de SiO_2 con óxidos metálicos) al enfriarse pasan del estado líquido al sólido manteniendo la estructura amorfa del líquido. Se dice que alcanzan un estado vítreo. A partir de 1959 se sabe que también algunas aleaciones metálicas, especialmente con alto contenido en silicio, fósforo o boro, si se las enfría muy rápidamente desde el estado líquido permanecen en estado amorfo, dando los vidrios metálicos.

En el presente capítulo nos ocuparemos de los vidrios de mayor uso práctico, o sea aquellos basados en el dióxido de silicio y en los silicatos.

La transición del estado líquido al vítreo, al descender la temperatura, puede ser estudiada siguiendo la evolución de diversos parámetros. Uno de ellos puede ser la variación del volumen con la temperatura (1). Salvo unos pocos metales o compuestos, tales como el antimonio, el bismuto o el agua, que se dilatan al solidificarse, lo normal es observar una reducción en volumen al pasar del estado líquido al sólido.

En la FIGURA 16.1, estudiando la variación del volumen con la temperatura, podemos ver las principales diferencias entre la transición de un líquido a un sólido cristalino, y la de un líquido a un sólido vítreo. Supongamos que tenemos un material fundido, **a**, y que lo enfriamos lentamente, **a-b**. El volumen disminuye, o sea que aumenta la densidad. Cuando el material llega a la temperatura de solidificación, **Tm**, comienza la cristalización del líquido, y la temperatura permanece constante hasta que todo el líquido se solidifica, **b-c**. El calor extraído es el calor de solidificación. La etapa final, **c-d**, corresponde a la contracción del sólido por el enfriamiento.

Cuando el líquido **a** es enfriado rápidamente la temperatura de solidificación, **Tm**, es sobrepasada sin que el líquido se solidifique. El líquido sobreenfriado aumenta su viscosidad y es posible darle forma y trabajarlo a voluntad. Si se continúa enfriando, **b-e**, la viscosidad sigue aumentando, hasta que se llega a la viscosidad del vidrio sólido. Esta temperatura no está definida rigurosamente, **Tv**, y se conoce como temperatura de transición vítrea.

El tramo **e-f** corresponde a una reducción en volumen del material amorfo, debido al descenso de temperatura. El cambio es menor que en el sólido cristalino, y no hay cambios en la estructura amorfa.

El vidrio más comúnmente utilizado corresponde a sílice (SiO_2) a la que se le han adicionado óxidos de sodio (Na_2O) y de calcio (CaO). Este agregado produce interrupciones en las uniones Si-O, de modo tal que con un 20% de Na_2O se reduce la temperatura de transición vítrea desde más de 1400^0C a menos de 600^0C. El vidrio comercial más común (1) contiene cerca de 15% de Na_2O y aproximadamente 10% de CaO.

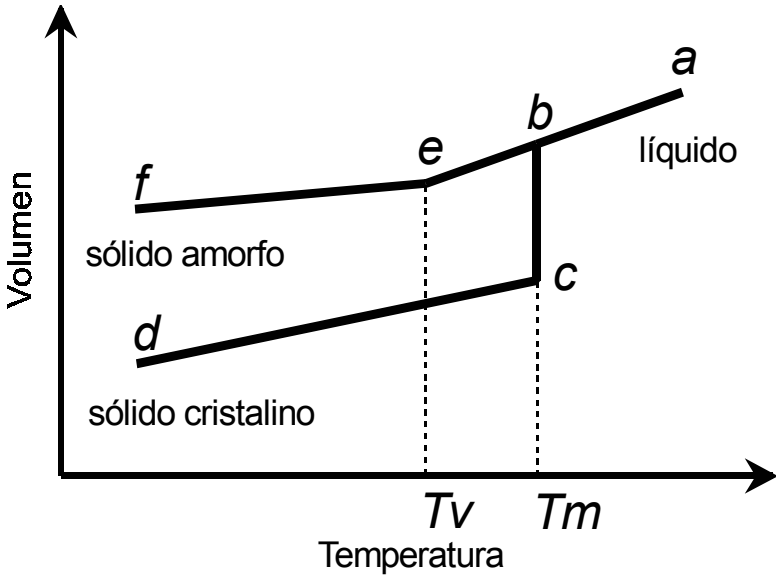


Figura 16.1. Transición de líquido a sólido cristalino o a sólido amorfo

Otros tipos de vidrio contienen aditivos que no modifican el retículo del SiO_2, sino que entran a formar parte del mismo. Tal es el caso del B_2O_3 que con agregados cercanos al 12% forma el vidrio Pyrex, de alta resistencia al choque térmico y al ataque químico. (1) Otro vidrio de interés es el que se obtiene agregando entre 17 y 19% de PbO. Se obtiene así el vidrio flint, de uso en instrumentos ópticos. Algunos vidrios utilizados en joyería, por su atractivo brillo, contienen Ag_2O. Las Tablas 16.I y 16.II indican las composiciones de alguno vidrios de uso común para vajilla y en el laboratorio.

Una buena descripción de la constitución, fabricación y propiedades de los vidrios puede hallarse en los libros publicados por Eduardo A. Mari (2) y por José María Fernández Navarro (3).

16.2. CERÁMICOS

En la tecnología actual se utilizan cerámicos ordinarios, de origen y uso muy antiguos, y cerámicos avanzados, de desarrollo más reciente.

Los cerámicos ordinarios, tales como el ladrillo de construcción, no están diseñados para ser expuestos a medios corrosivos importantes. Sin embargo, en la actualidad factores tales como la contaminación ambiental, la "lluvia ácida", etc. han llevado a la aparición de problemas de corrosión no previstos en épocas anteriores (4). Los cerámicos comerciales

pueden dividirse en grupos según su composición (4): óxidos, nitruros, carburos, siliciuros, grafito, etc.

TABLA 16.I. Análisis químico de algunos vidrios típicos para vajilla (% en peso). (2)

Tipo de vidrio: / Componentes	*1*	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*
SiO_2	70,9	74,2	67,2	56,0	81,0	71,6	64,0
Al_2O_3	1,4	0,2	-	-	2,0	0,3	17,5
Fe_2O_3	0,2	-	-	0,01	-	-	-
CaO	19,0	4,3	0,9	-	-	1,2	-
MgO	0,5	3,0	-	-	-	-	5,0
Na_2O	17,7	18,1	9,5	3,0	4,5	7,1	2,5
K_2O	-	-	7,1	13,0	-	-	-
PbO	-	-	14,8	28,0	-	-	-
B_2O_3	-	0,4	-	0,2	12,5	17,1	1,5
P_2O_5	-	-	-	-	-	2,6	-
Li_2O	-	-	-	-	-	-	8,0
TiO_2	-	-	-	-	-	-	1,5

NOTA: ***1*** y ***2***, vidrios comunes sódico-cálcicos; ***3***, semicristal al plomo; ***4***, cristal al plomo; ***5***, borosilicato térmico; ***6***, borosilicato opal blanco; *7*, vidrio cerámico.

TABLA 16.II. Composiciones típicas de vidrios usados en la fabricación de elementos de laboratorio. (2)

Tipo de vidrio: / Componentes principales	*(1)*	*(2)*	*(3)*	*(4)*	*(5)*	*(6)*
SiO_2	81	73,5	72	71	96	>99
Al_2O_3	2	6,1	2	1	0,5	-
ZrO_2	-	-	-	15	-	-
B_2O_3	13	9,3	-	-	3	-
MgO	-	-	4	-	-	-
CaO	-	0,2	9	-	-	-
BaO	-	3	-	-	-	-
Na_2O	4	7	15	11	-	-
K_2O	0,5	0,6	-	0,5	-	-

NOTA: (1), vidrio borosilicatado térmico (marcas Pyrex, Duran, etc.); *(2)*, vidrio borosilicatado neutro ("Geraeteglas", KNST, etc.); *(3)*, vidrio común sódico-cálcico; *(4)*, vidrio libre de boro; *(5)*, vidrio de 96% de sílice (marca VYCOR); *(6)*, vidrio de sílice pura.

16.2.1. Óxidos

Óxidos tales como la alúmina (Al_2O_3) y la sílice (SiO_2) se han usado durante mucho tiempo como materiales resistentes al calor. Debido a estar oxidados, estos materiales no presentan problemas de oxidación. La principal limitación de estos compuestos como

materiales de construcción para altas temperaturas, está en sus altos coeficientes de expansión, lo que los hace poco resistentes a grandes cambios de temperatura. La presencia de impurezas en los óxidos tiene una gran influencia en su resistencia a la fluencia a alta temperatura, así como en sus resistencias eléctrica y térmica.

La alúmina es la cerámica más extensamente usada debido a su precio relativamente bajo. La circonia (ZrO_2) es frecuentemente utilizada en aplicaciones a temperaturas por encima de 1300^0C, a las cuales la alúmina comienza a perder resistencia mecánica. La magnesia (MgO), con una estabilidad química superior a la alúmina, es usada en crisoles para contener metales fundidos y para el manipuleo de gases especiales. En muchas aplicaciones se usan mezclas de óxidos.

16.2.2. Nitruros

Los nitruros son más difíciles de preparar que los óxidos, y su uso es menos común. Sin embargo, debido a algunas de sus propiedades poco comunes los nitruros de boro, nitruros de aluminio y nitruros de silicio son usados en algunas aplicaciones de alta tecnología.

La resistencia a la oxidación de los nitruros en sí no es particularmente alta, pero la misma puede mejorarse debido a la formación de capas de óxido de algunos de sus componentes. Por ejemplo el nitruro de silicio, debido a la formación de una película superficial de sílice, puede ser usado hasta temperaturas de 1500^0C.

Se encuentran compuestos promisorios y de alto interés cuando en el nitruro de silicio parte del silicio es reemplazado por aluminio y parte del nitrógeno se reemplaza con oxígeno. Se obtienen así los compuestos conocidos como SiAlON.

16.2.3. Carburos

El carburo más importante es el carburo de silicio. Puede ser usado hasta temperaturas de 1300^0 a 1600^0C. En cambio los otros carburos son raramente usados debido a su baja resistencia a la oxidación.

16.2.4. Boruros

Los boruros muestran algunas propiedades metálicas y presentan una buena resistencia a la oxidación.

16.2.5. Siliciuros

Los siliciuros tienen una buena resistencia a la oxidación, especialmente el disiliciuro de molibdeno ($MoSi_2$) que puede usarse como elemento calefactor en aire hasta 1800^0C.

16.2.6. Grafito

El grafito se obtiene comercialmente en diferentes grados, según su técnica de fabricación. El grafito vítreo es impermeable a los gases y a los líquidos, y tiene mayor

resistencia mecánica que el grafito común para electrodos. El grafito en aire se oxida a alta temperatura, y debe ser usado en presencia de gases inertes. La velocidad de oxidación del grafito vítreo es menor que la del grafito común debido a su mayor densidad y menor superficie específica.

16.3. CORROSIÓN

La corrosión de los cerámicos no es un tema tan estudiado como la corrosión de los metales. Sin embargo, en algunos casos puede representar pérdidas económicas muy grandes que, al igual que anteriormente con la corrosión de los metales, se aceptaba como inevitable y parte del proceso industrial. Por ejemplo McCauley (5) destaca que el costo de la corrosión de cerámicos en Estados Unidos de Norte América es enorme. Cita como ejemplo el caso de los hornos de fusión de vidrio. Estos hornos son sacados fuera de servicio con cierta periodicidad, para reemplazar lo cerámicos gastados. ¡El costo total de acondicionamiento de cada horno de fusión de vidrio alcanza la importante suma de 10.000.000 de dólares! Este costo se divide en aproximadamente un 58% en materiales, 9% en el trabajo de desmantelamiento y 33% en el trabajo de construcción.

16.3.1. Procesos de corrosión

Los procesos de corrosión en cerámicos no están tan claramente definidos como en el caso de los metales. Los casos más frecuentes mencionados en la literatura hacen referencia a:

1. Corrosión por difusión
2. Corrosión por celdas galvánicas
3. Corrosión en límites de grano
4. Corrosión bajo tensión

De todos modos esta clasificación no ha sido suficientemente refinada, y cuando se busca en la literatura información sobre corrosión de cerámicos, puede aparecer encuadrada en términos tan vagos como corrosión por disolución, degradación, desgaste o similares.

McCauley (5) duda que se pueda establecer una teoría unificada para la corrosión de cerámicos. La principal razón está en la amplia variedad de cerámicos, las diferencias en sus estructuras y estados de compactación, y la amplia variedad de medios agresivos. De todos modos destaca algunos conceptos elementales de química que debieran orientarnos en el estudio de este tema:

1. Un cerámico con características ácidas tiende a ser atacado por un medio de carácter básico (por ejemplo los cerámicos a base de SiO_2, que es ácido, son atacados por soluciones de NaOH). Lo mismo se aplica a la inversa, un cerámico básico (MgO) es atacado en contacto con medios ácidos.
2. La presión de vapor de materiales covalentes es generalmente más alta que la de materiales iónicos y por lo tanto dichos materiales tienden a evaporarse o a sublimar más rápidamente.
3. Los materiales iónicos tienden a ser solubles en solventes polares, en tanto que los materiales covalentes lo son en solventes no-polares.
4. La solubilidad de sólidos en líquidos aumenta al aumentar la temperatura.

16.4. CORROSIÓN DE ALGUNOS MATERIALES CRISTALINOS

El estudio de disciplinas técnicas desde el punto de vista de procesos, sin tener que recurrir a una descripción de lo que ocurre con cada material, representa un importante estado de avance del conocimiento en el tema. Tal es el caso de la corrosión de los metales, donde es posible estudiar procesos de corrosión que se aplican por igual a todos los metales.

Desdichadamente se observa que este grado de avance en el conocimiento aún no se ha alcanzado en el caso de los materiales no-metálicos. En este caso se cae inevitablemente en la descripción separada de los diferentes materiales. De todas maneras, en la medida de lo posible se tratará de presentar criterios generales.

En la descripción de los ejemplos de corrosión se seguirá la clasificación utilizado por McCauley (5).

16.4.1. Ataque por líquidos

16.4.1.1. Ataque por vidrios fundidos

En la corrosión de óxidos cristalinos por vidrios fundidos se forman en las interfaces sólido-líquido una serie de minerales muy variada, la que depende de la composición del vidrio y de la temperatura de trabajo. El grado de convección en el vidrio fundido juega un papel muy importante en la velocidad de corrosión

El carburo de silicio y el nitruro de silicio son inertes frente a la mayoría de los silicatos líquidos, siempre y cuando no contengan cantidades importantes de óxido de hierro. Si el mismo estuviese presente, la reacción:

$$SiC + 3FeO = SiO_2 + 3Fe + CO,$$

se puede desarrollar, y se convierte en altamente destructiva a temperaturas de alrededor de 1100^0C.

