



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

---

**FACULTAD DE QUIMICA**

**TESIS DONADA POR  
D. G. B. - UNAM**

**ESTUDIO DE EFICIENCIA DE  
INHIBIDORES EN  
ACEROS INOXIDABLES EN  
PRESENCIA DE IONES CLORO**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO METALURGICO**

**PRESENTA:**

**RAUL RUIZ MARTINEZ**

**MEXICO, D.F.**

**1983**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## I N D I C E

|   |    |
|---|----|
| Introducción                                    | 1  |
| Generalidades                                   | 3  |
| Capítulo I                                      |    |
| Teorías de Picado                               | 4  |
| Corrosión por Picaduras                         | 31 |
| Pasiividad                                      | 34 |
| Estructura de la Capa Pasivante                 | 39 |
| Efecto de los Elementos de Aleación             | 40 |
| Efecto de la Temperatura                        | 44 |
| Efecto del pH                                   | 45 |
| Efecto de la Concentración de los Iones Cloruro | 46 |
| Influencia de la Estructura Metalográfica       | 47 |
| Efecto de las Inclusiones                       | 48 |
| Efecto de la Rugosidad                          | 50 |
| Formas de Picado                                | 51 |
| Capítulo II                                     |    |
| Inhibidores                                     |    |
| Definición                                      | 53 |
| Polarización Electroquímica                     | 54 |
| Control Anódico                                 | 57 |
| Control Catódico                                | 61 |
| Control Ohmico                                  | 63 |
| Efecto de las Especies Disueltas                | 65 |
| Acidos Fuertes                                  | 68 |
| Sistema no Acuoso                               | 69 |
| Medio Gaseoso                                   | 71 |
| Vapor en Espacios Cerrados                      | 71 |

|  |     |
|--|-----|
| Materiales Empacados   | 72  |
| Inhibidores Pasivantes   | 73  |
| Inhibidores Catódicos  | 75  |
| Precipitantes Catódicos  | 76  |
| Expulsadores de Oxígeno  | 76  |
| Inhibidores Orgánicos  | 77  |
| Efecto de la Estructura Molecular                                  | 78  |
| Adsorción  | 79  |
| Inhibidores Precipitantes  | 79  |
| Inhibidores en Fase Vapor  | 80  |
| <br>   |     |
| Capítulo III   |     |
| Métodos de Evaluación de Potenciales de Picado y<br>de Inhibidores | 82  |
| Método Galvanostático  | 82  |
| Método Potenciostático   | 83  |
| Método de Alambre  | 85  |
| Método Multielectrodo  | 86  |
| Método Multipotenciostático  | 88  |
| Métodos de Estudio de Inhibidores                                  | 90  |
| Métodos Electroquímicos  | 92  |
| Métodos Radioquímicos  | 100 |
| Métodos Espectroscópicos   | 101 |
| Espectrometría de Masas y RMN                                      | 103 |
| Otros Métodos  | 104 |
| <br>   |     |
| Capítulo IV  |     |
| Experimental   | 106 |
| Resultados   | 115 |
| <br>   |     |
| Capítulo V   |     |
| Discusión de Resultados  |     |

|   |     |
|---|-----|
| Acción del Silicato como Inhibidor en la Película Pasivante | 124 |
| Estructura de la Capa Pasiva                                | 126 |
| Conclusiones  | 132 |
| Apendice  | 133 |
| Trabajos Futuros  | 135 |
| Referencias   | 136 |

## I N T R O D U C C I O N

La corrosión es un proceso no deseable pero que tiene lugar debido a muchos factores tales como el medio ambiente y una mala selección de materiales expuestos a ese medio. Estos procesos corrosivos son inevitables aún teniendo una buena selección de materiales, pero se puede controlar disminuyendo su velocidad de corrosión o desviándola hacia otro material.

La elaboración de este trabajo fue basada en un problema de corrosión en una planta de blanqueo de pulpa de papel. El proceso se realiza en condiciones ácidas con una solución de blanqueo de hipoclorito de Sodio, que cuenta con seis tanques donde se lleva a cabo el blanqueo.

La pulpa entra al primer tanque que contiene una baja concentración de iones cloruro, los cuales cumplen su función de blanquear la pulpa; este tanque está conectado al siguiente tanque en serie y lo mismo a todos los demás. Al ir pasando a través de cada uno, la concentración de iones cloruro aumenta y en el último tanque, la concentración de iones cloruro es muy alta.

En paros de inspección de la planta se observó que los tanques estaban corroídos por picaduras en las partes mas bajas de los mismos. El material de estos tanques es de Acero Inoxidable 316L, con lo que la literatura existente sobre el tema llevó a deducir que se trataba de la acción de los iones cloruro de la solución.

El propósito de este estudio fué el de estudiar las diversas condiciones operacionales por las cuales el potencial de picado puede ser afectado y de esta manera poder controlar este proceso de ataque localizado.

Consecuentemente se determinó que un mecanismo adecuado de retardo sería mediante la adición de inhibidores que tienen una acción pasivan-

te, la cual protege el material con el cual se trabaja.

Asimismo se determinó cual sería la concentración óptima de inhibidores para la protección del acero.

## GENERALIDADES

La ciencia de la corrosión tiene por objeto investigar la destrucción o deterioro de metales y aleaciones como consecuencia de su acción o interacción con el medio en que se encuentra. También estudia la corrosión que se produce por los esfuerzos mecánicos, que son de gran interés, ya que se puede determinar los cambios que sufren sus cristales y las reacciones que tienen con la subsecuente reacción del metal y el medio, con lo que conociendo todo esto podemos controlar mejor el proceso de corrosión.

Lo antes dicho es muy importante para evitar las pérdidas que son muy altas por ejemplo:

Se comprobó que en Inglaterra (1) mediante estudios llevados a cabo en el transcurso de 1980 las pérdidas ascienden al 3.2% del Producto Nacional Bruto. De ese porcentaje el 40% es debido a corrosión por tensión y acción química conjuntas, 31% a corrosión por picaduras y los restantes se los asignan a los demás tipos de corrosión.

Como se puede observar las pérdidas son muy elevadas y son debidas a que no se conocen bien los procesos de corrosión, con lo cual se da una mala selección de materiales. Esto implica que no son las únicas pérdidas, ya que al no ser funcional alguna parte por ese deterioro del material, genera gastos por personal, el cual hace las reparaciones o cambios de piezas, contando aún mas las pérdidas por el paro de las plantas en el cual hay pérdidas por no sacar producción.

## CAPÍTULO I

## TEORIAS DE PICADO

Existen diferentes teorías de picado, en las cuales se toman en cuenta diferentes parámetros. Se presentan las mas aceptadas como una revisión de sus desarrollos.

La ecuación que nos predice el desarrollo de la picadura para el aluminio en agua de mar (2) es la siguiente:

$$d = K t^{1/3} \dots (1)$$

donde  $d$  = es la máxima profundidad de picado

$K$  = constante que depende de la aleación y del medio

$t$  = es el tiempo expuesto

Como se ve esta ecuación es muy simple y únicamente nos dice la profundidad de la picadura.

Galvele (3) señala que el potencial de picado determinado por medio de la técnica de curvas de polarización es afectado en forma notable por la composición de la solución siendo bajos en cloruros y altos en bromuros y yoduros.

Entonces el potencial está relacionado con la concentración del anión agresivo por una ecuación del tipo:

$$E_p = A - B \cdot \log C_x \dots (2)$$

donde  $E_p$  = potencial de picado

$A$  y  $B$  son constantes

$C_x$  = concentración del anión agresivo

Manning y Duquette (4) hacen un estudio no muy profundo del efecto

de la temperatura en la iniciación de las picaduras mediante la técnica potenciodinámica, determinando también los cambios en la película pasiva en función de la temperatura en un intervalo de 25 a 289° C. Evalúan las propiedades electrónicas de la capa y consideran mediante los valores de coeficiente de transferencia de carga anódico y catódico que un óxido es un semiconductor tipo-p cuando  $\alpha_a/\alpha_c > 1$ ; y tipo-n cuando  $\alpha_a/\alpha_c < 1$ .

Los coeficientes de transferencia son calculados de la siguiente manera:

$$\alpha = 2RT/s nF \quad \dots (3)$$

donde  $s$  es la pendiente de Tafel.

Las capas de óxido cambian de propiedad semiconductoras según la temperatura.

| Temperatura (° C) | Tipo de Semiconductor |
|-------------------|-----------------------|
| 25                | p                     |
| 90                | p                     |
| 220               | p                     |
| 289               | n                     |
| mayores           | n                     |

Los semiconductores del tipo-p formados a determinada temperatura de pasivación presentan una menor cantidad de defectos pronunciados. De esta manera la película será mas estable como efecto barrera para el ión que quiere penetrar a través de la capa, con lo cual la resistencia al picado aumenta.

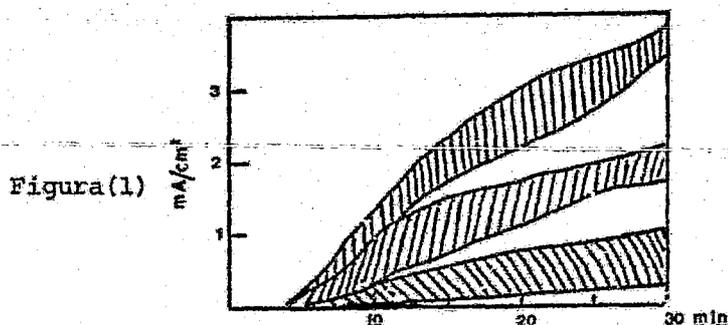
Al aumentar la temperatura de formación de la capa pasivante aumen

ta el número de defectos estructurales y cambia desde un semiconductor tipo-p a uno tipo-n.

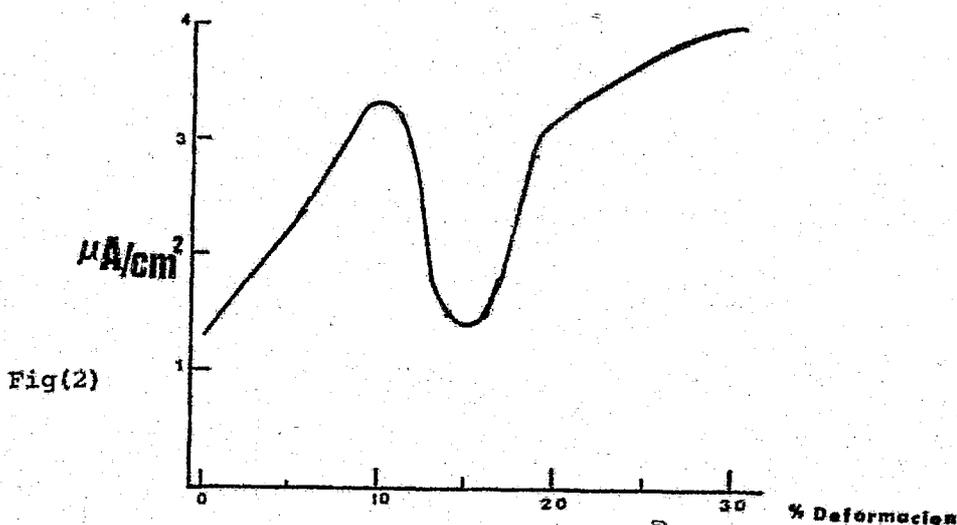
El tipo-n es un óxido no-estequiométrico como resultado de las vacancias del oxígeno.

Este semiconductor creado en condiciones aniónicas, tiene mas facilidad para el intercambio de los iones cloruro a través de la película, y por tanto una mayor susceptibilidad al picado que el tipo-p.

Stefec y Franz (5) han realizado un estudio en Acero Inoxidable por el método de curvas de polarización, en diferentes probetas sometidas a un esfuerzo de tensión con una deformación máxima del 30%. Determinan la cantidad de corriente necesaria para producir el picado obteniendo el siguiente gráfico (1) :



Mediante el método potencioestático determinan las intensidades de corriente para muestras con diferente deformación. Gráfico (2):



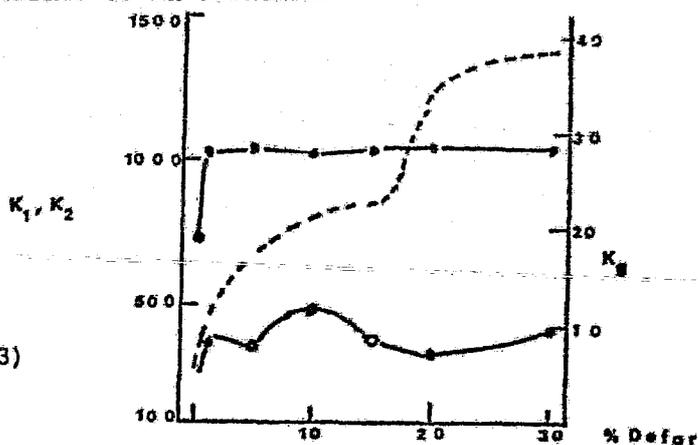
Fig(2)

Denotan cómo la tendencia geométrica de corrosión puede ser calculada como:

$$K_g = 10.416 i_g \dots (4)$$

donde  $K_g$  es la unidad geométrica de área superficial expresada en  $g/m^2h$   
 $i_g$  = densidad de corriente de la gráfica (3)

Presentan un gráfico de deformación contra  $K_g$  para el tiempo antes de ser retirado de la solución.



Fig(3)

$K_1$  son las picaduras cilíndricas  
 $K_2$  son las picaduras semiesféricas calculadas

Asumen que la pared picada es perpendicular a la superficie del espécimen y sólo es corroída la picadura mas profunda.

El tamaño medio de la abertura no cambia con el tiempo. La tendencia de corrosión instantánea es:

$$K_1 = K_g / \bar{\epsilon} p \dots (5)$$

Además asumen que las picaduras son semiesféricas y su superficie interior está completamente corroída.

La profundidad media "t" representa el diámetro de picadura. En el caso de cálculos instantáneos de tendencia a la corrosión se basan en el tamaño y distribución de áreas abiertas de picado (p) mas bien que en el área abierta por las picaduras,  $\bar{\epsilon} p$

La distribución no puede ser determinada, pero puede ser asumido que todos los diámetros "t" dentro de una clasificación dada, aparecen en una misma frecuencia. El área media de la superficie de picado se puede calcular como:

$$\bar{P}_i = \frac{1}{t_{\max} - t_{\min}} \int_{t_{\min}}^{t_{\max}} \frac{\pi t^2}{4} dt \dots (6)$$

donde  $t_{\max}$  y  $t_{\min}$  son los intervalos límite clasificados

La tendencia a la corrosión instantánea  $K_2$  es dada por:

$$K_2 = K_g / 2, \bar{\epsilon} n_i P_i \dots (7)$$

donde  $n_i$  es el número de picaduras por unidad de área

Los valores de K ya sea 1 ó 2 pueden ser representativos del periodo

entero de estudio de picado. El "1" es para cuando se trata de picaduras cilíndricas y el "2" cuando son semiesféricas y sus valores son los siguientes respectivamente:

$$K_1 \text{ para } 220 \text{ a } 490 \text{ g/m}^2 \text{ h}$$

$$K_2 \text{ para } 720 \text{ a } 1055 \text{ g/m}^2 \text{ h}$$

Tousek (6) experimenta por medio de polarización potencioestática pasivando electrodos de Acero Inoxidable a  $-180\text{mV}$  y después los somete en solución de cloruro de sodio a un pH de 8.4.

Nos dice que se requiere un análisis detallado en la corrosión localizada determinando las tendencia del tiempo, potencial y concentración además de la intensidad de corriente y el número de picaduras.

La dependencia del tiempo y de la intensidad de corriente total está determinada por la siguiente ecuación general:

$$j = A_1 (t - t_1)^m + j_p \quad \dots (8)$$

donde  $A_1$  y  $m$  son constantes

$j_p$  = es la corriente de corrosión en el estado pasivo

$t$  = es el período de inducción

Bajo ciertas condiciones de corriente de corrosión tiempo y constantes la ecuación la da el autor de la forma:

$$j = A_1 t^m \quad \dots (9)$$

Los valores de  $m$  serán entre 1.8 y 2.4 V, en la ecuación anterior se ha usado el valor de 2.0 V.

El número de picaduras se incrementa linealmente con el tiempo:

$$z = K t \quad \dots (10)$$

donde  $z$  = es el número de picaduras

$K$  = es una constante

$t$  = el tiempo

Las ecuaciones anteriores permiten la derivación de la ecuación para formación de picaduras y conocer su forma. Experimentalmente se encontró que el radio de la picadura es igual a la profundidad y que es factible considerar la forma de la picadura como una elipse rotacional cortada a la mitad. Para la determinación de la picadura sabemos que --  $a = b = r$ , y  $c = 2r$  donde  $c$  es la profundidad y  $r$  es el radio, su volumen es  $V = (4/3) \pi r^3$  la profundidad de picado queda expresado como:

$$(4/3) \pi r^3 = (V_m / 2F) \int j dt \quad \dots (11)$$

donde  $V_m$  es el volumen molar del acero,  $7,1 \text{ cm}^3$

$F$  = constante de Faraday

$i$  = corriente en la picadura

$(t - t_i)$  = es el intervalo de tiempo

La corriente  $j$  y el tiempo  $t$  para picaduras que se originan al tiempo  $t_i$  puede ser hallada:

$$j = c_1 (t - t_i)^a \quad \dots (12)$$

donde  $c_1$  y  $a$  son constantes

El número de picaduras  $z$  al tiempo  $t_i$  es:

$$z = K t_i \quad \dots (13)$$

Para intervalos de tiempo  $dz = K dt_i$  y el incremento de la densidad

de corriente es ( $dj$ ) que integrada y sustituyendo el radio de picadura cuando  $t$  o es:

$$r = C_1 \sqrt[3]{jt/z} = C_1 \sqrt[3]{(A_1/K) t^2} \dots (14)$$

donde  $C_1$  es igual  $\sqrt[3]{(3V_m / 8\pi F)} = 2.04 \times 10^{-2} \text{ cm/A}^3 \text{ seg}^3$

La densidad de corriente para la superficie activa puede ser calculada como

$$J_L = j/P \dots (15)$$

donde  $P$  es la superficie picada pero como es la mitad  $P=P(1/2)$  donde  $P'$  es la superficie rotacional elíptica.

$$P' = 2\pi a (a + (c/e) \arcsin \Omega) \dots (16)$$

$$\Omega = e/c \quad e: \sqrt{c^2 - a^2}$$

quedando  $P = 3.42 \pi r^2$

Pueden determinar lo siguiente:

$$j = 1.12 \sqrt[3]{(A_1 F^2 / \pi V_M^2 K t)} \dots (17)$$

$$= B \sqrt[3]{(A_1/K)^3 (1/t)} \dots (18)$$

$$= B \sqrt[3]{(j/z t^2)} \dots (19)$$

donde  $B = 1.12 \sqrt[3]{(F^2 / \pi V_M^2)} = 4.46 \times 10^2 \text{ A}^{2/3} \text{ Seg}^{2/3} / \text{cm}^3$

En la ecuación (18) podemos ver que la densidad de corriente decrece en los sitios activos durante la corrosión localizada, lo cual no es cierto y en las ecuaciones (17) (19) únicamente de valores medios de  $J_1$ .

La dependencia del potencial y la densidad de corriente es expresada como:

$$J = j_d \exp(2.303 \Delta E/b) \quad \dots (20)$$

donde  $j_d$  = es la densidad de corriente al potencial de ruptura  $E_b$

$b$  = una constante de valor 0.045V

$$E = E - E_b$$

El número de sitios activos es de similar dependencia  $Z$

$$Z = z_d \exp(2.303 a E/b) \quad \dots (21)$$

donde  $a$  = una constante de  $16.2 \text{ V}^{-1}$

$a_d$  = el # de hoyos al  $E_b$

Como  $a \neq 1/b$  la densidad de corriente en sitios activos debe ser dependiente del potencial.

La dependencia del potencial con la densidad de corriente y el número de picaduras es la siguiente:

$$J_L = J_{Ld} \exp(2.303 \Delta E/b) \quad \dots (22)$$

Esta ecuación determina experimentalmente la dependencia entre el potencial con la densidad de corriente en las picaduras, y la densidad de corriente total y el número de hoyos.

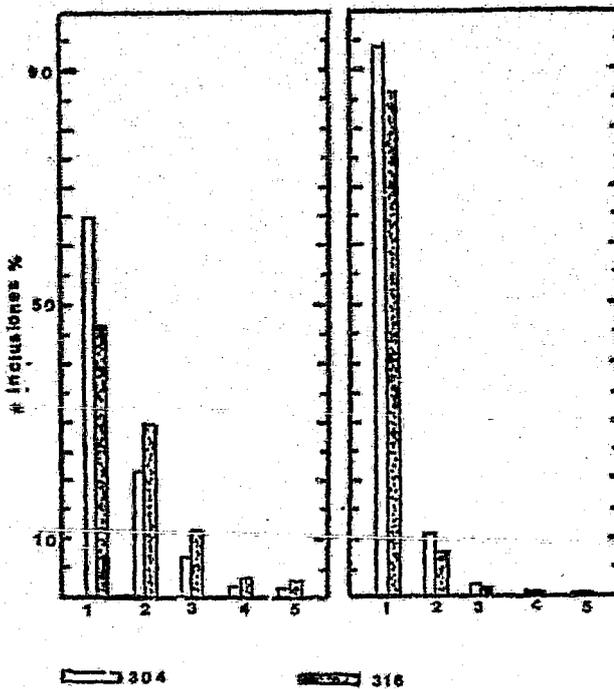
Con las ecuaciones (19), (20) y (21) expresamos la cantidad de corriente total en función del número de picaduras:

$$J = KPJ_L z \quad \dots (23)$$

La dependencia del potencial con la densidad de corriente nos indica que el proceso de disolución del acero no está controlado por difusión pero sí por la reacción electroquímica.

Scotto (7) hace un estudio de la influencia de las inclusiones en el picado. Determina los sitios de incubación de picaduras a partir de muestras que contienen inclusiones determinando sus áreas  $A_i$ , el área de las inclusiones y  $A_m$ , el área de la matriz o total.

El porcentaje de distribución de las inclusiones a diferentes tamaños es reportado como muestra la figura (4):



Fig(4)

El potencial  $E$  y la tendencia de disolución  $(i_e) (A_i + A_m)$  del acero puede ser expresada así:

$$(i_e) (A_i + A_m) = (i_i) E A_i \quad (24)$$

donde  $A_m$ ,  $A_i$  son las áreas de la matriz y la inclusión  
 $i_m$  densidad de corriente de polarización

La relación obtenida experimentalmente de áreas es de  $10^{-3}$  siendo

$A_i \ll A_m$  con lo cual la ecuación queda reescrita como:

$$(i_e) = (i_m)_E + (i_i)_E (A_i / A_m) \dots (25)$$

donde la contribución total de la corriente de disolución puede ser evaluada mediante la curva de polarización.

Calcula los diámetros de la picadura como:

$$\bar{d} = \sum N_i + d_i / \sum N_i \dots (26)$$

donde  $N_i$  = es el número de picaduras de diámetro ( $d_i$ )

Estas representaciones matemáticas son un tanto difíciles de llevar a cabo, ya que se necesita un equipo especial, además hay que determinar de qué tipo de inclusión se trata para verificar su reactividad.

Sato (8) propone diferentes modelos teóricos de la rotura de la película pasiva: modelo de absorción del ión desplazado, migración del ión, o penetración, y el modelo químico-mecánico.

El primero predice que la rotura de la película pasiva ocurre cuando mas fuertemente adsorbido se encuentra el anión agresivo desplazando al oxígeno que forma la película pasiva o con un número pequeño de iones agresivos adsorbidos que forman una alta energía compleja en la superficie de la película pasiva.

La película de oxígeno adsorbida del orden de la monocapa, es localmente removida o adelgazada en el sitio del anión adsorbedor,

El segundo grupo asume la migración o penetración de los iones agresivos a través de la película pasiva.

El proceso involucra migración de iones y la penetración puede ocurrir por varios caminos tales como poros, o defectos que agudizan el camino de penetración, mecanismo por el cual se forma un sendero de alta conductividad iónica.

El último grupo involucra una acción mecánica-química inducida que destruye la película pasiva. Este esfuerzo puede aparecer por una tensión interfacial, una fricción, hidratación, deshidratación o impurezas dentro de la capa.

La electrofricción y la tensión superficial generan la presión que actúa sobre la película.

$$P = \Omega E (\Omega - 1) / \pi \epsilon - \gamma / L \dots (27)$$

donde  $\Omega$  es la constante dieléctrica de la película

$E$  = el campo eléctrico de la película

$\gamma$  = la tensión superficial

$L$  = el espesor de la película

La presión de la película puede exceder la fuerza de la capa y dirigir mecánicamente a la ruptura de la película pasiva.

La formación de las picaduras en los metales pasivos es un fenómeno casual, descrito, en tiempo, localización en la superficie y de aquí poder considerarlo como un proceso estadístico en un intervalo de tiempo  $t$  para que se efectúe el picado y satisfaciendo la restricción de probabilidad  $P(\Delta t)$ , para picaduras con un tiempo grande es la siguiente ecuación:

$$dP(\Delta t) / P(\Delta t) = -\lambda dt \dots (28)$$

$$d \log P(\Delta t) / dt = -\lambda / 2.3026 \dots (29)$$

donde  $\lambda$  = es la intensidad de generación de picado

Los estados activo y pasivo no pueden coexistir establemente en la misma superficie. En presencia de iones agresivos, no obstante, la superficie activa en picaduras crecientes, es estable cuando la superficie pasiva está circundante de picaduras.

Tal coexistencia de dos diferentes estados, desde el punto de vista termodinámico irreversible, es posible solamente cuando ciertos procesos de transporte son sitios tomados para estabilizar el modelo creado en la superficie.

Se ha sugerido un transporte de masa entre la picadura estable y el volumen de solución determinando la estabilidad del crecimiento de picaduras.

El transporte está dado por:

$$\Delta C = J_w \cdot r / nFD \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \dots (30)$$

donde  $\Delta C$  = diferencia de concentración entre la picadura y fuera de ella,

$n$  = es la valencia del metal

$D$  = es el coeficiente de difusión del ión metálico

$J_w$  = la densidad de corriente anódica de disolución de la pared picada.

$r$  = es el radio de la picadura

Se encontró experimentalmente que independientemente del radio de la picadura, el crecimiento de éstas será estable a menos que la diferencia total de concentración decrezca abajo de un valor crítico ( $\Delta C^*$ ) que será  $1.8 \text{ m/cm}^3$  para el Acero Inoxidable con 18% Cr y 8% Ni en cloruro de sodio.

La misma ecuación de transporte fué modificada por Galvele (9),

para enfatizar la acidificación localizada, debido a la hidrólisis del ión metálico, dentro de la picadura.

La siguiente ecuación puede ser aplicada para describir la condición crítica de iniciación de picado.

Sustituyendo la ecuación de Tafel en la anterior  $J_w = J_w^0 \exp(\beta E)$  para el potencial crítico de iniciación de picado.

$$E = 1/\beta \ln nFD (\Delta \approx C)^*/ r^* J_w^0 \dots (31)$$

siendo  $r^*$  el tamaño de picadura embrionaria estimado entre 10 y 20 m para inoxidable.

Shibata y Takeyama (10) consideran el picado como una función estadística usando el mismo modelo, ellos hacen su experimentación con un multiprobeta que contiene varios electrodos.

$$\lambda(t) dt = -dp(t) / P(t) = -\lambda dt = dp(\Delta t) / P(\Delta t) \dots (32)$$

donde  $P(t)$  es la proporción de especímenes del probador no picados al tiempo  $t$ , es equivalente a la distribución acumulativa

$$\text{Integrando } P(t) = \exp \left[ - \int \lambda(t) dt \right] \dots (33)$$

cuando  $P(0) = 1$ , todos los especímenes cuando no hay picaduras. La función de probabilidad  $q(t)$ , en el tiempo de inducción se puede obtener como:

$$q(t) = -dp(t)/dp = (t) \exp \left[ - \int \lambda(t) dt \right] \dots (34)$$

La función de probabilidad de el tiempo de inducción medido. Entonces la probabilidad de sobrevivencia  $P(t)$  es la proporción de especímen

no picado y puede ser calculado como:

$$P(t) = 1 - n/(C_1 + N) \quad \dots (35)$$

donde  $N$  = es el número de especímenes totales  
 $n$  = picadas al tiempo  $t$

En este caso la probabilidad calculada basada en un método lineal con estimaciones del valor mas probable.

La tendencia de generación de picado es generalmente función del tiempo y del potencial, pero si está asumido ser solamente dependiente del potencial. La sensibilidad de velocidad de barrido en el potencial de picado puede ser obtenido teóricamente de la tendencia de generación de picaduras que es determinado independientemente en tiempo de inducción experimental.

Cuando el potencial es cambiado con una velocidad constante ( $v$ ) el siguiente potencial  $E = vt$ , y la tendencia de picado depende del tiempo.

