

118  
2ej.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

"EFECTO DE LA CONCENTRACION DE LOS  
IONES  $Cl^-$  EN EL POTENCIAL DE PICADO DE UN  
ACERO INOXIDABLE"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERA QUIMICA

P R E S E N T A :

CRISTINA QUETZILIN PALOMINO ROCHA



MEXICO, D. F.

1997

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

**Jurado Asignado**

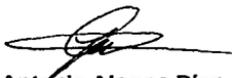
**Presidente:** Prof. Saloma Terrazas Miguel  
**Vocal:** Prof. Genescá Llongueras Juan  
**Secretario:** Prof. Rodríguez Gómez Francisco Javier  
**1er. suplente:** Prof. Rodríguez Rivera Carlos  
**2o. suplente:** Prof. González Sánchez Jorge Antonio

**Sitio donde se desarrolló el tema: UNAM. Facultad de Química.  
Edificio "D" Laboratorio de Corrosión.**



**Dr. Juan Genescá Llongueras**

**Asesor del Tema**



**I.Q.M. Antonio Alonso Díaz Arriaga**

**Supervisor Técnico**



**Cristina Q. Palomino Rocha**

**Sustentante**

**A mis padres:**

**Por su ejemplo, su amor e Infinita paciencia. ¡Muchas Gracias!**

**A mis hermanas:**

**Judith y especialmente a Ixchel que está emprendiendo un largo camino y a quien espero esto le sirva de motivación para hacerlo exitosamente. Gracias a ambas por todos los momentos de alegría, tristeza y furia compartidos. Las quiero.**

**A Zenón:**

**Mi amada conciencia, sin tu peculiar forma de motivar esto no habría sido posible.**

**A todos y cada uno de los miembros de mi numerosa familia, incluyendo a la familia Hurtado Zapata, por estar siempre pendientes de mis metas y mis logros ¡Muchas gracias!**

**Un especial agradecimiento al Dr. Juan Genescá y a sus colaboradores en el laboratorio de Corrosión y Protección, particularmente a Antonio Díaz, Víctor Vega y Marco Antonio Talavera, cuya participación en este trabajo fué de suma importancia.**

## INDICE

Capítulo	Página
I. INTRODUCCION	1
II. OBJETIVOS	4
III. GENERALIDADES	5
a) Enfoque Termodinámico	5
b) Estructura de la interfase y concepto de la región interfacial	10
c) Modelos estructurales para las interfases electrificadas	11
• Modelo del condensador de placas paralelas	
• Modelo de carga difusa de Gouy-Chapman para la doble capa	
• Modelo de Stern	
d) Cinética	18
• Sobrevoltaje de difusión	
• Curvas de polarización anódica	
• Reacciones anódicas	
• Reacciones catódicas	
• Curvas de polarización catódica	
e) Determinación y uso de curvas de polarización	28
• Curvas galvanostáticas	
• Curvas potencioestáticas	
f) Corrosión	32
• Clasificación de los procesos de corrosión	
g) Pasivación	35
• Pasividad de metales	
• Potencial de pasivación	
• Engrosamiento de la película anódica	
• Estructura de la película pasivante	

h)	Efecto de la concentración de iones $Cl^-$ en el proceso de corrosión	40
i)	Aceros inoxidables	49
	• Tipos de aceros inoxidables	
	• Elementos de aleación	
<b>IV.</b>	<b>DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	<b>58</b>
a)	Descripción del acero inoxidable empleado	58
	• Composición	
	• Análisis metalográfico	
b)	Procedimiento experimental	59
	• Preparación de las probetas	
	• Preparación de soluciones	
	• Descripción de la técnica	
	• Análisis de la superficie después de la exposición	
<b>V.</b>	<b>RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION</b>	<b>64</b>
a)	Gráficas	64
b)	Discusión	65
<b>VI.</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>66</b>
<b>VII.</b>	<b>REFERENCIA BIBLIOGRAFICA</b>	<b>67</b>

## I. INTRODUCCION

Los costos de los daños por corrosión en un país altamente industrializado ascienden aproximadamente al 4% de el producto interno bruto. Por ello, es importante estudiar el fenómeno de la corrosión con el propósito de obtener información sobre porqué y cómo se presenta.

Actualmente es necesario desarrollar técnicas de prevención y control más efectivas, para lo cual se requiere de un mejor y más amplio conocimiento del proceso de corrosión en todas sus formas.