16.4.1.2. Ataque por soluciones acuosas

Una primera aproximación para comprender el ataque en soluciones acuosas, particularmente de los óxidos, la obtenemos recurriendo a los diagramas de Pourbaix (6). En los mismos encontramos que hay elementos, tales como el silicio, que forman óxidos que son insolubles en medios ácidos, pero que forman compuestos solubles en soluciones altamente alcalinas, tal como puede verse en la figura 16.2. Los valores de solubilidad del SiO_2, en sus diferentes formas cristalinas y amorfas aparece en la figura 16.3 (6). En la presente sección estamos considerando el ataque de sólidos cristalinos, los datos de disolución de las formas amorfas se analizarán en la sección **5**.

El caso opuesto se presenta con el magnesio, tal como puede verse en el diagrama Potencial-pH de la figura 16.4. En este caso tenemos un óxido que es muy soluble en soluciones ácidas, pero su solubilidad se reduce bruscamente en soluciones altamente alcalinas. Los valores de solubilidad del óxido de magnesio y del hidróxido de magnesio,

en función del pH, se muestran en la figura 16.5.

Finalmente están los metales que forman óxidos anfóteros, o sea que son solubles tanto en medios altamente ácidos como en medios altamente alcalinos. Un ejemplo de estos metales es el aluminio, cuyo diagrama de equilibrio electroquímico se muestra en la figura 16.6. En el mismo se muestra que la máxima estabilidad del óxido de aluminio se encuentra en soluciones neutras. La figura 16.7 muestra la solubilidad de diversos óxidos e hidróxidos de aluminio en función del pH. Según este diagrama, la solubilidad mínima se tendría en soluciones de pH levemente superior a 5. La solubilidad de estos compuestos de aluminio crece rápidamente tan pronto la solución se aleja de este valor de pH, sea en la dirección de las soluciones ácidas o en la de las soluciones alcalinas.

Los tres ejemplos anteriores son de interés porque corresponden a óxidos refractarios de uso muy frecuente en la práctica. Veremos ahora algunos ejemplos particulares de corrosión en medios acuosos.

Se ha descripto (5) que la alúmina se disuelve entre 150^0 y 200^0C, en soluciones conteniendo NaOH, siguiendo las siguientes reacciones:

$$Al_2O_3 + OH^- + 2\,H_2O = Al(OH)_4^- + AlOOH$$

$$AlOOH + OH^- + H_2O = Al(OH)_4^-$$

Indicándose que la segunda reacción es la más rápida de las dos. La velocidad de disolución es directamente proporcional a la concentración de NaOH. Como el material usado era alúmina impura, y contenía una fase de silicatos en los límites de grano, se registró en este caso importante corrosión intergranular.

El cuarzo no es atacado a temperatura ambiente por los ácidos clorhídrico, nítrico o sulfúrico, pero es atacado lentamente por soluciones alcalinas. A temperaturas elevadas el cuarzo es atacado por soluciones de NaOH, KOH, Na_2CO_3, silicatos de sodio y soluciones de borax. El cuarzo, como todos los compuestos de sílice, son atacados por el ácido fluorhídrico.

Los carburos y nitruros de metales de transición son químicamente estables a temperatura ambiente pero muestran algo de ataque en soluciones de ácidos concentrados.

16.4.1.3. Ataque por sales fundidas

La importancia de la reacción de cerámicos con sales fundidas es bien conocida en la industria de producción del aluminio metálico por el proceso Hall-Heroult. En este proceso se reduce electroquímicamente alúmina disuelta en criolita fundida. La criolita es un fluoruro de aluminio y sodio (Na_3AlF_6).

Información útil sobre la reacción de cerámicos con sales fundidas se puede encontrar en los manuales de la referencia (7).

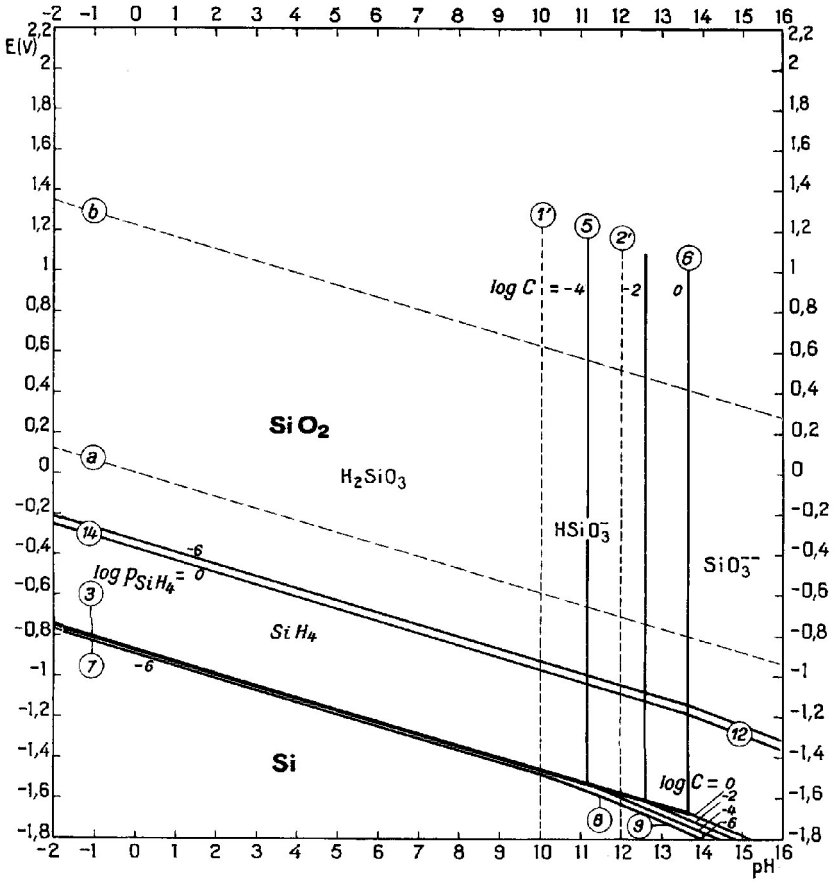
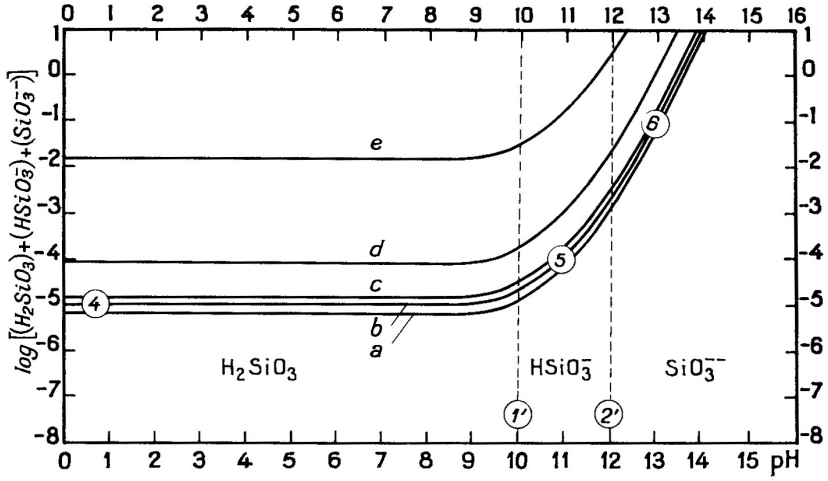


Figura 16.2. Diagrama de equilibrio electroquímico del sistema Si-H_2O a 25^0C (6)



a: quarzo, b: cristobalita, c: tridimita, d: silice vítrea
e: sílice amorfa

Figura 16.3. Solubilidad de sílice en agua a diferentes valores de pH (6).

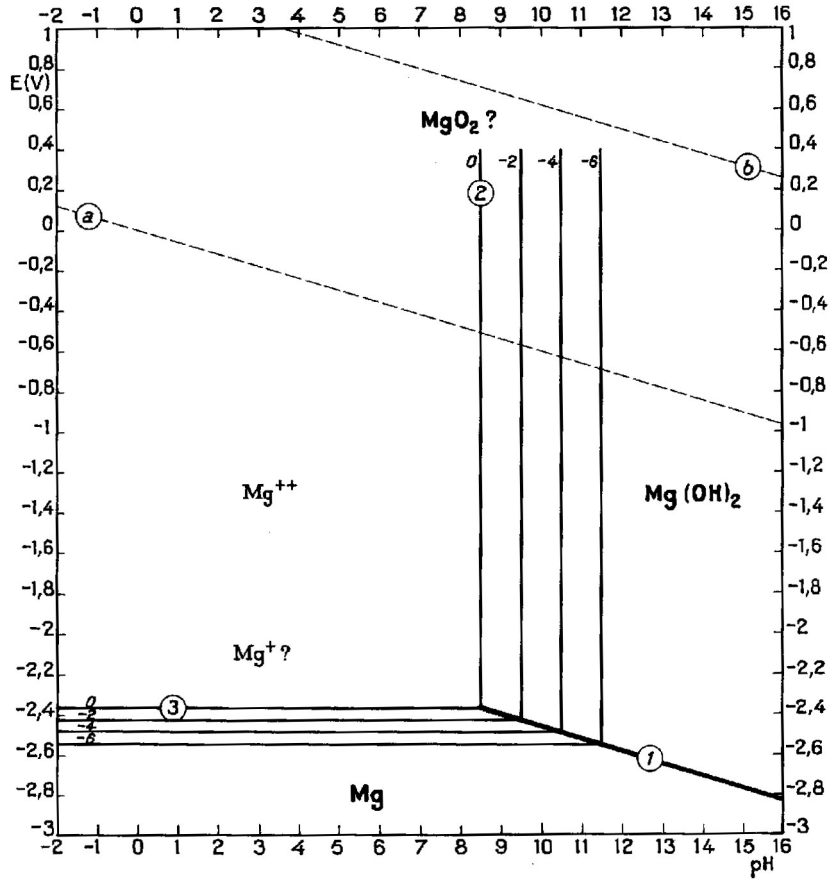


Figura 16.4. Diagrama de equilibrio electroquímico del sistema Mg-H_2O a 25^0C (6).

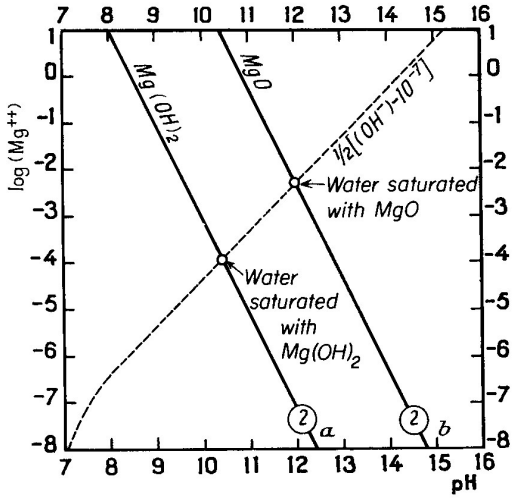


Figura 16.5. Solubilidad de magnesia en agua en función del pH (6).

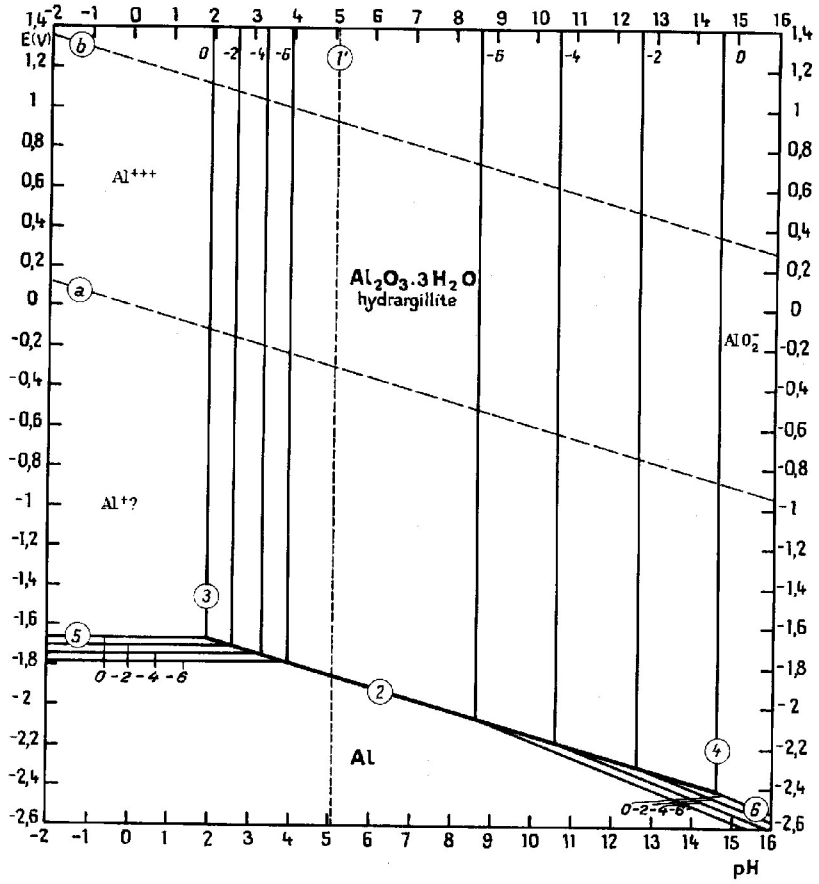


Figura 16.6. Diagrama de equilibrio electroquímico del sistema Al-H_2O a 25^0C (6)

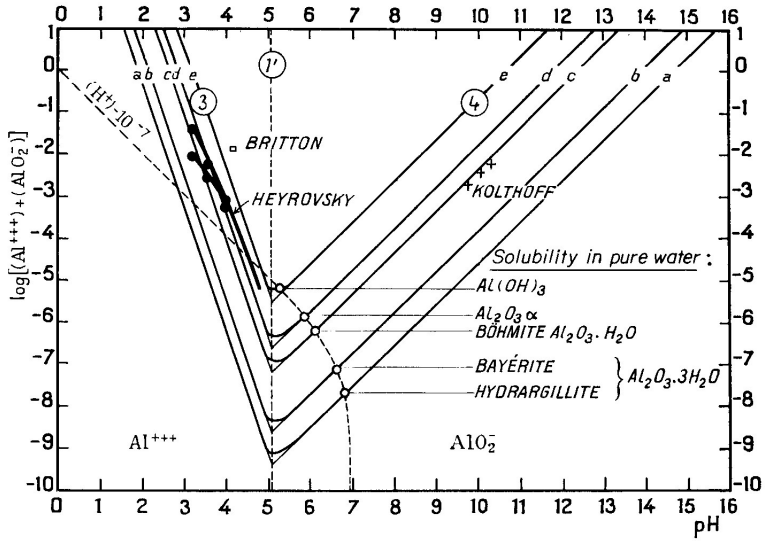


Figura 16.7. Solubilidad de la alúmina en agua en función del pH (6).

16.4.1.4. Ataque por metales fundidos

En la fundición de metales el uso de cerámicos es de gran importancia. Las industrias del acero y de los metales no ferrosos consumen aproximadamente el 70% de los refractarios producidos en la actualidad (5).

La reactividad de los metales fundidos con los cerámicos está estrechamente relacionada con la estabilidad termodinámica de los compuestos presentes. Los metales fundidos reaccionarán con los cerámicos cuando los productos de corrosión sean termodinámicamente más estables que los metales fundidos.