$\lambda(t)$  es convertida para la tendencia dependiente de  $E$ ,  $\lambda(E)$  como sigue:

$$\lambda(t) = \lambda(E/v) = \lambda'(E) \quad \dots (36)$$

Usando las condiciones acumulativas de la función de distribución, para el  $E_{pit}$  corresponde a

$$P'(E) = \exp \left[ -(1/v) \int \lambda'(E) dE \right] \quad \dots (37)$$

y también la función de densidad de probabilidad es:

$$q'(E) = -dp'(E)/dE = (1/v) \lambda'(E) \exp \left[ -1/v \int \lambda'(E) dE \right] \quad \dots (38)$$

Así la probabilidad de la densidad de la función puede ser definida como función de barrido y el picado dependiente de la tendencia de picado, de esta función el valor mas probable puede ser calculado usando la siguiente condición:  $dq'/dE \Big|_{E=\bar{E}} = 0$  y este valor es el mas alto que alcanza la función de densidad.

En estas condiciones la ecuación anterior queda como

$$V \frac{d}{dE} (E) \Big|_{E=\bar{E}} = (E)^2 \dots (39)$$

La que predice la relación entre el valor mas probable de  $E_{pit}$  y la velocidad de barrido directa independiente de la de la tendencia de generación de picado a potenciales constantes.

Con la tendencia al picado por el tiempo  $t$  experimental y la ecuación se puede determinar qué proceso es concerniente a esta tendencia durante el barrido de potencial.

Los resultados de cálculos muestran que el  $E_{pit}$  debería seguir la ecuación relacionada con la velocidad de barrido:

$$E = (V/a)^{1/2} + E_{crit} = 0.349 V^{1/2} + 0.346 \dots (40)$$

Esta ecuación predice que el  $E_{pit}$  se incrementa con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido y el  $E_{pit}$  es obtenido por extrapolación para una velocidad de barrido igual a cero,

En el caso de dependencia logarítmica será:

$$E = (1/a) \ln (Va/\lambda_0) \dots (41)$$

Crolet (11) considera que del mecanismo de picado por la aereación diferencial o el mecanismo de acidificación progresiva esta última es

la que prevalece.

Considera la picadura como un pequeño espacio abierto dentro de la superficie metálica en donde el electrolito que se encuentra en su interior es quizá movido por convección.

Las sales que se encuentran en la cavidad se hidrolizan y producen un fuerte incremento de acidificación.

Estos fenómenos corresponden a un período de incubación de la picadura. Estos aún no son productos de corrosión visible, ya que éste aparece mas tarde en el momento que el pH llega a despasivar el acero. Una vez que el proceso de activación se llevó a cabo la corrosión es muy rápida como causa también de la aereación diferencial.

Crolet (11) considera como  $V$  el volumen de picadura, de un área lateral  $S$  y con un espesor medio.

La cantidad de productos de corrosión creados dependientes en el tiempo  $(t)$  corresponde a una cantidad de electricidad  $Q$ :

$$Q = iSt \quad \dots \quad (42)$$

donde  $Q$  = cantidad de electricidad para pasar el ión metálico a la solución

$$Q = nIQ_T \quad \dots \quad (42b)$$

siendo  $I$  el metal

Y además es dependiente de la concentración molar del ión  $(I^{n+})$  y con esto a la ley de Faraday

$$Q_T = nFV (I^{n+}) \quad \dots \quad (43)$$

En ausencia de convección, la eliminación de los productos de corrosión por difusión es despreciable, sin embargo actúan como simple difusión química siendo el efecto de un gradiente de concentración.

Su naturaleza es electrolítica y corresponde a una difusión por la fuerza de iones en solución formando un campo eléctrico. La corriente de corrosión circula del interior del picado hacia fuera lo que corresponde a un flujo de cationes salientes y otro de aniones en el sentido contrario (entrando). Esta corriente de corrosión elimina parte de los productos de corrosión.

Dentro del picado no hay una acumulación de electricidad lo que significa la neutralidad eléctrica,

Así pues para una corriente de corrosión  $J$ , la mitad es transportada por cationes y la otra por aniones.

La mitad de los productos de corrosión son así eliminados de la picadura, mientras que es introducido una cantidad de aniones correspondientes exactamente a la mitad de cationes,

Y resulta que al crear la picadura una concentración de iones ( $I^{n+}$ ), la cantidad necesaria es el doble de la correspondiente a la ley de Faraday.

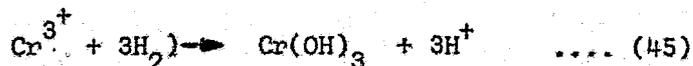
$$Q_I = 2nFV(I^{n+}) \dots (44)$$

Hidrólisis de los productos de corrosión,

El Acero Inoxidable forma en la pared de la cavidad una fracción atómica de Cromo, disolviéndose en estado de  $Cr^{3+}$  en una fracción (1-c) disolviendo también lo de (Fe, Ni) en  $M^{2+}$ , pero el Cromo se hidroliza mas facilmente.

La solución inicial en el picado se consideracomo a pH de 7 (  $H^+$  )  
y. (  $OH^-$  )  $\approx 0$  )

La reacción de hidrólisis del Cromo



La relación de equilibrio de hidrólisis y el pH es

$$pH = 1.60 - 1/3 \log (Cr^{3+}) \quad \dots (46)$$

Esta relación en concentraciones elevadas es menos exacta.

Las cantidades de corriente correspondiente a los iones  $H^+$  y  $Cr^{3+}$   
son:

$$Q_H = 2FV (H^+) = 2FV 10^{-pH} \quad \dots (47)$$

$$Q_a = 2 \times 3 FV (Cr^{3+}) = 2FV 10^{5.277-3pH}$$

La concentración de iones Divalente como Fe y Ni es proporcional a  
la cantidad de Cr perdido.

$$\frac{M^{+2}}{1-c} = \frac{C_x}{C_{total}} = \frac{1}{C} \left( \frac{(Cr^{+3})}{3} + \frac{(H^+)}{3} \right)$$

A esta concentración corresponde la cantidad de corriente:

$$Q_M = 2 \times 2FV (M^2) = 1-c/c \times 2/3 (Q_{Cr^{+3}} + Q_H) \quad \dots (48)$$

Siendo así la cantidad total de corriente al conjunto de productos  
de corrosión

$$Q = Q_H + Q_{Cr} + Q_M = 2PV (1+2/c) A/2 \dots (49)$$

donde  $A = 10^{-pH} + 10^{5.277 - 3pH} \dots (50)$

El tiempo necesario para producir esta cantidad de corriente es:

$$t = Q/is = 96500 e/i (1+2/c) A/3 \dots (51)$$

siendo  $i = \text{amperes/dm}^2$ , se puede reescribir la ecuación para  $t =$  en días en lugar de segundos,  $e =$  en mm y la  $i =$  en  $\mu\text{A/cm}^2$

$$t = 37.3 e/i (1+2/c) (10^{-pH} + 10^{5.277-3pH}) \dots (52)$$

para aceros con 20% de Cromo podemos escribir

$$t \approx 400 e/i (10^{-pH} + 10^{5.3-3pH}) \dots (53)$$

que toma valores tipo de  $e = 0.05 \text{ mm}$ . i  $0.1 \mu\text{A/cm}^2$

Los iones de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  son hidrolizados a un pH mas elevado que los de Cromo como lo muestra la ecuación.

$$pH = 6.64 - 1/2 \log (\text{Fe}^{2+})$$

$$pH = 6.09 - 1/2 \log (\text{Ni}^{2+}) \dots (54)$$

La concentración de iones  $M^2$  es:

$$M^2 = 1 - c/c (\text{Cr}^{3+})$$

La relación R entre la concentración  $M^2$  es la anterior y la de saturación es:

$$\log R \approx \log 1-c/c + 3(1.6-pH) - (6-pH)$$

$$\approx -7 + \log(1c/c) - pH - 7 \dots (55)$$

Así al final de los tiempos de incubación cuando se alcanza el pH de despasivación, los iones de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  están en concentraciones muy

alejadas de la saturación y no son absolutamente hidrolizados siendo menor su concentración.

Influencia del pH y de proveer una solución Tampón.

Cuando el pH inicial de la solución es cualquiera, la cantidad de corriente necesaria es

$$Q_H = 2FV(H^+) - ((H^+) - (OH^-))_{inicial} \quad \dots (56)$$

teniendo la ecuación de disociación es

$$(H^+) (OH^-) = 10^{-14}$$

y  $Q_H$  queda como

$$Q_H = 2FV(10^{-pH} + 10^{-14} + pH_i - 10^{-pH_i}) \quad \dots (57)$$

donde  $pH_i$  es el inicial de la picadura .

De los tiempos de incubación quedan:

$$t = 37.3(e/i)(1+2/c) (10^{-pH} + 10^{5.277-3pH} + 10^{pH_i-14} - 10^{-pH_i}) \quad \dots (58)$$

Si la acidez inicial acorta el  $i$  tiempo de incubación es cuando éste es muy cercano al pH de desactivación.

La adición de la solución tampón lo que hace es retardar la aparición de los iones  $H^+$  el efecto será sensible para concentraciones iniciales de tampón del mismo orden que los iones  $Cr^+$  en equilibrio con su pH de desactivación.

Habiendo la misma conductividad equivalente, el flujo de aniones que

entran a la picadura conserva las proporciones de  $\text{OH}^-$  / aniones existentes en la solución exterior, así a menos de un medio muy básico o puro las cantidades de aniones  $\text{OH}^-$  o tampon introducidas en la picadura serán insignificantes delante de la cantidad de cationes o productos de corrosión que se forman al mismo tiempo.

Los tiempos de incubación por picaduras son proporcionales directamente al ancho medio de los intersticios para formar las picaduras, o la relación volumen/aire los cuales son muy difíciles de medir. Es esencial función de la producción de  $\text{Cr}^{3+}$ .

Los cálculos para tiempos de incubación provienen de un razonamiento netamente de cálculo teórico y sin tomar en cuenta el contenido de oxígeno o mas bien el poder oxidante del medio exterior que me podría dar una pasivación deteniendo el proceso.

Sato (12) estudia la estabilidad del picado en soluciones acuosas. Sobre el incremento de polarización anódica en presencia de aniones pasivos y destructivos el metal sufre picaduras ya que se encuentra arriba del potencial de picado y no puede ser pasivada a menos que el electrodo sea menos noble que el potencial de repasivación  $E_R$ .

Encontró el potencial de repasivación menos noble en función del tamaño de las picaduras.

Durante el picado a potencial constante, la concentración de iones del electrolito incrementa el tamaño y número de picaduras.

Toma en cuenta la derivación de Hisamatsu de la ecuación de transporte de masa, el aumento de iones en el picado como:

$$\Delta C = 2ip r_p / zFD \quad \dots (59)$$

donde  $\Delta C$  es el aumento en la concentración del ion, en picaduras semi-esféricas en estado estable

- $i_p$  = disolución del metal de la superficie picada.
- $r_p$  = radio de la picadura
- $z$  = valencia del ion disuelto
- $D$  = coeficiente de difusión de el metal en el electrolito.

Se encuentra que existe una concentración crítica con la cual el picado puede seguir creciendo y bajo ésta la picadura se repasiva ( $\Delta C$ ).

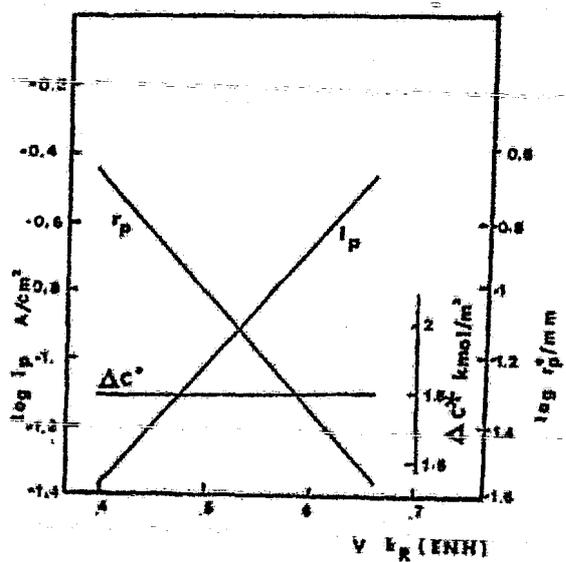
En la figura (5) podemos ver que la concentración crítica del ion es casi constante  $\Delta C = 18 \text{ ml/ m}^3$  irrespectivo al potencial de pasivación y al radio de picado.

El criterio de estabilidad de picado es:

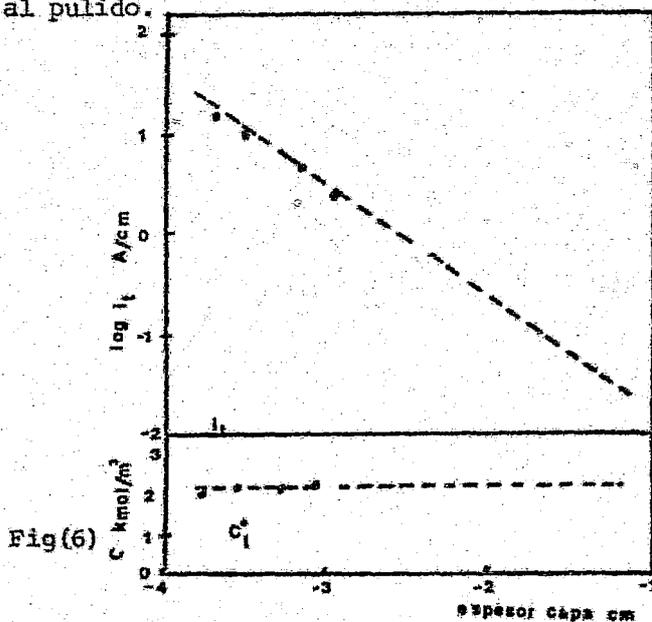
- $\Delta c > \Delta c^*$  estable para crecimiento de picaduras.
- $\Delta c < \Delta c^*$  inestable tendiente a pasivación.

En concentraciones acuosas hay dos tendencias de disolución del metal; uno es el ataque de la superficie con potencial menos noble y el otro es transpasivado o disolución de pulido que ocurre en la superficie del metal con aniones contaminantes siendo el potencial de película relativamente noble.

Fig(5)



La figura (6) nos muestra la transición de las disoluciones de ata que al pulido.



Fig(6)

Cuando la  $C$  es constante cerca de  $2,1 \text{ kmol/m}^3$  para ambos (Fe y Ni) irrespectivamente de la ley de difusión y de aquí el flujo condicionado de electrolitos.

A lo largo de la superficie de las picaduras de disolución por pulido no existe la posibilidad de repasivación por la presencia de iones contaminantes en la película transpasaiva, en cambio en la superficie de metal picado por ataque químico en estado de disolución, puede ser repasivado si el potencial de electrodo es mas noble que el potencial de pasivación.

La disolución del picado es una función del potencial y puede ser escrita por la ecuación de Tafel.

$$E = a \log i_p + b \quad \dots (60)$$

De las ecuaciones (59) y (60) el potencial de repasivación  $E_R$ , con  $\Delta C = \Delta C^*$  puede ser obtenido como función del radio de picadura.

$$E_R = -a \log r_p + b' \quad \dots (61)$$

donde  $b' = \log(zFDAC/20) + b$

Durante el picado el aumento de concentración del ion agresivo, aumenta la concentración de hidrógeno hasta cuando se alcanza la disolución -- del metal.

Para Aceros Inoxidables en soluciones de cloruro fue encontrada la relación entre concentraciones de cloruros y el hidrógeno en lo profundo de la picadura:

$$C_a \cdot C_H^x = S$$

donde  $S$  y  $x$  son constantes del material y del volumen de solución o electrolito.

Morfológicamente existen dos tipos de picaduras la de ataque químico que es producida a relativamente potenciales menos nobles con una superficie cristalográfica definida y el que es producido a potenciales nobles con una forma semiesférica siguiendo grados de electropulido.

Sato considera que la concentración de iones hidrógeno es la responsable de la estabilidad del picado por ataque y la concentración de iones cloruro de electropulido.

La figura (7) describe el enriquecimiento local de ambos iones en el sitio de la película rota.

La composición local de electrolito cambia semejante a la concentración de hidrógeno excedida en el valor crítico  $C_H$  por despasivación antes que la concentración agresiva alcance el valor crítico de  $C_A^*$  para la transición de mecanismo de picadura.

Una repasivación de un embrión de picadura puede ocurrir cuando:

$$C_H \ll C_H^* \quad \text{y} \quad C_A < C_A^*$$

El potencial límite  $E_t$  que separa los dos mecanismos puede ser definido en una o ambas concentraciones, de hidrógeno y el ion agresivo alcanza su valor crítico:

$$C_H^* (C_A^*)^x = S \quad \dots (62)$$

$C_H$  para despasivación es dado por:

$$C_H^* = \exp(F(E - E_0)/RT) \quad \dots (63)$$

dado  $C_A^*$  para la transición se asume ser potencial independiente,  $E_t$  puede ser derivado

$$E_t = E_0 + (RT/F) \ln (S(C_A^*)^{-x}) \quad \dots (64)$$

donde  $E_0$  es el potencial de despasivación a  $C_H = 1 \text{ kmol/m}^3$

El bajo potencial de pasivación es al cual  $(E_R + 1) \frac{dE_R}{dr_p} \rightarrow 0$  y de la ecuación es igual a  $-0,434 a/r_p$  siendo  $a$  la pendiente de Tafel.

Si el sitio de ruptura de la película es grande o de alta concentración del ión agresivo, la disolución del metal puede producir un aumento en hidrógeno o anion agresivo para la estabilidad del picado, puede ocurrir antes de la formación de la película pasiva.

Generalmente en ausencia de convección en el electrolito la variación del tiempo aumenta la concentración del ion en el plano de la superficie metálica, la precipitación de sales puede expresarse por la ecuación de transporte de masa

$$\Delta C = 2ip \sqrt{t/2F} \sqrt{\pi D} \quad \dots (65)$$

con una distancia de difusión baja  $\sqrt{\delta 2Dt}$  que se incrementa con el tiempo.

Con esta ecuación podemos estimar el tiempo requerido para aumentar la concentración del ion para alcanzar el valor crítico  $\Delta C^* = 2 \text{ kmol/m}^3$  para el electropulido.

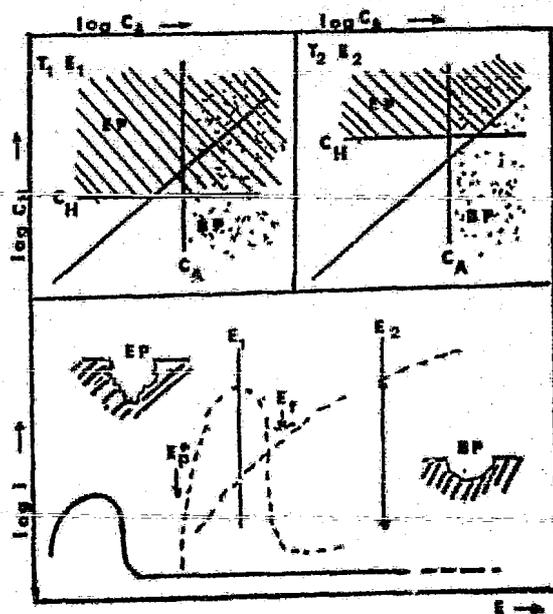


Fig (7)

## GENERALIDADES DE CORROSION POR PICADO

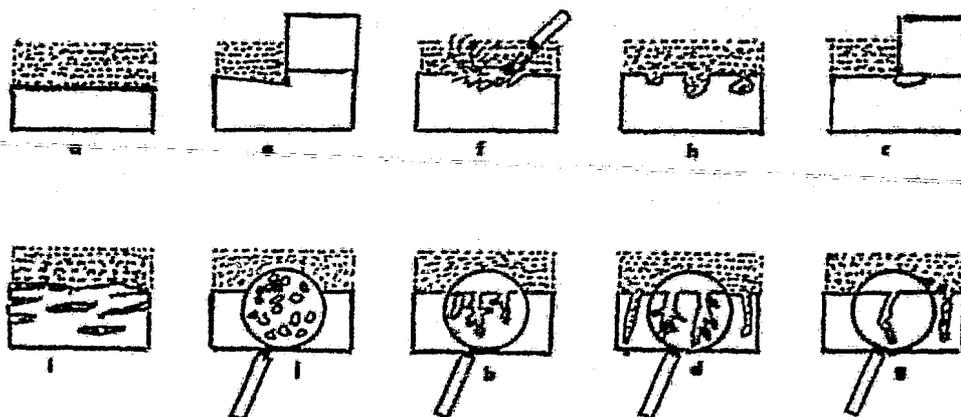
La corrosión se divide en general y localizada. La primera es un desgaste homogéneo del metal, lo que facilita su cuantificación con las medidas de cambio de espesor y su consecuente cambio de peso (Fig. 8a).

La corrosión localizada (13) se subdivide en macroscópica y microscópica, que se pueden ver en los dibujos de la figura (8).

Microscópica esta queda representada por: corrosión b) intergranular, c) fractura por, d) corrosión bajo tensión.

Macroscópica: que son los siguientes tipos: e) corrosión galvánica, f) por erosión, g) por agrietadura, h) por picado, i) exfoliación, y j) ataque selectivo.

De todos estos tipos de corrosión el que mas interesa es la corrosión por picaduras ya que es la que se nos presenta y entonces profundizaremos en ella.



Fig(8)

### Corrosión por Picaduras

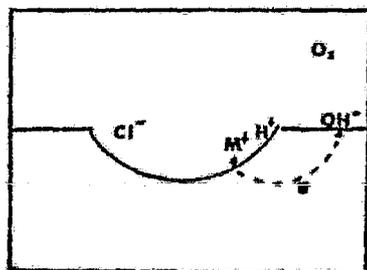
Este tipo de corrosión es muy peligroso, ya que no se puede detectar fácilmente, esto es que el daño que ocasiona la picadura no está relacionada con la pérdida de peso de los productos de corrosión, los cuales son muy pocos, además por la poca área de ataque, que tiene lugar en puntos localizados muy pequeños que se hacen continuos perforando en canal el cual, si no se hacen revisiones puede llegar a perforar la placa metálica.

Es un proceso electroquímico, ya que existe un transporte simultáneo de corriente en las soluciones. Son el (14) resultado de pequeñas pilas de aireación diferencial, o sea zonas con diferente concentración de oxígeno en la superficie del metal, estas pilas se vuelven activas también favorecidas por fallas geométricas las cuales son de una mayor energía en comparación de las demás zonas.

Es un tipo de ataque aislado y localizado en ciertos puntos de alta energía en las películas pasivas, que al perder esa pasividad crean una diferencia de potencial de concentración de oxígeno en el área anódica con respecto a una gran área catódica y se propaga hacia el interior del metal.

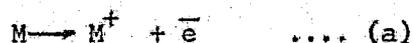
Son sitios de alta densidad de corriente en las zonas anódicas y de baja densidad de corriente en las zonas catódicas.

El proceso de propagación de picado es ilustrado en la figura (9) para Acero Inoxidable en solución de cloruro de sodio de aireada.



Fig(9)

La reacción anódica de disolución del metal en el punto de la picadura es la siguiente

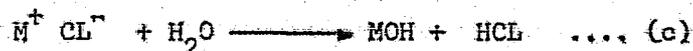


La reacción catódica se lleva a cabo en la superficie adyacente a la picadura:



La concentración de M en la picadura aumenta y da como resultado que haya una migración de iones cloruro dentro de la misma para mantener la neutralidad.

El cloruro metálico formado ahí es hidrolizado por el agua y de la formación del ácido.



Esta generación de ácido mantiene a la picadura en un valor de pH de 1.3 a 1.5 que es un valor diferente al del volumen de solución.

La reacción (b) se lleva a cabo gracias al paso de electrones que al llegar a la superficie producen la reducción del oxígeno. Debido a este flujo de electrones hacia el medio, el metal queda con un número de cargas positivas mayores que los de negativas con lo cual se transfieren los iones de cloruro con su carga negativa hacia el interior de la picadura y formando altas concentraciones de cloruro y manteniendo así su electroneutralidad el metal.

Lo antes dicho asegura que la picadura seguirá activa, ya que los iones cloruro estimulan la disolución metálica, esto queda aún más con

firmado por los productos de corrosión (cloruros de Fe, Cr, Ni), los cuales se depositan en el fondo de la picadura cuando esta coincide con la dirección de la gravedad y al caer impiden el transporte de oxígeno hacia dentro del hoyo formado.

Básicamente el picado tiene un período de incubación relacionado con el tiempo requerido para que los iones agresivos penetren a través de la capa pasivadora de óxido de cromo. En la superficie metálica donde la capa fue rota tiene lugar una disminución de la resistencia eléctrica haciéndola un mejor conductor.

La ruptura de esta película se llevará a cabo cuando se supere el potencial de óxido-reducción del óxido que está formado sobre el metal. A menores potenciales no existirá peligro de picado.

Es entonces un proceso competitivo entre el ion cloruro y el oxígeno repasivador. El potencial de picado es el de equilibrio entre ambos.

### Pasividad

A fines del siglo XIX se observó que el Fe reaccionaba con rapidez con el ácido nítrico diluido, pero cuando se hacía la misma prueba con el ácido concentrado no había un ataque visible. Al sacarlo de esta solución y sumergirlo en la de ácido diluido, la pasivación persistía en un estado temporal de resistencia a la corrosión.

Schönbein (15) en el año de 1930 define a este estado de resistencia a la corrosión como de pasivación. Dice a la vez que se puede llegar a él por medio de una polarización anódica.

En el mismo año Faraday (16) atribuye este fenómeno a la formación de una película de óxido sobre la superficie metálica, definiendo a

un metal pasivo como aquél que es polarizado apreciablemente por una pequeña corriente anódica.

Los estudios que se hicieron después dieron lugar a dos tendencias (17) en la definición de pasivación:

- a) Se consideran pasivos cuando su comportamiento electroquímico llega a ser menos activo o más noble.
- b) Un metal o aleación es pasivo, sustancialmente si resiste la corrosión en un medio donde hay una disminución de energía libre asociada, con el paso del metal a la solución como productos de corrosión.

Las dos definiciones son verdaderas ya que definen a fin de cuentas la propiedad o propiedades de la pasivación, una desde el punto de vista de potenciales y la otra desde los productos de corrosión cuantitativamente.

Un metal es pasivo si al aumentar su potencial de electrodo hacia un valor más noble, la velocidad de disolución anódica, es menor a otra que corresponda a valores de potencial menos nobles.

Sabiéndose que este potencial noble es aquél en el cual superando este valor tenemos el fenómeno de corrosión, por lo que si hacemos que nuestro potencial en el cual va a reaccionar tenga un valor más elevado que el que tenía antes de la pasivación por cualquier método que se haya hecho ésta, el fenómeno de la corrosión tardará más tiempo en presentarse, ya que requiere de mayor energía para lograr su ataque.

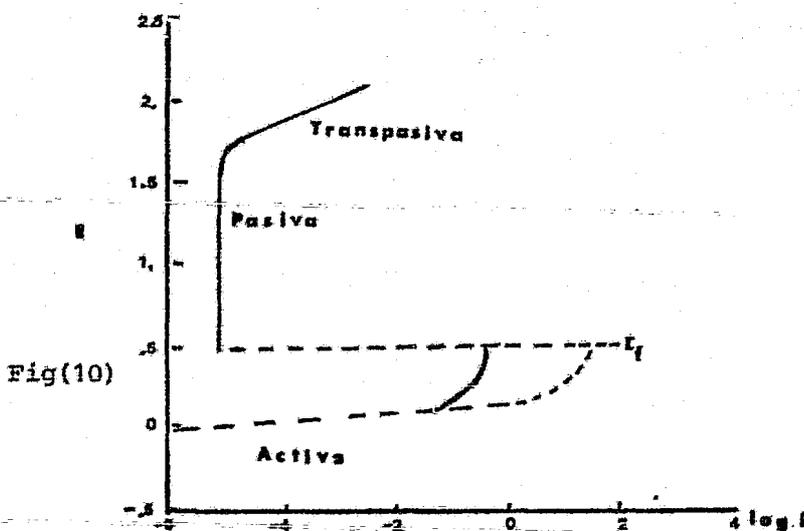
Quedan dentro de la definición de pasivación dada en (a) todos los metales o aleaciones las cuales se pasivan espontáneamente al aire como los son los Aceros Inoxidables, y los que se pasivan en soluciones con cualidades pasivantes, como lo son los cromatos, el ácido nítrico concentrado para el Fe.

Los pasivadores antes mencionados cumplen con la definición (a) ya que se trata de una polarización anódica que reduce las velocidades de corrosión y a la vez cumplen con la definición (b) ya que hay una menor energía libre para pasar el metal o productos de corrosión.

La pasividad aparece, como se ha mencionado, por encima de un cierto potencial que es el llamado potencial de Flade.

Vease la curva de polarización potencioestática (Fig. 10)

El Fe es activo a intensidades pequeñas formándose una capa de  $\text{FeSO}_4$  como producto de corrosión, de carácter eléctrico aislante, hasta llegar a un valor de intensidad crítica, donde la corriente cae, a un valor de intensidad de pasivación, disolviendo la capa de sulfato antes formada y formándose una más delgada de carácter pasivo en el Fe.



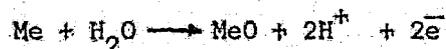
Ahora el producto de corrosión es  $\text{Fe}^{3+}$ ,

El potencial noble al que se llega justamente antes del descenso al valor activo, es más noble cuanto más ácida es la solución en la que de crece la pasividad.