La corrosión es el deterioro de un material, lo cual ocurre como resultado de la reacción de dicho material con el medio ambiente. La corrosión localizada ha recibido considerable atención por las consecuencias que acarrea y la sorprendente frecuencia con la que se presenta. Esta forma de corrosión aparece cuando la capa pasiva que protege al material del medio ambiente se rompe localmente. La ruptura de dicha capa en forma localizada provoca altos niveles de disolución en esos sitios, mientras la mayor parte de la superficie del metal permanece en un estado pasivo.

Este problema es aún más serio en materiales resistentes a la corrosión, como en el caso de los aceros inoxidable. La corrosión localizada se presenta con frecuencia en regiones ocluidas, por lo que en dicho caso, no es fácilmente detectable. Por lo tanto, con frecuencia hay un largo periodo de incubación antes que de el ataque de comienzo; una vez

iniciado, el crecimiento continuará autocatalíticamente. Como consecuencia de lo anterior, la corrosión localizada puede transformarse en una falla inesperada y catastrófica con tan sólo un pequeño porcentaje de pérdida de peso en la estructura. Tipos comunes de corrosión localizada son: corrosión por picadura, por hendidura y corrosión transgranular e intergranular.

Muchos procesos industriales se llevan a cabo en ambientes corrosivos. En el caso de la industria farmacéutica la producción de medicamentos u otros productos para uso medico requiere exceder altos estandares para preservar la esterilidad y la pureza de las corrientes de proceso.

Los ambientes de proceso pueden incluir compuestos orgánicos complejos, acidos fuertes, soluciones cloradas comparables al agua de mar así como elevadas temperaturas; es por todo esto que se requieren aleaciones especiales con el propósito de prevenir corrosión superficial, depósitos que se adhieran a la superficie del metal así como la posibilidad de corrosión bajo los mismos.

El acero inoxidable es preferido sobre otros materiales por la facilidad que ofrece para su inspección y limpieza y por la gran estabilidad que le confiere la película pasiva de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Las temperaturas del proceso y la concentración de iones cloruro son factores que deben ser considerados en la selección de aceros inoxidables para aplicaciones farmacéuticas, ya que a temperatura ambiente la

corrosión por picaduras debido a la presencia de iones cloruro puede ocurrir.

Los metales se pican solamente a potenciales mayores de un cierto valor crítico, este potencial sirve como uno de los criterios electroquímicos fundamentales para caracterizar la susceptibilidad de los metales a la corrosión por picadura, y se denomina potencial de picado o potencial crítico de picado. En la determinación de dicho potencial, las técnicas electroquímicas de polarización potencioestática estacionaria y polarización potenciodinámica con barrido reverso son de gran utilidad.

En el presente trabajo se determinó el intervalo de pasivación del acero inoxidable 304 conferido por el ácido sulfúrico mediante curvas de polarización. Se realizaron también curvas de polarización cíclica para la determinación de la relación del potencial de picado en función de la concentración de cloruros y se discute sobre la calidad de la pasivación que confiere el ácido sulfúrico.

Al final se presentan evidencias de la disminución de picaduras debido al tratamiento de pasivación electroquímica con ácido sulfúrico en probetas expuestas a diferentes concentraciones de iones cloruro.

## **II. OBJETIVOS**

- **Determinar el intervalo de pasivación completa del acero inoxidable 304 conferido por el ácido sulfúrico a partir de las curvas de polarización correspondientes.**
- **Determinar la calidad de la pasivación conferida por el ácido sulfúrico.**
- **Determinar la reacción del potencial de picado en función de la concentración de cloruros mediante la técnica de polarización cíclica.**
- **Contribuir al conocimiento de la pasivación del acero inoxidable 304 en ácido sulfúrico para el establecimiento de un proceso de certificación de la pasivación de este material en equipo utilizado por la industria farmacéutica.**

### III. GENERALIDADES

#### a) ENFOQUE TERMODINAMICO<sup>(1,2,3,4)</sup>

La corrosión ocurre porque existe una tendencia en la gran mayoría de los metales a retornar a su forma de mayor estabilidad. (ej. óxidos). Cuando se lleva a cabo la reacción de oxidación, la energía del metal es liberada; la tendencia de la corrosión varía para cada metal. El cambio en la energía libre del metal no predice la velocidad con la que se está realizando el fenómeno, sólo indica la dirección de la reacción.

El cambio de energía libre ( $\Delta G$ ) acompañada de una reacción electroquímica puede ser calculada por la siguiente ecuación:

$$\Delta G = - n F E$$

Donde  $\Delta G$  es el cambio en la energía libre,  $n$  es el número de electrones involucrados en la reacción,  $F$  es la constante de Faraday, y  $E$  es el potencial de la celda.