16.5. CORROSIÓN DE SÓLIDOS VÍTREOS

Los materiales vítreos se corroen principalmente por la acción de medios acuosos (5). Aún en los casos de corrosión en fase gaseosa, generalmente se trata de la acción del vapor de agua.

En general los vidrios con altos contenidos en sílice (>96% SiO_2), así como los basados en aluminosilicatos o en borosilicatos muestran excelente resistencia a la corrosión en una amplia variedad de medios corrosivos. Tal como era previsible al ver las Figuras 16.2 y 16.3, los vidrios basados en silicatos son menos resistentes en soluciones alcalinas que en soluciones ácidas. La Figura 16.3 muestra la variación de solubilidad con el pH de la sílice en estado amorfo o en sus varias formas cristalinas.

La Figura 16.8 muestra esquemáticamente la velocidad de disolución en función del pH, para composiciones de vidrios que cubren toda la gama comercial. La máxima velocidad de corrosión corresponde a vidrios conteniendo fosfatos. Luego le siguen los vidrios conteniendo boratos, y con menor velocidad de corrosión, los vidrios del tipo $Na_2O.CaO.SiO_2$. Presentan mayor resistencia a la corrosión los vidrios del tipo de borosilicatos, luego les siguen los alumino-silicatos y finalmente, los más resistentes son aquellos con alto contenido en sílice.

En soluciones ácidas, bajos valores de pH, el ataque de los vidrios más susceptibles se produce por intercambio de los metales del vidrio con protones del medio corrosivo. Al no contener óxidos metálicos solubles en ácidos, esta forma de ataque no se presenta en la sílice.

Para disminuir el ataque por lixiviación de los metales alcalinos, en la industria, como acabado final se suele exponer al vidrio a la acción del gas SO_2, anhídrido sulfuroso (5). Se forma así una película superficial de sulfato de sodio que, antes de enviar el material al mercado, se elimina mediante un lavado con agua. Se obtiene así un vidrio con una capa superficial empobrecida en álcalis, y por lo tanto más resistente a la lixiviación.

En un rango intermedio de pH los silicatos metálicos presentan baja solubilidad, y suelen formar una capa protectora que reduce la velocidad de corrosión. Cuando el pH aumente se llega a valores en los que la sílice comienza a formar silicatos solubles, y la corrosión en todos los casos aumenta.

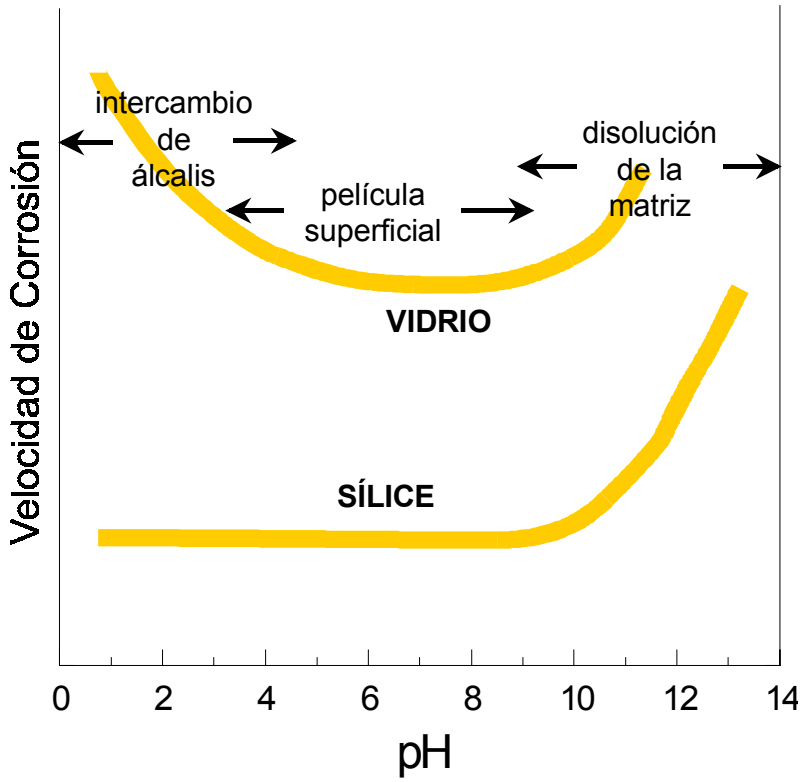


Figura 16.8. Velocidad de disolución *vs.* pH. (5)

16.5.1. Corrosión de vidrios en repositorios nucleares

En este campo se han estudiado ampliamente los vidrios del tipo de borosilicato. Un interesante estudio de este tema, aplicando diagramas de Pourbaix, fue realizado por Jantzen (8).

La Figura 16.9 muestra, en un diagrama de Pourbaix, las características de agresividad de diferentes medios acuosos presentes en la naturaleza. En este diagrama deben distinguirse las siguientes líneas:

(a) : Límite superior de estabilidad del agua. A potenciales mayores el agua se descompone liberando oxígeno.
(b) : Limite inferior de estabilidad del agua. A potenciales inferiores el agua se descompone desprendiendo hidrógeno.
(c) : Línea de neutralidad de oxidación - reducción. Por encima de esta línea se tiene un medio oxidante. Por debajo de la misma, el medio es reductor.
(d) : Línea vertical a pH 7. Es la línea de electroneutralidad. A la izquierda de esta línea tenemos soluciones ácidas, en tanto que a la derecha se encuentran las soluciones alcalinas.

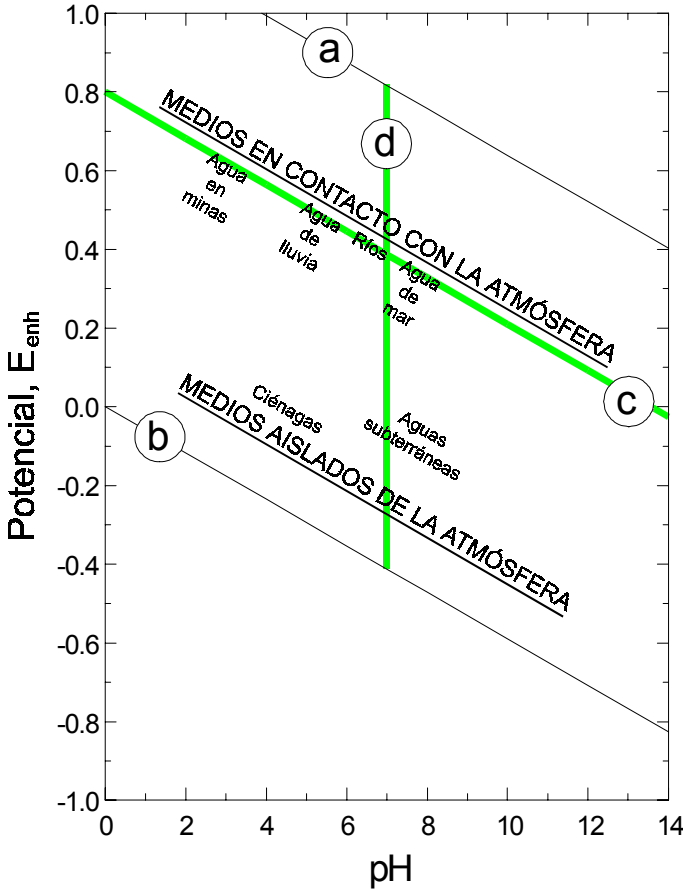


Figura 16.9. Valores de potencial y de pH en diferentes medios naturales. (8)

El diagrama de la Figura 16.9 contiene también los parámetros de potencial y pH de diferentes medios acuosos. Los mismos son de interés para poder predecir las condiciones de corrosión a la que estarán expuestos los vidrios conteniendo residuos radiactivos.

Para la construcción de repositorios nucleares se están considerando diversas alternativas, que se relacionan con los recursos en materia de suelos con que cuentan los diferentes países. Los medios en consideración son: la toba, tufo o en inglés “tuff”, el granito, el basalto y las minas subterráneas de sal. La Figura 16.10 muestra los valores de potencial y pH medidos en estos medios.

En base a los datos de la Figura 16.10 es posible estudiar la resistencia a la corrosión de los diversos vidrios propuestos para repositorios nucleares. Nótese que esta información no se aplica exclusivamente a los vidrios, sino que es de gran importancia también para evaluar la resistencia a la corrosión de los materiales metálicos que completan el diseño de un repositorio nuclear.

Los vidrios de borosilicato para contención de residuos nucleares de alta actividad contienen aluminio, hierro y otros metales de transición, y los datos de la Figura 16.9 permiten determinar los diagramas de Pourbaix para los diferentes productos de corrosión de los residuos radiactivos contenidos en los vidrios.

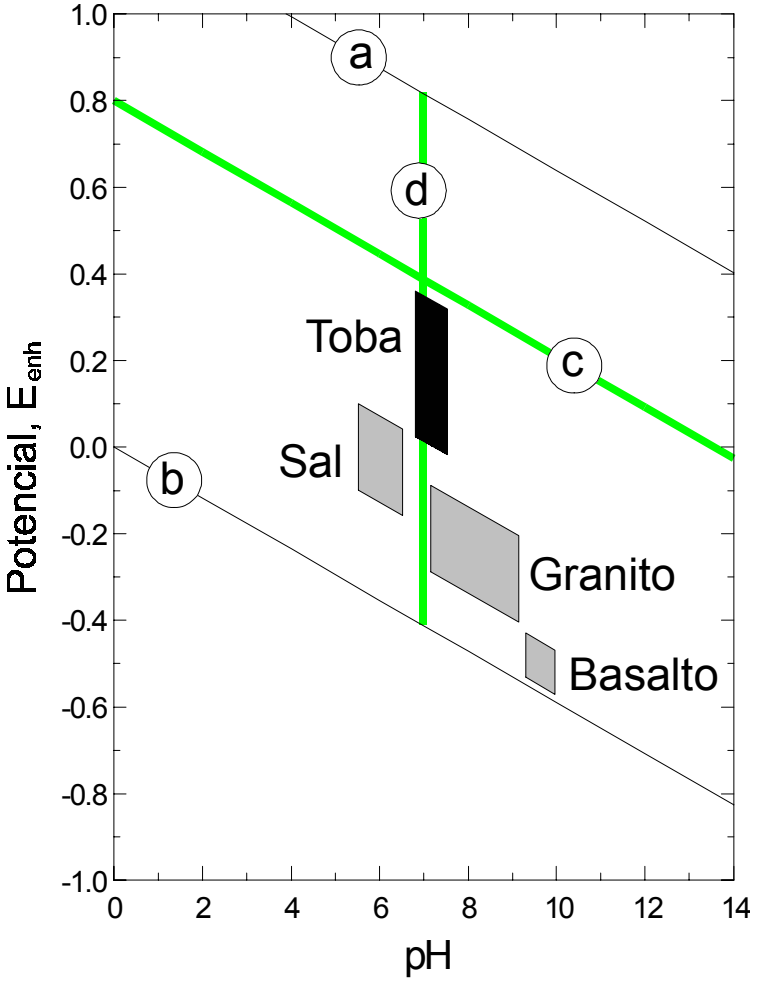


Figura 16.10. Valores de potencial y de pH medidos en los diversos medios en estudio para la instalación de repositorios nucleares. (8)

La Figura 16.11 muestra, en forma esquemática, los valores de velocidades de corrosión de vidrios para repositorios nucleares, comparados con vidrio común y con sílice.

16.6. CORROSIÓN BAJO TENSIÓN

Es bien conocida por todos la fragilidad de los vidrios a la fractura. Como resultado de un golpe o de un esfuerzo importante, el vidrio se rompe y aparecen fisuras que se propagan a velocidades superiores a los 100 m/s. Estas fisuras se propagan a velocidades cercanas a las del sonido.

También es frecuente observar piezas de vidrio con fisuras que no parecen propagarse o que se propagan en forma lenta. Si el material está sometido a tensiones de tracción, y si hay un medio corrosivo adecuado, estas fisuras comienzan a propagarse en forma medible. El fenómeno es conocido como corrosión bajo tensión, y el medio corrosivo más común es el agua.

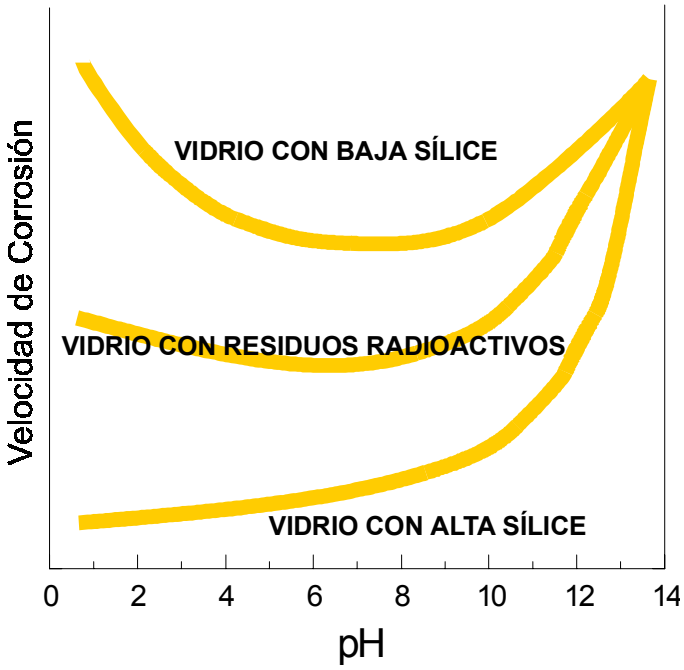


Figura 16.11. Relación comparativa del efecto del pH sobre la velocidad de disolución de vidrios de bajo contenido en sílice respecto a vidrios con alto contenido en sílice. Se incluye el comportamiento típico de composiciones de vidrios de borosilicato a ser usados en repositorios nucleares. (8).

Los vidrios son susceptibles, al igual que las aleaciones metálicas, a la corrosión bajo tensión. El tema fue cuidadosamente estudiado por varios autores (9 - 12), encontrando que el agua y compuestos similares son los causantes de la aceleración de propagación de fisuras en vidrios.

La Figura 16.12 muestra valores típicos de velocidades de propagación de fisuras, en vidrios sódico-cálcicos, en presencia de vapor de agua (9). La representación de la Figura 16.12 se hace en función de la concentración de tensiones, K_I.

Tal como se muestra en la figura, pueden distinguirse tres regiones. En la Región I la velocidad de propagación de fisuras depende de la fuerza aplicada, y toda la región se desplaza a valores más altos si se aumenta la concentración de agua en el medio. En la Región II la velocidad es independiente de la fuerza aplicada. Con altos valores de humedad esta región también se desplaza a valores de velocidades de propagación de fisuras más elevadas. La Región III depende nuevamente de la fuerza aplicada, pero la pendiente es superior a la observada en la Región I, indicando que un nuevo mecanismo está operando. Esta tercera región es independiente del contenido de humedad del medio.