Frank y Vetter (18) destacan que existe una función lineal entre el

pH y el potencial de Flade.

Suponiendo una pasivación anódica:



la estabilidad de la pasivación y el potencial de Flade están relacionados por la siguiente ecuación:

$$E_f = E^\circ - \frac{0,059}{2} \log (\text{H}^+)^2 \quad \dots (66)$$

$$E_f = E^\circ - 0,059 \text{ pH} \quad \dots (67)$$

con lo que se apoya la idea de que en el electrodo se encuentra una interfase de metal / óxido.

Se puede decir que la película pasiva formada es siempre la misma y que es independiente del mecanismo o proceso de pasivación teniendo lugar en cualquier solución ya sea ácido nítrico o sulfúrico, cromatos, nitritos, etc. Lo mismo sucede cuando, oxidantes orgánicos que reaccionan lentamente con el Fe y reducen las corrientes catódicas.

Cuando se incrementa la concentración del pasivador es mayor la velocidad de adsorción metal / óxido,

~~A temperaturas elevadas el consumo de la película pasivante por el medio agresor se incrementa y viceversa cuando decrece la temperatura.~~

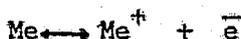
Este pasivador se reduce sobre una gran área catódica en una extensión que pasiva las pequeñas áreas anódicas residuales haciéndolas más nobles, actuando así en su totalidad como catódicamente.

La pasivación o formación de la película pasiva tiene dos puntos de vista:

El primero nos dice que esta película es una barrera a la de difusión que separa al metal del medio reduciendo su velocidad de corrosión.

El otro argumenta que cuando un metal se hace mas noble por la formación de una película ésta es absorbida.

Se deduce que esta capa no actúa como barrera de difusión, ya que de no ser así la especie absorbida disminuye la densidad de corriente de intercambio e incrementa la sobretensión anódica con la siguiente reacción.



lo que no sucede en la capa pasivante.

La teoría de adsorción obtiene apoyo del hecho de que los metales comprendidos en la primera, como los son los Aceros Inoxidable, las películas delgadas que aíslan al metal del medio, están constituidas por metales de transición que tienen la subcapa "d" sin saturar de electrones o no están apareados, y éstos son los responsables de la formación de fuertes enlaces con los componentes del medio o con el oxígeno que tiene un electrón sin aparear.

Los átomos metálicos tienden a permanecer en su red cristalina, por lo que será necesario la adsorción del oxígeno para formar la película pasiva.

Las altas energías para adsorción del oxígeno por metales de transición corresponden a enlaces químicos y se definen como quimisorbidos en comparación de los que requieren poca energía que son los fisisorbidos (Cu y Zn).

Los valores de potencial de Flade son correspondientes con el po-

tencial de formación de la película de óxido.

Engrosamiento de la película anódica.

Una vez formada ésta, su engrosamiento sólo puede ocurrir por transporte de iones a través de las mismas.

Si se trata de películas delgadas, se obtiene a través de los campos eléctricos altos en los que no se puede aplicar la ley de Ohm, y la corriente que circula es una función exponencial de la intensidad del campo. A medida que el espesor aumenta manteniendo el potencial constante, el campo eléctrico disminuye. De aquí que la película crezca muy rápidamente al principio hasta llegar a un estado estacionario.

En este estado estacionario la velocidad de formación de la película es igual al de disolución en el medio.

El espesor del óxido se puede medir por elipsometría o por culombimetría. El primero relaciona el espesor de la película con el grado de alteración de la luz polarizada al reflejarse sobre un metal.

En el segundo método se mide la cantidad de culombios necesarios para producir o reducir electroquímicamente la película pasivante. Esta cantidad permite calcular la cantidad de óxido producido o descompuesto.

Al aumentar el potencial, la condición límite del engrosamiento es tá dado por el potencial al cual comienza a desprenderse el oxígeno.

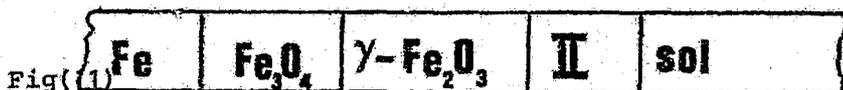
Estructura de la película pasivante.

Esta es por lo general la más estable termodinámicamente. Pero suelen ocurrir casos que dan lugar a la formación de películas que no sea la más estable, en el caso de la formación de los óxidos amorfos, o cuando se forma el óxido en condiciones en las que el hidróxido es más

estable termodinámicamente pero llevado por la deshidratación del hidróxido.



La película pasivante puede ser compleja y tener varios compuestos en distintas distribuciones. Según Nagayama (19) en la película formada en el Fe, en donde la fase II sería un óxido férrico con átomos de Fe con valencia mayor de 3, para compensar vacantes en esa fase. (Fig. 11)



#### Efecto de los elementos de aleación.

Se han realizado estudios (19) con Aceros Inoxidables a lo largo de toda una gamma de composiciones químicas para determinar los efectos de los elementos de aleación sobre corrosión por picado, se incluyen también por lo tanto las diferentes estructuras de los Aceros Inoxidables.

Fueron experimentados por medio de la técnica de curvas de polarización, determinándose los potenciales de picado con respecto a un de terminado elemento químico, en una solución de FeCl<sub>3</sub> que son los gráfi cos que se presentan aquí:

#### Cromo:

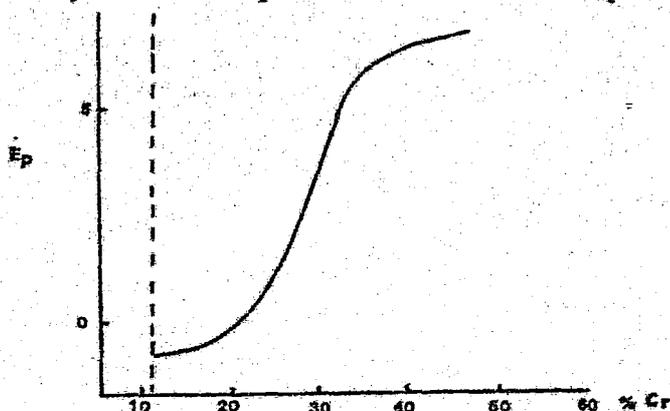
Dado que sólo serán considerados los efectos que tengan una influen cia notoria en lo que se refiere a este elemento, contenidos menores de

12% no interfieren notoriamente en los potenciales de picado. (Fig. 12)

A mayores contenidos, los potenciales de picado van tendiendo hacia valores mas nobles, por la formación de la película pasiva de óxido de cromo que mantiene protegido al metal.

Llegándose a un contenido del 50% en el cual la adición de mas Cromo no afecta en su potencial de picado.

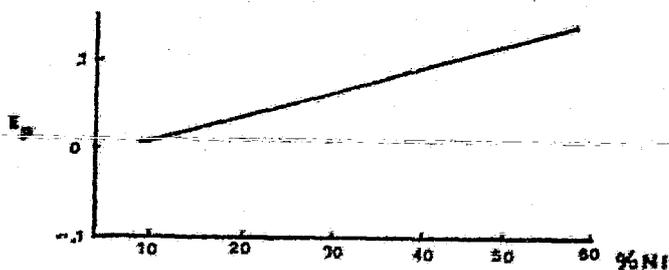
A valores menores de 12%, no se forma película pasivante ya que se encuentra en poca cantidad, además de que tiende a formar compuestos de Cromo.



Fig(12)

#### Efecto del Niquel

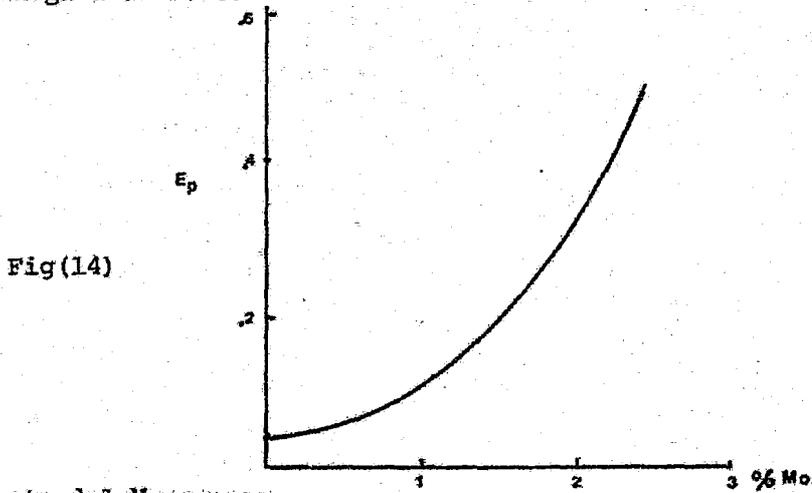
A contenidos menores del 10% no afecta al potencial de picado. Este tiende a ser mas noble en la medida en que se incrementa el contenido de Ni como se muestra en la gráfica (13) hasta un valor de 55%.



Fig(13)

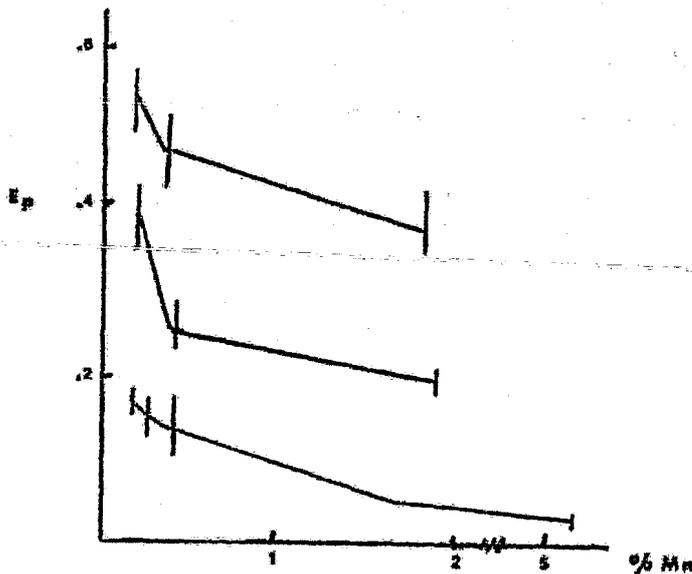
### Efecto del Molibdeno

Este elemento es idóneo para inhibir el picado y no se necesitan grandes cantidades para hacerlo como lo muestra la gráfica (14) en la cual se llega a un 2.5%.



### Efecto del Manganeso

Este elemento da una tendencia al picado como se muestra en el gráfico (15)



Los elementos antes vistos con excepción del Manganeso, no se ha estudiado su influencia a mayores contenidos de los presentados. Esto puede deberse a que en Aceros Inoxidables no se le ha encontrado buenas características ya sea físicas o mecánicas o un uso adecuado.

#### Efecto del Boro.

Es un efecto variable. Cuando éste está sólido ayuda a elevar los potenciales de picado, pero cuando este precipita como compuesto intermetálico es todo lo contrario.

#### Efecto del Carbón.

Este elemento no afecta el picado cuando está en estado sólido en solución, el problema se presenta cuando éste precipita en forma de carburo que tiene un efecto peligroso en el picado.

#### Efecto del Cobre.

El Cobre no afecta en ausencia de molibdeno, pero sí en su presencia.

A continuación se muestra el efecto de cada elemento (Fig. 16) en una tabla periódica con la siguiente simbología:

- ‡ Es un efecto peligroso.
- θ Hace al material menos susceptible de picado.
- φ El elemento no afecta.
- ∇ Un efecto variable.
- No investigado.

Fig(16)

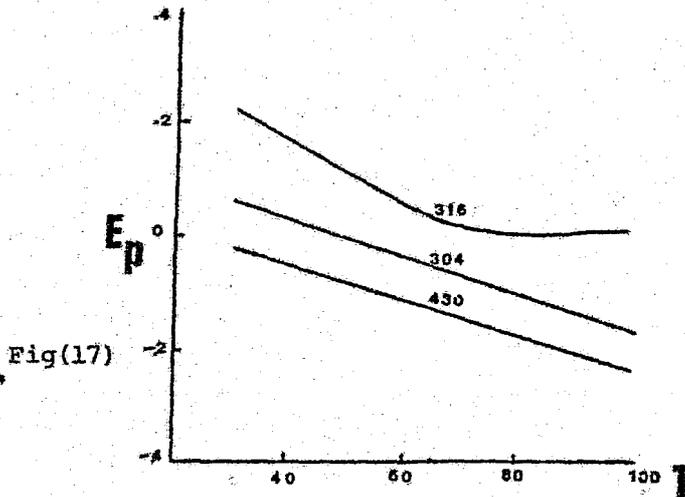
|         |         |         |         |            |         |         |         |         |         |         |         |        |
|---------|---------|---------|---------|------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|
|         |         |         |         |            |         |         |         |         |         | B<br>▽  | C<br>▽  | N<br>θ |
|         |         |         |         |            |         |         |         |         |         | Al<br>— | Si<br>θ | P<br>φ |
| Tl<br>δ | V<br>θ  | Cr<br>θ | Mn<br>δ | Fe<br>base | Co<br>φ | Ni<br>θ | Cu<br>▽ | Zn<br>— | Go<br>— | Ge<br>— | As<br>— |        |
| Zr<br>φ | Cb<br>δ | Mo<br>θ | Tc<br>— | Ru<br>—    | Rh<br>— | Pd<br>— | Ag<br>θ | Cd<br>— | In<br>— | Sn<br>φ | Sb<br>— |        |
| Hf<br>— | Ta<br>φ | W<br>φ  | Re<br>θ | Os<br>—    | Ir<br>— | Pt<br>— | Au<br>— | Hg<br>— | Tl<br>— | Pb<br>— | Bi<br>— |        |
|         |         |         |         |            |         |         |         |         |         |         |         |        |
|         |         |         |         |            |         |         |         |         |         | Gd<br>δ | Ce<br>δ |        |

### Efecto de la temperatura.

El incremento de la temperatura en la disolución en la que fue probado, causa una tendencia hacia valores mas activos de potencial, haciéndolo menos noble.

Este efecto depende también de la composición en cuanto a la susceptibilidad a las picaduras como lo muestra la figura (17).

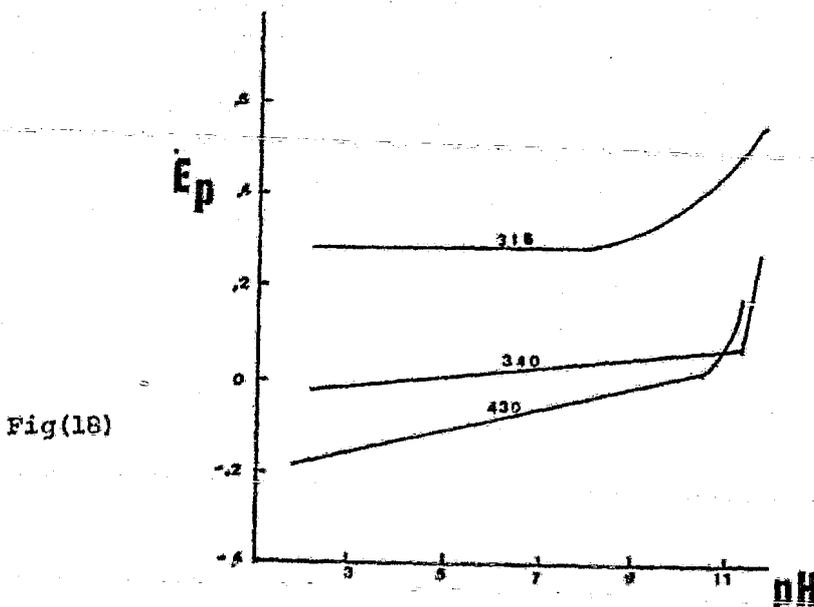
De resultados experimentales obtenidos por medio de polarización rápida a determinada temperatura se determinó que un aumento en ésta, aumenta el número de defectos en la película pasivante, además incrementándose la difusión de iones cloruro en la película adsorbida del metal.



### Efecto del pH de la solución.

El pH tiene poco efecto en valores comprendidos entre el rango de 1.6 y 10. Puede ser que la reacción de hidrólisis provoque el picado, pero es mas propio de la característica de acidez, con una pequeña influencia en el volúmen de solución.

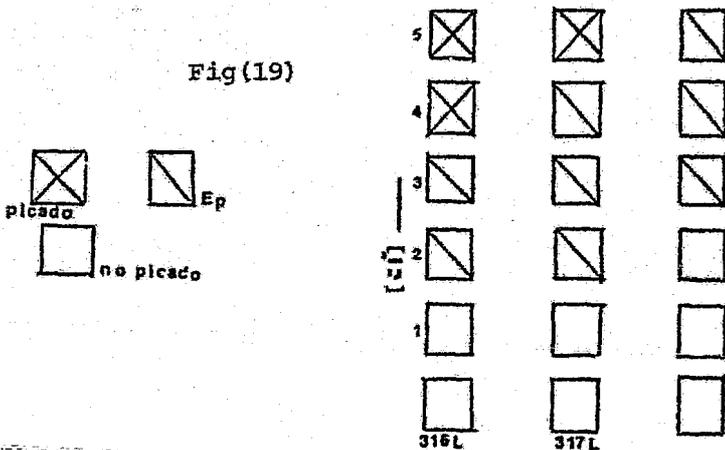
En soluciones alcalinas los potenciales de picado en medio de cloruros es desplazado hacia valores mas nobles y por lo tanto existe menos susceptibilidad al picado. Este hecho es debido a la renovación constante de la película pasivante por su contenido de oxígeno como lo muestra la figura (18)



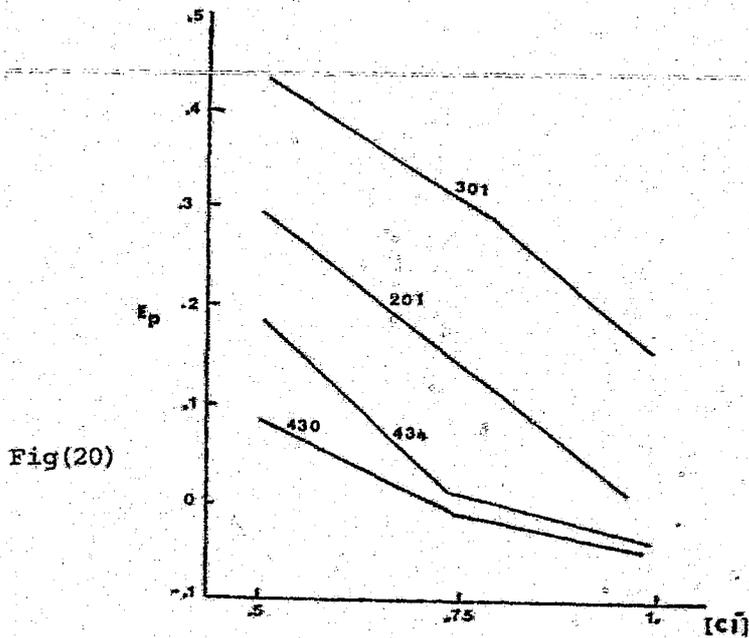
Efecto de la concentración de iones cloruro.

Al incrementar la cantidad de estos iones se incrementa la agresividad y la posibilidad del picado ya que aumenta a la vez la actividad de este ion.

La agresividad de estos iones se puede ver claramente en el siguiente gráfico (19) en el cual 1 es la solución menos concentrada y 5 es la de mayor concentración de  $\text{Cl}^-$ .

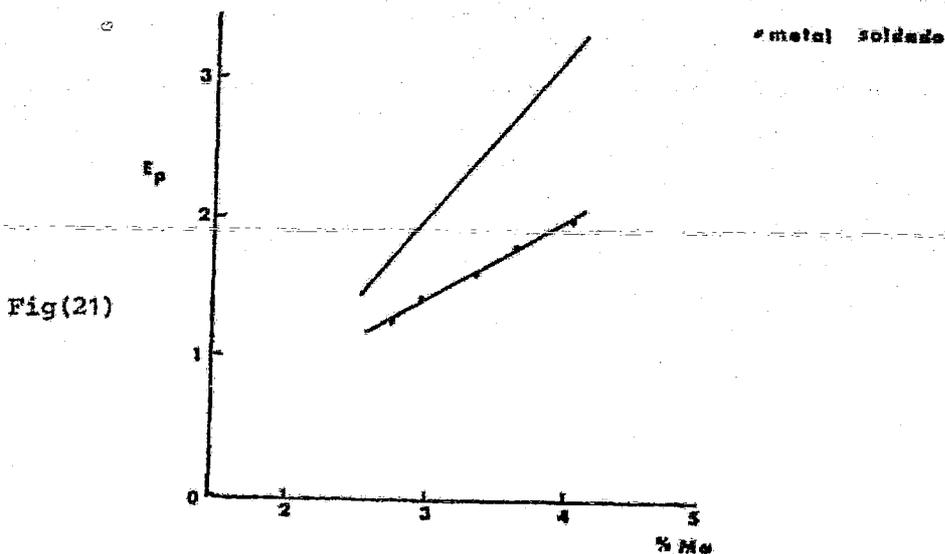


Como se ve a mayor concentración de  $\text{FeCl}_3$  la cantidad de picaduras, tamaño y profundidad, es mayor. Por medio de la técnica de curvas de polarización en una solución de  $\text{NaCl}$  se determina la influencia de la composición del material que se muestrea como lo indica la figura (20) que a mayor concentración de los iones  $\text{Cl}^-$  los valores de potenciales de picado son menos nobles.



Influencia de la estructura metalográfica.

Esta característica es muy importante (21) ya que es mas susceptible al picado una estructura duplex que una monofásica. El ejemplo se muestra en la figura (21) en la que en una solución de NaCl se determinan potenciales de picado de una muestra a la cual se le aplica soldadura y a otra que no. Los resultados demuestran la existencia de un mayor número de límites de grano en la fase noble y por lo tanto mayores zonas de alta energía en las cuales se dirige el picado y una mayor resistencia a este en la que presenta una sola fase.



### Efecto de las inclusiones.

Este es el mas importante, ya que debido a estas se incrementa la posibilidad de picado en el área del metal.

Esto es debido a que en su presencia se obtiene una doble fase y mayor cantidad de límites de grano.

Scotto (22) estudió este efecto y demostró que los aceros presentan dos tipos de inclusiones: los óxidos, silicatos, aluminatos y las inclusiones de sulfuro y una mixta donde el sulfuro constituye la cobertura circundante de la inclusión.

Tronstad (23) determinó en soluciones de NaCl que los inicios de ataque por picaduras se llevan a cabo en sitios activos que son las inclusiones que inician el ataque anódico. Usando para su detección una reacción que es catalizada por los sulfuros:



que nos da una liberación de nitrógeno en la picadura.

Encuentra que no todas las inclusiones son activas y que únicamente lo son los sulfuros de manganeso y los complejos de Fe y Mn.

Este ataque es debido a microhuecos que se forman debido a la diferencia de expansión térmica o a diferencias en adhesión del sulfuro y el metal.

Los aluminatos y silicatos no presentan tanto peligro en primera instancia, ya que estos no reaccionan al ataque y pueden ser removidos al igual que los mixtos que tampoco atacan al ser disueltos por la so

lución y dejar un hueco que funcionaría como embrión de picadura.

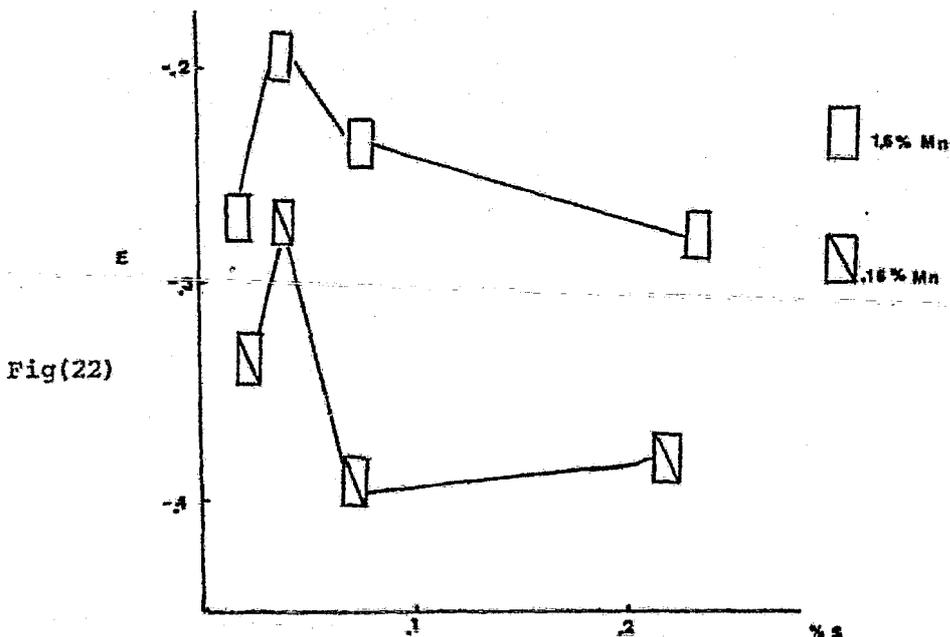
Este tipo de inclusiones pueden llegar a ser atacadas a altas concentraciones del ion agresivo.

Esto quiere decir que los sitios activos dependen de la concentración y del potencial electroquímico en donde las inclusiones inactivas se pueden activar.

Una de las principales inclusiones que afectan el picado como ya se dijo es el MnS, y de sus tres formas, la alargada es la que presenta un picado mas fácil.

Como se ha mencionado anteriormente la influencia de los elementos de aleación en el  $E_p$ , el Mn no afecta, pero esto sólo es verdad cuando éste se encuentra en forma sólida en la estructura y no así cuando forma sulfuros. La figura (22) muestra la tendencia del potencial de picado para dos muestras con diferente contenido de Mn contra el porcentaje de S.

Por lo tanto cuanto mas homogénea sea la superficie, o sea que tenga menos inclusiones, mayor será la resistencia al picado.

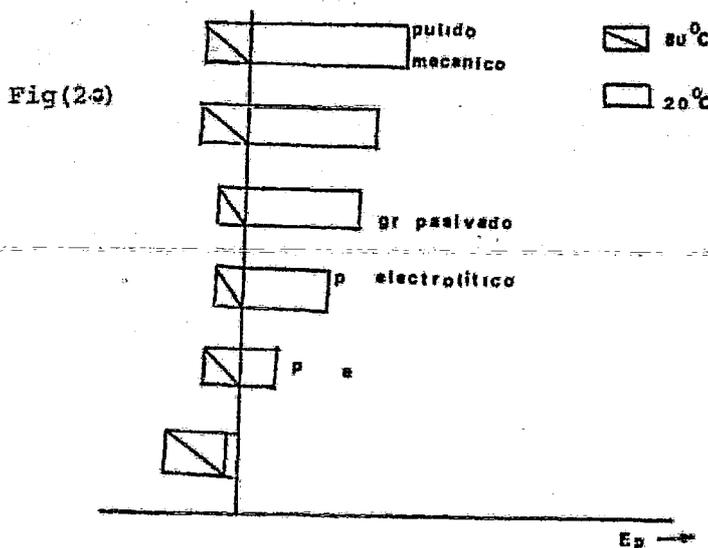


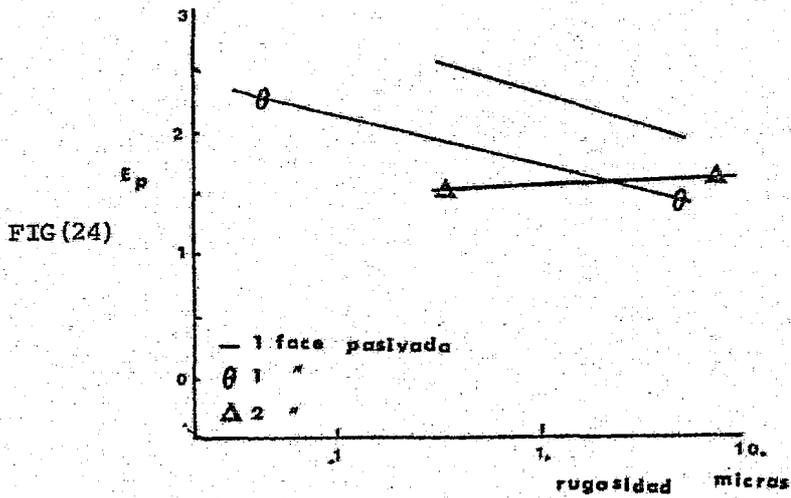
### Efecto de la rugosidad.

El efecto de la rugosidad (24) en la superficie del electrodo es importante, ya que en realidad si se viera la superficie a nivel microscópico al dejar la superficie en una de las lijas se vería en el plano una serie de crestas y valles que tienen que ser eliminados lo mas posible. Esto se logra desbastando con lijas hasta llegar a la 600 y cambiando la muestra  $90^\circ$  para seguir desbastando y después pasar a paños con lo que estos valles y crestas tienden a disminuir. Lo que en realidad pasa es que si tenemos una serie de crestas y valles, al meterlo en la solución y determinar potenciales de picado, la solución quedará en los valles en donde no va a tener difusión y será como un embrión de picado o zona con una aereación diferencial con respecto a la superficie.

Debido a que el pulido electrolytico ocasiona menos defectos en la superficie que el pulido mecánico antes descrito por el desbaste presionado, su facilidad de picado es menor como lo muestra la figura (23).