Al sumergir un metal en algún electrolito, se origina un campo eléctrico, que da como resultado una serie de reacciones en la interface metal / electrolito; este campo eléctrico no puede medirse, pero su potencial sí.

La ecuación de Nernst, se deriva de la termodinámica y es de gran importancia en la electroquímica. Esta ecuación hace posible determinar la tendencia a la corrosión de los diferentes metales.

$$E = E^{\circ} + (RT / nF) \ln ( \text{oxi} / \text{red} )$$

Donde:

R: constante de los gases ideales

T: temperatura ( ° K )

n: número de electrones involucrados en la reacción electroquímica

F: constante de Faraday

oxi: actividad de las especies oxidadas

red: actividad de las especies reducidas

E<sup>°</sup>: potencial estándar del electrodo

Por medio de un medidor de voltaje, se puede medir la diferencia de potencial entre un sistema de interfases, metal A/electrolito y un metal B/electrolito, conectados en una celda de corrosión.

El uso de electrodos de referencia (inertes a diferentes intervalos de temperatura) para medir el potencial del metal (electrodo) en el medio, es una práctica muy utilizada.

A continuación se muestran algunos de los electrodos de referencia usados con mayor frecuencia en la práctica:

<b>ELECTRODO</b>	<b>POTENCIAL vs EEH (mV)</b>
Cu / CuSO <sub>4</sub>	320
Calomel Saturado	238
Ag / Ag Cl Saturado	230

Por convención, el potencial de la reacción electroquímica es  $2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2$ , cuenta con un valor de cero volts cuando la fugacidad y actividad del hidrógeno son unitarias. Esto es lo que constituye el electrodo estándar de hidrógeno (EEH).

La serie electromotriz (figura 1) es una lista de metales en equilibrio con sus iones y que al medirlos con respecto a EEH genera su potencial estándar a 25 °C y una atmósfera de presión.

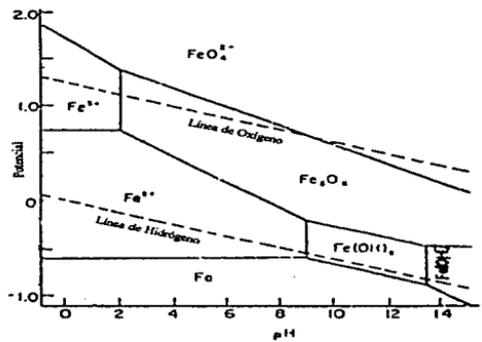
Los metales localizados por debajo de EEH (negativos) se consideran activos, es decir, tienden a corroerse con mayor facilidad que los que se localizan sobre EEH (positivos), los cuales son considerados nobles o estables.

Los diagramas de potencial - pH (Diagramas de Pourbaix) son una aplicación de la termodinámica (su cálculo está basado en la ecuación de Nernst) para conocer la dirección espontánea de la reacción, estimar la composición de los productos de corrosión y predecir los cambios ambientales que prevendrán o reducirán la corrosión del metal en cuestión.

**FIG. I SERIE ELECTROMOTRIZ  
DE ALGUNOS METALES**

Au <sup>+</sup> / Au	+	+ 1.68
O <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O	+	+ 1.23
Pt <sup>++</sup> / Pt	+	+ 1.2
Fe <sup>+++</sup> / Fe	+	+0.770
Cu <sup>+</sup> / Cu	+	+0.522
Cu <sup>++</sup> / Cu	+	+0.340
E. C. S.		+0.238
H <sup>+</sup> / H <sub>2</sub> O	+	+0.000(E.E.H.)
Pb <sup>++</sup> / Pb	-	-0.126
Sn <sup>++</sup> / Sn	-	-0.136
Ni <sup>++</sup> / Ni	-	-0.23
Fe <sup>++</sup> / Fe	-	-0.44
Zn <sup>++</sup> / Zn	-	-0.763
Na <sup>+</sup> / Na	-	-2.71

FIG. II Diagrama potencial - pH del sistema Hierro - Agua a 25 °C



## **b) ESTRUCTURA DE LA INTERFASE Y CONCEPTO DE LA REGIÓN INTERFACIAL.<sup>(6)</sup>**

La corrosión ocurre dentro de una capa interfacial, siendo esta región el enlace entre la electroquímica de la solución y los procesos de electrodo.