Michalske y colaboradores (10, 11) estudiaron el mecanismo por el cual las moléculas de agua facilitaban la fractura del vidrio tensionado. El mecanismo hallado supone que la ruptura de uniones Si-O-Si requiere un esfuerzo considerable. En cambio, en presencia de agua, la reacción:

$$Si\text{-}O\text{-}Si + H_2O = Si\text{-}O\text{-}H + H\text{-}O\text{-}Si,$$

también involucra la ruptura de la unión Si-O-Si, pero se desarrolla a valores de carga mucho menores. Estos autores describen un mecanismo de tres etapas mediante las cuales se desarrolla la corrosión bajo tensión del vidrio, Figura 16.13.

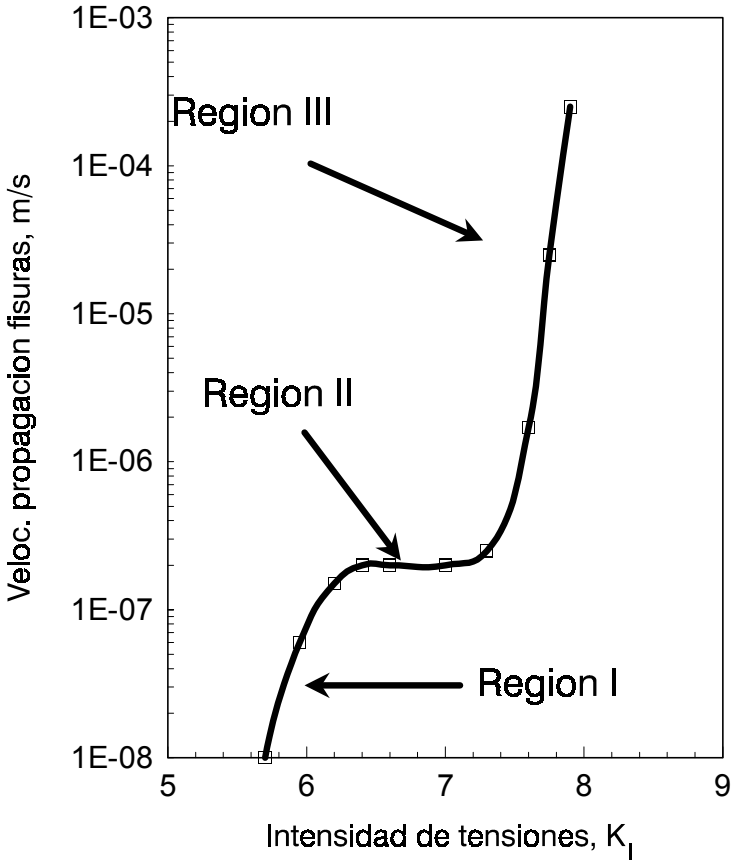


Figura 16.12. Curva típica de velocidad de fisuras en función de la concentración de tensiones, para un vidrio sódico cálcico en presencia de vapor de agua. (9)

Primero la molécula de agua orienta los orbitales de electrones del oxígeno hacia el Si y forma un puente de hidrógeno con el oxígeno de la sílice. Una unión Si-O tensionada facilita esta reacción.

Como segunda etapa se produce una transferencia de electrón del oxígeno del agua al Si junto con una transferencia del protón del agua al oxígeno de la sílice.

La tercer etapa es la ruptura del puente de hidrógeno del agua y la transferencia del hidrógeno, dando lugar a uniones Si-OH sobre cada cara de la fisura.

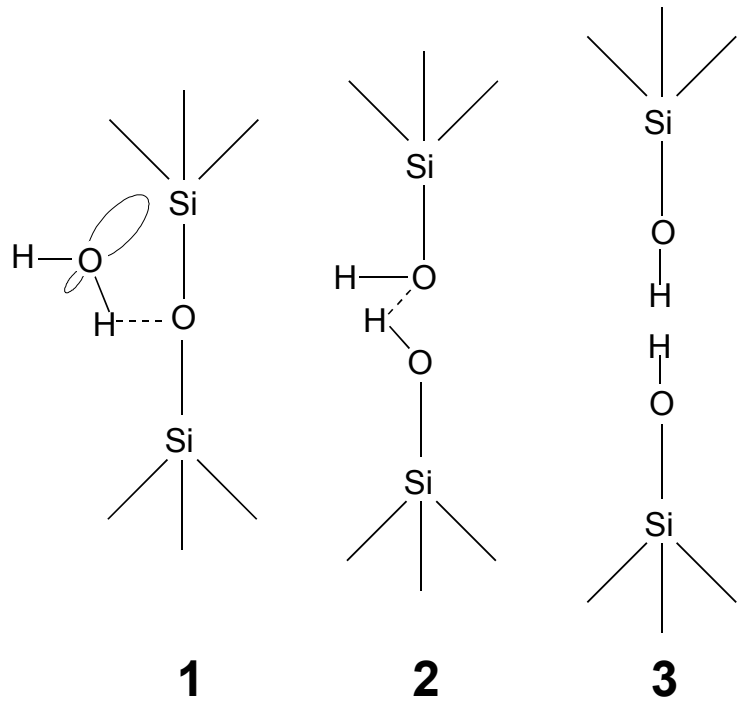


Figura 16.13. Mecanismo e ruptura de ligaduras, según Michalske y Freiman (10).

De acuerdo con este mecanismo, las regiones de la Figura 16.12 se describen del siguiente modo:

Región I: La velocidad de las fisuras, que es < 10^{-5} m/s, depende exponencialmente del valor de K_I aplicado. La velocidad de propagación de las fisuras está controlada por la acción del agua sobre las uniones Si-O-Si, tal como se mostró en la Figura 16.13.

Región II: La velocidad de propagación de fisuras, v, que oscila entre $10^{-5} < v < 10^{-3}$ m/s, es independiente del K_I aplicado. La cinética de fisuración está controlada por la velocidad de transporte del agua hasta la punta de la fisura.

Región III: La velocidad de las fisuras es superior a 10^{-3} m/s, y depende exponencialmente del valor de K_I. La velocidad de propagación de fisuras, en esta región, está exclusivamente controlada por la ruptura mecánica de las ligaduras.

El vidrio está compuesto por una red de tetraedros donde cuatro átomos de oxígeno rodean un átomo de silicio. El encadenamiento de estos tetraedros da lugar a la estructura del vidrio. La unión O-Si-O tiene un ángulo de 105°, llegando a 180° en el momento de la ruptura. Según Michalske y Bunker (11), para distorcionar la ligadura en esa magnitud se requieren 73 kilocalorías por mol. En cambio, en presencia de agua, la ligadura O-Si-O alcanza los 180° con solamene 30 Kilocalorías por mol. Este efecto es el que hace que la presencia del agua facilite la ruptura de las ligaduras Si-O-Si en el vidrio durante la corrosión bajo tensión. El vidrio también sufre corrosión bajo tensión en otros medios corrosivos, tales como el metanol, y el proceso de fisuración es el mismo que para el agua,

sólo que cuanto más grande es el tamaño de la molécula agresiva, tanto más lenta es la propagación de las fisuras.

REFERENCIAS

1. R. Fieschi, O. Tommasi y M. Bianucci, en CORSO EDUMAT, *DALLA PIETRA AL MICROCHIP*. Edición preliminar en CD del Instituto Nazionale per la Física della Materia, GIUNTI, Multimedia, Italia (1998).
2. E. A. Mari, en LOS VIDRIOS, Propiedades, Tecnologías de Fabricación y Aplicaciones, Editorial Américalee S.R.L., Buenos Aires, 1982.
3. J.M. Fernández Navarro, en EL VIDRIO, Constitución, Fabricación, Propiedades. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Instituto de Cerámica y Vidrio, Madrid, 1985.
4. W.F. Bogaerts y K.S. Agema, en ACTIVE LIBRARY ON CORROSION, versión 1.3, Edición en CD. Elsevier Science, Amsterdam, 1996, editado junto con NACE International, Houston 1996.
5. R.A. McCauley, en CORROSION OF CERAMICS, Marcel Dekker, Inc. New York, 1995.
6. M. Pourbaix, en ATLAS OF ELECTROCHEMICAL EQUILIBRIA IN AQUEOUS SOLUTIONS, Pergamon Press, Oxford, 1966.
7. PHASE DIAGRAMS FOR CERAMISTS. Volumenes I a X, American Ceramic Society, Westerville, Ohio.
8. C. M. Jantzen, NUCLEAR WASTE GLASS DURABILITY: I, Predicting Environmental Response from Thermodynamic (Pourbaix) Diagrams, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 75, No. 9, 2433-2448, (1992).
9. S. M. Wiederhorn, E. R. Fuller Jr. and R. Thomson, MICROMECHANISM OF CRACK GROWTH IN CERAMICS AND GLASSES IN CORROSIVE ENVIRONMENTS, Metal Science, Vol. 14, 450-458 (1980).
10. T. A. Michalske and S. W. Freiman, A MOLECULAR MECHANISM FOR STRESS CORROSION IN VITREOUS SILICA, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 66, No. 4, 284-288, (1983).
11. T. A. Michalske and B. C. Bunker, THE FRACTURING OF GLASS, Scientific American, Vol. 257, No. 6, pp.78-85, (1987).
12. D. R. Clarke and K. T. Faber, FRACTURE OF CERAMICS AND GLASSES, Journal of Physical Chemistry of Solids, Vol. 48, No. 11, 1115-1157 (1987).

Capítulo 17

DEGRADACIÓN DE POLÍMEROS

17.1. BREVE INTRODUCCIÓN A LA QUÍMICA DE LOS POLÍMEROS

La palabra *polímero* significa literalmente "muchas partes". Por material sólido polimérico se considera aquel que contiene muchas partes o unidades enlazadas entre sí químicamente (1). En este capítulo se estudiarán algunos aspectos generales de la degradación de materiales poliméricos industrialmente importantes, y primeramente se hará una breve reseña de la estructura química y propiedades de los mismos.

Los plásticos son un grupo grande y variado de materiales sintéticos, cuya forma se obtiene por procesos de conformado o moldeado. Al igual que se tienen muchos tipos de metales como aluminio o cobre, existen muchos tipos de plásticos como polietileno y nylon. La división de los plásticos se puede hacer en dos clases, *termoplásticos* y *plásticos termoestables,* dependiendo de cómo están enlazados químicamente.

Termoplásticos: son aquellos polímeros que para ser conformados requieren la aplicación de calor previo al enfriamiento que les confiere la forma definitiva. Estos materiales pueden ser recalentados y reformados varias veces sin sufrir cambios significativos en sus propiedades. Muchos termoplásticos poseen una larga cadena principal de átomos de carbono unidos covalentemente. A veces existen átomos de nitrógeno, oxigeno o azufre unidos por enlace covalente en la cadena molecular principal. A esta cadena también se pueden unir otros átomos o grupos de átomos covalentemente. En este grupo de termoplásticos, las cadenas moleculares se unen entre sí por enlaces secundarios.

Plásticos termoestables: fabricados con una forma permanente y vulcanizados o endurecidos por reacciones químicas, no se pueden refundir, y son degradados o descompuestos por calentamiento a temperatura elevada. Por ese motivo, los plásticos termoestables no se pueden reciclar. El término termoestable (la palabra griega *therme* significa calor), supone que el calor es necesario para el endurecimiento permanente del polímero. De todos modos existen muchos plásticos llamados termoestables que han sido endurecidos o vulcanizados a temperatura ambiente solamente por una reacción química. Muchos plásticos termoestables constan de una red de átomos de carbono unidos con enlaces covalentes para formar un *sólido* rígido. Pero a veces hay átomos de nitrógeno, oxígeno, azufre u otros átomos enlazados covalentemente formando parte de la red estructural termoestable.

Los plásticos son materiales técnicos importantes por muchas razones. Tienen una amplia gama de propiedades, algunas inalcanzables para otros materiales, y en muchos casos a bajo costo. El uso de plásticos para proyectos mecánicos ofrece muchas

ventajas entre las que se puede citar el ahorro de determinados componentes a través de diseños adecuados con estos materiales, la eliminación de muchas operaciones finales, la consecución de simplificaciones de montaje, reducción de peso, reducción de ruido y, en algunos casos, la eliminación de la necesidad de lubricación de ciertos componentes. Los plásticos son de amplia utilización en proyectos eléctricos, principalmente por sus excelentes propiedades aislantes. Las aplicaciones eléctricas-electrónicas de éstos incluyen conectores, interruptores, relés, componentes de sintonización de TV, bobinas, circuitos integrados y componentes de computadoras.

La cantidad de materiales plásticos usados por la industria se ha incrementado apreciablemente en los últimos años. Un buen ejemplo de este incremento se ve en la manufactura de automóviles. Los automóviles Cadillac 1959 habían llegado a incorporar aproximadamente 12 kilogramos de plásticos. En 1980, sin embargo, se llegaba a los 100 kilogramos por coche. El promedio del uso de plásticos por coche en 1990 fue de 150 kilogramos. Realmente, y aun cuando no todas las industrias acusan el aumento descrito para la automovilística, la utilización de plásticos con destino industrial ha experimentado una elevación global y generalizada.

17.2. ESTRUCTURA QUIMICA DE LOS POLIMEROS

Aunque el conocimiento de la estructura química de un polímero parecería ser un tema de poca relevancia para un ingeniero, es realmente muy importante ya que ella regula la mayoría de sus propiedades. Muchos de los procesos empleados para diseñar plásticos ingenieriles se basan en optimizar sus propiedades a través de la correcta manipulación de la estructura básica del polímero. Por ejemplo: se emplean técnicas especiales para procesar fibras poliméricas, y esto es debido a que las mismas tienen más rigidez y resistencia a lo largo de las fibras que la que tiene el polímero desorientado a partir del cual se las fabrica; y esto es debido a un proceso especial que se ha usado durante su fabricación, y que ha sido empleado para orientar los enlaces covalentes de la cadena polimérica en dirección axial a la fibra. El diseño de tal proceso hubiese sido imposible sin el conocimiento de la estructura química del polímero.

A continuación se describirá brevemente los distintos aspectos de la estructura química que son importantes para una comprensión de las propiedades de un polímero, las cuales afectan, obviamente, su empleo final y el mecanismo de su degradación.

Las unidades *mero* (parte) de un polímero están enlazadas entre ellas a través de fuertes enlaces covalentes. Los enlaces covalentes son muy diferentes a los enlaces metálicos que mantienen la estructura de los metales; o de los enlaces iónicos de materiales tales como el cloruro de sodio (sal común). Estos enlaces covalentes son los mismos que mantienen unidas a moléculas tales como el dióxido de carbono, la acetona o el benceno. Los enlaces covalentes son más fuertes que los enlaces metálicos, y a diferencia de éstos y de los enlaces iónicos son de carácter *direccional*. Esto hace que los enlaces en las moléculas de polímeros sean muy fuertes y difíciles de romper. Esto también hace que los enlaces covalentes se presenten solamente en unas pocas direcciones (las cuales son dictadas por las estructuras químicas y electrónicas de los átomos implicados), conduciendo a ángulos de enlaces fijos entre los átomos en la molécula del polímero. Estos enlaces covalentes son empleados en unir las unidades *mero* para dar polímeros de una, dos y (raramente) tres dimensiones. Los enlaces

covalentes fuertes se presentan dentro de la molécula de polímero, pero no para unir estas moléculas entre sí, ya que solamente se producen enlaces débiles entre moléculas de polímeros. Luego, a menos que se tenga un polímero con estructura tridimensional debido exclusivamente a la presencia de enlaces covalentes, es relativamente fácil romper su estructura tridimensional (con calor, por ejemplo), aunque sea difícil romper los enlaces dentro de la molécula misma de polímero.