En la figura (24) se muestra el efecto de la rugosidad con respecto a los potenciales de picado.

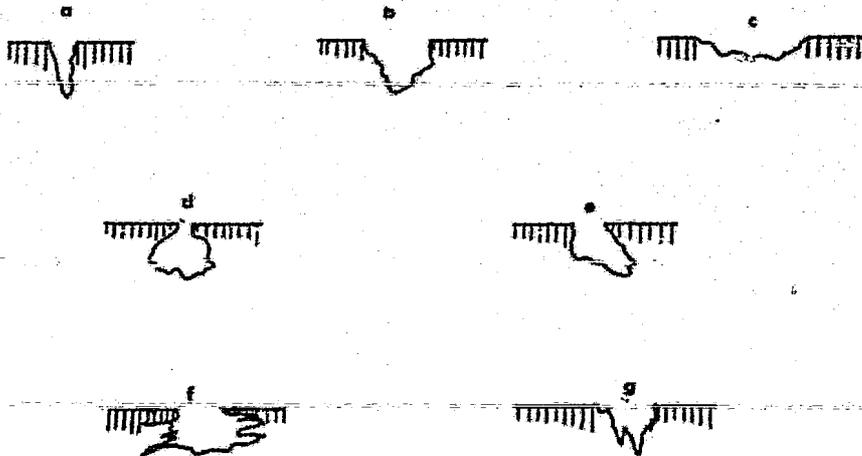




### Formas de picado.

Aquí se muestran las diferentes formas de picado (25) encontradas experimentalmente, en su vista de un corte transversal (Fig. 25)

Fig(25)



- a) Estrecho y profundo
- b) Elíptico
- c) Ancho y poco profundo
- d) Bajo superficie
- e) Cortante hacia abajo
- f) Horizontal
- g) Vertical

## CAPITULO II

## INHIBIDORES

Definición:

Un inhibidor (26) es una sustancia, que añadida en una cantidad muy pequeña a un proceso corrosivo, disminuye o retarda la reacción química y en algunos casos anula la agresividad del medio frente al metal (27). Como las adiciones de reactivos como inhibidor son pequeñas, prácticamente no se modifica la naturaleza ni la concentración del medio (28).

Se cuenta con una gran variedad de inhibidores dependiendo del proceso de corrosión que se desee inhibir

Es difícil comprender los mecanismos de inhibición, pero se ha logrado comprender algunos, como aquellos en los cuales el inhibidor modifica la superficie por adsorción en los puntos descubiertos impidiendo el proceso corrosivo (29). Sin modificar así la naturaleza ni la concentración del medio, ya que únicamente forma una barrera.

~~Existen otros inhibidores que dan una forma visible de protección ya que en el caso anterior por lo regular son del tipo invisible, que son los que forman un precipitado grueso que cubre el metal del ataque.~~

Otros mecanismos consisten en causar en el metal la corrosión para a partir de ellos formar un producto como capa pasiva.

~~Se incluye en la definición también todas las sustancias que son adheridas en el medio y que retardan la corrosión por la interacción con el metal. Este tipo de inhibidores causa condiciones del medio para ser mas favorables en la formación de precipitados protectores o moviendo los constituyentes agresivos del medio (30).~~

El uso de los inhibidores de corrosión aumenta rápidamente, ya que se considera uno de los principales métodos para combatir la corrosión.

Para hacer más efectivo el uso de los inhibidores se tiene que conocer bastante de ingeniería de corrosión para ser capaz de identificar el problema y solucionarlo por este método. Su aplicación es bastante económica lo mismo que el costo del inhibidor, solamente en el caso de que se adicione en exceso se tienen pérdidas en el costo por su mantenimiento y operación para la inyección del inhibidor.

Hay que considerar la compatibilidad del inhibidor con el proceso para evitar el efecto adverso (31) como espumas o decrecimiento de la actividad catalítica, degradación de otros materiales en el mismo proceso, pérdida de color, etc.

Hay que hacer el uso del inhibidor bajo condiciones que produzcan un máximo efecto en el proceso corrosivo.

Lo dicho anteriormente nos indica que debemos fundamentar la aplicación del inhibidor bajo los siguientes puntos.

- a) Efecto del inhibidor en el proceso de corrosión.
- b) Interacción del inhibidor con el medio agresivo.
- c) Estudiar las propiedades del inhibidor.
- d) Estudiar el posible efecto en operaciones unitarias.

### Polarización Electroquímica.

La naturaleza electroquímica de corrosión y el concepto de potenciales mixtos son explicados aquí.

Los cuatro componentes para una celda de corrosión son ánodo, cátodo,

electrolito y conductor electrónico.

De éstos, tres son los mas afectados por los inhibidores de corrosión que pueden causar:

- a) Incremento en la polarización del ánodo.
- b) Incremento en la polarización del cátodo.
- c) Incremento en la resistencia eléctrica del circuito por el espesor formado en la superficie del metal.

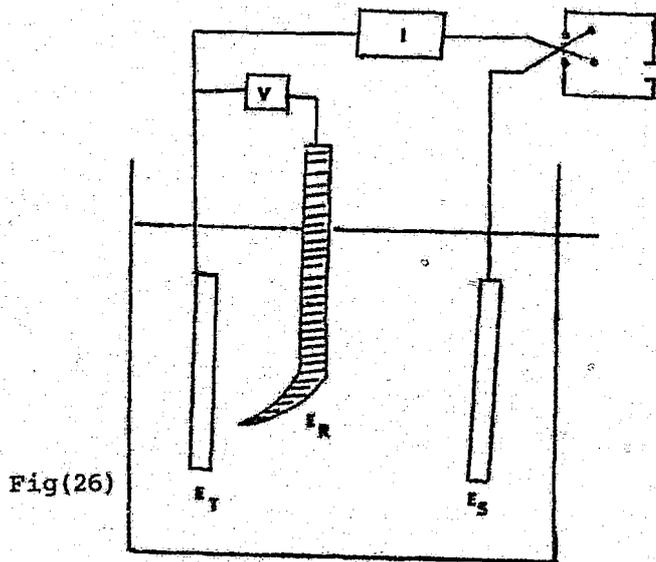
El espesor de la película formada está restringido también por la polarización por difusión hacia la superficie del metal, de aquí que puede desempeñar un doble papel.

La resistencia del conductor eléctrico conectado al ánodo y cátodo es muy baja (usualmente la resistencia del mismo metal) y no puede ser cambiada por el inhibidor.

Algunos instrumentos comerciales de medida de la tendencia corrosiva utilizan el incremento en la resistencia eléctrica, como adelgazamiento del metal o sufren ataque intergranular de la superficie para indicar la extensión de la penetración corrosiva.

El efecto de inhibidor de corrosión en una celda corrosiva es convenientemente determinado por la polarización de la corrosión en el metal en un electrolito adecuado y aplicando variación entre electrodos desde una fuente externa como una batería.

Un aparato simple de laboratorio para medidas de polarización es figura (26)



Fig(26)

La tendencia de reacción de los ánodos puede ser incrementada haciendo que el electrodo de trabajo se incremente positivamente y la reacción catódica puede ser incrementada haciendo el electrodo mas negativo en valores de potencial.

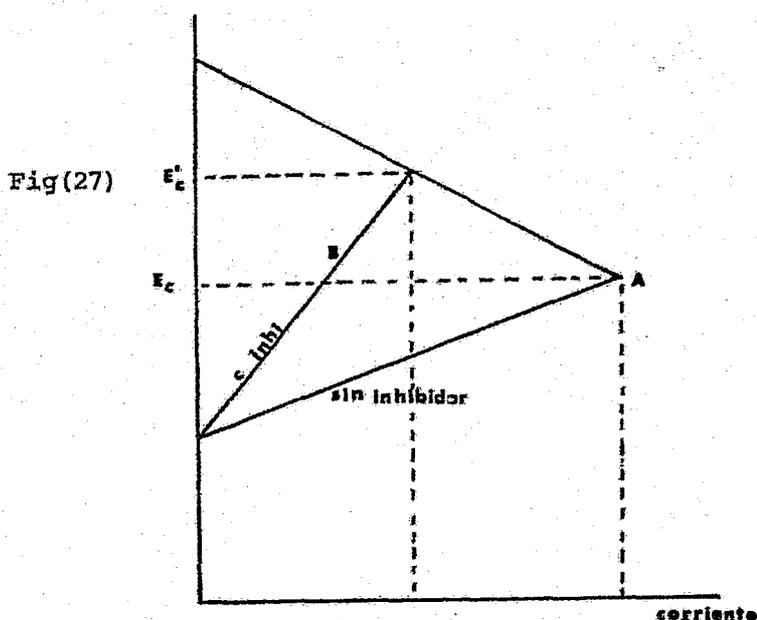
La fuerza con la que se aplica hacia la estimulación de las reacciones anódicas o catódicas es mediada por el voltaje entre el electrodo de trabajo y el de referencia.

En experimentos para comparar el efecto de inhibidores severos en la polarización del acero en el proceso corrosivo, tal como acero en una solución de ácido diluido, el aparato puede ser montado con el acero como el electrodo de trabajo, dilución de ácido como electrolito y material inerte como lo son el Carbón y el Platino como electrodo auxiliar,

La corriente puede ser incrementada poco a poco por medio de un resistor variable y medirse el voltaje a cada paso.

Se forma una gráfica de corriente contra voltaje en ausencia y pre-

sencia de inhibidor, la cual muestra los efectos del inhibidor en una polarización característica del acero (Fig. 27)



Cuando no es aplicada corriente y el electrodo de trabajo logra un estado estable, el voltaje medido es el potencial de corrosión  $E_c$  del material de electrodo.

El potencial de corrosión  $E_c$  es el potencial mixto, hacia el cual los ánodos y cátodos son polarizados por la reacción de corrosión.

Es también una indicación del efecto del inhibidor de corrosión como lo muestran las siguientes secciones.

#### Control Anódico.

Este se muestra en la figura (27), que muestra un incremento en la polarización del ánodo en presencia de inhibidor anódico. La adición de éste causa que la curva anódica intersekte en el punto B en lugar

del A, y el potencial de corrosión cambie en la dirección catódica de  $E_c$  a  $E_c'$ .

Casi todos los inhibidores presentan ambos efectos a la vez anódico y catódico con una u otra predominancia.

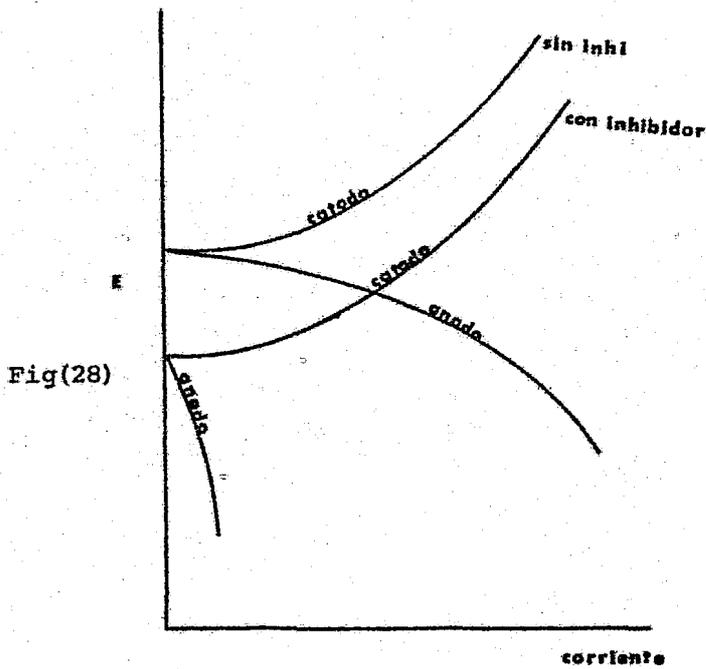
El control anódico es raramente encontrado, el más común es el de pasivación.

Cuando un metal es corroído se polariza fuertemente por la aplicación de corriente por una fuente externa, la curva de polarización comienza del punto A al B en ausencia y presencia de inhibidor como se muestra en la figura (28)

Los inhibidores anódicos causan un cambio en el potencial; son llamados inhibidores pasivantes.

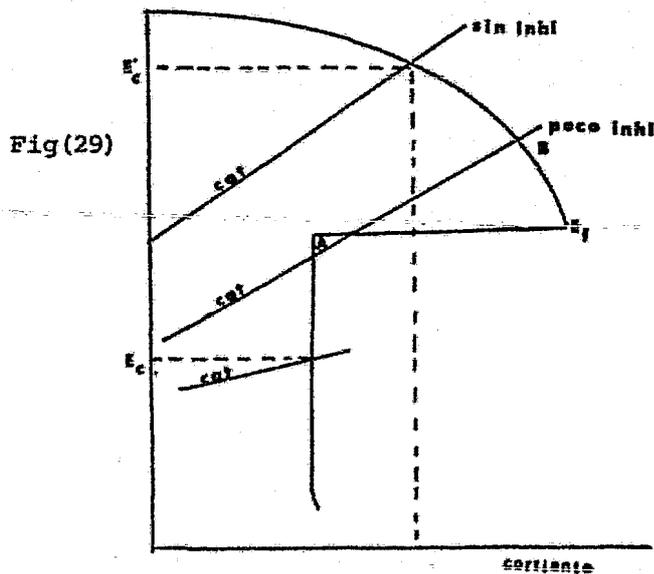
Son conocidos también como los inhibidores peligrosos, porque, usados en concentraciones insuficientes, causan el picado y producen un incremento de la tendencia a la corrosión.

Con un control cuidadoso en la dosificación del inhibidor, puede ser usado, ya que existen muchas cantidades efectivas.



Pasivadores oxidantes como el Cromato de Sodio o Nitrito de Sodio, no requieren oxígeno para ser efectivos y son fácilmente reducidos, siendo buenos depolarizantes.

La causa de pasividad por exceso de la velocidad de la reacción de corrosión hasta el límite, que es polarizada hacia un potencial pasivo o potencial de Flade  $E_f$  que se indica en la figura (29).



La depolarización catódica se intersecta con la anódica en el punto o región  $E_c$  región pasiva.

La adsorción de inhibidor en áreas catódicas también juega una parte en el proceso ya que decrece la corriente (o tendencia de corrosión) que requiere el ánodo para alcanzar el potencial crítico pasivo  $E_f$ .

Cuando es usada una cantidad insuficiente de inhibidor, la curva catódica se intersecta con la curva anódica en una región activa o en ambas activa y pasiva como lo indica la Fig. (29) por A y B.

En el caso anterior debe seguir una alta tendencia de corrosión, en caso posterior, pasividad inestable y el potencial de corrosión, oscila entre A y B, dando como resultado el picado del metal.

Midiendo el potencial de corrosión cuando usamos pasivadores, es un buen método para determinar que el inhibidor está activo, cuando se cambia el potencial hacia valores mas positivos, cuando el metal se pasiva.

La pasivación por inhibidores es muy difícil de lograr, a temperaturas elevadas y a altas concentraciones de sales, pH bajos y bajas concentraciones de oxígeno.

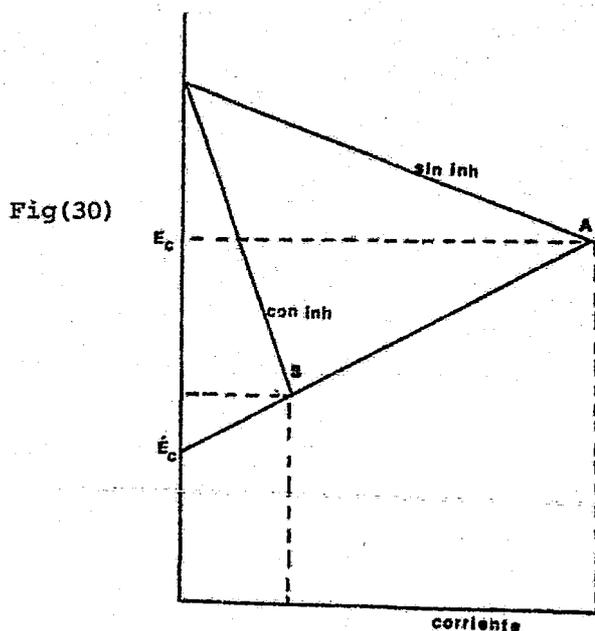
Pasivadores no-oxidantes como el Benzoato de Sodio, Cianato de Sodio requieren de la presencia de oxígeno para causar la pasivación, ~~sin él no existe inhibición.~~

La aparente función y promoción de adsorción del oxígeno en los ánodos, con lo que se causa una polarización de la región pasiva.

### Control Catódico.

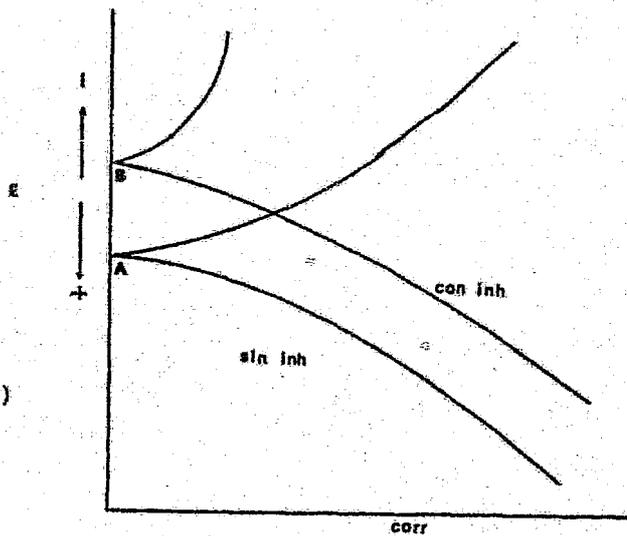
Los inhibidores catódicos seleccionan las áreas en donde precipitar se para incrementar la resistencia del circuito de la celda y restringir la difusión de especies reducidas hacia el cátodo.

El efecto de los inhibidores catódicos en polarización catódica se muestra en la figura (30)



En el caso donde la polarización anódica no es afectada, el potencial de corrosión cambia hacia valores mas negativos de  $E_c$  a  $E'_c$ .

La polarización del metal corroído por una fuente externa de A a B en la figura (30) producirá la diferencia en la figura (31) la cual muestra el diferente comportamiento de la adición de inhibidor catódico y sin él.



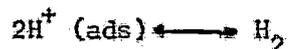
Fig(31)

Cuando la reducción catódica es la reducción de iones hidrógeno gas, diversos pasos son involucrados.

Los iones  $H^+$  son reducidos a átomos de hidrógeno, con una adsorción del mismo en la superficie del metal bajo la siguiente reacción



Dos átomos de hidrógeno pueden combinarse para formar una molécula descargada en la superficie.



Los inhibidores catódicos interfieren con las reacciones anteriores, haciendo la descarga del hidrógeno mas difícil e incrementando el sobrevoltaje de hidrógeno.

Otra reacción catódica que es posible es la reducción del oxígeno, al incrementarse el sobrevoltaje de hidrógeno son menos efectivos, en

tonces hay que usar ordinariamente en los ácidos o en sistemas donde el oxígeno es excluído.

Componentes como el Arsenico, Antimonio son ejemplo de este tipo de inhibidores ya que retardan la evolución del gas Hidrógeno.

Otro inhibidor catódico utiliza el incremento en la alcalinidad, en sitios catódicos para precipitar compuestos insolubles en la superficie del metal.

La reacción catódica ion hidrógeno y/o oxígeno reducido, causa en el medio inmediatamente adyacente al cátodo, una tendencia hacia la alcalinidad. Por lo tanto los iones como calcio, zinc, o magnesio pueden precipitar como óxidos para formar una película protectora en el metal.

Muchas aguas naturales son por sí mismas inhibidoras, debido a la precipitación de iones en el metal.

#### Control Ohmico.

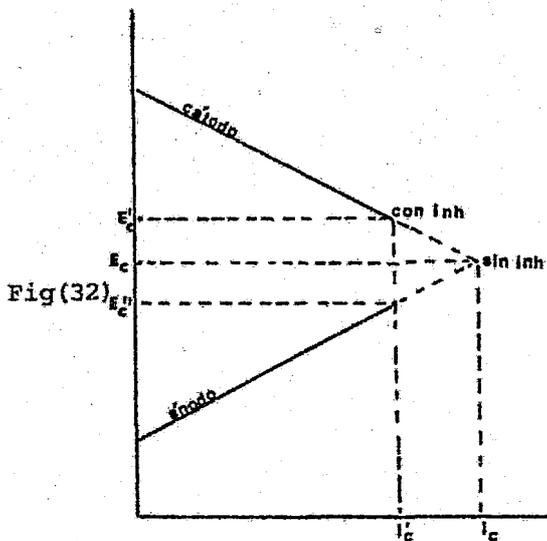
Los inhibidores que incrementan la resistencia ohmica en el circuito electrolítico, ya han sido considerados con alguna extensión al discutir los inhibidores que forman películas anódicas y catódicas.

Ya que es impráctico incrementar la resistencia del volumen del electrolito, el incremento de resistencia se constituye por la formación de películas de espesor de micropulgadas o mayores en la superficie de metal.

La película es depositada selectivamente en áreas anódicas, de potenciales de corrosión cambiándolos a valores mas positivos, la de-

positada en áreas catódicas cambia a valores mas negativos. Las películas cubiertas, ambas anódica y catódica, pueden ser solamente delgada cambiando en esa dirección.

En la figura (32) se aprecia la resistencia ohmica.



La película anódica cambia el potencial de corrosión de  $E_c$  a  $E_c''$ , la película catódica cambia de  $E_c$  a  $E_c'$ .

Mientras que en una película mixta puede resultar que el potencial de corrosión se encuentre entre  $E_c'$  y  $E_c''$ .

### Inhibición y el Medio.

Los sistemas acuosos son el medio mas comun para la corrosión, para lo cual se aplican los inhibidores.

El agua es un poderoso solvente capaz de atraer o transportar muchos

y diferentes iones al mismo tiempo, por lo que se requieren inhibidores de corrosión muy variados dependiendo del tipo y cantidad de las especies disueltas.

Dado lo anterior no existe un inhibidor universal para sistemas de agua y lo mismo en general.

Un inhibidor el cual puede ser satisfactorio para un sistema, puede ser bastante inefectivo o en algunos casos dañino.

Los principales factores que se deben considerar en los inhibidores para sistemas acuosos son los siguientes parámetros: concentración de sales, pH, concentración de oxígeno disuelto y la concentración de las especies que interfieren.

#### Efecto de las especies disueltas.

El agua desmineralizada es relativamente corrosiva hacia el acero, ya que es de una alta resistencia eléctrica y por lo tanto tiene un control ohmico y una baja concentración de iones hidrógeno.

No obstante cuando se desmineraliza el agua, esta al estar en contacto con la atmósfera, absorbe el dióxido de carbono y forma con el agua ácido carbónico, lo que da como resultado un decrecimiento de la resistencia y como consecuencia la corrosión del acero.

Puede ocurrir la reacción del cátodo existente en la de reducción del oxígeno existente, que la de reducción de los iones hidrógeno.

Esto también ocurre cuando se tiene el mínimo de inhibidor.

El agua industrial y doméstica contiene disueltas sustancias con

efectos agresivos con lo que se requiere un inhibidor para proteger las instalaciones, lo que depende de la naturaleza de las sustancias corrosivas.

Las sustancias comunes disueltas y sus efectos como inhibidores de corrosión y agentes corrosivos son los siguientes:

Oxígeno:

Este elemento en agua causa corrosión, por lo que se le reduce hasta 0.1 ppm con lo que se obtiene un control de la corrosión bastante bueno como es el caso de los calentadores de agua.

El oxígeno puede ser usado en la pasivación del acero por la adición de un inhibidor pasivante.

Los inhibidores orgánicos son raramente efectivos contra el ataque causado por el oxígeno, al menos que contenga grupos pasivantes como lo son Benzoato o Nitrito.

Cloruro:

Los aceros se pasivan muy difícilmente en presencia de estos iones, ya que son muy agresivos y provocan la ruptura de la película pasivante, por lo cual se requiere una alta concentración de inhibidor.

Los inhibidores no pasivantes pueden ser utilizados también en altas concentraciones, ya que los iones cloruro son adsorbidos peligrosamente en la superficie del acero,

Sulfatos:

El efecto de estos iones en la pasividad es bueno ya que se adsor-

ben en la superficie metálica formando una película protectora.

#### Bicarbonato:

En aguas duras puede ser utilizado como inhibidor natural por la precipitación que forma la capa protectora.

Usado en exceso de dióxido de carbono produce acidificación lo que acelera la corrosión ácida.

#### Sulfuro:

Este no puede ser usado con inhibidores que contengan también Zinc ya que lo reduce a Azufre.

#### Cationes Metálicos:

El Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup> no tienen un efecto inhibidor.

El Ca y Mg pueden ser usados, por la formación de la capa protectora en altas concentraciones interfieren con la inhibición y precipitan en depósitos no protectores, también precipitan los inhibidores como fosfato y silicato.

#### Iones H<sup>+</sup>:

Los iones hidrógeno incrementan la acidez y por lo tanto la corrosión con lo que es difícil pasivar el acero.

La pasivación se puede lograr con ácidos muy oxidantes como el perclórico o sulfúrico.

### Iones OH<sup>-</sup> :

Las soluciones alcalinas se controla la corrosión del acero por la tendencia de difusión del oxígeno a través de los productos de corrosión que se forman.

### Efecto del pH.

El pH en las soluciones acuosas es extremadamente importante en la determinación del inhibidor de corrosión el cual puede ser efectivo y muy económico si es bien escogido.

Por ejemplo la adición de sulfatos de zinc como inhibidor de corrosión en tubería de agua. El inhibidor forma una película protectora de Zn(OH)<sub>2</sub> en las áreas catódicas.

Cuando se encuentra en zonas de alta concentración de iones hidrógeno se forma el sulfuro de hidrógeno que crea problemas. Los gases disueltos atacan el acero lentamente debido a que se forma una capa protectora de sulfuro de hierro.

Esta película formada es solamente una protección temporal ya que es una capa es permeable y la tendencia a la corrosión se incrementa produciendo un ampollamiento o desquebrajamiento por la penetración de la humedad, lo que produce pequeñas zonas anódicas susceptibles de corrosión.

### Acidos Fuertes:

Altas concentración de ácido son encontradas en procesos desoxidantes, pozos acidificados y durante el transporte de ácidos para el uso de procesos químicos.

El ácido clorídrico requiere en todas las concentraciones el uso de un inhibidor del acero para poder ser transportado.

El uso de i-hibidor en un proceso no desoxidante permite también que la dilución del ácido reaccione menos.

Los ácidos oxidantes son inhibidos efectivamente por una adición entre 0.2% de un compuesto orgánico como la anilina.

Los inhibidores catódicos como  $As_2O_3$  y  $Na_3AsO_4$  son buenos inhibidores de ácidos oxidantes, pero existe la posibilidad de que en algunos casos llega a causar empollamiento y desquebrajamiento de la capa protectora.

Los compuestos de As no deben ser usados en fluidos los cuales son procesadores catódicos, ya que son venenosos para algunos catalizadores.

El ácido fosfórico y el sulfúrico concentrados en un 70% pueden ser inhibidos por un método similar para el HCl.

Para concentraciones mayores de ácido sulfúrico a 70% atacan el acero lentamente y no requieren inhibición.

El ácido fosfórico grado fertilizante de 73% ataca rápidamente el acero y usualmente se inhibe con yoduro de potasio, en este caso los inhibidores orgánicos no son efectivos en las concentraciones de fosfórico, sólo son usados cuando se reporta una muy baja concentración de KI.

La inspección del uso y sus propiedades de los inhibidores de corrosión en soluciones acuosas requieren también la inspección de la interacción del inhibidor con el medio.

#### Sistemas no acuosos.

La corrosión de este tipo como lo son en aceites, lubricante y aceites comestibles es usualmente causado por pequeñas cantidades de agua presentes usualmente.

El agua es ligeramente soluble en petróleo y sus productos, su solubilidad se aumenta con la temperatura.

Cuando los solventes no acuosos están saturados con agua y a temperaturas bajas, el agua se separa y ataca el metal con el cual está en contacto.

Los aceites que se encuentran a temperaturas elevadas en aire como también el petróleo que contiene ácidos orgánicos que pueden ser extraídos y solamente el agua incrementa el ataque del acero.

Pequeñas cantidades de agua inhiben la corrosión del Aluminio en solventes no acuosos como el clorimato, que en presencia de agua hidrolizada los productos de corrosión forman la película protectora de hidróxido de aluminio.

Asimismo, el Níquel se pasiva con la presencia de agua en un 0.001% en el fluoruro de hidrógeno.

El mecanismo exacto de inhibición del agua en HF es nuevo pero el efecto pasivante es similar al observado del acero en la presencia de cromatos en soluciones acuosas.

La solubilidad es un factor importante para considerar en la evaluación de inhibidores de corrosión para fluidos no acuosos, ya que tiene un efecto bastante notorio.

El inhibidor puede ser transportado a través del medio hacia los sitios donde ocurre la corrosión, esto debe ser en un medio soluble o suficientemente disperso en finas gotas.

Las pruebas de los inhibidores en medios no acuosos son muy difíciles.

les de llevar a cabo, especialmente cuando se tiene un sistema de dos fases, por lo que es difícil de duplicar en el laboratorio el sistema y hacer las curvas de polarización.