En su estructura, los polímeros pueden tener diferentes elementos, pero muy pocos tienen más de cuatro tipos distintos de átomos. A pesar de ello, la unidad *mero* de muchos polímeros y la forma en que ellas se unen entre sí para formar un polímero macroscópico puede ser extremadamente compleja. Esto es debido a que pueden formarse distintos tipos de enlaces y a que los átomos involucrados pueden ser ordenados de muchas maneras diferentes.

La mayoría de los polímeros contienen principalmente carbono en su esqueleto debido a una característica casi exclusiva de este elemento, de formar enlaces covalentes consigo mismo. Los polímeros y otros compuestos en los que su estructura se basa en esta propiedad de los átomos de carbono, se denominan *compuestos orgánicos*. Aunque la mayoría de los polímeros son orgánicos, existen algunos de naturaleza inorgánica: por ejemplo, muchos vidrios cerámicos pueden ser considerados polímeros de este tipo. Sin embargo, debido a que la naturaleza de los enlaces involucrados en estos vidrios cerámicos son del tipo iónico (y no covalente), no son generalmente tratados como polímeros.

En los polímeros, el tipo más común de enlace entre átomos de carbono es aquel en que cada átomo tiene cuatro vecinos que están ordenados en forma simétrica alrededor del central, dando lugar a lo que se llama estructura tetraédrica (cuando se unen exclusivamente átomos de carbono a través de estos enlaces tetraédricos, se obtiene la forma conocida como *diamante*).

Otro tipo de enlace que se encuentra en los polímeros es el doble enlace entre átomos del mismo tipo (entre dos átomos de carbono, por ejemplo) o entre átomos distintos (entre un átomo de carbono y uno de oxígeno o de nitrógeno, por ejemplo). Aunque estos dobles enlaces conducen a enlaces mecánicamente fuertes, son más susceptibles al ataque químico.

Otro elemento muy común en los polímeros es el hidrógeno, que a diferencia del carbón sólo puede hacer un enlace con otro elemento. Por ese motivo, el hidrógeno nunca forma parte del esqueleto de un polímero.

17.2.1. Clases de polímeros sintéticos según su forma de crecimiento

Hay dos clases principales de polímeros de acuerdo a la forma en que crece su cadena cuando de los sintetiza: polímeros de adición y polímeros de condensación (2). Los *polímeros de adición* son el resultado de la adición rápida de una molécula a la vez, en una cadena creciente del polímero, por lo general a través de un intermediario reactivo (radical, catión o anión) en el extremo creciente de esa cadena. A veces, a los polímeros de adición se los llama de *crecimiento en cadena*, para describir así a la adición de una molécula a la vez, al extremo de una cadena. Los monómeros son por lo

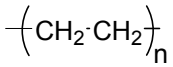
general alquenos (compuestos con dobles enlaces) y la polimerización implica adiciones sucesivas a dobles enlaces.

Los *polímeros de condensación* resultan de la reacción entre dos moléculas y la pérdida de una molécula pequeña (H_2O, HCl, etc.). Las condensaciones más comunes implican la formación de ésteres y amidas. En una polimerización de condensación, los monómeros pueden contener una gran variedad de grupos funcionales, y éstos no necesitan estar en el extremo de la cadena. A los polímeros por condensación de los llama de *crecimiento por etapas*, porque crecen por pasos.

17.2.2. Clases de polímeros sintéticos según su cadena

a) Polímeros hidrocarbonados

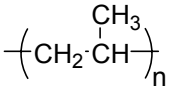
Son polímeros en los cuales se encuentran únicamente átomos de carbono y de hidrógeno, y que dan lugar a los denominados *termoplásticos*. En muchos de ellos, la unidad *mero* es muy simple, siendo el polímero más sencillo de todos el *polietileno* (PE). El polietileno puede ser representado como la múltiple repetición de su unidad *mero*:



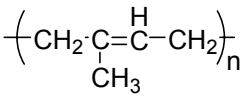
donde n es un número grande. Aunque el PE es un termoplástico importante, es también empleado como un plástico ingenieril en sus formas de alto peso molecular, alta densidad y ultra alto peso molecular.

Es de notar que la estructura del polietileno es una combinación de dos unidades idénticas ($-CH_2-$) y que ésta, en realidad, podría ser la unidad *mero* del polietileno. Sin embargo, como el PE es polimerizado a partir de un compuesto llamado etileno ($H_2C=CH_2$), y como casi todos los polímeros tienen al menos 2 átomos en su esqueleto, se considera que la unidad *mero* del PE está compuesta por 2 átomos de carbono y 4 de hidrógeno.

Un *mero* algo más complicado es encontrado en el polipropileno (PP), el cual es empleado como termoplástico para productos tales como botellas y jeringas para medicina, fibras textiles y bolsas de embalaje. Su estructura puede ser representada por:



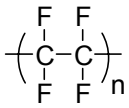
Otros polímeros hidrocarbonados tienen unidades *mero* más complejas, tales como el polímero natural conocido como goma:



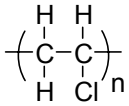
b) Polímeros de cadena carbonada

No todos los plásticos ingenieriles están basados en polímeros hidrocarbonados, aunque sólo unos pocos elementos, además del carbono e hidrógeno, se encuentran frecuentemente en los polímeros. Estos elementos son cloro, flúor, oxígeno y nitrógeno.

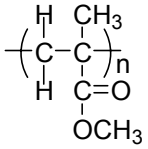
El politetraflúoretileno (PTFE) es uno de los polímeros no hidrocarbonados más simples. Su *mero* se asemeja al del PE, con la diferencia que los hidrógenos de éste son reemplazados por flúor:



Uno de los polímeros más ampliamente utilizados en el cloruro de polivinilo (PVC), cuya estructura *mero* se muestra a continuación:



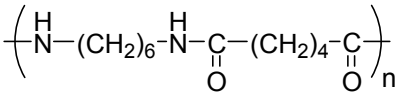
El polimetilmetacrilato tienen una unidad *mero* algo más compleja:



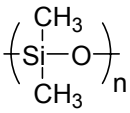
c) Polímeros heterocadena

Además del carbono, hay otros dos elementos que se pueden encontrarse en el esqueleto de los polímeros, y ellos son el oxígeno (que se enlaza covalentemente por medio de dos enlaces) y el nitrógeno (que se enlaza covalentemente con tres enlaces). El azufre también se encuentra en algunos polímeros, y al igual que el oxígeno se enlaza covalentemente con dos enlaces. El silicio aparece en una familia especializada de polímeros denominada siliconas, y al igual que el carbono, se une covalentemente a través de cuatro enlaces tetraédricos, pero forma cadenas no tan largas como lo hace el carbono.

Los polímeros que tienen en su esqueleto dos o más átomos diferentes, se denominan polímeros heterocadena, y son, a menudo, más fuertes y tienen mayor resistencia térmica que los de cadena carbonada. El más común de estos polímeros es el Nylon 66:



El silicio y el oxígeno constituyen el esqueleto de las siliconas, pero pese a ser un polímero inorgánico, invariablemente se encuentran átomos de carbono como ramificaciones del esqueleto. La silicona más común es la polidimetil siloxano (PDMS):

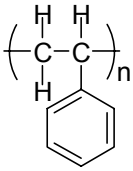


Estas siliconas no son empleadas como plásticos ingenieriles, sino como adhesivos, selladores, lubricantes y elastómeros.

d) Polímeros que contienen anillos aromáticos

Son los polímeros que en su estructura contienen compuestos aromáticos tales como el benceno (o grupo fenilo). La característica de este anillo bencénico es que está formado por un ciclo de 6 carbonos, con enlaces simples y dobles alternados, que a través de un fenómeno llamado *resonancia* hacen que cada uno de estos enlaces tengan una propiedad intermedia entre uno simple y uno doble, lo que les da una estabilidad química particular.

Este anillo aromático puede presentarse unido al esqueleto del polímero o como un grupo lateral. Esto es muy importante para las propiedades del polímero, ya que, por ejemplo, los polímeros termoplásticos de alta temperatura, invariablemente contienen al anillo bencénico en su estructura. El termoplástico más difundido dentro de este grupo es el poliestireno (PS):



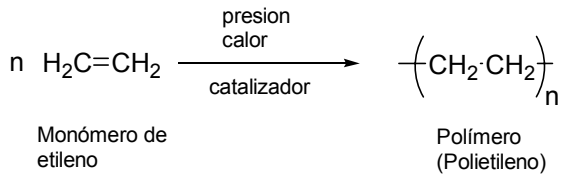
17.2.3. Cadenas largas versus polímeros reticulares

Las diferencias que se encuentran entre los polímeros termoplásticos y los termoestables es debida a diferencias entre los enlaces involucrados. Los termoplásticos son invariablemente compuestos por largas moléculas individuales unidas entre sí por enlaces químicos secundarios, los cuales son mucho más débiles que los enlaces covalentes primarios que mantienen a las moléculas unidas. A su vez, los plásticos termoestables están compuestos por algún tipo de estructura tridimensional que forma un retículo unido covalentemente. Como resultado de esta diferencia de enlaces, en promedio, los termoplásticos tienen menor resistencia a la temperatura que los termoestables

17.3. EJEMPLO DE POLIMERIZACION RADICALICA POR ADICION.

17.3.1. Reacción general para la polimerización del etileno y grado de polimerización

La reacción general para la polimerización en cadena de monómeros de etileno a polietileno puede escribirse como (1, 3, 4):



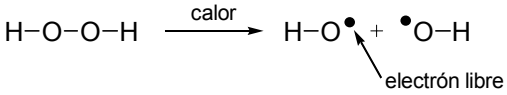
La unidad más pequeña que se repite en la cadena del polímero es llamada un *mero*. El mero polietilénico es $(\text{-}CH_2\text{-}CH_2)\text{-}$ y aparece indicado en la ecuación de arriba. El subíndice *n* es conocido como *grado de polimerización (GP)* de la cadena del polímero y es equivalente al número de subunidades o meros en la cadena molecular polimérica. La media del GP para los grupos de polietileno varia desde aproximadamente 3500 a 25000, correspondiendo a las masas moleculares medias entre 100 000 y 700 000 g/mol.

El conjunto de reacciones de polimerización en cadena de monómeros de etileno hasta polímeros lineales como el polietileno, puede ser dividido en las siguientes etapas: (1) iniciación; (2) propagación; (3) terminación.

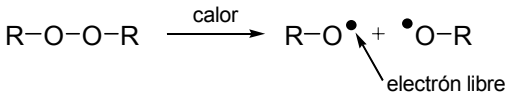
Iniciación. Para la polimerización en cadena del etileno de debe utilizar uno de los muchos tipos de catalizadores al efecto. Aquí se considerará el uso de peróxidos orgánicos, los cuales actúan como formadores de radicales libres.

Un *radical libre* puede ser definido como un grupo de átomos que teniendo un electrón desapareado (electrón libre) puede unirse covalentemente a un electrón desapareado (electrón libre) de otra molécula.

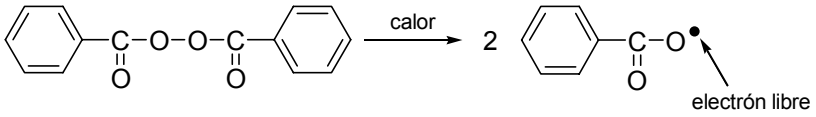
Se comenzará examinando el mecanismo de cómo una molécula de peróxido de hidrógeno, H_2O_2, puede romperse en dos radicales libres mediante el siguiente proceso:



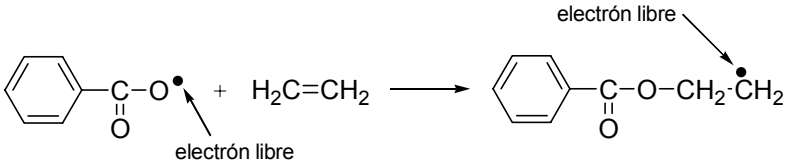
En la polimerización en cadena del etileno, vía radicales, se precisa que un peróxido orgánico pueda descomponerse por los mismos caminos que el peróxido de hidrógeno. Si se representa un peróxido orgánico como R-O-O-R, donde R es una cadena o grupo funcional orgánico, su calentamiento conducirá a la formación de dos radicales de una manera similar al peróxido de hidrógeno indicado arriba:



El peróxido de benzoílo es el peróxido orgánico que se utiliza con más frecuencia para iniciar reacciones de polimerización en cadena debido a su facilidad para descomponerse en radicales libres como se muestra a continuación:

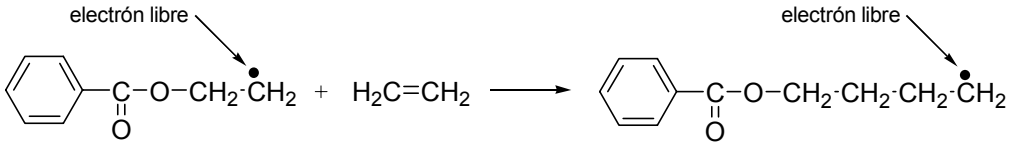


Uno de los radicales libres creados en la descomposición del peróxido orgánico puede reaccionar con la molécula de etileno para formar un nuevo radical libre de cadena más larga, como se muestra en la reacción siguiente:



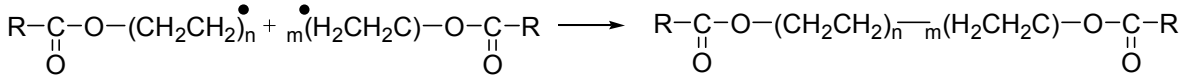
El radical orgánico libre actúa de esta manera como catalizador iniciador para la polimerización del etileno

Propagación. El proceso de extensión de la cadena polimérica por la sucesiva adición de unidades de monómeros se llama *propagación.* El doble enlace en el extremo de una unidad monomérica de etileno reacciona en forma "totalmente abierta" con un radical libre, contribuyendo a su extensión por unión covalente a dicho radical. De este modo, la cadena del polímero se hace cada vez más larga por la reacción:



Las cadenas de polímeros en la polimerización en cadena mantienen un crecimiento continuado debido a que la energía total del sistema se ve disminuida por el proceso de polimerización. Esto es, la suma de las energías de los polímeros producidos es menor que la suma de las energías de los monómeros que producen los polímeros. El grado de polimerización *(GP)* de los polímeros producidos por la polimerización en cadena varía dependiendo del material polimérico. Para el polietileno comercial el *GP* promedio usual está comprendido entre 3500 y 25000.

Terminación. La *terminación* puede suceder por la adición de un radical libre finalizador o cuando dos cadenas se combinan. Otra posibilidad es que pequeñas cantidades de impurezas catalicen la reacción de finalización de la cadena polimérica. La terminación por emparejamiento de dos cadenas puede ser representada por la reacción:



17.4. BREVE RESEÑA DE LA RELACION ENTRE ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LOS POLIMEROS

Aunque los polímeros son moléculas muy grandes, sus propiedades químicas y físicas se pueden explicar con los conocimientos que se tienen de las moléculas más pequeñas. Por ejemplo, cuando se derrama una base (álcali) sobre una tela de poliéster, se debilita la tela por que la base hidroliza algunos de los enlaces éster. Aunque los polímeros no cristalizan o funden como las moléculas pequeñas, se pueden detectar zonas cristalinas y medir la temperatura a la cual funden esos cristalitos. A continuación se describirá brevemente algunos de los aspectos importantes de la cristalinidad y el comportamiento térmico de los polímeros (3).

17.4.1. Cristalinidad de los polímeros

Aunque los polímeros rara vez forman grandes cristales, característicos de otros compuestos orgánicos, muchos de ellos sí forman regiones cristalinas microscópicas, llamadas *cristalitos*. Un polímero muy regular que se empaqueta bien en una red cristalina será cristalino, y por lo general, más denso, fuerte y rígido que un polímero semejante con menor grado de cristalinidad. El polietileno es un ejemplo de cómo afecta la cristalinidad a las propiedades físicas de un polímero. La polimerización por radicales libres forma un polietileno muy ramificado que se constituye en cristalitos muy pequeños debido a que la ramificación al azar de la cadena destruye la regularidad de los cristalitos. Se fabrica un polietileno no ramificado de alta densidad empleando un catalizador específico. La estructura lineal del material de alta densidad se empaqueta más fácilmente en una red cristalina, de modo que forma cristalitos más grandes y más fuertes. Se dice que el polietileno de alta densidad tiene mayor grado de cristalinidad y que por lo tanto es más denso, resistente y más rígido que el material de baja densidad. La estereoquímica del polímero (cómo crece espacialmente) también afecta su cristalinidad.

17.4.2. Propiedades térmicas

A bajas temperaturas, los polímeros de cadena larga son vítreos. Son sólidos inelásticos, y un fuerte impacto provoca su fractura. Cuando se eleva la temperatura, el polímero pasa por una temperatura de transición vítrea, que se representa por T_g. Por arriba de T_g un polímero muy cristalino se vuelve flexible y moldeable. Se dice que es un termoplástico, porque la aplicación de calor lo ha hecho plástico (moldeable). A medida que se eleve más la temperatura, el polímero alcanza la temperatura de fusión cristalina, representada por T_m. En esta temperatura, los cristalitos se funden y las moléculas individuales se deslizan entre sí. Más arriba de T_m, el polímero es un líquido viscoso y se puede extruir a través de hileras para formar fibras, las cuales se enfrían inmediatamente en agua para formar cristalitos, y se estiran para orientar los cristalitos a lo largo de la fibra, aumentando así su resistencia. Los polímeros de cadena larga con

baja cristalinidad (llamados polímeros amorfos) se hacen elásticos cuando se calientan por arriba de la temperatura de transición vítrea. Un mayor calentamiento los convierte en más pegajosos y menos sólidos, hasta que pasan a ser líquidos viscosos sin punto de fusión definido. Estas transiciones de fase sólo se aplican a los polímeros de cadena larga. Los polímeros con enlaces cruzados pueden permanecer elásticos y no fundir hasta que la temperatura sea tan alta que el polímero se comienza a descomponer.

17.4.3. Plastificantes

En muchos casos, un polímero presenta propiedades deseables para determinados usos, pero es demasiado quebradizo, ya sea porque su temperatura de transición vítrea (T_g) es mayor que la temperatura ambiente, o porque el polímero es demasiado cristalino. En tales casos, con frecuencia se agrega un plastificante para hacerlo más flexible. Un plastificante es un líquido no volátil que se disuelve en el polímero, disminuye la atracción entre las cadenas poliméricas y permite que se deslicen entre sí. El efecto general del plastificante es reducir la cristalinidad del polímero y disminuir su temperatura de transición vítrea (T_g). Un ejemplo común de polímero plastificado es el cloruro de polivinilo. La forma normal tiene una T_g de aproximadamente 80°C, muy por arriba de la temperatura ambiente. Sin un plastificante, el "vinilo" es rígido y quebradizo. Por ese motivo se agrega al polímero ftalato de dibutilo para bajar su temperatura de transición vítrea a unos 0°C. Este material plastificado es la película flexible, un poco elástica, con que se fabrican los impermeables, zapatos y techos de automóviles. Sin embargo, el ftalato de dibutilo es ligeramente volátil y se evapora de manera gradual con el tiempo, el vinilo pierde su plastificante y se hace duro y quebradizo.

17.5. DEGRADACION DE SISTEMAS POLIMERICOS

Se denomina degradación a cualquier cambio no deseado en las propiedades, que ocurre luego que un material ha sido puesto en servicio. La degradación puede afectar a los polímeros químicamente o a los sistemas poliméricos química o físicamente (por ejemplo desgaste de gomas, pérdida de plastificantes por evaporación, separación del polímero de los rellenos rígidos dejando huecos en la interfase, etc.). Para contrarrestar la degradación se pueden agregar ciertos estabilizantes que interfieren con reacciones específicas (5, 6).

El estudio de la degradación tiene un doble objetivo, por un lado se trata de extender la duración o vida útil de los materiales fabricados a base de polímeros; y por el otro lograr su destrucción deliberada, o su transformación y aprovechamiento para otros usos una vez que ha terminado dicha vida útil, evitando así problemas de contaminación ambiental.

Como ejemplos se pueden mencionar que el **polietileno** (PE) se hace quebradizo cuando se encuentra sometido a temperatura mayor que la ambiente en atmósfera de oxígeno (aumenta su fragilidad y se fragmentan las cadenas); el **policloruro de vinilo** (PVC) se colorea después de períodos prolongados a la intemperie (se deshidrohalogena dando insaturaciones en la cadena), y el **caucho** que se reblandece y hace pegajoso por rotura de las cadenas causada por agentes oxidantes.

17.5.1. Agentes de degradación

En general, todos estos agentes actúan simultáneamente, excepto a nivel de laboratorio donde se los puede hacer actuar individualmente.

17.5.1.1. Calor- Termodescomposición o degradación térmica

La mayor parte de los polímeros orgánicos no son estables por períodos prolongados de tiempo, en aire, a temperaturas superiores a 200°C. Esta inestabilidad térmica es debida, en parte, a su degradación por oxidación, pero también a procesos de descomposición no oxidante, que se denomina genéricamente degradación térmica.

La forma en la cual un polímero se degrada bajo la influencia de energía térmica en una atmósfera inerte está determinada, por un lado por la estructura química del polímero en sí mismo, y por el otro lado, por la presencia de estructuras inestables (impurezas o aditivos). La degradación térmica no ocurre hasta que la temperatura sea tan alta como para que se rompan los enlaces químicos primarios.

El proceso de descomposición térmica (a veces denominado pirólisis) está caracterizado por una serie de índices experimentales: *temperatura inicial de descomposición* ($T_{d,0}$), que es la temperatura a la cual la pérdida de peso durante el calentamiento es medible; *temperatura media de descomposición* ($T_{d,½}$), que es la temperatura a la cual la pérdida de peso es del 50% (a velocidad constante de calentamiento); *energía promedio de activación* ($E_{act,d}$), determinada por la velocidad de pérdida de peso en función de la temperatura y *cantidad de residuo carbonoso* al final de la pirólisis (a una temperatura estándar, generalmente 900°C).

Algunos de estos valores se muestran en la Tabla 17.1 (7). Las temperaturas características dependen de la velocidad de calentamiento aplicada durante la pirólisis, ya que a mayor velocidad de calentamiento, las temperaturas características se corren hacia valores mayores. Los datos tabulados corresponden a una velocidad de calentamiento de aproximadamente 3°C/min.

Existen dos tipos de degradación térmica polimérica: depolimerización de cadena (polimetilmetacrilato PMMA, poli-α-metilestireno, politetraflúoretileno PTFE) en la cual se obtienen monómeros; y degradación al azar, donde se obtienen muchos productos de degradación (polietileno PE). Estos dos tipos de degradación térmica pueden ocurrir separadas o en combinación.

En la polimerización por adición, la reacción de propagación es reversible y existe una temperatura superior, por encima de la cual se favorece la depolimerización (o depropagación). En estos polímeros, la acción de la temperatura elevada genera radicales libres en las cadenas. Si estos radicales libres se localizan en los grupos terminales, pueden dar lugar a una depolimerización progresiva. En esta depolimerización, la etapa de depropagación (inversa a la de propagación que formó el polímero) se repite sucesivamente y, mediante ella, el polímero va desarmando sus unidades monoméricas una a una. El polímero depolimeriza de esta manera, dando monómero. Para que este mecanismo ocurra, el radical libre generado en la unidad terminal de la cadena polimérica, ha de ser suficientemente estable y no ha de haber

centros a los cuales pueda transferir su actividad. Este mecanismo es el observado en el polimetacrilato de metilo y en otros metacrilatos.

Tabla 17.I. Degradación térmica de algunos polímeros (7).

POLIMERO	$T_{d,0}$ (K)	$T_{d,1/2}$ (K)	E_{act} (kJ/mol)	Rend. Monómero (%)
Polimetileno	660	687	300	0
Polietileno	653	677	264	0
Polipropileno	593	660	243	0
Poliisobutileno	-	621	205	20
Poliestireno	600	637	230	≈ 50
Poli (m-metilestireno)	-	631	234	45
Poli (α-metilestireno)	-	559	230	> 95
Poli fluoruro de vinilo	623	663	-	-
Poli cloruro de vinilo	443	543	134	0
Poli triflúoretileno	673	685	222	≈ 1
Poli cloro-triflúoretileno	-	653	239	27
Poli tetraflúoretileno	-	782	339	> 95
Poli vinilciclohexano	-	642	205	0,1
Poli alcohol vinílico	493	547	-	0
Poli acetato de vinilo	-	542	-	0
Poli acrilonitrilo	563	723	-	-
Poli metilacrilato	-	601	-	0
Poli metilmetacrilato	553	610	218	95
Polibutadieno	553	680	260	2
Poliisopreno	543	596	250	-
Poli (p-fenileno)	> 900	> 925	-	0
Polibencilo	-	703	209	0
Poli p-xilileno	-	715	306	0
Poli óxido de etileno	-	618	193	0
Poli óxido de propileno	-	586	147	1
Poli etilen tereftalato	653	723	-	0
Poli dian tereftalato	673	≈ 750	-	0
Poli dian carbonato	675	≈ 750	117?	0
Poli hexametilen adipamida	623	693	-	-
Poli caproamida (Nylon 6)	623	703	180	-
Celulosa	500	600	210	-

En otros polímeros, la reacción de termodescomposición no comienza en los grupos terminales sino que lo hace al azar, en unidades intermedias, de modo que la cadena se fragmenta en trozos de distintos tamaños. Este es el caso de la descomposición del poli-α-metilestireno. En este polímero, la rotura al azar continúa sobre los fragmentos para dar finalmente el monómero. De este modo, la

depolimerización paulatina del PMMA y la rotura al azar del poli-α-metilestireno dan monómeros, pero los mecanismos de degradación son diferentes.

Otros polímeros, al descomponerse térmicamente no dan monómero, o lo dan pero acompañado de otros productos. Por ejemplo, el polietileno (PE) se descompone dando una gama de hidrocarburos insaturados que contienen de 2 a 70 átomos de carbono. En la degradación, los radicales libres generados son muy reactivos y se encuentran rodeados de hidrógeno y con ellos dan reacciones de transferencia intramolecular con preferencia a la de propagación.

La sustitución de los hidrógenos por flúor, evita esta transferencia, y por ese motivo el politetraflúoretileno (PTFE) da exclusivamente monómero. Este polímero es muy estable térmicamente; no obstante, no resiste períodos prolongados a 350-400°C.

La degradación térmica no es propia sólo de los polímeros de adición. Los de condensación también descomponen al calentar. Por ejemplo los poliésteres, como el polietilentereftalato (PET), que es muy estable, se descompone a temperaturas entre 300 y 550°C, dando principalmente CO_2, acetaldehído y ácido tereftálico, además de otros productos en pequeñas proporciones.

17.5.1.2. Radiación – Degradación fotoquímica

La palabra "weathering" se aplica a la exposición al aire libre, donde la luz solar actúa por la radiación ultravioleta emitida, así como también por el calor desarrollado por la absorción infrarroja. El espectro de ondas electromagnéticas varía entre ondas de radio de alta longitud de onda (λ) y baja frecuencia (ν), hasta rayos gama de pequeña longitud de onda.

La energía (E) asociada a un fotón (la unidad más pequeña de energía radiante) está relacionada con la longitud de onda (λ) o la frecuencia (ν) a través de la constante de Planck (h) y la velocidad de la luz (c):

$$\lambda.\nu = c = 3{,}0x10^{8}\, m/s$$

$$\frac{E}{\nu} = h = 6{,}62x10^{-27}\, erg.s$$

La mayoría de la energía espectral solar se encuentra en la región visible (entre 380 nm y 800 nm). En el límite inferior (λ=380 nm), la energía se aproxima o excede la correspondiente a la disociación de varios enlaces covalentes encontrados en los polímeros. Si bien es cierto que la luz incidente puede ser transmitida, refractada o dispersada; si es absorbida localmente por un polímero, puede ocurrir la disociación, frecuentemente con la pérdida de átomos de hidrógeno, dando un radical libre sobre la cadena. Cuando la radiación involucrada es la ultravioleta o la gama, estas disociaciones son mucho más probables, y la probabilidad de penetración también se incrementa al incrementar la frecuencia.

En la degradación fotoquímica la energía de activación es suministrada por la luz solar. La mayoría de las reacciones químicas ordinarias involucran energías de

activación entre 60 y 270 kJ/mol. Esto es energéticamente equivalente a la radiación de longitud de onda entre 1900 nm y 440 nm. Las energías requeridas para romper enlaces covalentes simples van desde 165 a 420 kJ/mol, la que corresponde a radiación de longitudes de onda de 710 nm a 290 nm. Esto significa que la radiación en la región del UV cercano (300-400 nm) es suficientemente energética para romper la mayoría de los enlaces covalentes simples, excepto los muy fuertes como C-H e O-H.

Solamente la parte de radiación que es realmente absorbida por el material puede ser activa químicamente (8). La mayoría de los polímeros puros (orgánicos y sintéticos), PE, PP, PVC, etc. no absorben a longitudes de onda mayores a 300 nm debido a su estructura ideal, y por lo tanto no serían afectados por la luz solar. Sin embargo, estos polímeros, a menudo se degradan cuando se los somete a la luz solar, y esto es atribuido a la presencia de pequeñas cantidades de impurezas o defectos estructurales, los cuales absorben luz e inician la degradación. Mucha de la energía absorbida es usualmente disipada por otros procesos sin radiación (rotaciones o vibraciones moleculares), o por emisión secundaria (fluorescencia). Estas impurezas son grupos carbonilo (C=O) presentes en aldehídos y cetonas y también peróxidos. La ruptura primaria de cadena o la formación de radicales libres es seguida por fragilización (aumento de rigidez) debido a entrecruzamientos, pero las reacciones secundarias, especialmente en presencia de oxígeno, causa la posterior degradación del polímero. Las propiedades mecánicas (resistencia a la tracción, elongación, resistencia al impacto, etc.) pueden deteriorarse drásticamente. También se desarrollan productos coloreados de degradación. En la tabla 17.2 (7) se muestran los efectos que sufren los polímeros fotodegradados.