No pueden ser exactas estas pruebas ya que los solventes no acuosos son sistemas monoconductores.

### Medio Gaseoso.

Estos incluyen la atmósfera abierta, la fase vapor en los tanques, gas natural y en espacios empaquetados.

En este tipo de sistemas el agua y el oxígeno son los principales agentes corrosivos, pero se considera como mayor problema la adición del inhibidor en los sitios de corrosión, donde se encuentran éstos.

En atmósfera abierta la inhibición no es un problema, ya que esto se solventa aplicando la protección directamente sobre el metal que está siendo corroído. En estos no pueden ser usados los inhibidores volátiles, ya que no puede saturarse una capa en fase vapor.

### Vapor en espacios cerrados.

En las paredes de los tanques y en la parte superior arriba de la línea de agua, el metal es sujeto a la corrosión extensiva, debido a que la humedad relativa es siempre alta en la superficie metálica y el oxígeno es abundante.

El agua de contaminación que contiene el tanque no es un factor muy importante, la capa de aceite en la superficie metálica ayuda a mantener una baja humedad.

El gas corroe principalmente las paredes en la zona de reflujo, que

es donde ocurre una condensación del gas.

Esto es debido a que alcanza la temperatura en la cual el gas alcanza un enriquecimiento y llega a su punto de rocío.

#### Inhibidores volátiles.

Tales como el formaldehído y amonio que son inyectados para ser utilizados superficialmente saturando las gotas de rocío que se encuentran en la pared inhibiendo.

#### Materiales Empacados.

Si al cerrarse el empaque existen partes que no contienen inhibidor o son volátiles, éstos son protegidos por la colocación de desecantes como la sílica gel que mantiene la humedad en un bajo nivel.

Los metales que son sensibles al sulfuro de hidrógeno como el cobre y la plata son protegidos con un papel impregnado con un compuesto de Zn o Cu los cuales no son inhibidores en el estricto sentido, pero absorben los gases que se producen.

#### Efecto de las temperaturas elevadas.

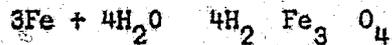
Este efecto es adverso a los inhibidores, ya que decrece la tendencia a adsorberse el inhibidor en el metal, o forma precipitados menos efectivos, ya que aumenta la solubilidad del depósito protector.

Algunos compuestos orgánicos inhibidores son estables a 270°C como el polifosfato que al perder agua forma un ortofosfato estable produciendo una inhibición.

En sistemas acuosos neutros o ligeramente alcalinos la corrosión

del acero ocurre a baja tendencia a temperaturas elevadas, ya que la provisión de oxígeno es excluida y la superficie es bastante limpia.

Con el oxígeno libre del agua caliente el acero es protegido por la formación natural de una cubierta de  $Fe_3O_4$ , formada por:



En los calentadores de agua el oxígeno es fácilmente reducible por la reacción con el sulfito de sodio o hidrazina.

El incremento de la temperatura en los ácidos incrementa el ataque, ya que la fuerza transmitida del ánodo al cátodo reacciona fuertemente y el sobrevoltaje del  $H_2$  decrece.

Los inhibidores que actúan en los ácidos, incrementan la permeabilidad del aceite, produciendo la formación secuencialmente de HCl siendo efectivos hasta 250°F.

#### Tipos de inhibidores.

La clasificación de la Asociación de Ingenieros de Corrosión (33) los da como: Inhibidores pasivantes catódicos, orgánicos, los que producen precipitación y los de en fase vapor.

#### Inhibidores pasivantes.

Son sustancias (34) oxidantes que actúan como despolarizantes pro moviendo áreas anódicas residuales de corriente elevada que excede de la corriente crítica para la pasivación. O sea que repara las películas pasivadoras en donde se encuentran mal, para esto se requieren buenos oxidantes, entre mayor valencia tengan son mejores oxidantes.

Estos inhibidores son los mas efectivos, ya que detienen el proceso corrosivo casi completamente, pero en ciertos casos como en la falta de inhibidor aceleran la corrosión.

Existen dos tipos de inhibidores pasivantes, los oxidantes y los no oxidantes que se describen aquí:

Aniones oxidantes: tales como los cromatos y nitritos, que pasivan el acero en ausencia del oxígeno, los no oxidantes da como inhibidores al fosfato, tungtato y molibdato los cuales requieren de oxígeno para pasivar el acero.

El mecanismo de protección del cromato al acero y consiste en la combinación de adsorción y la formación del óxido en la superficie del acero.

La adsorción ayuda a la polarización del ánodo hacia el potencial de protección.

La película protectora ayuda a reparar por adsorción y oxidación con una pequeña cantidad de metal y lo separa del medio agresivo formando una capa sin poros.

Los inhibidores pasivantes aceleran la corrosión a insuficiente cantidad de inhibidor, ya que son buenos cátodos despolarizantes.

La película de óxido formada (pasiva) es conductiva y catódica para el acero de aquí que toda el área del acero se haga catódica.

Cuando la película pasiva es penetrada por esfuerzo o por disolución de la capa, el área expuesta es muy pequeña y actúa como área anódica frente a una catódica muy grande lo que produce una alta intensidad

dad de corriente y da como resultado la corrosión localizada que da como resultado la picadura del metal.

La reducción de inhibidor en sitios catódicos provistos de iones previenen la pasivación del metal, previniendo la polarización de los ánodos.

Los aniones que causan más fácilmente la despasivación son los cloruros y el sulfato.

Los inhibidores no oxidantes son muy peligrosos si son usados en insuficiente cantidad, ya que el oxígeno que requieren para pasivar es un buen cátodo despolarizador.

#### Inhibidores Catódicos.

Estos se clasifican en tres categorías, con efectos en la reacción catódica: venenos catódicos, precipitantes catódicos y expulsadores de gases.

Los venenos catódicos son sustancias que interfieren con la reacción pasivante, la formación de átomos de hidrógeno para formar gas hidrógeno o la recombinación de los átomos de hidrógeno para formar hidrógeno gas en la superficie metálica corroída.

La tendencia de la reacción del cátodo es lenta, ya que las reacciones anódica y catódica se deben proceder como la tendencia a la corrosión igual, entonces el proceso es lento.

Algunos inhibidores de este tipo son adsorbidos en el metal como los sulfitos o seleniatos, otros como el As, Bi y Sb son reducidos en el cátodo para depositar una capa protectora.

Los sulfito y seleniatos no son muy usados generalmente, y esto es debido a que son compuestos solubles en soluciones ácidas, con lo cual precipitan iones metálicos que son bastante tóxicos.

Uno de los inconvenientes del uso de los inhibidores catódicos, es el ampollamiento que causan por la penetración de hidrógeno. Para que ocurra esto se requieren pequeñas cantidades de sulfito o arsenico.

#### Precipitados catódicos.

La mayor parte de estos son los carbonatos de calcio y magnesio, ya que en agua naturales inhiben y solamente requieren un ajuste de pH. También se considera que el Zn o el hidróxido de zinc en áreas catódicas como inhibidor de este tipo.

Los fosfatos y silicatos pueden ser la combinación de los inhibidores anódicos y catódicos, pero es mas considerado como en una sección de los inhibidores precipitantes.

El Zn forma una polarización de la reacción catódica por la precipitación del hidróxido de zinc.

Aunque muchos iones metálicos forman hidróxidos insolubles solamente pocas son usados como inhibidores.

#### Expulsadores de Oxígeno.

La corrosión del agua a pH de 6 es debida a la presencia de oxígeno disuelto como despolarizantes de la región catódica.

En aguas neutras de bajo contenido de sales en equilibrio con el aire, contienen ppm de oxígeno disuelto. La concentración de oxígeno

se decrece o se incrementa con el incremento de la concentración de la sal o incremento de la temperatura.

Solamente se requiere de 0.1ppm de oxígeno para incrementar la tendencia a la corrosión seriamente en un sistema dinámico.

En sistemas estáticos se requiere de una alta concentración de oxígeno para incrementar la corrosión, debido a que la reducción del oxígeno no ocurre proveyéndose en la inmediata vecindad del metal. La adición de los expulsadores de oxígeno se hacen solos y en algunas ocasiones con otro inhibidor, para retardar aún mas el proceso corrosivo.

#### Inhibidores orgánicos.

Los inhibidores orgánicos (35) actúan donde hay electrones disponibles por fuerzas de Van der Waals. Están constituidos (36) por las aminas grasas y sus derivados, Las sales amónicas, las amido-aminas, las etanolaminas, los aldehidos, los alcoholes, las tioureas, los mercaptanos,

Algunos compuestos que contienen uno o varios enlaces triples de carbono-carbono poseen una buena acción inhibidora. Parece que en ellos se puede dar una interacción entre los electrones de los enlaces no saturados y las partes catódicas de la superficie metálica. El aumento en la longitud de la cadena tiene generalmente un efecto favorable para inhibir, sin embargo, el inhibidor debe ser eficaz siendo soluble y la solubilidad se ve disminuida con el incremento de la longitud de la cadena.

Estos constituyen la clase de inhibidores que no pueden ser clasificados específicamente como anódicos o catódicos,

Los efectos anódicos o catódicos solamente se observan algunas ve-

ces en presencia de inhibidores no orgánicos, pero como regla general, cuando se da en la superficie entera que está siendo corroída y se encuentran en suficiente cantidad.

Probablemente con ambas se inhibe el metal, lo que hace pensar (37) que varía conforme el potencial en el metal, estructura química de la molécula inhibidora y su tamaño.

La eficacia del inhibidor es debida a la adsorción del inhibidor en la superficie metálica, esta de un compuesto organico soluble es delgada e invisible.

Inhibidores catiónicos, tales como las aminas o, inhibidores aniónicos como los sulfonatos pueden ser adsorbidos si el metal esta cargado positivamente o negativamente respectivamente para la solución.

Se le llama (38) interpotencial al cual ninguna molécula cationica o anionica es preferida como el punto de carga cer.

Así, una combinación de protección catódica e inhibidora que es fuertemente adsorbida a potenciales negativos.

#### Efecto de la estructura molecular.

El tamaño de la molécula orgánica tiene influencia en la efectividad de la inhibición de la corrosión, pero los resultados no son suficientes para permitir una formulación general, detectando el efecto del peso molecular.

Las aminas primarias son eficientes inhibidores cuando se incrementa su cadena, pero en contraste los mercaptanos y aldehidos decrece su eficiencia cuando se alarga la cadena.

Se considera que es el resultado de la interacción de varios factores como la influencia de la fuerza de adsorción, comportamiento de la capa y la tendencia a adsorber eslabones orgánicos o la interacción con las moléculas colindantes.

Un factor que es muy importante es el número de enlaces atómicos o grupos en la molécula.

#### Adsorción.

La fuerza de adsorción del enlace es un factor directo de la inhibición, para lo que se establece un equilibrio de inhibidor en solución y en la superficie metálica.

La cantidad de inhibidor en la superficie es incrementada por el incremento del inhibidor en la solución, con lo que es usada para ser el medio de inhibición.

La concentración de inhibidor incrementa con la concentración, hasta que la superficie metálica está saturada lo que indica que ha sido adsorbido en todos los sitios viables.

La fuerza de adsorción de enlace baja el cambio de la concentración de inhibidor en la solución que es requerida para llevar a cabo la cobertura de la superficie.

#### Inhibidores Precipitantes.

Son películas que interfieren sobre la superficie de metal, por lo tanto interfieren indirectamente con ánodos o cátodos.

En aguas naturales que contienen pocos cloruros, los silicatos y

fosfatos causan pasivación en presencia de oxígeno, por lo que se consideran también como inhibidores anódicos.

También forman depósitos que incrementan la polarización catódica, con lo que se ve que son inhibidores mixtos.

La cantidad de silicatos depende de la salinidad del agua.

#### Inhibidores en fase vapor.

Estos ya sea por polarización del estado molecular, disociación al contacto con el vapor de agua o disociación térmica.

Al formarse una capa de agua (39) en los ductos donde se lleva el vapor es su superficie en donde se lleva a cabo el ataque corrosivo y es donde se disuelve el inhibidor hasta saturar el agua que se encuentra en esa superficie metálica, formando una barrera entre el metal y los iones corrosivos. También hay casos en que por el mismo método se alcaliniza la superficie en la cual el proceso corrosivo fuese débil.

La acción de un inhibidor es muy sensible al estado superficial del metal, al pH de la solución, y una pequeña variación sería suficiente para modificar su acción, lo mismo que su concentración.

Son compuestos que son transportados en sistemas cerrados para llegar al sitio de corrosión por volatilización por medio de una fuente.

En calentadores de agua se volatilizan inhibidores para neutralizar el bióxido de carbono acidificado.

El mecanismo de inhibición no es enteramente claro, pero al pare-

cer al contacto de inhibidor con el metal, éste se condensa y es -- hidrolizado dando protección al metal.

Los inhibidores de este tipo deben tener una alta volatilidad para saturar todo el espacio de las paredes y mantener la inhibición del metal.

## CAPITULO III

## METODOS DE EVALUACIÓN DE POTENCIALES DE PICADO Y DE INHIBIDORES

En este capítulo veremos los principales métodos electroquímicos experimentales en la determinación de los potenciales de picado.

Se propone la determinación con precisión, reproductibilidad y rapidez, del potencial de picado, que es el potencial de ruptura de la capa de pasivación. Asimismo, en el capítulo veremos las medidas convencionales adoptadas para el estudio y control de los inhibidores de corrosión que son usados como evaluadores del fenómeno corrosivo, llevados a cabo en ausencia y presencia de los inhibidores.

Los principales métodos de determinación de potenciales de picado (40) son:

Método Galvanostático

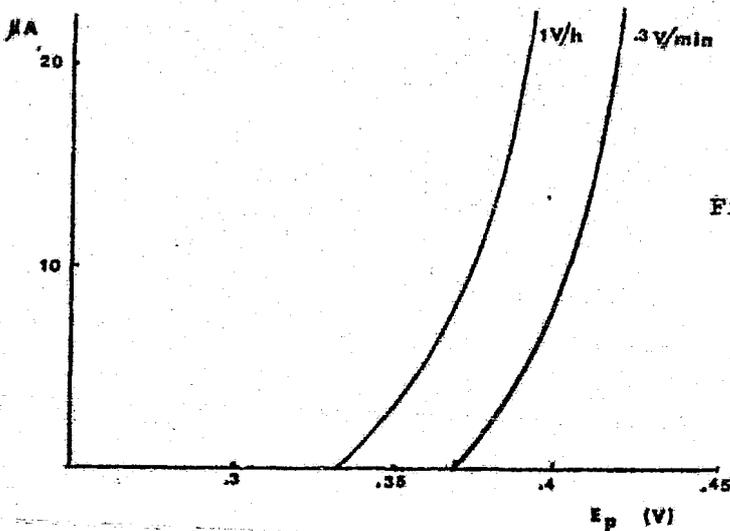
Por este método, se trazan curvas de polarización, gracias a un aparato llamado potenciostato en el cual se mantiene constante la corriente y se deja variar a discreción el potencial registrándolo en un voltímetro, determinando así la curva de potencial contra intensidad de corriente esta curva corresponde al comportamiento de los metales pasivos.

En la curva es posible determinar el potencial crítico de picado, sin embargo el potencial encontrado depende grandemente de la velocidad de barrido utilizada,

Se distingue muy fácilmente sobre el diagrama que tiene un ba-

rrido mas lento, el potencial de ruptura.

Se aproxima mas al valor real del potencial de picado o potencial de ruptura  $E_p$ , pero si se varia un poco la velocidad de barrido, subsiste un erro aún de algunas decenas de milivolts como lo muestra la gráfica de polarización potenciodinámica (33)



Fig(33)

### Método Potenciostático

Considerando una curva de polarización anódica que se logra con una sobretensión positiva en la interfase metal-solución con lo que el metal se corroerá.

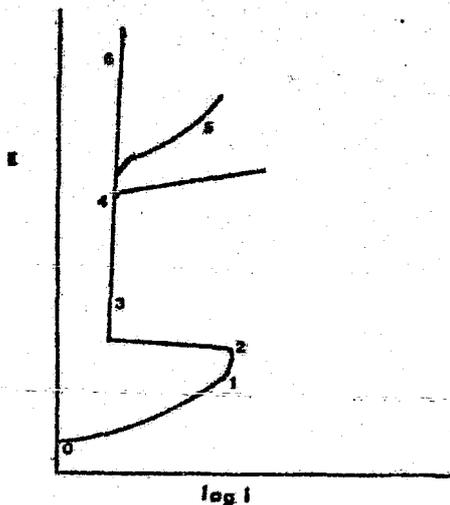
Como se vió en el capítulo I, cuando tenemos un metal en su potencial de equilibrio termodinámico, no existe un paso neto de corriente en el intercambio de iones entre el ánodo y cátodo, con lo cual no habrá un registro de corriente, por no existir una sobretensión.

Este tipo de curvas de polarización anódica se obtienen por medio de un potenciostato, el cual tiene la función de mantener un potencial

estable aplicado entre el electrodo objeto de estudio respecto a uno de referencia.

Este potencial estable aplicado da como respuesta una intensidad de corriente. Por medio de un barrido lineal de potencial en función del tiempo y midiendo la corriente que circula a cada sobretención se obtiene la curva de polarización anódica potenciostáticamente.

Dando como resultado la siguiente gráfica (34)



La forma de esta curva es analizada de la siguiente manera:

1. Corresponde a la disolución activa del metal.
2. Potencial de pasivación o de Flade en el cual el metal deja de corroerse y pasa por una transición o nucleación del óxido protector.
3. Zona de pasividad en el cual el metal ya tiene formado el óxido protektor lo que dificulta su disolución metálica.
4. Cuando se tiene una inflexión de este tipo con un incremento muy rápido de corriente lo que quiere decir que la capa pasivante perdió

su estabilidad y fue fracturada en algún sitio. Este fenómeno se denomina como picadura que es una forma de disolución metálica localizada.

5. Cuando se presenta este lineamiento que se conoce como transpasividad, el cual consiste en el cambio de valencia del óxido de la capa protectora, el cambio es a una valencia mayor dando como resultado productos solubles con lo que se ataca el metal.
6. Cuando del punto 3 se obtiene que no hay un cambio en la corriente como se ve en el punto 6 en el sistema se tiene la película pasivadora es aisladora y al aumentar el potencial el óxido pasivante irá aumentando en espesor sin que se note un importante cambio en la corriente.

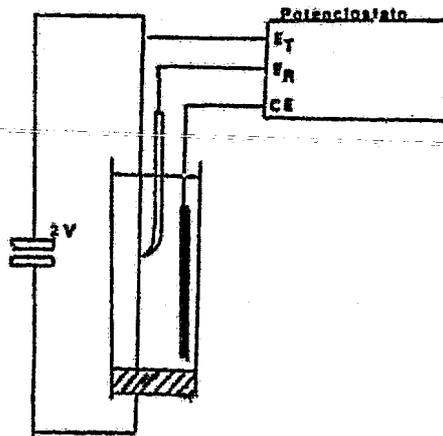
Es un método que se tiene que realizar a una baja velocidad de barrido de potencial para poderse mantener casi en equilibrio.

La realización de suficientes ensayos en el mismo tipo de acero es importante para obtener exactamente el potencial de picado.

#### Método de Alambre

Este sistema lo representa la figura (35).

Fig)35)



Se aplica una tensión de 2 V en los bordes de un alambre constituido del acero muestra a estudiar y se crea un gradiente de potencial electroquímico en la interfase del alambre y de la solución.

Mediante el potencióstato se fija un potencial en un lugar del alambre, como cada punto de alambre está a la frontera entre los potenciales superiores al de picado  $E_p$ .

Como cada punto del alambre se encuentra a un potencial diferente, es inevitable que un punto que se encuentre en la frontera entre los potenciales superiores a  $E_p$  y de aquellos inferiores a  $E_p$  es decir que está al potencial  $E_p$ .

En la parte superior a este punto será picado, entonces en el otro no lo será.

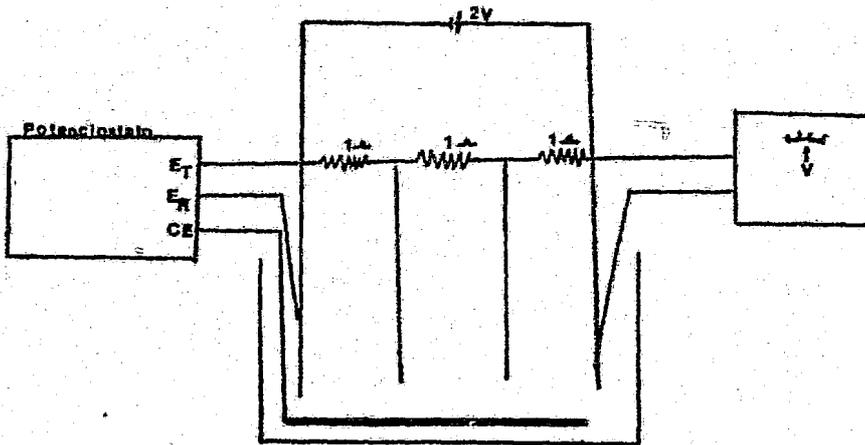
Si conocemos la ley de variación de potencial a lo largo del alambre, en tal caso se forma una idea del valor de  $E_p$  suponiendo que la variación es lineal.

Esta técnica representa muchos inconvenientes notables, el efecto Joule intenso que se modifica con la temperatura del electrolito y la incertidumbre sobre el gradiente de potencial efectivamente realizado.

#### Método de Multielectrodo

Basándose también en el electrodo de alambre de las muestras en estudio y también en la existencia de un gradiente continuo de potencial en los electrodos en los cuales propone una distribución en la cual hay una repartición discreta del potencial. Figura (36)

Fig(36)



Los electrodos son unidos cada uno, en un sitio de una resistencia continua de tal manera que la resistencia existente entre dos electrodos siempre es la misma.

En los extremos de la resistencia se aplica una tensión continua de 2 volts. La corriente que pasa por esta tensión disipa un efecto Joule que se mantiene y es producto del exterior de la celda.

En los ensayos el sistema impone un potencial electroquímico del primer electrodo, introduciendo en la celda dos electrodos de calomel saturado, uno para imponer el potencial por medio de potenciostato y otro que efectúa las medidas de un electrodo al otro electrodo.

Esta técnica remarca una gran inestabilidad de potencial de cada electrodo de  $\pm 100$  mV de diferencia.

Es probable que esta inestabilidad provenga sobre todo de una influencia mutua de electrodos dispuestos sobre una misma celda de electro<sub>l</sub>isis.

### Método Multipotenciostático

Este método permite la medición simultánea sobre varios electrodos sometidos en condiciones diferentes.

Lo que da como resultado de obtener diferentes resultados de los medios estudiados a la vez.

A fin de lograr mantener un potencial estable sobre cada uno de los electrodos se construyó un potenciostato múltiple. En un sistema de cinco potenciostatos con mandos separados o independientes con una tensión de 5 Volts, con un dispositivo electrónico que compara la diferencia de potencial existente entre el electrodo de referencia y el de trabajo.

Un medidor de corriente para cuantear la corriente producida por la diferencia de potencial aplicado.

Con una variación de potencial en el sistema multipotenciostático se determina la respuesta en intensidad y se determina así la curva de polarización anódica, esto se puede hacer independientemente en cada una de las cinco celdas y así se puede tener diferentes condiciones para una mejor valoración en un menor tiempo.

Los métodos descritos tienen algunos inconvenientes como se puede ver en el primero que es el potenciodinámico en el cual el potencial de electrodo depende fuertemente de la velocidad de barrido de intensidad de corriente utilizada y que con pequeñas variaciones que se den -- existe también la variación en el potencial obtenido lo cual no es una medida muy exacta de medir el potencial de picado.

El método potenciostático es un método muy exacto pero requiere de un tiempo largo de experimentación para mantener el sistema lo mas

tendiente al equilibrio, por lo que se tienen que realizar varios experimentos en el mismo tipo de muestra en estudio para estar seguros de la exactitud del potencial de picado obtenido.

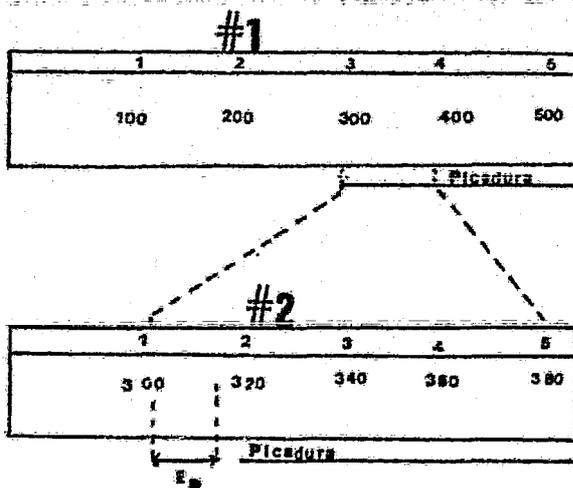
En el método del alambre de muestra como electrodo no interfiere el efecto Joule para obtener una buena medición del potencial, ya que este efecto nos lo altera.

El sistema de multielectrodo tiene el problema de la influencia mutua de los electrodos dispuestos en la misma celda de trabajo lo que produce una inestabilidad en los potenciales impuestos en los electrodos y como consecuencia el potencial de picado.

El método multipotenciostático es bastante preciso en la determinaciones de  $E_p$  y tiene la ventaja de la ganancia de tiempo por poderse hacer cinco ensayos simultáneamente, además que al construirlo el multipotenciostato en un solo aparato se ocupa menos espacio y es más económico que tener cinco potenciostatos.

La figura (37) muestra como se mide aún más exactamente un potencial de picado.

Fig(37)



Determinando mediante el primer ensayo un rango de potenciales de picado, en el siguiente se trabajará en los potenciostatos en un rango mas cerrado con lo que se tendrá una mayor precisión en la medida.

Este método es reproducible y se utiliza para determinaciones de gran rapidez considerable en el acercamiento progresivo del potencial de picado.

#### Métodos de Estudio de Inhibidores

Las medidas convencionales para el estudio de los inhibidores que son usados para evaluar el fenómeno de corrosión llevados a cabo en presencia y en ausencia de estos inhibidores (41) la tendencia a la corrosión puede ser expresada como el deterioro del material en una variación de peso por unidad de superficie en la unidad de tiempo o como la penetración del proceso corrosivo dentro del material metálico en la unidad de tiempo.

Estas expresiones son válidas referidas al proceso de corrosión uniforme, cuando tienen lugar pequeñas pérdidas de peso, en el caso de el ataque localizado el cual es el mas peligroso, debido a una gran penetración grande en un punto localizado el cual puede fracturar la pieza metálica, siendo baja la pérdida de material por el fenómeno corrosivo.

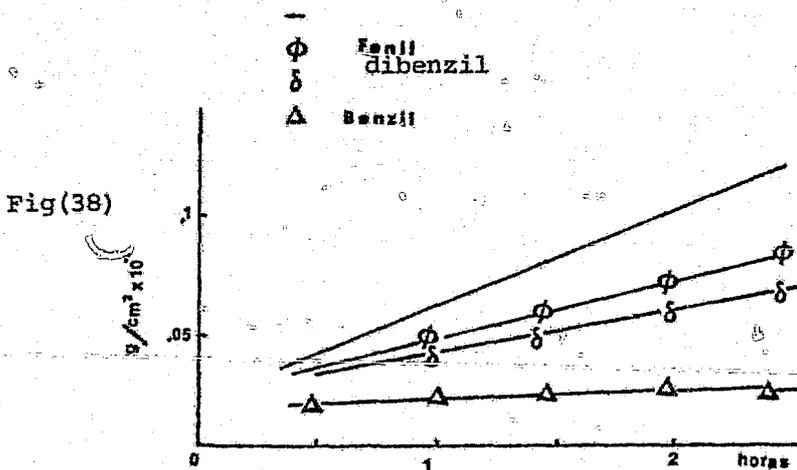
En este segundo caso podemos obtener una idea de la tendencia de corrosión con la profundidad máxima de ataque que puede ser deducido por diferentes métodos físicos o por observaciones microscópicas.

El metal o cantidad de material metálico disuelto puede ser determinado por estimaciones espectrofotométricas del metal que pasa al seno de la solución.

En el caso de corrosión de materiales no-oxidantes en medio ácido, el efecto de los inhibidores puede ser evaluado midiendo el volumen de hidrógeno envuelto en la presencia o en la ausencia de los aditivos usando procedimientos de gases como volumetría.

Este método, el cual facilita la tendencia de corrosión es fácilmente calculado, pueden ser resultados inexactos cuando la cantidad de inhibidor es baja, y los cuales pueden tener una apreciable descomposición por la reacción con el  $H_2$ , o cuando la penetración dentro del metal es insignificante en comparación con el volumen total de  $H_2$  envuelto.

La tendencia de corrosión bajo las condiciones de inhibición y sin ella puede ser representada por el diagrama (38)



En el diagrama se puede apreciar la tendencia a la corrosión del Hierro en una solución L N del ácido sulfúrico y en la presencia de diferentes inhibidores verificándose una menor pérdida de peso en el mismo tiempo con la adición de inhibidores de corrosión.