La solución al problema es utilizar absorbedores UV, como por ejemplo o-hidroxibenzofenonas, u o-hidroxifenilbenzotriazoles, que absorben radiación entre 300 nm y 400 nm y disipan la energía de forma no dañina transformándola en calor, por ejemplo.

17.5.1.3. Químicos

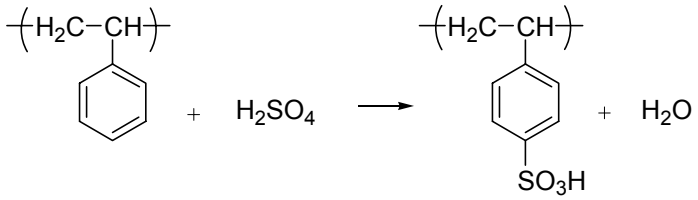
1.- Con respecto al ataque químico, es imposible condensarlo o resumirlo debido a la gran variedad de especies químicas y polímeros existentes. Siempre que un polímero sea sugerido como material de construcción en una planta química, es necesario realizar consideraciones muy completas y profundas sobre la resistencia a los reactivos químicos involucrados. Las cañerías poliméricas y recubrimientos de tanques son usados para ácidos y álcalis, agentes reductores y oxidantes y todo tipo de reactivos orgánicos. En cada caso, la solución más económica sería específica ya que entrarán en juego factores tales como costos iniciales, versatilidad y mantenimiento.

Muchos reactivos químicos atacan a los polímeros. Reacciones que ordinariamente ocurrirían con moléculas pequeñas también ocurren en polímeros, dando los mismos grupos funcionales y grupos reactivos. Así como el benceno y el tolueno son rápidamente sulfonados cuando se exponen a ácido sulfúrico, lo mismo sucede con el poliestireno (PS) cuando es expuesto a líquidos y gases que contienen ácido sulfúrico:

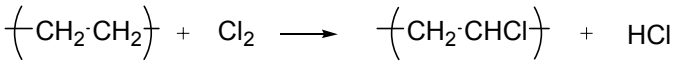
Tabla 17.2.- Fotodegradación de polímeros (7).

POLIMERO	PROP. MECANICAS	DECOLORACION
Polimetilmetacrilato	**0**	**0**
Poliacrilonitrilo	**0**	**0**
Algodón	**n**	**B**
Rayón	**n**	**n**
Polioximetileno	**n**	**n**
Polietileno	**nn**	**0**
Policloruro de vinilo	**0**	**nn**
Nylon 6	**n**	**nn**
Poliestireno	**n**	**nn**
Polipropileno	**nnnn**	**0**
Policarbonato	**nn**	**nn**
Lana	**n**	**nnn**
Poliuretanos	**n**	**nnn**
Polisulfonas	**nnn**	**nnnn**

Nota: Significado de los símbolos: **B** mejora; **0** sin cambios; **n** deterioro suave; **nn** deterioro moderado; **nnn** deterioro fuerte; **nnnn** deterioro muy fuerte.



Los polímeros parafínicos comunes (PE y PP) son relativamente inertes a los productos químicos, pero son atacados por reactivos químicos fuertes. Por ejemplo, el PE puede ser clorado al igual que las parafinas:



Los polímeros que contienen grupos polares, tales como el PVC y los polímeros de condensación, tales como el Nylon 66, son más susceptibles que otros polímeros.

2.- El proceso de oxidación es muy importante, ya que la energía térmica es capaz de oxidar polímeros carbonados a través de una reacción en cadena.

Iniciación

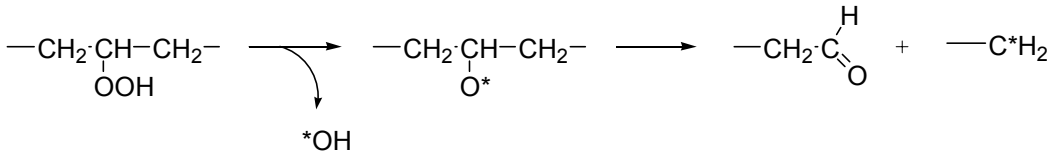
(producción de R^*)

$$P \rightarrow R^*$$

Propagación

$$R^* + O_2 \rightarrow RO_2^*$$
$$RO_2^* + RH \rightarrow ROOH + R^*$$
$$ROOH \rightarrow RO^* + HO^*$$

El proceso de incorporación de oxígeno al polímero (oxidación) va acompañado de otras reacciones de rotura o escisión de la cadena, que tienen lugar fundamentalmente a partir de los grupos hidroperóxidos.



Este tipo de reacciones de escisión son las que rebajan (degradan) el peso molecular, y esta disminución en el peso molecular se manifiesta negativamente en las propiedades útiles de los polímeros (reblandece a los elastómeros y hace quebradizos a los polímeros cristalinos).

Terminación

$$2\ R^* \rightarrow R\text{-}R$$
$$RO_2^* + R^* \rightarrow ROOR$$
$$2\ RO_2^* \rightarrow \text{productos no radicálicos}$$

Los productos finales consisten en enlaces covalentes C-C, enlaces peróxidos y en algunos casos hidroperóxidos. A pesar que cualquier enlace C-H puede ser atacado, las posiciones que son especialmente vulnerables son aquellas adyacentes a un doble enlace o un enlace éter o a un carbono terciario.

En el laboratorio, los efectos de oxidación son medidos por varios tipos de ensayos. Comúnmente las muestras de un sistema polimérico son envejecidas a una temperatura elevada en nitrógeno, aire u oxígeno. Para aire se utiliza una estufa con circulación. La exposición en nitrógeno puro u oxígeno generalmente es llevada a cabo en tubos sellados. Los cambios en la estructura pueden inferirse a partir de cambios en las propiedades físicas o mecánicas tales como módulo o elongación a la rotura. Un análisis más sofisticado consistiría en efectuarle un estudio por espectroscopía infrarroja.

La oxidación puede producirse por acción directa de energía luminosa, en vez de por concentración de energía térmica. En este caso se tiene una fotooxidación. Este es un mecanismo muy importante de degradación que actúa a bajas temperaturas. La etapa que inicia este mecanismo es la absorción de un fotón UV por un cromóforo. Este puede ser un grupo propio del polímero, o un grupo externo a él que actúa como fotosensibilizador y que está presente en alguna impureza, o se ha tomado previamente por algún otro proceso.

3.- La humedad puede ser importante actuando como plastificante o actuando como solvente para algunas especies catalíticas. La luz UV y el oxígeno usualmente

tendrán distintos efectos sobre un polímero dependiendo de la humedad. Esto es especialmente cierto cuando el polímero tiene un sustancial contenido de humedad en equilibrio. Por ejemplo el contenido de humedad del Nylon varía entre 0 y 5% dependiendo de la humedad ambiente, mientras que para el PE es casi 0%.

La penetración de agua en la interfase entre dos fases puede causar delaminación. Otra relación con el agua es la hidrólisis. Por ejemplo, en los primeros uretanos comerciales (1950) se encontró que los grupos uretanos eran fácilmente hidrolizables, incrementando su velocidad para pHs mayores que 7. Las formulaciones actuales son mucho menos sensibles. Los polímeros de cadena estrictamente hidrocarbonada son inertes a la humedad, pero aquellos con grupos polares pueden disolver apreciable cantidad de humedad y ser sensibles a ella. Cuando en la cadena hay grupos hidrolizables (poliésteres, poliamidas, etc.) puede ocurrir degradación por hidrólisis, aunque el proceso a temperatura ambiente y pH neutro no suele ser importante. Puede acelerarse en otras condiciones, por ejemplo durante el tratamiento de estos polímeros para su conversión en fibras textiles (teñido).

17.5.1.4. Biológicos

Los tres mecanismos de degradación más importantes son la oxidación, la hidrólisis y la termodescomposición. Sin embargo, existe un cuarto mecanismo de degradación que es la biodegradación (acción depolimerizante por microorganismos, hongos y bacterias). En general es sólo importante en polímeros de origen natural. Los microorganismos son capaces de hidrolizar los enlaces peptídicos y glicosídicos de los biopolímeros, pero no suelen atacar a las cadenas de la mayoría de los polímeros sintéticos. Estos son generalmente estables a la acción biodegradable. La mayoría de las soluciones poliméricas en agua están sujetas al ataque biológico. También lo están las aislaciones y cables enterrados, pinturas de casas y botes.

17.5.1.5. Mecánicos

Agentes puramente mecánicos pueden incluir el efecto de solventes en las dimensiones macroscópicas del material (hinchamiento de gomas y fundidos). Los solventes pueden extraer porciones de sistemas poliméricos (por ejemplo, el plastificante de un sistema basado en PVC). El hinchamiento en la superficie puede ocasionar una tensión que luego es liberada por crazing. Las líneas “craze” consisten en un polímero orientado y se hacen evidentes por su opacidad en polímeros vítreos sometidos a tensión por una cupla puramente mecánica o por absorción superficial de un líquido.

La agitación a alta velocidad, el flujo turbulento y la irradiación ultrasónica de soluciones poliméricas pueden causar cambios en la estructura polimérica. La respuesta predominante es la disminución del peso molecular, ya que la recombinación de radicales no se ve favorecida en solución.

En ausencia de oxígeno, varios radicales carbonados pueden generarse por efecto mecánico. Bajo calentamiento los radicales generados atacan a la matriz y llevan a más reacciones de rotura a través de reacciones por radicales. En presencia de

oxígeno, aún a bajas temperaturas, puede haber conversión a radicales peroxilos. Así, el trabajado mecánico genera radicales primarios que luego se oxidan. Las variables que deben tenerse en cuenta son la temperatura, el tiempo y el torque aplicado.

17.5.2. Separación de fase y falla interfacial

La degradación de un sistema polimérico puede tener lugar sin cambiar la estructura de todo el polímero. Los dos casos mas comunes son cuando un componente de una mezcla homogénea es extraído y cuando los componentes de un arreglo heterogéneo son delaminados. La extracción del plastificante del PVC no siempre requiere de solventes orgánicos, el agua jabonosa en contacto con una espuma o película durante el tiempo suficiente, puede extraer los plastificantes de bajo peso molecular. Cuando un sistema plastificado se pone en contacto físico con un polímero no plastificado, el plastificante puede migrar de uno a otro.

La delaminación consiste en capas que se separan una de otras (por ejemplo aglomerados aserrín-resina fenólica, a medida que la madera se hincha por humedad, el adhesivo es desplazado). Los agentes de acoplamiento pueden disminuir este efecto. Los sistemas que pueden delaminar no siempre son, obviamente, tan heterogéneos al empezar (grandes inyecciones de PE para grandes objetos desarrollan una capa que se separa, despega o pela en la vecindad del punto de inyección a medida que envejece). La estructura cristalina del polímero que primero entra a la cavidad fría y reviste las paredes, es diferente a la de la estructura desarrollada por el subsecuente polímero enfriado más lentamente. La interfase entre los dos representa un plano de debilidad, el cual es agravado por agua caliente y detergente. Las tensiones mecánicas a menudo también inducen delaminación.

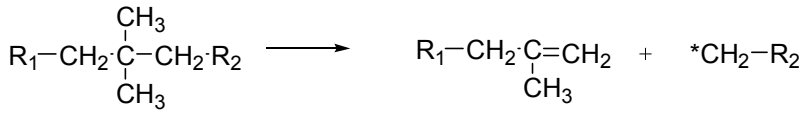
17.6. DEGRADACION DE POLIMEROS

Se puede hablar de degradación que afecte a la cadena principal del polímero o a las cadenas laterales. Algunos efectos degradativos sobre la cadena principal son:
1.- Escisión (rotura).
2.- Depolimerización
3.- Entrecruzamiento.
4.- Cambio de enlaces.
5.- Cambio de grupos laterales.
6.- "Environmental Stress Failure" (ESF)

17.6.1. Rotura o escisión de cadena

Hay enlaces rotos al azar dentro de las moléculas poliméricas. Cada rotura de enlace crea otra molécula y disminuye el peso molecular promedio. La hidrólisis de un poliéster es un buen ejemplo de un proceso de rotura al azar, ya que la susceptibilidad del enlace no depende marcadamente del tamaño molecular.

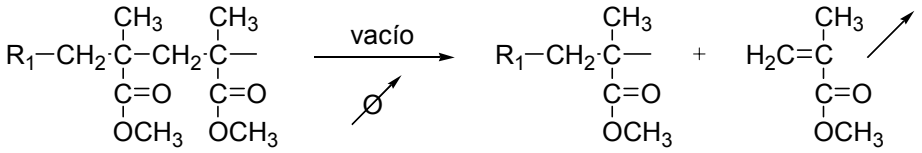
Los polímeros que contienen un carbono completamente sustituido en la cadena, casi siempre sufren rotura de cadena por oxidación o por exposición a las radiaciones UV o gama. Esto es porque los rearreglos se realizan cuando un electrón no apareado queda libre en la estructura, como en el caso del poliisobutileno.



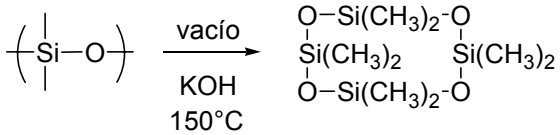
Otras estructuras que están favorecidas por este mecanismo son el PP, poliacrilatos y polimetacrilatos.

17.6.2. Depolimerización

También produce una disminución en el peso molecular. Algunos ejemplos comunes son simplemente reacciones de polimerización tornadas a la inversa. En algunos casos es posible casi una regeneración completa del monómero. De hecho, la depolimerización es usada para recuperar monómero de restos de polímeros. El metacrilato puede recuperarse en buena proporción y en alta pureza a partir del polímero, empleando bajas presiones, altas temperaturas y una fuente de radicales.



El poliestireno también depolimeriza en estas condiciones, pero el monómero original no es suficientemente caro para garantizar una regeneración comercial a partir del polímero de desecho. Las reacciones iónicas también pueden llevar a depolimerización. Calentando casi cualquier polisiloxano con hidróxido de potasio en vacío, se convertirá eventualmente el sistema completo en un material cíclico volátil,



predominantemente el anillo del tetrámero.