Este efecto puede ser medido por un porcentaje de inhibición con la siguiente fórmula:

$$P.I. = \frac{\text{Pérdida sin inhibir} - \text{perdida con inhibidor}}{\text{Pérdida sin inhibir}} \times 100$$

### Métodos Electroquímicos

La eficiencia de inhibidores orgánicos en el medio agresivo y actuando por adsorción pueden ser evaluados por ejemplo: El desplazamiento del potencial de corrosión en presencia de inhibidores.

En el caso de las medidas llevadas a cabo como : función de la -- concentranci3n aditiva, facilita para calcular la adsorción isotérmica.

Obviamente entonces el fenómeno de corrosión electroquímica consiste en un proceso anódico y catódico, examinándolo con la acción del inhibidor que puede ser llevado a cabo por separado en cada proceso mencionado por comparación de parámetros electroquímicos obtenidos en ausencia y presencia del inhibidor en un medio dado.

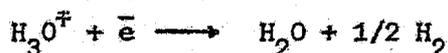
Para este propósito es preciso recordar las curvas de polarización anódica y catódica, obtenidas por la imposición de un voltaje suficiente para desplazar el metal de su estado estacionario al de corrosión y acelerar así el proceso del deterioro metálico.

Quando se hace el barrido de potencia y midiendo la respuesta a este sobrevoltaje de la corriente se obtiene la curva en la cual podemos apreciar el potencial de picado y el potencial de corrosión. El potencial de corrosión se mide a partir de que el electrodo es sacado de su estado estacionario y el de picado es la inflexión en la curva.

Los desplazamientos de los potenciales antes mencionados con la adición de inhibidor hacia potenciales mas nobles indica que funciona

como tal y en caso contrario en el cual los potenciales se ven desplazados hacia valores más positivos o menos nobles la sustancia adicionada no funciona como inhibidor de corrosión. Lo mismo sucede cuando, los potenciales no se modifican.

El proceso de corrosión en ausencia de inhibidor tiene las siguientes reacciones:



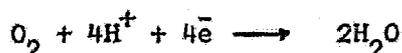
Esta tendencia puede ser determinada por la lenta cinética, para hallar las densidades de corriente relativas al proceso anódico y catódico  $i_a$  e  $i_c$  para la adsorción de potencial donde  $K_a$  y  $K_c$  son constantes.

Por lo que en el caso del proceso catódico Antropov (42) da la siguiente ecuación para el proceso corrosivo

$$i_a = K_a \exp \left( 2.3 \frac{E_c - \gamma_2}{bc} \right) \dots (68)$$

$$i_{\text{H}_2} = K_c (\text{H}^+) \exp \left( 2.3 \left( \frac{\gamma_2 - E_c}{bc} + \frac{\gamma_2}{bc} \right) \right) \dots (69)$$

Lo mismo se puede hacer con los valores catódicos con sus valores obtenidos en ese proceso, con la reacción



En la cual la tendencia es controlada por transferencia de masa, con lo que tenemos

$$i_{\text{O}_2} = K_c (\text{O}_2) \dots (70)$$

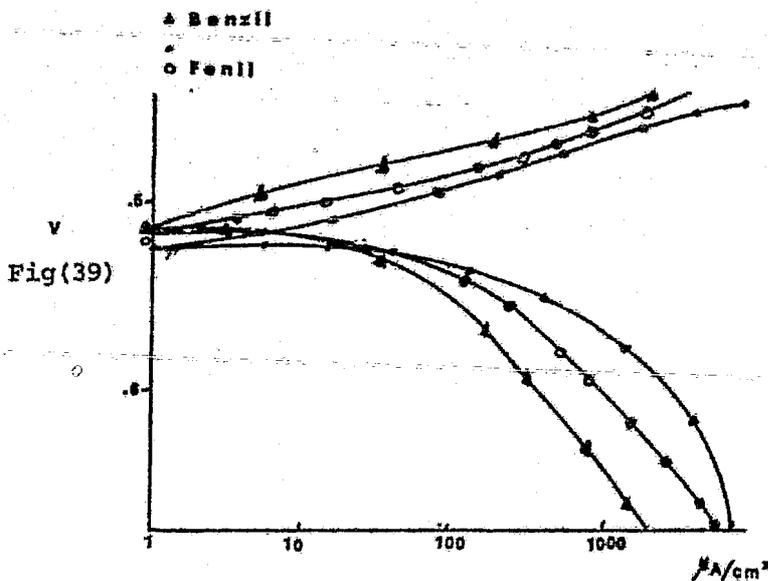
En el caso precedido, de las pendientes de Tafel, calculadas de

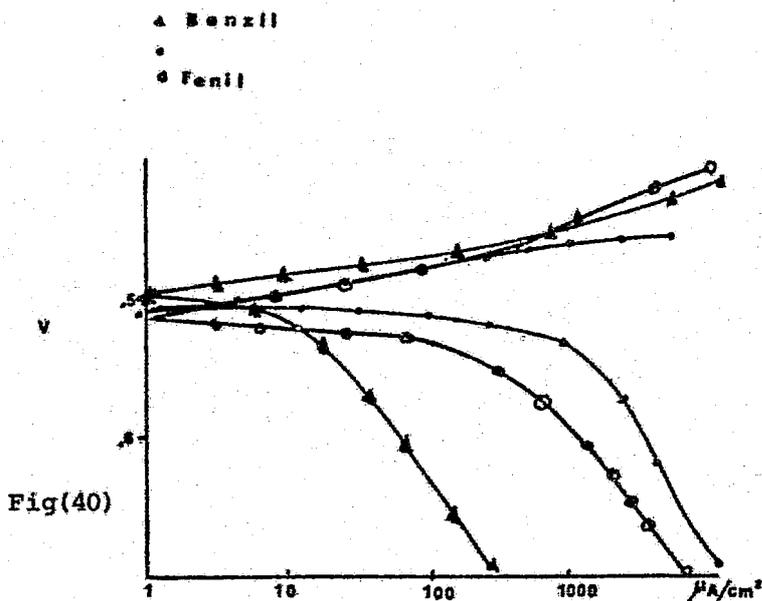
las curvas de potencial contra corriente. Facilita el uso para deducir el paso controlante de la parte electroquímica bajo estudio en el metal.

Es posible para distinguir entre polarización por activación , polarización por resistencia y polarización por concentración.

Desplazamientos de las curvas de polarización tanto anódica como catódica hacia valores pequeños de corriente pueden dar una medida de la acción del inhibidor en la corrosión. Lo mismo sucede para curvas de polarización potencioestáticas como potenciodinámicas.

La influencia en la tendencia de la imposición del potencial mostrada por Green (43) , en el registro de curvas de polarización anódicas para Aceros Inoxidables y por Trabannelli (44) en el caso de inhibición de corrosión de Fe en solución ácida de  $H_2SO_4$  es mostrada en las figuras (39) y (40) respectivamente. Con lo que se verifica que la adición del inhibidor desplaza hacia valores mas nobles el potencial de corrosión en ambos casos.





Trabanelli propone un método de estudiar inhibidores en fase va por en electrodos abiertos con películas de electrolito, o por imersión en soluciones neutras.

La influencia de un gran electrodo que contiene una superficie larga puede llegar a cabiar en algún lugar el tipo de polarización ánó dica o considerando también la influencia de la penetración del  $H_2$  en la superficie metálica es temida. La polarización puede ser limitada para una sección lineal de la curva de polarización cercano al potencial estacionario del metal.

La técnica de polarización lineal facilita determinar la relación existente entre el sobrevoltaje y la corriente aplicada, para sobrevol tajes de 10 mv como máximo.

La pendiente de la línea obtenida tienen dimensiones de resistencia y está conectada con la velocidad de corrosión por la relación de Stern (45)

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = R_p = \frac{b_a b_c}{2.3 I_{\text{corr}} (b_a + b_c)} \quad \dots (71)$$

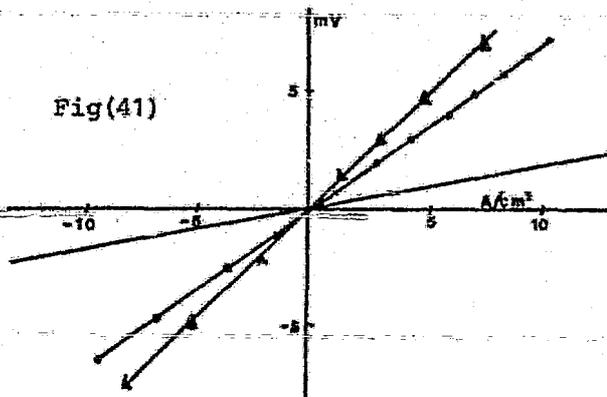
donde  $R_p$  = resistencia de polarización

$I$  = intensidad de corrosión.

$b_a$  y  $b_c$  = son las pendientes de Tafel del proceso anódico y catódico respectivamente.

La técnica fué aplicada por Kaesche (46) para estudiar la acción de la feniltiurea en Hierro acidificado en soluciones de perclorato de Sodio para definir variaciones en el inhibidor con la concentración del aditivo o inhibidor.

Con el mismo método Trabannelli confirma acciones de inhibidores en Niquel en solución 3N de ácido clorídrico, como lo muestra la figura (41).



—  
 ▲ Dibanzli  
 •

La técnica de polarización por pulsos, es usada a muy cortos -- tiempos y con un registro oscilográfico que provee información transitoria de los fenómenos de electrodo y se ha encontrado que es aplicable al uso de estudio de inhibidores.

Particularmente para definir el inhibidor primario o secundario de acción para sustancias orgánicas en los casos en los cuales tal acción no puede ser claramente caracterizada por curvas de polarización.

Lorenz (47) utiliza una técnica de un pulso galvanostático, caracterizado por un cambio de corriente que permite adsorber el inhibidor en la superficie del electrodo bajo condiciones de un potencial de finido y durante un tiempo limitado. Usando esta técnica se analiza la conducta del inhibidor y logran una tendencia de reducción la cual es relativamente pequeña, comparada con el tiempo involucrado en el tiempo de experimentación.

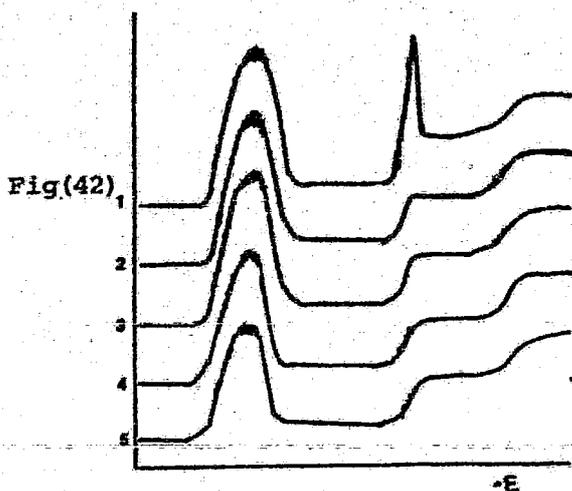
De la comparación de pendientes de potencial/tiempo oscilogramas a corriente constante, Lorenz es capaz de demostrar que los compuestos cuaternarios, fosfonium y arsenium son capaces de ejercer una acción de compuestos inhibidores primarios por adsorberse en el electrodo.

Otra técnica electroquímica aplicable para investigación de fenómenos de inhibición son descritos en conexión con las determinaciones del potencial dependiente de la adsorción de los compuestos orgánicos.

Antropoy (48) demuestra que pueden ser utilizadas las curvas electrocapilares para demostrar la efectividad de los inhibidores físicos de corrosión ácida, en metales directamente conectados con una reducción de la tensión superficial, en la interfase mercurio-solución en el potencial correspondiente para el potencial de corrosión del metal, en la escala de potenciales del inhibido menos el de carga cero.

Pancaldi estudió la depresión en el polarograma máximo en la reducción de onda de iones Cobre y Niquel con el electrodo de gota de mercurio con aminos aromáticas como inhibidor, en relación de la adsorción característica (Fig. 42)

Los autores reconocen que la adsorción de las aminos es altamente dependiente del potencial.



Gatos (49) muestra que el efecto de las aminos en la depresión en la rama negativa de la curva electrocapilar en Hg se incrementa con el aumento del peso molecular, para el mismo grado de eficiencia de inhibidor de ese compuesto en corrosión ácida.

Estudios de acción de benzoato, en el electrodo de gota de mercurio, demuestran que inhibe la corrosión.

Determinaciones de la capacidad diferencial de la doble capa cuando son llevados a cabo en el electrodo de mercurio y el electrodo

sólido en el orden en que se determina desde una baja capacidad, en el rango de potenciales correspondientes para la adsorción de los inhibidores orgánicos. Fig. (43)

Medidas en electrodos sólidos son llevadas a cabo por Hackerman (50) y calcula Jofa (51) el grado de superficie cubierta con la siguiente relación.

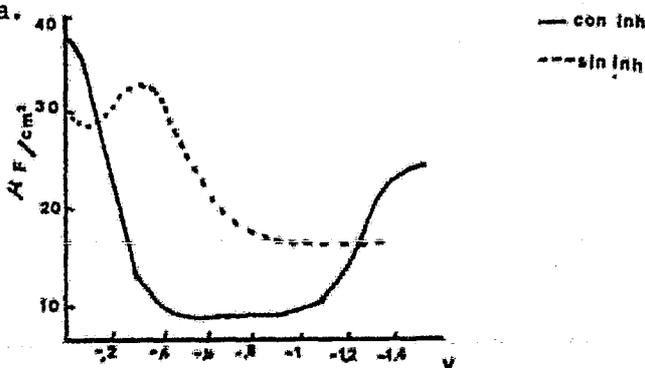
$$\theta = \frac{C_o - C_{inh}}{C_o - C} \quad \dots (72)$$

donde  $C_o$  es la capacidad diferencial a la frecuencia definida en ausencia de inhibidor.

$C_{inh}$  y  $C$  representan las capacidades correspondientes de concentración de inhibidor y la de límite de concentración.

En una serie de investigaciones Machu (52) desarrolla un método de determinaciones de variaciones de resistencia y capacidades llevadas en el electrodo por la presencia de aditivos orgánicos en la solución. Basándose en interpretaciones del mecanismo de acción de las sustancias probadas en el incremento de la resistencia y el decrecimiento de la capacidad.

Epelboin (53) lleva a cabo medidas de impedancia como función de la función de la frecuencia en electrodos de Hierro y Niquel a potenciales definidos en soluciones de ácido sulfurico en presencia y ausencia de inhibidor para obtener información en varios de los pasos de la reacción electroquímica.



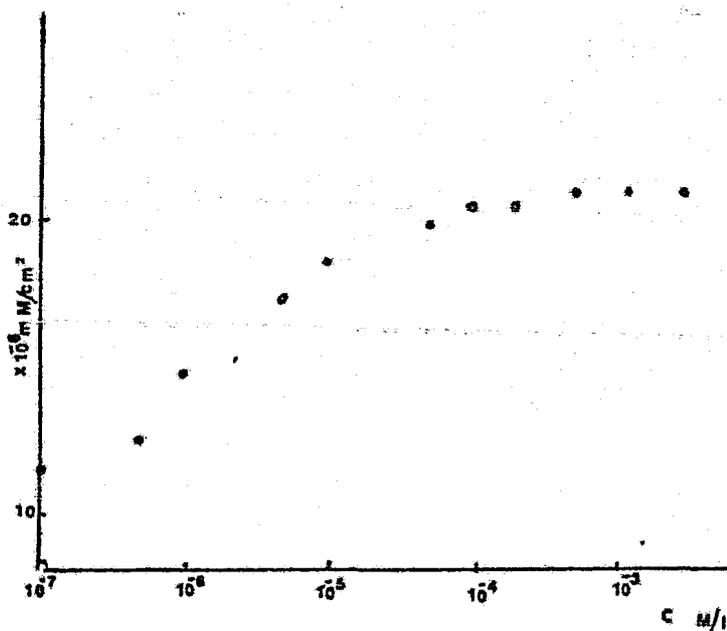
Fig(43)

### Métodos Radioquímicos

Estos nos permiten la detección de trazas adsorbidas de inhibidor bajo condiciones extremas de dilución y teniendo un método objetivo de evaluación de la cantidad de inhibidor adsorbido en el electrodo.

La figura (44) muestra la curva de adsorción en Niquel de un inhibidor en una solución de ácido clorídrico en función de la concentración inhibidor.

Fig(44)



Las ventajas de las medidas radioquímicas llegan a ser particularmente obvias cuando muestran ser posible llevarse a cabo determinaciones de adsorción teniendo que remover la muestra de metal de la condición de equilibrio termodinámico llevado a cabo en el medio bajo estudio.

En adición al desarrollo de la técnica de medir cantidades adsorbidas a diferentes potenciales de imposición en el electrodo, facilita la resolución de los problemas de la corrosión debido a que podemos saber la cantidad de inhibidor que tiene el metal y saber si es suficiente con una capa protectora.

Una técnica bastante simple consiste en ocasionar la adsorción del compuesto en estudio en el material metálico desde varios medios, -subsecuentemente extrayendo la muestra de metal y sometiendo después a un lavado para contar las determinaciones y medir las actividades.

Las determinaciones de actividad en metales pueden ser llevados a cabo dejando la muestra en el medio bajo estudio, usando celdas con un tubo contador situado detras del metal en el cual tiene lugar la adsorción, o midiendo el decrecimiento en la concentración del inhibidor marcado en la solución como resultado de la adsorción.

El electrodo es sacado de la celda y no es sacado del equilibrio llevado a cabo, sometido para entre contar la delgada lámina de Mylar (55) facilitando la solución para permanecer en contacto con el metal.

### Métodos Espectroscópicos

Son análisis realizados directamente en la adsorción de los productos o sustancias desadsorbidas por los electrodos metálicos.

La técnica de espectroscopia I.R. es aplicada para sustancias adsorbidas, en metales finamente subdivididos son conectados con estudios heterogéneos de catálisis, y facilita las conclusiones extraídas en interesantes funciones, de los enlaces de adsorción y el arreglo de las moléculas de inhibidor en la superficie del metal.

Rozenfeld (55) examina películas de barnices tratados con varios inhibidores de corrosión, tal como el cromato de guanina por espectroscopia de I.R.

Del cambio en el espectro antes y después de un envejecimiento de la película protectora bajo acción de la luz y calor la cual retarda fuertemente el proceso anódico y por interacción con productos complejos formados durante el secado de barniz.

### Espectroscopia de Rayos Ultravioleta

Se utiliza para determinar la cantidad de inhibidor adsorbido en el electrodo por evaluación del decrecimiento de la concentración en la solución bajo estudio en condiciones de corrosión libre o a valores definidos de potencial impuestos en el electrodo.

Se obtienen isoterms de adsorción trabajando a diferentes concentraciones, las cuales dan conclusiones concernientes a características de la adsorción de compuestos formados en el electrodo. Asume que interactúan en la superficie por adsorción química.

Una técnica interesante utilizada por Suetaka (56) consiste en determinar la cantidad de inhibidor adsorbido por la reflexión espectral registrada en los electrodos metálicos. Estudia la adsorción y reflexión espectral en quinolina en la superficie de Niquel, que viene por adsorción en el sitio directo del metal, por el par de electrones del átomo de Nitrógeno.

Los resultados que se obtienen por determinaciones de I.R. permite sólo la discriminación del fenómeno de adsorción en el metal, de aquellos en la capa superficial y óxido.

En el método R.U. (rayos ultravioleta) es posible detectar formaciones de compuestos complejos en la superficie del electrodo.

#### Método de Espectrometría de Masas y RMN

La primera es usada para la interpretación de la acción de inhibidores orgánicos de corrosión. Usando este método Yu Yao (57) hace un estudio en el proceso de adsorción de sustancias en fase vapor en un metal.

Con aminas interpreta la acción sobre la superficie de Hierro en proceso de quimisorción no-disociativo para la película de óxido y directamente con el metal.

Asume que el inhibidor quimisorbido hace una barrera de óxido mas efectiva, decreciendo el gradiente del campo eléctrico y consecuentemente se hace más lento el transporte de iones metálicos a través del óxido.

Señalan la importancia de la densidad electrónica en átomos de función polar en la determinación de inhibidores por medio de la adsorción característica. En descripción de varios mecanismos propuestos para la interpretación de la acción de los inhibidores de corrosión.

Un método de investigación que puede proveer datos de correlación directa con los valores de la densidad de electrones es la resonancia magnética nuclear.

Cox y Every (58) obtienen una alta resolución espectral de RMN de series o sustitutos de anilinas. Es notado que la eficiencia del inhibidor de esos compuestos, varía de si son naturales, sustituf-

dos o con una posición diferente en los anillos aromáticos. No es significativa la relación entre las propiedades del inhibidor y solubilidad, peso molecular, momento dipolo o área superficial del metal cubierta por inhibidor, pero si una relación directa o lineal entre la frecuencia de resonancia del proton de la amina y la característica inhibidora de ese compuesto.

### Otros Métodos

El fenómeno de adsorción de inhibidores en la superficie metálica induce variaciones en el estado superficie al del metal mismo, como se puede comprobar con el microscopio electrónico.

Una técnica que facilita el fenómeno es evaluar en elipsometría, la cual se basa esencialmente en la sensibilidad con la que se polariza la luz reflejada con las variaciones en la superficie metálica. Estas variaciones en la película superficial ocasionan cambios en el estado de polarización de luz reflejada que puede medirse.

Los productos de corrosión formados en la superficie de Hierro en NaCl inhibido con Benzoato de sodio son examinados por Sathianandhan (59) por análisis termogravimétrico y siendo capaz de definir las condiciones de estabilidad de los complejos formados por iones orgánicos como función de la temperatura.

Cuando se tiene formación de compuestos volátiles tales como la liberación de  $H_2S$  de soluciones ácidas inhibidas, por descomposición del compuesto adicionado que contiene Azufre, se recomienda para analizar inhibidores en fase vapor, utilizar la técnica de cromatografía de gases.

Cuando las características de superficie-activa son muy pronunciadas, un método fácil para cuantificar la adhesión del inhibidor consiste en evaluar el decrecimiento de la tensión superficial del inhibidor en solución.

Para evitar la adsorción en otras partes que no sean la muestra, es usado el metal puntiagudo con lo cual está sujeto a la corrosión ácida.

Para encontrar relaciones entre el incremento de la tensión superficial y la concentración hay que encontrar la adsorción característica para el compuesto en consideración.

## CAPITULO IV

## EXPERIMENTAL

Se eligió la técnica de curvas de polarización anódicas obtenidas por medio de un potencióstato, ya que esta técnica permite determinar en la muestra de acero los potenciales de picado y determinar por medio de los desplazamientos de los potenciales de picado, la eficiencia de un inhibidor con una buena exactitud en las medidas.

La determinación de los inhibidores inorgánicos a usar, fue hecha teniendo en cuenta de que se trata de un proceso de blanqueo de pulpa de papel, con lo cual el inhibidor o inhibidores no deberán dar una coloración en el seno de la solución, que puede interferir con el proceso de blanqueo, como lo hacen los cromatos que son buenos inhibidores, pero dan coloración a la solución blanqueadora que interfiere con el proceso.

El equipo que se usó fue: Potencióstato Princeton Applied --- Research modelo 173, el cual tiene la función de aplicar un potencial constante y se puede leer la respuesta en intensidad de corriente que pasa en el sistema,

Unidad mecánica de variación de potencial lineal Chemical Electronic con la que se puede hacer el barrido de potencial a la velocidad que se requiere, en este caso según marcan las normas la velocidad es de 1 mv/seg.

Un voltímetro digital Hewlett Packard para la verificación de la variación del potencial que se aplica mediante el potencióstato.

Un graficador Princeton Applied Research modelo KE0073, que registra a cada potencial aplicado por el potencióstato su respuesta en carga, este graficador tiene un rango de trabajo de potencial en el eje

X de 1.5 V como máximo.

Celda de corrosión Princeton Applied Research modelo K0047 la cual consiste en un electrodo de referencia de Calomel, dos electrodos secundarios de carbón grafitico y el electrodo muestra.

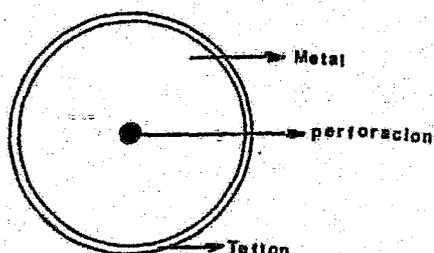
El electrodo muestra de Acero Inoxidable 316L con un diámetro de 1 cm. El acero tiene el siguiente análisis (60) según estándares. Análisis químico en porciente.

|                     |           |
|---------------------|-----------|
| Carbon . . . . .    | 0.03 max  |
| Manganeso . . . . . | 2.00 max  |
| Fósforo . . . . .   | 0.045 max |
| Azufre . . . . .    | 0.030 max |
| Silicio . . . . .   | 1.00 max  |
| Cromo . . . . .     | 16 a 18   |
| Niquel . . . . .    | 10 a 14   |
| Moibdeno . . . . .  | 2 a 3     |
| Hierro . . . . .    | resto.    |

La elaboración de los electrodos muestra fue hecha con una barra cilíndrica de 1 centímetro de diámetro. De este espécimen se cortaron secciones de 1 cm de largo en una máquina de disco abrasivo. Estas secciones fueron oradadas en una de las caras de los pequeños cilindros.

El metal fué cubierto, con excepción de las caras, con una cinta teflon y adherida por medio de calor, esto con el fin de evitar error en las lecturas por la penetración de solución en las paredes y no únicamente en el área de la cara expuesta como lo muestra la figura (45)

Fig(45)



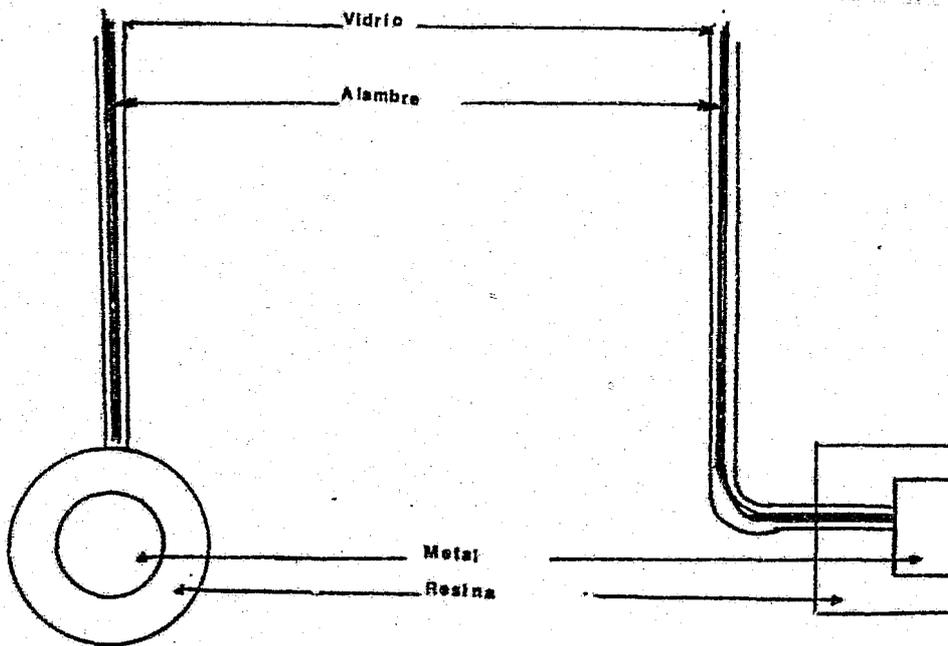
En la cara perforada se mete a presión un alambre de cobre para hacer contacto eléctrico; éste se cubre por medio de un tubo de vidrio doblado en L.

El sistema se cubre con una resina de colado enfrio que consiste en:

|                      |                       |
|----------------------|-----------------------|
| Resina HU 543        | 20 gramos             |
| Monómero de Estireno | 2 gotas               |
| Promotor RP-126      | veinticuatro gotas    |
| Catalizador          | cuarenta y ocho gotas |

En este orden se tiene un tiempo de operación de 15 minutos y un tiempo de secado de cuatro horas.

El electrodo muestra queda como lo indican los dibujos (46) y (47).



Fig(46)

Fig(47)

Después del tiempo de secado se puede trabajar en buenas mediciones.

#### Pulido de Electrodo Muestra

Los electrodos al ser cortados en la máquina de disco que dan con una superficie muy basta o aspera y como se vió en el capítulo 1 el estado superficial es importante para la determinación de potenciales de picado, por lo que se procedió al pulido mecánico a espejo de los electrodos.

Los electrodos fueron sometidos al pulido en lijas de agua en una secuencia normal y cambio de dirección de pulido en cada lija de 90° en las siguientes: 240, 320, 400 y 600.

Después de pasar la lija 600 fueron pasados a una pulidora mecánica de discos con paños. En el primer paño se utilizó alúmina de 0.1

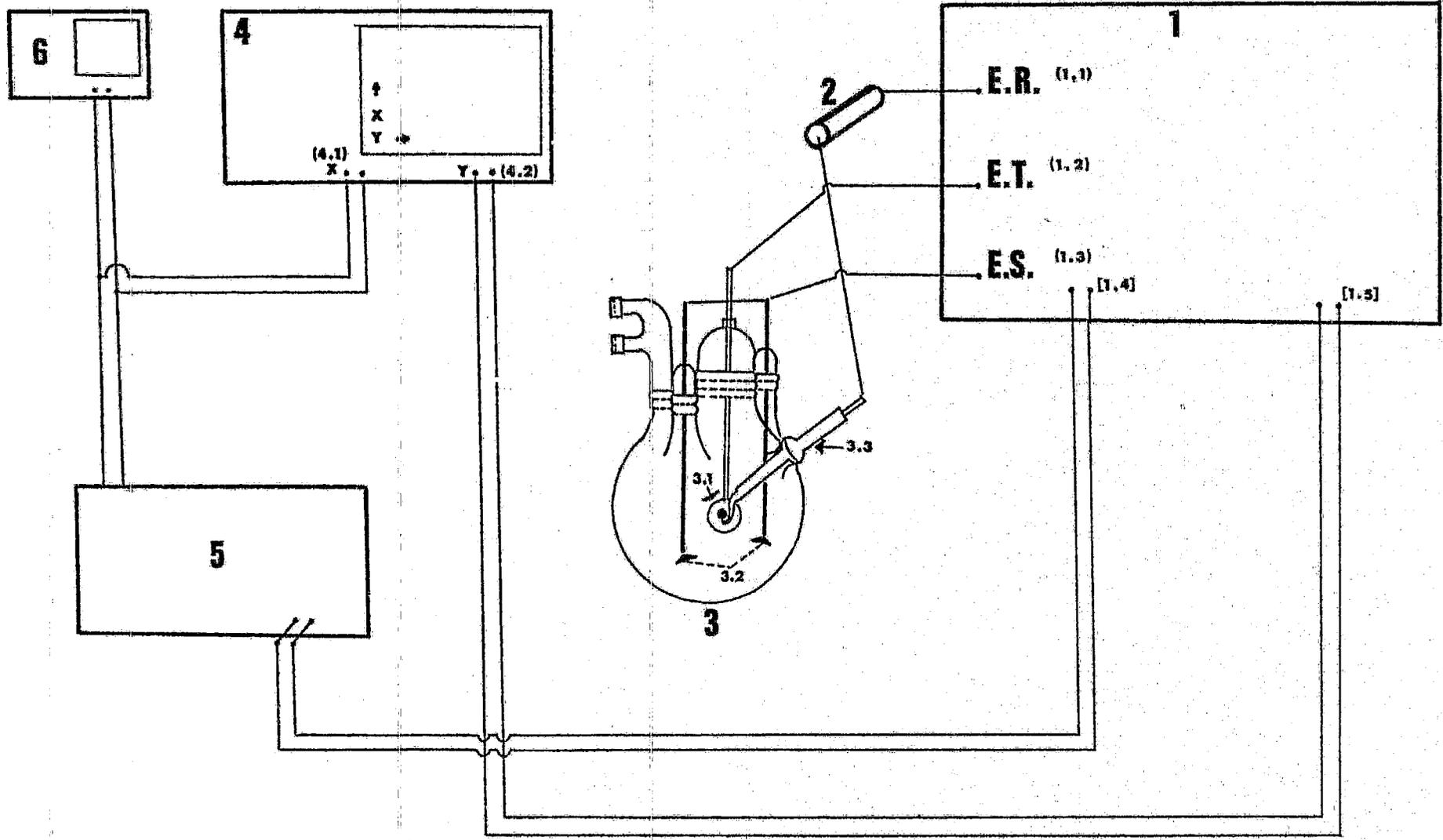
micras como abrasivo y en el segundo y último alumina de 0.05 micras. La alumina es la que desbasta las rugosidades en la superficie metálica.

De aquí es donde se disminuye la contribución del estado superficial, pero ahora tenemos una superficie con un esfuerzo mecánico que influye también pero en menor grado.

Al finalizar el pulido a espejo se lava con agua y se desengrasa con alcohol.

El electrodo está listo para ser usado en una determinación y después de esta, el electrodo presenta picaduras en la superficie, las cuales deben ser eliminadas para poder utilizar el electrodo nuevamente, con lo que se procede al paso de lija 400 y 600 y después a paños asegurándose de que las picaduras han desaparecido.

Todo el sistema queda integrado ya con sus conexiones como lo muestra la figura (48)

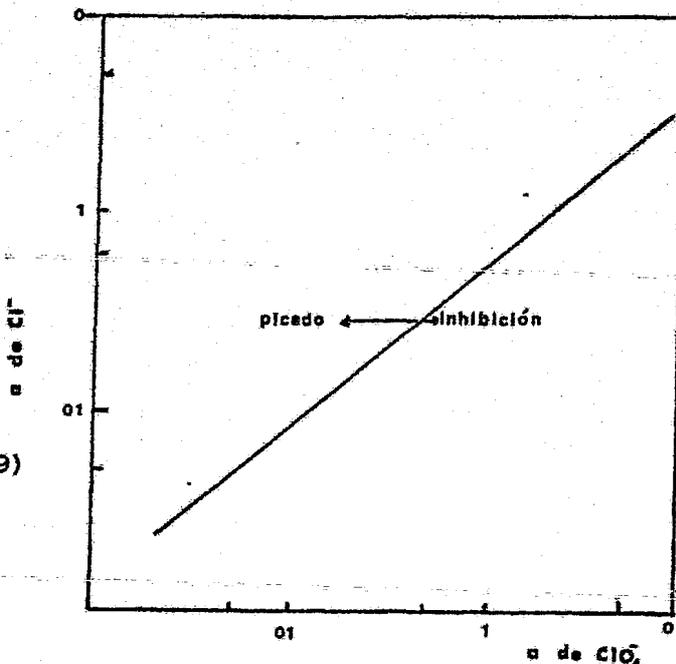


- 1 Potenciostato
  - 1.1 Conexión de electrodo de referencia
  - 1.2 Conexión de electrodo de trabajo
  - 1.3 Conexión de electrodo secundario
  - 1.4 Salida de la señal del potencial aplicado
  - 1.5 Salida de la señal de intensidad de corriente
  
- 2 Filtro para evitar corrientes parasitas
  
- 3 Celda de corrosión
  - 3.1 Electrodo de trabajo
  - 3.2 Electrodo secundario
  - 3.3 Electrodo de referencia (calomel)
  
- 4 Graficador X, Y.
  - 4.1 Receptor de señal de potencial
  - 4.2 Receptor de señal de intensidad de corriente
  
- 5 Unidad mecánica de variación de potencial
  
- 6 Voltímetro digital

Se hicieron las soluciones tomando en cuenta que la concentración de iones cloruro varían desde 420. a 1472 ppm  $\text{Cl}^-$ , sulfatos con una concentración de 23 ppm, Bicarbonatos de 70.8 ppm y nitratos de 6,24 ppm.

La influencia de la concentración de los iones cloruro se determinó mediante las pruebas potencioestáticas en las siguientes concentraciones : 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1200 y 1500.

Para tener congruencia en las lecturas se utilizó un electrolito soporte en base a los datos de Lecky y Uhlig (61) que proponen los iones perclorato en inhibición o picado del acero inoxidable como lo muestra la gráfica (49) , ya que en caso de no usarlo, los iones Cl son los que se encargan de hacer el transporte de corriente en la celda, lo que viene a sustituir el electrolito soporte. Se consigue así reproducibilidad de las curvas y quedando los cloruros como iones agresivos.



La función de este electrolito soporte es efectuar el transporte iónico que cierra el circuito eléctrico y no tuviese esa función los iones cloruro, sin permitir que tenga una influencia como inhibidor o acelerador del picado.

La gráfica es reportada en actividad de ion cloruro contra la actividad del ion perclorato. La línea indica la división entre el picado y la inhibición.

Fueron calculadas las concentraciones de iones perclorato para cada concentración de iones cloruro tomando en cuenta que el coeficiente de actividad de ion cloruro como 0.8 por medio de la ecuación siguiente

$$a = \gamma C \dots (73)$$

siendo "a" la actividad del ion,  
 $\gamma$  el coeficiente de actividad  
 c la concentración en mol/litro

El coeficiente de actividad para el  $\text{ClO}_4^-$  es de 0.9

Después para determinar la eficiencia de los inhibidores se utilizó como base la solución de 1500 ppm de iones cloruro.

Con lo que se prepararon soluciones de 1500 ppm  $\text{Cl}^-$  para cada prueba con los diferentes inhibidores y concentraciones que se describen aquí:

| INHIBIDOR                 | CONCENTRACION EN ppm                              |
|---------------------------|---|
| $\text{Na}_2\text{SiO}_7$ | 6,10,20,30,50,80,100,150,200 y 300                |
| $\text{NaNO}_3$           | 2,4,6,7,10,15,20,30,50,80,100,150 y 200           |
| $\text{NaNO}_2$           | 4,8,10,20,40,50,100,140,200,300,400,500 y 700     |
| $\text{Na}_2\text{SO}_4$  | 4,8,10,15,20,40,60,70,80,90,100,150,200,300 y 500 |
| $\text{NaHCO}_3$          | 20,50,100,200,300,400,500,600,700,1000 y 1200     |

## CAPITULO V

## RESULTADOS

El potencial de reposo de intensidad cero en las pruebas fue de terminado y se encontró una variación entre 0.2 a 0.3V como tal, en los que no existe un cambio neto de corriente.

La determinación de las curvas de polarización anódica que fueron hechas a temperatura ambiente y en un intervalo de pH de 3 a 3.5, las que pueden ser interpretadas según el capítulo tres en el método de determinar potenciales de picado por el método potencioestático.

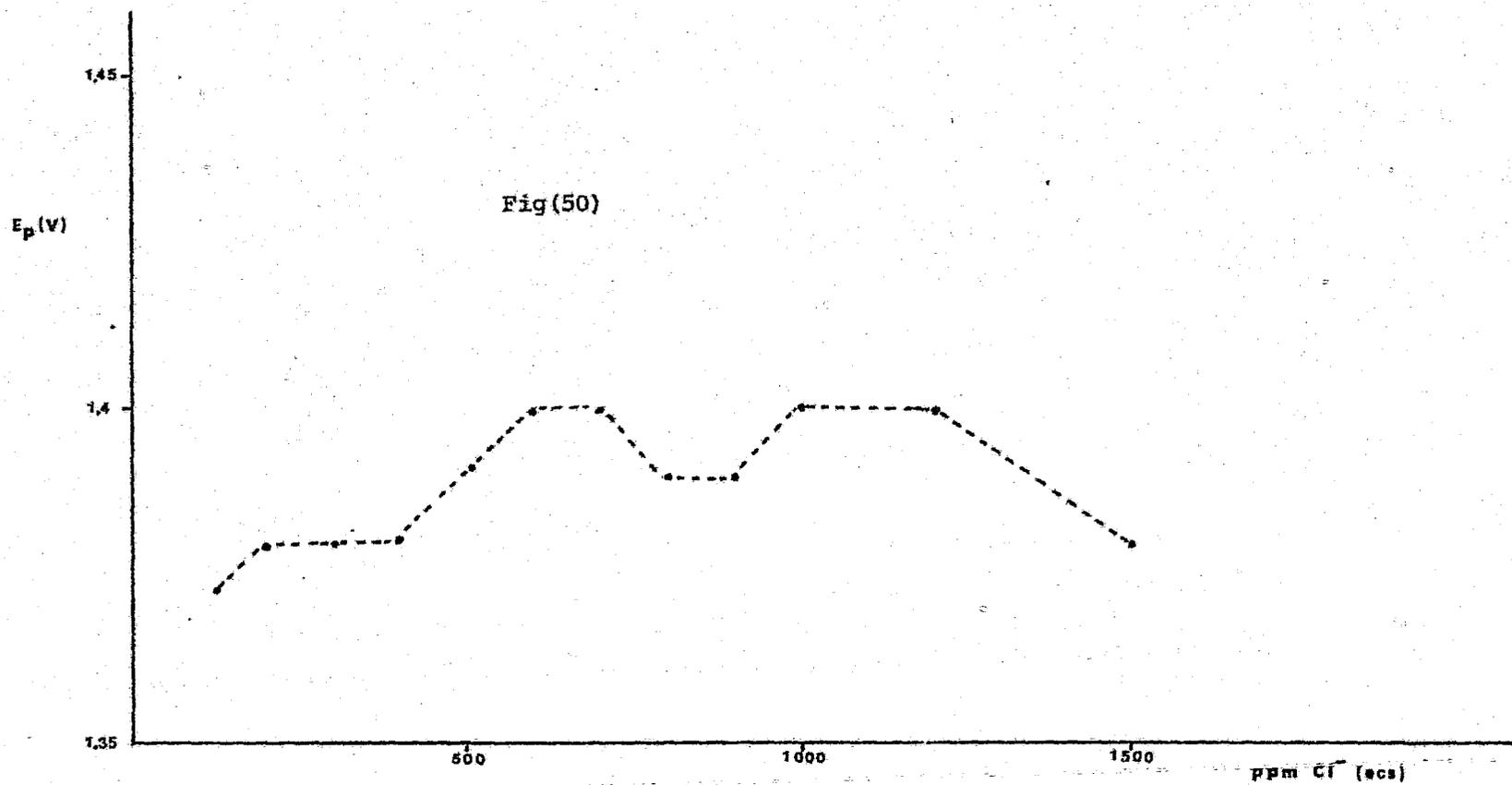
Se grafican resultados de los potenciales de picado contra la concentración de inhibidor, para cada uno de los experimentados, y se presentan algunas curvas de polarización para ver el tipo de curvas.

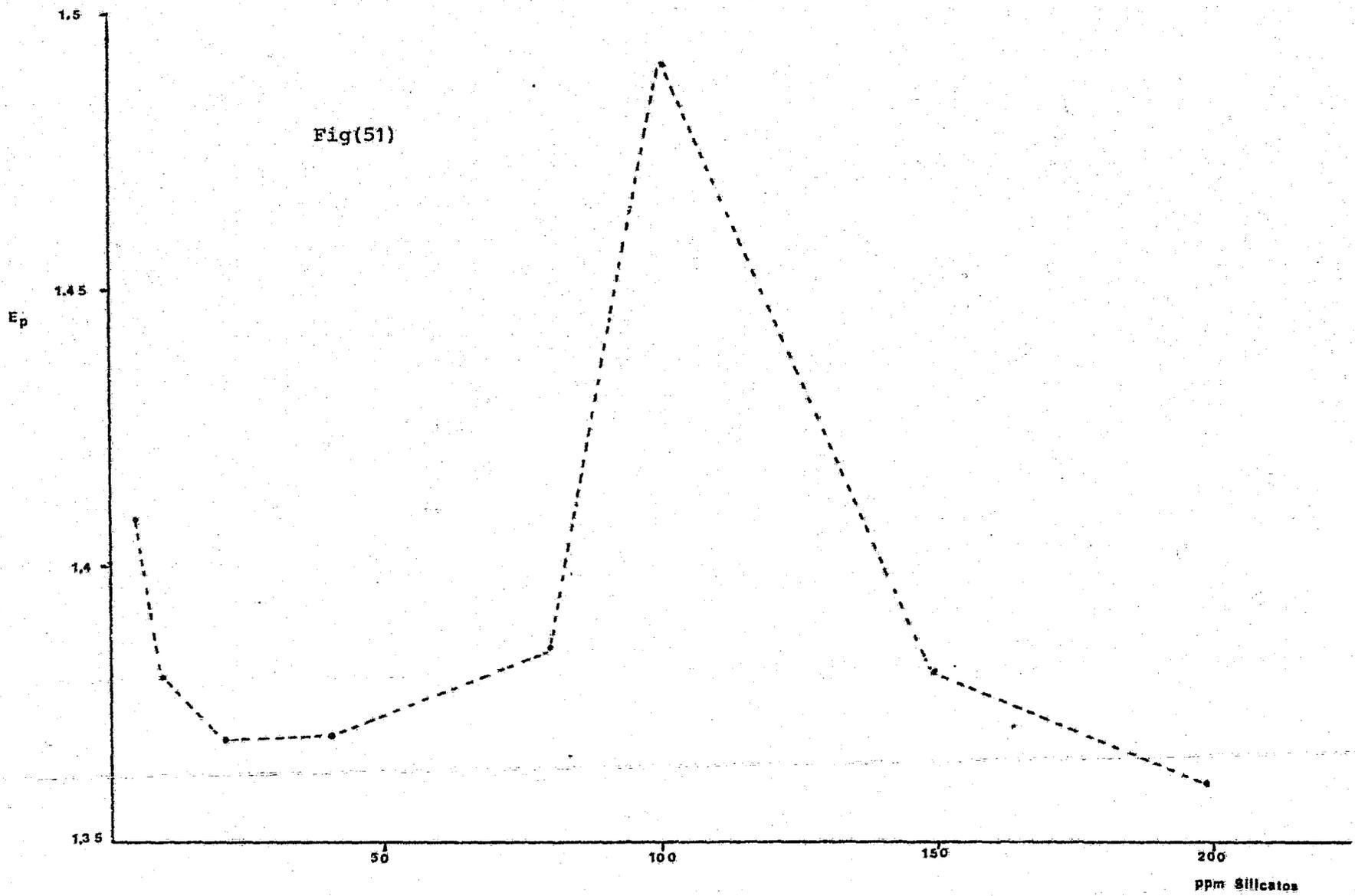
En la gráfica (50) se muestra el efecto de la concentración de iones hipoclorito en la cual a una concentración de 100 ppm se obtiene el menor valor de potencial de picado con una leve tendencia a elevarse con lo que a 600 ppm su potencial se incrementa a 14. y después no varía mucho hasta 1500 ppm que tiene un valor de 1,38 como se aprecia.

El efecto del silicato lo muestra la gráfica (51) en el que alcanza un potencial de picado alto a una concentración de 100 ppm, en el cual el metal se hace más noble. Esto implica que la zona de pasivación en la curva de polarización anódica aumenta en el intervalo de potencial de Flade y en el de picado para el metal medido con referencia al calomel.

A diferentes valores de concentración el potencial de picado tiene muy poca variación con respecto al que se determinó en ausencia de inhibidores, que es de 1.38 V.

Los silicatos tienen la particularidad de pasivar con el oxígeno del medio acuoso, reparando las partes en donde la capa protectora no es homogénea y completa, cerrando los espacios descubiertos.





El comportamiento de  $\text{NaNO}_3$  como inhibidor lo muestra la gráfica (52), en la cual tiene poca influencia como tal, ya que solamente en un intervalo de concentración de 20 a 30 ppm el potencial de picado se desplaza 0.03 V con respecto al de 1.38 V, y a otras concentraciones, ya sea mayores o menores el potencial de picado no tiene gran variación.

La gráfica (53) muestra la tendencia del  $\text{NaNO}_2$  como inhibidor, antes de 300 ppm se alcanza una leve inhibición de 0.04 de desplazamiento del potencial de picado normal.

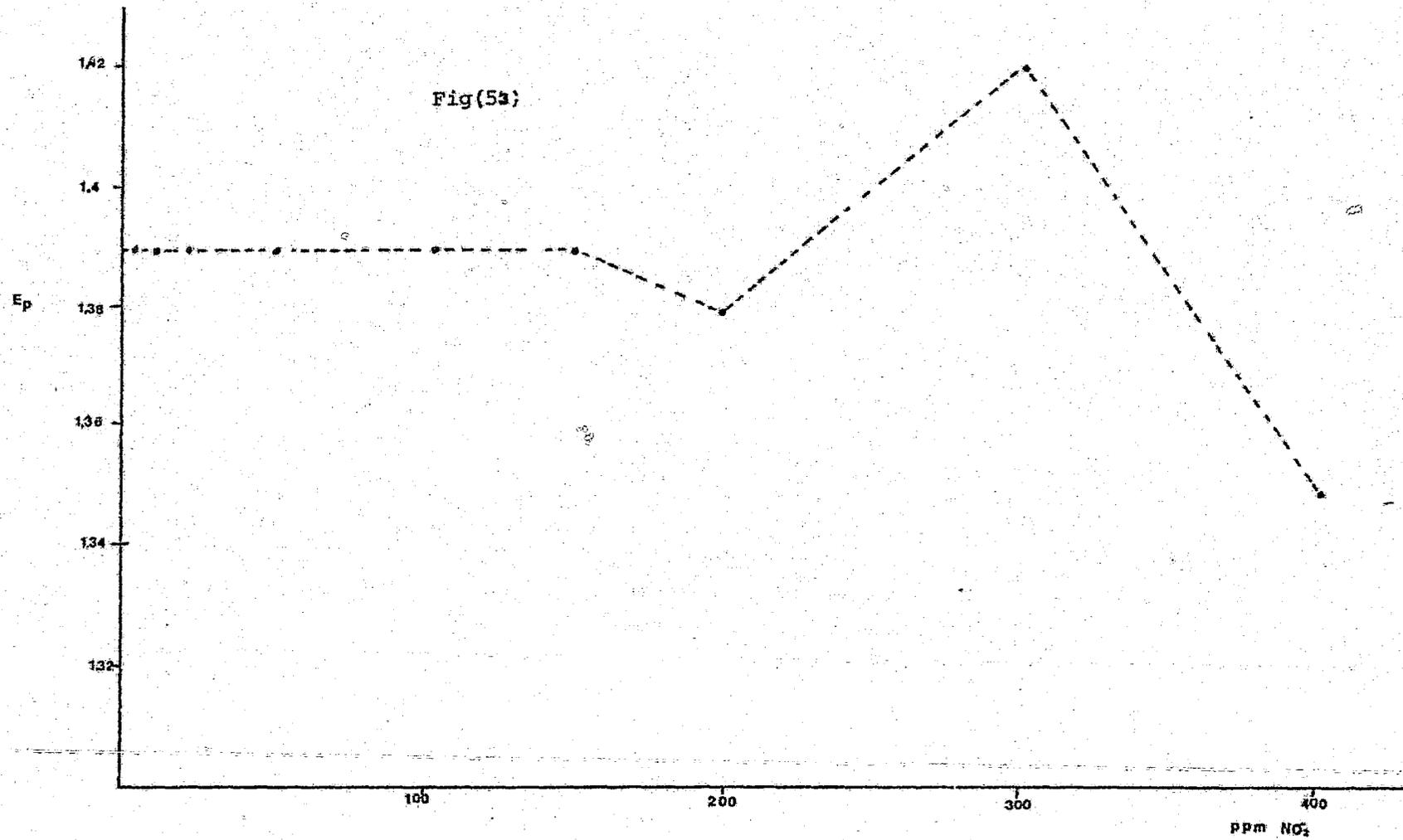
A mayores concentraciones de inhibidor tienden a acelerar el picado. Los nitritos tienen efecto inhibidor por encima de un pH aproximado a 6.0, en medios ácidos se descompone formando óxido nítrico volátil y peróxido de nitrógeno con lo que tiende a inducir la formación de picaduras en presencia de  $\text{Cl}^-$ .

La adición de iones sulfato como inhibidor se muestra en la gráfica (54) la cual no tiene variación hasta llegar a 400 ppm en donde acelera el picado en un valor de 0.03 V.

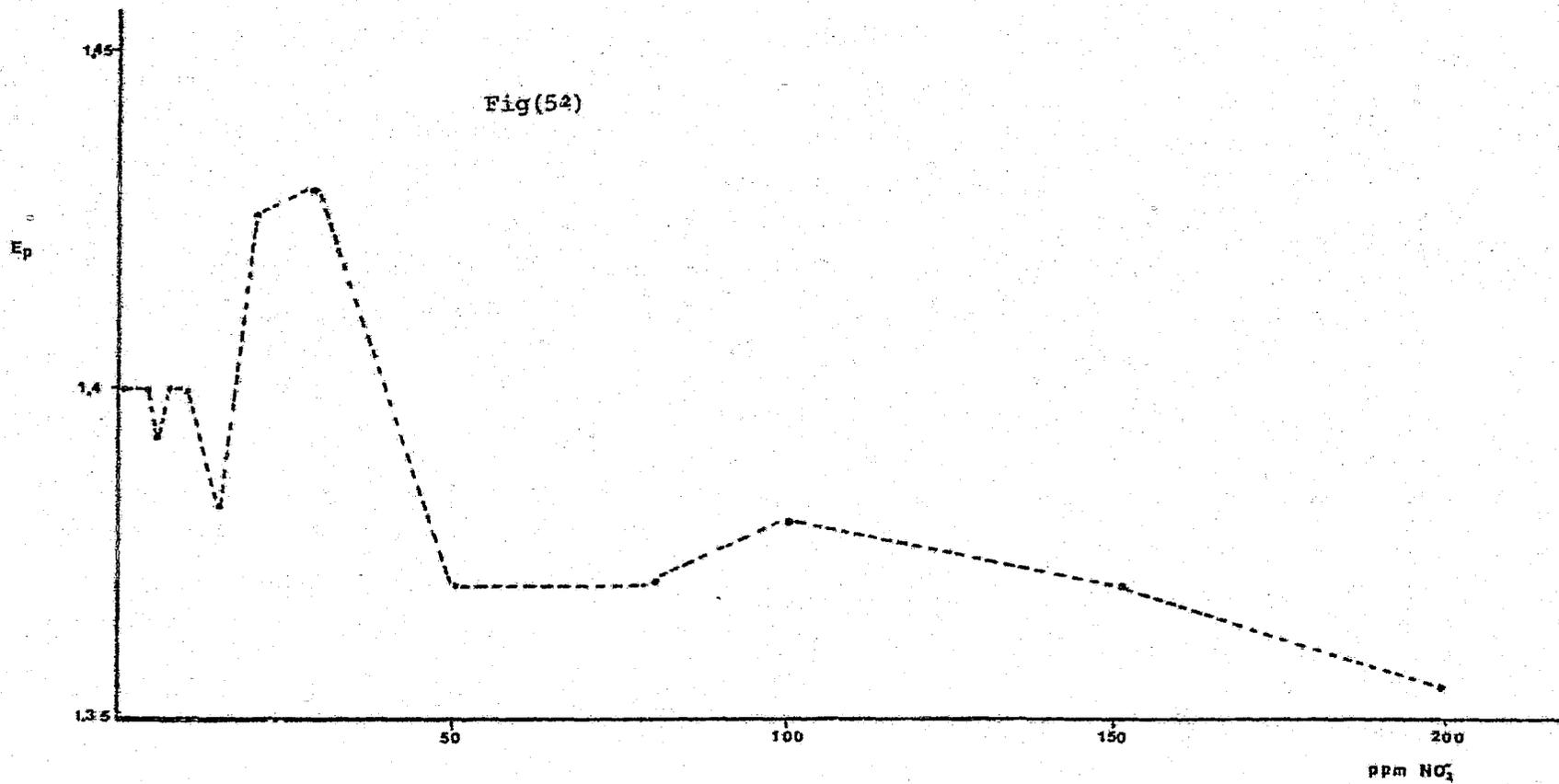
A una concentración 80 ppm el potencial se hace un poco más noble en 0.05 V, a mayores concentraciones no existe una gran variación.

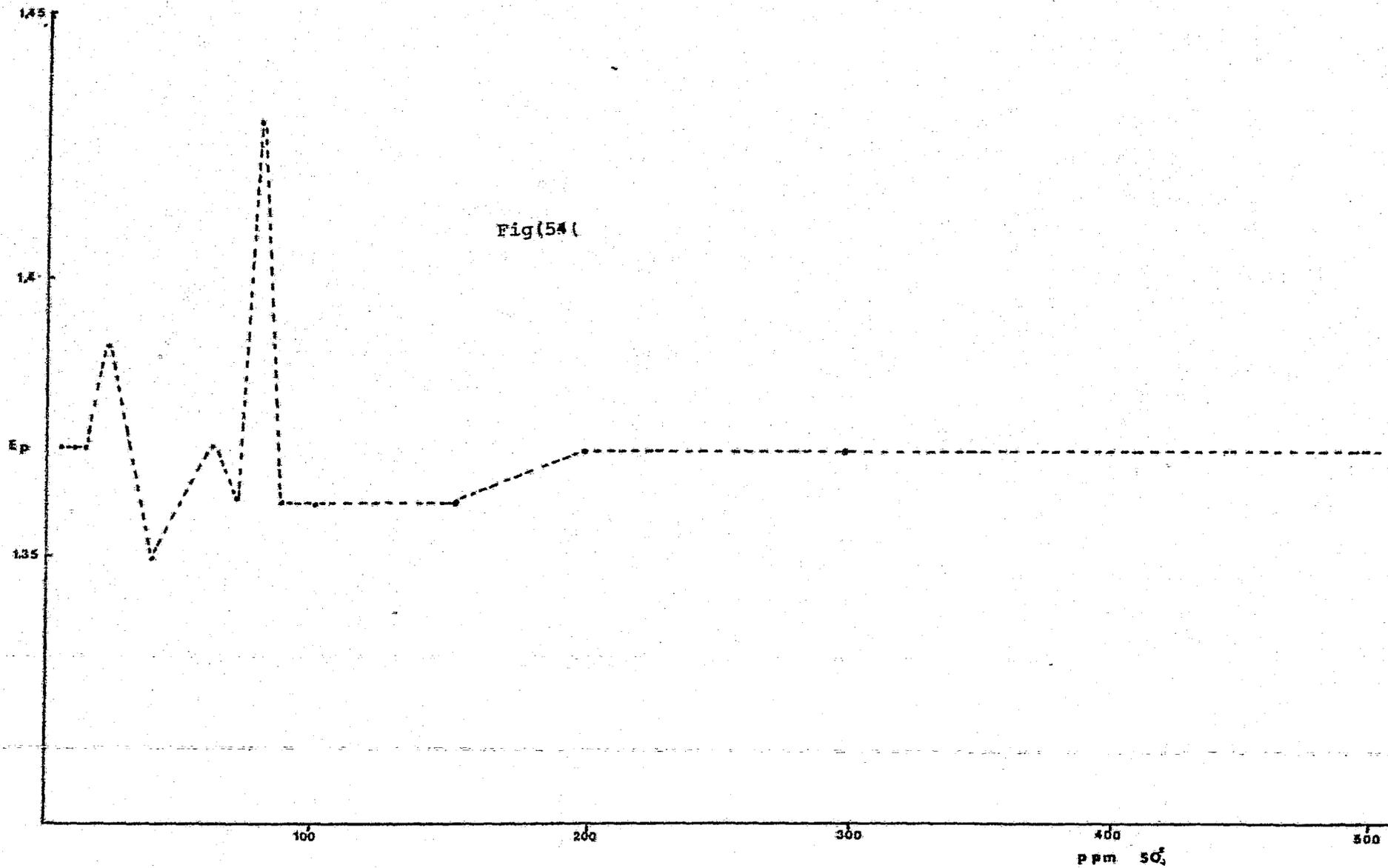
El  $\text{NaHCO}_3$  usado como inhibidor se muestra en la gráfica (55) con una tendencia de acelerar el picado en un intervalo de 100 a 500 ppm de inhibidor, disminuyendo bastante la zona de pasivación. A mayores concentraciones el potencial de picado es muy cercano al valor de 1.38 V.