17.6.3. Entrecruzamiento

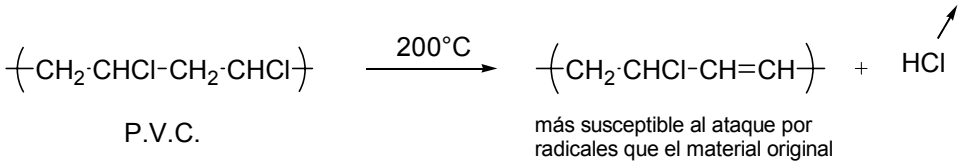
A pesar que el entrecruzamiento es una reacción útil para hacer un material dimensionalmente estable a alta temperatura, puede haber consecuencias no deseadas cuando ocurre después que el material está en servicio. El módulo aumenta con el entrecruzamiento, pero la capacidad de absorber energía pasa por un máximo y luego disminuye. Un polímero "gomoso" generalmente se hace frágil luego del entrecruzamiento. Otras características típicas que acompañan al entrecruzamiento son

la disminución en la compatibilidad (los plastificantes migran a la superficie), los sistemas contraen y ocurre delaminación.

El PE es un ejemplo de entrecruzamiento deseado y no deseado. El polímero fundido (≈140°C) puede ser mezclado con un peróxido, el cual no se descompone hasta una temperatura mayor (≈200°C). El producto final es un polímero entrecruzado muy útil como aislante eléctrico de alta temperatura. El entrecruzamiento puede ser también inducido por radiación gama. Sin embargo, el mismo polietileno en film puede sufrir un ataque lento del oxígeno del aire en presencia de luz solar. A pesar que el entrecruzamiento tiene lugar, es acompañado en este caso, por la incorporación de oxígeno para dar grupos polares y por rotura de cadena. El resultado final es un film frágil con pobre propiedades ópticas y eléctricas.

17.6.4. Cambio de enlaces

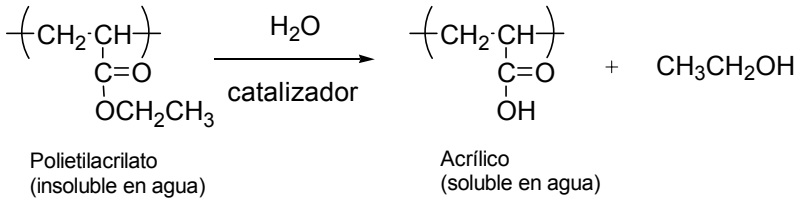
Pueden producirse cambios en la cadena principal del polímero sin rotura o entrecruzamiento. El PVC calentado por encima de 200°C en ausencia de estabilizantes libera copiosas cantidades de HCl después de pocos minutos. El efecto primario es la deshidrohalogenación, la cual cambia la estructura de la cadena principal.

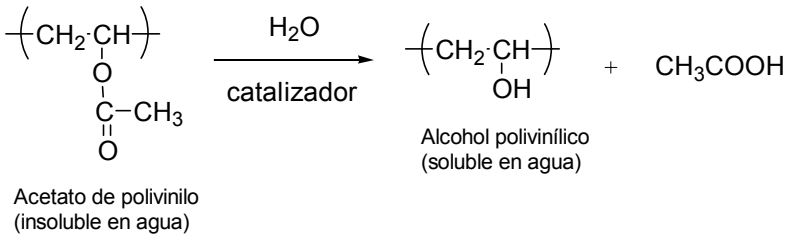


La estructura resultante es altamente reactiva con sales metálicas y con oxígeno. Ya que la cadena no puede rotar alrededor de los dobles enlaces, es más rígida aun en ausencia de entrecruzamiento.

17.6.5. Cambio de grupos laterales

Las reacciones en las cadenas laterales pueden llevarse a cabo sin alterar el peso molecular o la rigidez de la cadena. Puede resultar en un cambio en la solubilidad, compatibilidad, color, propiedades mecánicas y eléctricas. Las cadenas principales del polietilacrilato o polivinilacetato, por ejemplo, no son efectadas por hidrólisis; pero en cada caso, la hidrólisis cambia los precursores insolubles en agua, en resinas solubles en agua. Esto resulta en un cambio no deseado, si los precursores van a ser usados como revestimientos protectores insolubles en agua.





17.6.6. "Environmental Stress Failure" (ESF)

Muchos materiales poliméricos, cuando están tensionados mecánicamente y en presencia de determinados líquidos, sufren fracturas por fisuración (cracking) o por agrietamiento (crazing). Las cargas requeridas, son siempre mucho menores que las requeridas para que la fractura se produzca en aire y los líquidos que promueven estas fallas son generalmente productos químicos inertes frente a los polímeros. Las fracturas de ese tipo son denominadas *environmental stress crazing (ESCR), environmental stress cracking (ESC)* y *environmental stress failure (ESF)* que incluye a ambas (9).

Muchos estudios se han realizado sobre este tema, tanto desde el punto de vista científico como ingenieril. Estos estudios cubren: (a) las causas del *ESF;* (b) la iniciación y la cinética de crecimiento del *ESF;* (c) la microestructura de los polímeros en zonas cercanas a las grietas (crazes) y a las fisuras (cracks); (d) el campo de tensiones alrededor de las grietas y fisuras y (e) el establecimiento de métodos de ensayo para evaluar este fenómeno.

La mayoría de los autores coincide en que se ha acumulado mucho conocimiento sobre este tema, debido a su complejidad, muchos problemas permaneces aún irresueltos. Está generalmente aceptado que al rol más importante que juegan los líquidos promotores de este fenómeno está en la plastificación selectiva de la matriz polimérica alrededor de las grietas o fisuras donde un campo de tensiones poliaxial se desarrolla debido a la concentración de tensiones. Las fallas se inician o crecen como resultado de un *debilitamiento inducido por la plastificación* de la matriz polimérica en la región.

Los casos más frecuentes de *ESF* se produce en cañerías de redes de distribución de gas natural fabricadas en polietileno (PE), tema que ha sido de interés práctico desde la década del 50, y muchos de los desarrollos posteriores sobre este polímero se basan en mejorar la resistencia del material a este fenómeno. Existen en la actualidad dos ensayos estándar ASTM que permiten evaluar la susceptibilidad al *ESF* tanto de cañerías de polietileno como de plásticos etilénicos (10, 11).

17.7. ESTABILIZANTES Y COMPUESTOS RELACIONADOS

La degradación es el resultado de reacciones químicas irreversibles o cambios físicos, que finalmente lleva a la falla total del material. Para muchas aplicaciones la degradación debe ser inhibida por estabilizantes para asegurar cierta vida útil.

17.7.1. Agentes antioxidantes

Ya que la oxidación es un proceso de cadena por radicales libres, es de esperar que las moléculas útiles sean aquellas que se combinan con radicales libres para dar especies estables incapaces de reacciones posteriores. Además deben incluir algún compuesto que evite los radicales libres que se formen en la ruptura de hidroperóxidos ROOH. No deben producir escisión de cadena, y los ejemplos típicos son los fosfitos orgánicos o compuestos sulfurados. Las quinonas también actúan como stoppers incluyendo al radical del anillo o al oxígeno del carbonilo (fenoles trisustituidos, diarilaminas, etc.)

$$RO_2^* + AH \rightarrow ROOH + A^* \text{ (que no ataca posteriormente)}$$

Deben hacerse dos consideraciones importantes al seleccionar los antioxidantes: la toxicidad y formación de color. La mayoría de las gomas insaturadas puras tienen una pequeña cantidad de antioxidantes para protegerlas durante el almacenamiento (aproximadamente 0,1%). En contraste con las pequeñas cantidades de antioxidante en las gomas puras, las gomas compuestas generalmente contienen más material protector.

La manera de prevenir la fotooxidación y de estabilizar el polímero es o bien adicionándole un compuesto coloreado que actúe como filtro absorbente de la luz (por ejemplo rutilo TiO_2) o bien añadiendo un compuesto incoloro que actúe como agente de transferencia de energía y desactive al polímero antes de que éste inicie la secuencia de procesos fotoquímicos secundarios que conducen a la oxidación (por ejemplo o-hidroxibenzofenona).

Todos los polímeros son susceptibles a la degradación por oxidación térmica, a pesar que hay variaciones considerables en su estabilidad. La protección se logra mediante la incorporación de aditivos, aunque también puede modificarse la estructura pero con aplicación limitada debido al cambio de propiedades del material polimérico.

- Aditivos que interceptan radicales (ROO^*, RO^*, etc.), dadores de hidrógenos.

$$RO_2^* + AH \rightarrow ROOH + A^* \text{ (radical menos reactivo)}$$

La sensibilidad de un polímero a la oxidación térmica es un factor importante al seleccionar el estabilizante y la concentración a usar. Los hidrógenos de los carbonos terciarios tienen baja energía de disociación y por lo tanto baja estabilidad frente a la oxidación, y esto implica mayores concentraciones de antioxidantes en el polipropileno que en el polietileno, siendo las cantidades típicas para el PE de 0,1-0,2% y para el PP de 0,5%.

- Antioxidantes preventivos.

Son aquellos efectivos en la etapa de iniciación. Las especies responsables de la iniciación son los hidroperóxidos que se descomponen por ruptura homolítica. Los antioxidantes dan productos inertes.

$$ROOH + \text{antioxidante preventivo} \rightarrow \text{Producto inerte (no radical)}$$

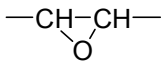
Si hay metales que contribuyen catalizando, debe emplearse un desactivador para cada caso específico. Cuando dos o más antioxidantes que funcionan por el mismo mecanismo se agregan al polímero (que ocurre cuando un polímero no retiene la cantidad necesaria de un solo aditivo), se denomina *efecto aditivo*. Cuando dos o más aditivos solo son efectivos actuando solos, pero en mezcla pierden su habilidad para proteger al polímero (por ejemplo negro de humo más aminas) se denomina *efecto antagónico*. Finalmente cuando entre oxidantes se producen acción cooperativa para producir mayor protección por la suma de efectos, se denomina *sinergismo*.

17.7.2. Protección contra la radiación ultravioleta

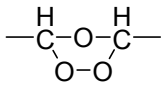
Las pantallas dan una efectiva protección y cualquier aditivo que previene la penetración de luz ultravioleta en un material polimérico funciona como pantalla. El negro de humo (de tamaño de partícula de 15 a 25 μm) es un fotosensibilizante nato, sin embargo no se puede emplear en formulaciones transparentes o claras. En este último caso se usan absorbedores UV que absorben la radiación que daña y que se disipa de alguna manera sin causar degradación (calor, fluorescencia o fosforescencia, etc.).

17.7.3. Protección contra el ozono

El ozono también ataca a los polímeros. A diferencia del oxígeno molecular, el ozono se adiciona directamente a los dobles enlaces y provoca la rotura de cadena. La concentración de ozono en aire es de hasta 20 partes por 100 millones en condiciones normales, pudiendo ser mayor en ambientes contaminados. Es necesario estabilizar contra ozono a aquellos materiales altamente insaturados y sometidos a cierta tensión. Bajo el efecto del ozono, los enlaces π de las olefinas se polarizan y se une a los enlaces dobles formando:



el cual es inestable y se isomeriza dando:



que a su vez se polimeriza o descompone en cadenas terminadas en grupos carbonilo (R_2CO). Si el ataque es bajo tensión, la descomposición ocurre durante la isomerización. Los cambios físicos que se notan son picado, erosión y decoloración, mientras que los cambios químicos son rotura de cadena y oxidación. Algunos "antiozono" son efectivos porque forman una barrera superficial a la difusión de ozono. Las fenilendiaminas reaccionan directamente con el ozono o con los productos de la reacción ozono-olefina de manera tal de interferir en la rotura de la cadena. La adición de la amina incrementa la velocidad de absorción de ozono inicialmente, pero protege al material efectivamente al poco tiempo. Este tipo de agentes otorga una protección química. Otros agentes brindan protección física, como es el caso de las mezclas de ceras en elastómeros. Las parafinas y ceras microcristalinas ($C_{18}H_{38}$ a $C_{32}H_{66}$) forman

películas protectoras en la superficie, pero es una protección a tiempos cortos. Por esta razón, generalmente se usan en combinación.

17.7.4. Protección contra la combustión

Todos los polímeros se queman en presencia de oxígeno cuando se exponen a suficiente calor. Los polímeros fluorados son los menos combustibles.

Pirólisis → Liberación de gases → Ignición

Existe preocupación sobre la formación de productos tóxicos durante la combustión. Por ejemplo, en el caso del PVC existe liberación de HCl que es corrosivo en presencia de humedad. Todos los polímeros liberan CO, que es muy tóxico, en presencia limitada de oxígeno. La estabilización por estructura o formulación puede aplicarse pero a cambio de ciertas modificaciones en otras propiedades. Por ejemplo, el polietileno quema rápidamente en aire y el PTFE puede soportar hasta 95% de oxígeno. Sin embargo, es muy caro y difícil de procesar. Se pueden usar polímero parcialmente fluorados.

El PVC sin modificar es muy resistente (necesita una atmósfera con 50% de oxígeno), sin embargo del PVC flexible se quema en aire (21% de oxígeno). Puede reducirse el contenido de plastificantes o, mejor aún, usar plastificantes más eficientes (ésteres de ácidos sebaicos o rellenos inorgánicos).

La deshidrohalogenación del PVC también es compartida por otros materiales alifáticos clorados, por lo tanto se han producido estabilizantes para retardar este proceso. La presencia de jabones de cinc (ó Ba, Cd, Pb o Ca) permite calentar al PVC a 160°C durante 10 a 15 minutos casi sin decoloración, mientras que el que no lo tiene se vuelve amarillo o marrón, como resultado de conjugaciones insaturadas y estructuras oxidadas. Sin embargo, una vez que el cinc se convierte en cloruro de cinc, existe un rápido crecimiento de HCl y el material se vuelve azul oscuro y frágil.

REFERENCIAS

1. W.Smith, FUNDAMENTOS DE LA CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES, McGraw-Hill, 1993.
2. M.Gauthier (Volumen Chair), ENGINEERED MATERIALS HANDBOOK (DESK EDITION), ASM International, Metal Park, 1995.
3. L.G.Wade, QUÍMICA ORGÁNICA, Prentice Hall, 1993.
4. R.Seymour y C. Carraher Jr., INTRODUCCION A LA QUIMICA DE LOS POLIMEROS, Ed. Reverté, 1996.
5. F. Rodriguez, PRINCIPLES OF POLYMER SYSTEMS, McGraw-Hill Publishing Company, 1970.
6. M. Ezryn, FAILURE PLASTICS GUIDE. CAUSES AND PREVENTION, Hanser Publishers, 1996.
7. D.W. van Krenelen, PROPERTIES OF POLYMERS, Elsevier Science Publisher, 1990.

8. J.R. White and A. Turnbull, WEATHERING OF POLYMERS: MECHANISM OF DEGRADATION AND STABILIZATION, TESTING STRATEGIES AND MODELLING, J. of Materials Science, 29, 584, 1999.
9. A. Lustiger, ENVIRONMENTAL STRESS CRACKING: THE PHENOMENON AND ITS UTILITY, in *Failure of Plastics*, W. Brostow and R. Corneliussen, Hanser Publishers, 1986.
10. Norma ASTM F 1248-96. STANDARD TEST METHOD FOR DETERMINATION OF ENVIRONMENTAL STRESS CRACK RESISTANCE (ESCR) OF POLYETHILENE PIPE, 1996.
11. Norma ASTM D 1693-98. STANDARD TEST METHOD FOR ENVIRONMENTAL STRESS-CRACKING OF ETHYLENE PLASTICS, 1998.