Este compuesto no sirve como inhibidor de corrosión en estas condiciones y esto puede ser debido a que en condiciones ácidas y bajas concentraciones se forma el ácido carbónico o tiene lugar el desprendimiento de  $\text{CO}_2$ .

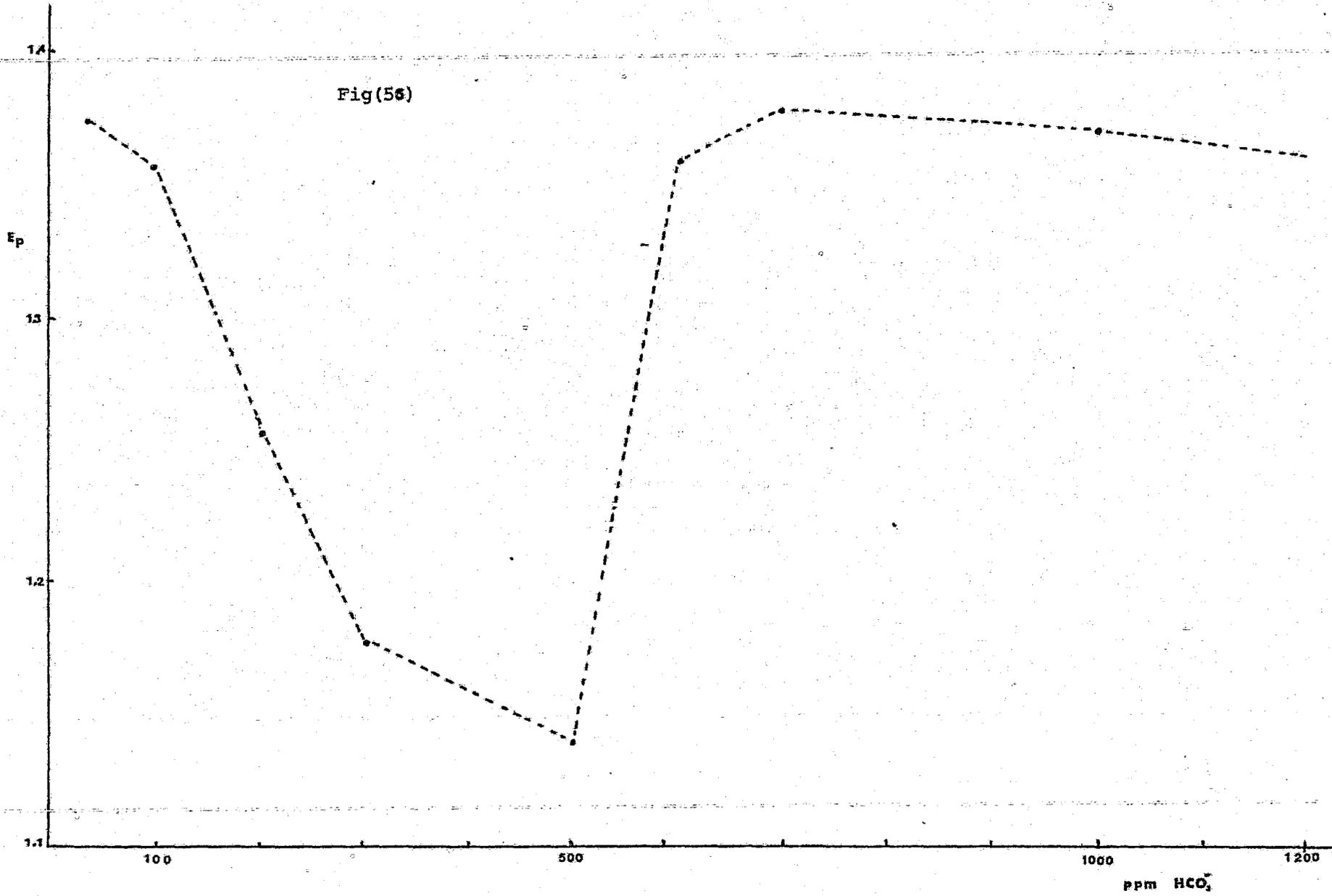


Fig(54)





Fig(56)



## CAPITULO VI

## DISCUSION DE RESULTADOS

Acción del Silicato como Inhibidor en la Película Pasivante

La acción protectora de los silicatos no se sabe bien como se lleva a cabo. Algunos autores (63) suponen que es debido a la formación en la superficie metálica, de una capa autoregenerativa con la cual se suprime prácticamente la corrosión.

Tal película se puede formar como resultado de la precipitación de los iones silícicos cerca de los iones metálicos o productos de corrosión.

Consideran (64) que la capa protectora es producida por productos de corrosión como el hidróxido metálico y el ácido silícico por medio de una cuagulación de esas partículas.

Para tuberías de agua el contenido de los silicatos de sodio en recirculación es la que forma la capa protectora en las paredes del metal.

El metal sólido deposita los productos de corrosión en la parte baja y conglomerados con el silicato, forman una capa adsorbida en el metal.

Lahondny y Kastelan (65) mencionan que la actividad de los silicatos depende de diversos factores para formar la película protectora, y son: concentración de silicatos, pH, temperatura, radio del sodio para el silicato, condiciones dinámicas o estáticas experimentales, presencia o ausencia de oxígeno, los iones contenidos, o contami

antes en el medio a ser inhibido.

Los silicatos a un pH menor de 10,5 se descomponen en ácido silícico con una polimerización del silicato.

En soluciones diluidas se presenta como ácido monomérico.

Como inhibidor del Hierro, disminuye la corrosión por la formación de una barrera de difusión probablemente compuesta por silicatos de hierro insolubles.

Se sabe que la precipitación del hidróxido férrico amorfo con una fuerte cristalización puede ser debida a la presencia de sílice adicionado como silicato de sodio con lo que da buena protección.

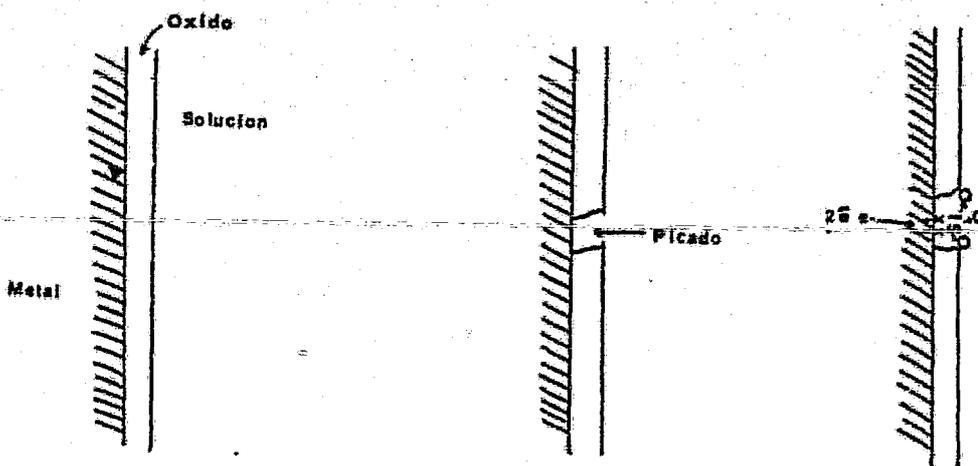
Victor Ashworth (66) apunta que los silicatos actúan compartiendo dos electrones con la superficie metálica adsorbiéndose y formando la película pasiva, actuando en donde existen los electrones libres o disponibles.

Son reparadores de películas pasivantes, ocupando los sitios activos, con lo que decrece la corrosión.

Cuando se corroe la película se promueve el hierro dejando así los dos electrones en la masa del metal con los cuales actúan los silicatos.

El mecanismo se ilustra en la figura (57).

Los silicatos actúan como los cromatos reparando películas pasivantes, pero los silicatos no son oxidantes por lo que requieren para actuar de la presencia del oxígeno.



Fig(57)

Al ser los silicatos inhibidores anódicos de caracteres no-oxidantes (igual que los fosfatos boratos, etc.) dan lugar a una hidrólisis alcalina, requiriendo para su acción inhibidora de la presencia del oxígeno. Este sería el agente responsable de la pasivación. En base a esto parece hasta cierto punto lógico que de todos los inhibidores usados, sea el silicato el que proporciona mayor protección contra la corrosión por picaduras.

El hecho de que en las mismas se concentran cloruros metálicos, que por hidrólisis generan HCl y por ende una alta concentración de iones cloruro, permite suponer que la presencia de silicatos conlleva un aporte de iones  $\text{OH}^-$ , que por una parte neutraliza al HCl formado y por otra pueden competir con los iones  $\text{Cl}^-$  en cuanto al proceso de adsorción en la superficie metálica. Con lo que se favorece la presencia de hidroxidos protectores (con el aporte de oxígeno).

Además hay que resaltar la capacidad de los silicatos para polimerizarse con los óxidos u hidroxidos, lo cual ayuda a repasar los sitios activos confiriendo una mejor protección, al mismo tiempo que produce una polarización anódica de tipo ohmico.

#### Estructura de la Capa Pasivadora

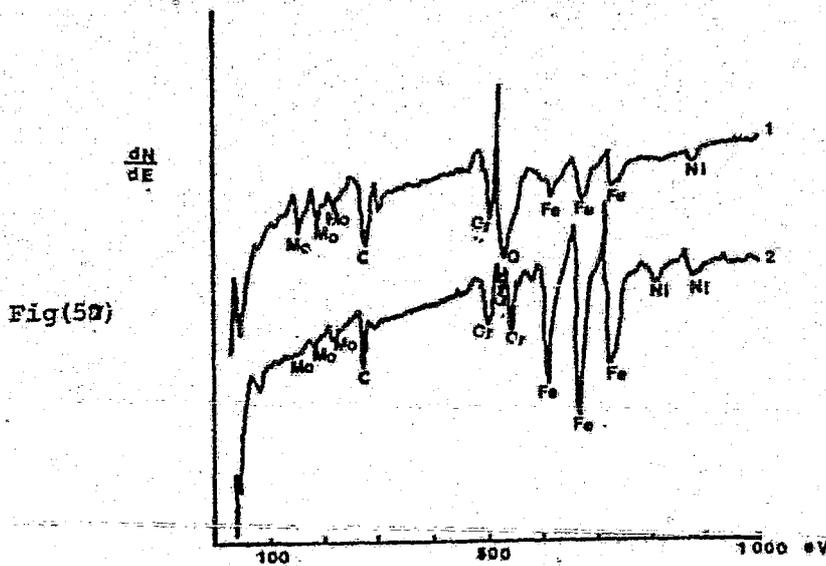
Barnes (67) analiza por microscopia de barrido Auger la concentración, de Mo en la capa superficial de dos aceros inoxidables siendo estos un 316 y 304.

Muestra el espectro Auger para dos monocapas analizadas como lo muestra la figura (57) en la que se puede apreciar que se encuentra en la monocapa analizada es Mo, siguiéndole el carbon como impureza, el Cr, Fe y Ni; en una segunda monocapa se encuentra la misma composición pero las cantidades de Mo disminuyen, lo mismo sucede al Cr, y

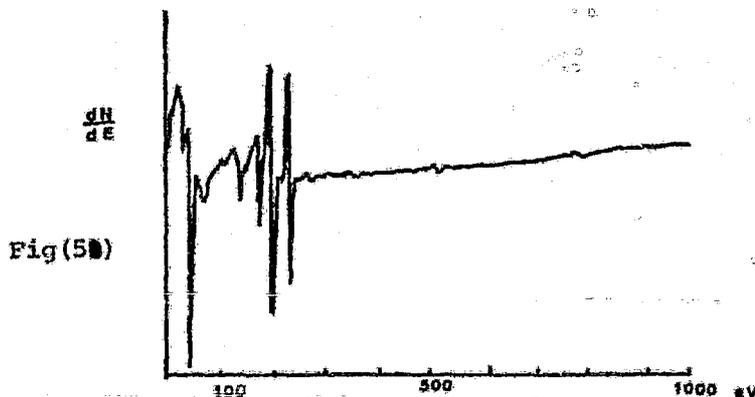
aumentan bastante el Fe y el Ni.

Esto se puede ver mediante el decrecimiento de los picos de Mo y Cr y en caso contrario de Fe y Ni.

Lo cual es lógico para el caso de Fe ya que en la aleación este elemento es el metal base.



El espectro Auger para el metal puro, se muestra en la figura (50) donde se verifica que la cantidad de Mo disminuye al ir analizando cada monocapa por bombardeo con iones  $Ar^+$ .



La altura del pico es tomada directamente proporcional a la concentración o átomos presente de Mo.

Con lo cual los resultados de los gradientes de concentración en las diferentes monocapas analizadas lo muestra la figura (59)

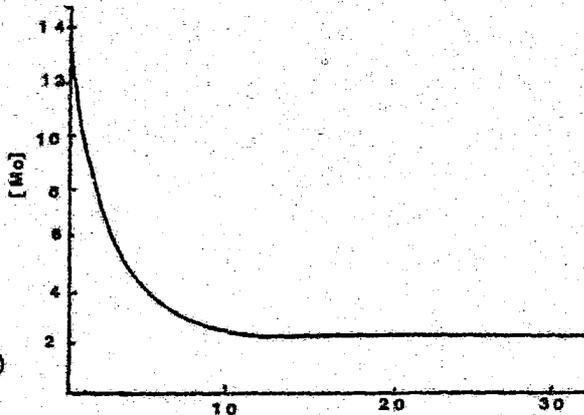


Fig (59)

El mayor pico en Auger disminuye en altura hacia un valor representativo en la concentración del volumen.

Los factores metalúrgicos tales como las segregación superficial por el proceso de laminado tienen influencia en el fenómeno y en menor escala el tratamiento térmico o mecánico distribuyendo la concentración superficial de Mo.

La propiedad de resistencia a la corrosión se atribuye a las diferentes concentraciones de Mo en la superficie.

Como lo indican los resultados el acero inoxidable 316L es bastante resistente a la corrosión por picaduras y aún más con la adición del silicato de sodio como inhibidor de la corrosión. Esto se puede explicar mediante la estructura de la película pasivante y su mecanismo de repasivación hasta un cierto grado de agresividad en el cual se rompe la película.

El efecto del contenido del Molibdeno en la corrosión por picaduras es el de incrementar su resistencia a la misma por mecanismos que se suponen, pero que hasta ahora no han sido comprobados como lo son los siguientes,

Hasimoto (68) nos indica que el efecto benéfico del Molibdeno en el acero inoxidable es por el incremento del espesor de la película pasiva del acero y es incrementado por el aumento de Cromo en la aleación.

Asami (68) considera que el incremento de la resistencia al picado es debida al incremento de Molibdeno, siendo ayudada la formación de la película pasiva hidratada de óxido-hidróxido de Cromo, disminuyendo los sitios activos ya que el Molibdeno se deposita en esos sitios en sus compuestos.

En un estudio hecho por Asami y Hasimoto (69) hacen un estudio mas profundo llegando a obtener buenas conclusiones,

Consideran el enriquecimiento de Molibdeno superficial en la capa protectora como inexplicable. Encuentra que la mayoría de los óxidos de Molibdeno se encuentran presentes en estado hexavalente, y una menor parte se encuentra como tetravalente. La cantidad de especies hexavalentes de Mo en la región activa cambia similarmente con la densidad de corriente y con el potencial al que se encuentre.

Un análisis de la superficie hecho en un acero inoxidable se encuentra que el Mo no está localizado uniformemente en la capa protectora y que es independiente de la microestructura y de la película protectora formada.

La tendencia de disolución del Mo es mas baja que la del Cromo

y Hierro, con un consecuente enriquecimiento de Mo hexavalente en la superficie.

Un análisis superficial de la capa protectora por microscopia Auger nos muestra el análisis de una monocapa y de un sitio activo de la capa protectora.

Fe<sub>.11</sub><sup>II</sup> Fe<sub>.32</sub><sup>III</sup> Cr<sub>.75</sub><sup>III</sup> Mo<sub>.02</sub><sup>VI</sup> Cl<sub>.14</sub> O<sub>.102</sub> (OH)<sub>.77</sub> .109H<sub>2</sub>O

Fe<sub>.22</sub><sup>II</sup> Fe<sub>.37</sub><sup>III</sup> Cr<sub>.27</sub><sup>III</sup> Mo<sub>.14</sub><sup>VI</sup> Cl<sub>.02</sub> O<sub>.133</sub> (OH)<sub>.46</sub> .51H<sub>2</sub>O

Con lo que se demuestra que existe un enriquecimiento de Molibdeno en los sitios activos de la película pasivante en los aceros inoxidables, dando una mayor resistencia a la corrosión por picaduras en ataque por cloruros.

Yanik (70) da como interpretación al fenómeno que el enlace metal oxido crea una barrera o interfase protectora.

Sugimoto (71) dice que el espesor de la película pasiva se incrementa con el contenido de Mo y da este como un oxido hexavalente, mejorando la calidad de protección del hidróxido de cromo, con una alta estabilidad. La cantidad de Mo en la superficie activa varía con el potencial de polarización, fuera de la capa protectora el incremento de Mo esto no sucede.

Por lo que se considera que el Mo (VI) oxi-hidroxido, Fe o Cr molibdato es formado por polarización en regiones activas de la superficie del acero.

Aunque las especies de Mo formadas en la superficie, no tengan una alta calidad protectora como con la película pasiva de cromo hidratado oxi-hidroxido, el Mo decrece la actividad de los sitios activos.

Hasimoto y Naka (72) encuentran en el análisis de la capa protectora superficial los siguientes óxidos:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{MoO}_3$ .

Staut (73) analiza el Mo en películas pasivantes y encuentra dos estados de oxidación para el Mo, 2 y 6 que funcionan como repasivadoras de picaduras por la formación de una sal de  $\text{FeMoO}_4$ , formada por los mismos productos de corrosión, que retardan la propagación de la picadura, siendo una sal quimisorbida con propiedades protectoras.

## CONCLUSIONES

A la vista de los resultados experimentales se puede concluir lo siguiente:

1. El mejor inhibidor en las condiciones dadas es el silicato a una concentración de 100 ppm que pueden ser aplicados al proceso de blanqueo de pulpa de papel sin que interfieran en el blanqueo dando una coloración.
2. Clasificación de mayor a menor capacidad inhibidora es la siguiente: Silicatos, Sulfatos, Nitratos, Nitritos y bicarbonatos.

Se determinó que los nitritos y el bicarbonato de sodio no funcionan como inhibidores de corrosión en nuestras condiciones con lo que pueden ser eliminados como tales.

3. La determinación de potenciales de picado, mediante el trazado de curvas de polarización potenciodinámicas es un método rápido e idóneo para estudiar la influencia de los inhibidores de picado.

## A P E N D I C E

Como resumen final al trabajo experimental desarrollado puede decirse que el Acero Inoxidable 316L tiene una buena resistencia al picado que se incrementa con la adición del silicato como inhibidor.

La base para eliminar o disminuir los problemas de corrosión es una buena selección de materiales dependiendo del proceso con el cual se labora, lo que depende de la composición química y esfuerzos mecánicos a que es sometido el material durante el proceso. El estudio de las condiciones de operación es básico y de ahí depende la eliminación del problema de corrosión.

Otra solución viable para evitar el problema de las picaduras en los tanques de blanqueo es la aplicación de pinturas que protejan al acero de los iones cloruro.

Hill y Jhonson (74) demuestran la eficacia de nuevos aceros inoxidables con una alta resistencia al picado para los aceros 439 y 18-2, los cuales tienen una adición de Titanio y una refinación secundaria del mismo por medio de una descarburación por Oxígeno-Argón la cual va a eliminar las inclusiones, las cuales dan imperfecciones en el acero.

En condiciones estandar la aleación inoxidable (acero) E-BRITE tienen una mayor resistencia al picado, pero no al incrementarse la temperatura, esta aleación contiene 26% de Cromo.

Como resumen se puede decir desde la selección de materiales para la fabricación del acero inoxidable, hasta una segunda refinación del mismo y la selección de materiales exacta para el proceso son importantes para evitar el proceso corrosivo.

Hay que decir, cómo coinciden la mayoría de los investigadores que se han ocupado del estudio de inhibidores, que no han sido bastante estudiados para poder determinar exactamente el mecanismo de inhibición, se sabe que funcionan pero no se ha determinado un mecanismo exacto.

Ya que el exceso o falta de inhibidor pueden acelerar la corrosión, por lo cual hay que determinar exactamente la cantidad de inhibidor que se debe adicionar al proceso.

## TRABAJOS FUTUROS

1. Determinar el efecto en potenciales de picado de los dos métodos de pulido siendo éstos, el mecánico y el electrolítico.
2. Determinar la influencia de las inclusiones en los potenciales de picado experimentalmente.
3. Determinar el efecto de los inhibidores orgánicos.
4. Determinar el efecto corrosivo por medio del método de resistencia de polarización, para tener un método comparativo.
5. Estudiar el efecto de pinturas en el proceso corrosivo.

## R E F E R E N C I A S

1. Victor Aswort . Curso de Ingeniería de Corrosión. I.M.P. D.F. Mayo de 1982.
2. H.P. Godard. NACE Basic Corrosion Course. October 1970 Houston, Tex.
3. José R. Galvele. Corrosión O.E.A. Washington , D.C. 1979. p.49
4. P. E. Manning and D.J. Duquette. The Effect of Temperature (25-288°C) on Pit Initiation in Single Phase and Duplex 304 Stainless Steels in 100 ppm Cl<sup>-</sup> Solution. Corrosion Science Vol. 20 pp 597-610. 1980
5. R. Stefec and F. Franz. A Study of the Pitting Corrosion of Cold-Worked Stainless Steels. Corrosion Science 1978. Vol. 18 pp 161-168.
6. Joromir Tousek. The Localized Corrosion of Cr-Ni Stainless Steels. Corrosion Science 1978. Vol. 18 pp 53-59.
7. V. Scotto. The Influence of Non-metallic Inclusion Nature and Shape on the Pitting Corrosion Susceptibility of 18 Cr 9 Ni and 17 Cr 11Ni 2Mo Austenitic Stainless Steels. Corrosion Science 1978. Vol. 18 . pp 237-250.
8. Norio Sato. Comprehensive Tratice of Electrochemistry . Vol. 4. Editor Brokris, Ed. Plenum Press . New York 1981. pp 234-235
9. J. R. Galvele. op. cit. 8 pp 235-237.
10. T. Shibata and T. Takeyama. Stochastic Theory of Pitting Corrosion. Corrosio(NACE) 1977. Vol. 38. No. 7. pp 243-251.
11. J. L. Crolet. Calcul du Temps D' Incubation de la Corrosion Cauverneuse des Acier Inoxidables. CEBELCOR pp 3.1-3.10 Bruxelles 1976.
12. Norio Sato. The Stability of Pitting Disolution of Metals in Aqueous Solution. J. of the Electrochemical Society. February 1982 p. 260.
13. Chemical Engineering . May 17. 1971 p 129.

14. John Sedriks. Corrosion of Stainless Steels. Monograph Series Ed. John Wiley . New York 1979. p
15. Corrosión y Control de Corrosión. Herbert H. Uhlig Ed. Urmo. Bilbao 1975 p 70.
16. Op. cit. 3 p 37
17. Op. cit. 15 pp71-72
18. Frank y Vetter Op. cit. 15 p-
19. Op. cit. 3 p 39
- 20.
21. Andrew Garner. The Effect of Autogenous Welding on Chlorine Pitting Corrosion in Austenitic Stainless Steels. Corrosio(NACE) Vol. 35. No. 3 1979.
22. Scotto Op. cit. 7
23. L. Tronstad and J. Sejested. J. Iron Steels Ins. Vol. 127. p 425 1933.
24. P.E. Manning and D. J. Duquette. The Effect of the Test Method on Surface condition on Pitting Potencial of Single and Duplex Phase 304L Stainless Steels Corrosio(NACE) Vol. 35 N<sup>o</sup>. 4 April -- 1979.
25. Op. cit. 3 p
26. Norman Hackerman. NACE Fundamentals of Inhibitors. Op.-cit. 2
27. Bernard I., A. Michel y I. Talbot. Metalurgia General, Barcelona Hispano-Europea 1973 p
28. Op. cit. 3 p
29. Course of Inhibitors (NACE) Houston Texas 1978.
30. Corrosion Inhibitors. R. N. Barkinc Op. Cit. 8 pp 307-331.
31. Op. cit. 15 p
- 32.
33. Op. cit. 26 p 9.11
34. Op. cit. 26 p 9.11
35. Giordano TrabANELLI. Mechanism and Phemenology of Organic Inhibitor. Advances in Corrosion Science and Technology . Vol. 1 Editor G Fontana and Roger W. Staehle, Ed. Plenum Press New York

- 1970 p 147.
36. Op. cit. 30 p 307.
  37. Op. cit. 26 p 9.15
  38. Op. cit. 26 p 9.16
  39. Op. cit. 26 p 9.19
  40. M. Tinck, J.P. Petitjean et A. Blave. Multipotentiostat pour  
Determination du Potentiel de Piquuration des Aciers Inoxydables.  
Op. cit. 11
  41. Op. cit. 35 pp 171-185
  42. Antropov Op. cit. 35 p 172
  43. Green Op. cit. 35 p 173.
  44. TrabANELLI Op. cit. 35 p 173.
  45. Stern Op. cit. 35 p 175.
  46. Keasche Op. cit. 35 p 175.
  47. Lorenz Op. cit. 35 p 176.
  48. Antropov Op. cit. 35 p 177.
  49. Gatos " " p 177.
  50. Hackerman " " p 178.
  51. Jofa " " p 178.
  52. Machu " " p 179.
  53. Epelbein " " p 179.
  54. Mylor " " p180.
  55. Rozenfeld " " p 182.
  56. Suetaka " " p 183.
  57. Yu Yao " " p 183.
  58. Cox y Every " " p 184.
  59. Sathianandhan " " p 184.
  60. Technical Data Sheet. Eastern Stainless Steels Company. Baltimore
  61. H. P. Leckie and H.H. Uhlig J. of the Electrochemical Society 112,  
12 1966.
  62. Op. cit. 1
  63. I.N. Putilova, S. A. Balezin and U.P. Barannik. Metallic Corrosion  
Inhibitors. Ed. Pergamon Press. New York 1960.

64. Op. cit. 63 p 149.
65. D. Lahandry Sarc and L. Kastellan. The Influence of pH on the Inhibition of Corrosion of Iron and Mild Steels by Sodium Silicate. Corrosion Science. Vol. 21. No. 4. 1981. pp 265-271.
66. Op. cit. 1
67. G. J. Barnes, A. W. Alday and R. C. Jermer. Surface Concentration of Mo in Types 316 and 304 Stainless Steels by Auger Electron -- Spectroscopy J. Electrochemical Society June 1972. pp 648-686.
68. K. Asami and K. Hashimoto. An X-RAY photo-electron Spectroscopy Study of Surface Treatments of Stainless Steels. Corrosion Science 1979. Vol. 19.
69. K. Hashimoto, K. Asami and K. Teramoto. An X-RAY photo-electron Spectroscopy Study on the Role of Mo in Increasing the Corrosion Resistance of Ferritic Stainless Steel in HCl. Corrosion Science Vol. 19 1979. pp 3-14.
70. Op. cit. 69.
71. Op. cit. 60
72. K. Hashimoto and M. Naka. An X-RAY photo-electron Study of the Passivity of Amorphous Fe-Mo Alloys. Corrosion Science Vol. 19. 1979 p 165.
73. D. A. Staut, J. B. Lumsden and R. W. Stheahle. An Investigation of Pitting Behavior of Iron-Mo Binary Alloys. Corrosion(NACE) Vol. 35. No. 4. April 1979.
74. James B. Hill and Mark J. Johnson. New Stainless Steels for the Pulp and Paper Industry.