El arreglo de los iones y otras partículas del electrolito depende de las fuerzas que se dejan sentir cerca del límite de fases, tendiendo a adquirir una estructura de compromiso entre aquella exigida por el electrodo y la demandada por la solución. Esta situación es característica de la región interfacial o doble capa.

La región interfacial es aquella zona tridimensional de transición en propiedades y estructura, que comprende a ambos lados de la superficie de contacto, en un sistema de dos o más fases. Esta región se extiende hacia el seno de la solución hasta donde ya no existen perturbaciones o influencias anormales.

**c) MODELOS ESTRUCTURALES PARA LAS INTERFASES ELECTRIFICADAS.<sup>(4,5)</sup>**

**Modelo del condensador de placas paralelas  
(Helmholtz- Perrin)**

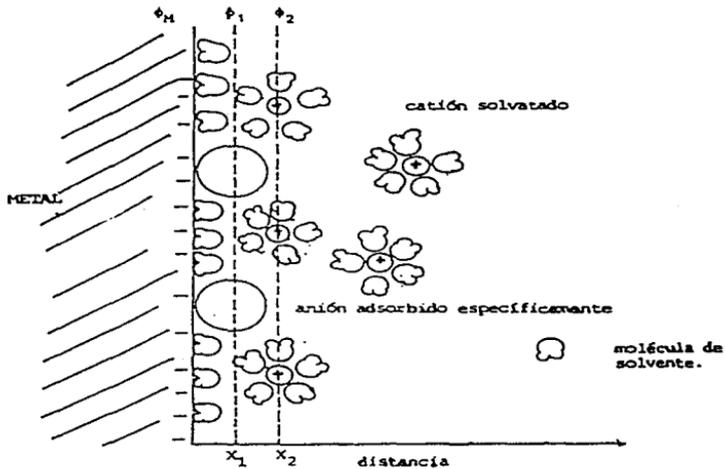
La diferencia de potencial entre dos fases, se localiza entre dos planos de carga opuesta separadas por una distancia "d" (doble capa eléctrica), donde la distribución de carga es semejante a la de un condensador plano de superficie y distancia "d" entre sus placas (planos de los centros de carga). El potencial a través de la interfase varía linealmente con la distancia y se puede definir la capacidad diferencial CH como:

$$dq / dv = \epsilon / 4\pi l = CH$$

en donde, l es la distancia entre las placas y  $\epsilon$  es la constante dieléctrica del material entre las placas.

La capa más cercana al electrodo, la capa interna, contiene moléculas del solvente y algunas veces a otras especies (iones o moléculas) las cuales son adsorbidas específicamente.

FIG. III Doble capa electroquímica



Esta capa interna también se le llama capa compacta o de Helmholtz. El centro de las cargas eléctricas de los iones adsorbidos específicamente se le llama el plano interno de Helmholtz (PIH), el cual está a una distancia  $x_1$ ; el centro de los iones solvados, los cuales solo se pueden aproximar

al metal a una distancia  $X_2$ , se le denomina plano exterior de Helmholtz (PEH). La interacción de los iones solvatados con el metal cargado involucra solamente fuerzas electrostáticas de largo alcance, así que su interacción es esencialmente independiente de las propiedades químicas de los iones. Estos iones son adsorbidos de una manera no específica.

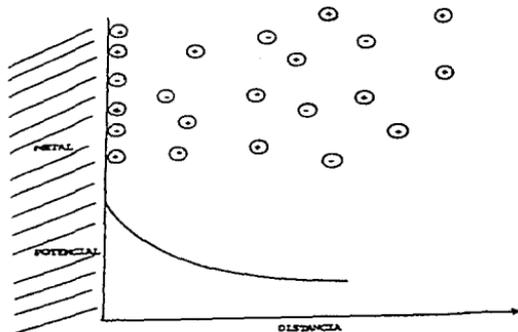
El modelo de la doble capa eléctrica de Helmholtz establece que la capacidad de la interfase metal solución es independiente del potencial, pero esta no está de acuerdo con el hecho de que el valor de  $C$  depende claramente de la diferencia de potencial a través de la interfase, de la concentración iónica de la solución y de la naturaleza de sus componentes.

Para tener en cuenta estos hechos se considera que la distribución de las cargas del lado de la solución es más compleja debido al movimiento térmico de las partículas y a las interacciones iónicas. Así, por razones energéticas, cerca de un ión negativo es más probable encontrar uno de signo opuesto. Esto da lugar a que del lado de la solución la distribución de cargas sea consecuencia del campo eléctrico existente en la interfase y de las interacciones de los campos eléctricos de los diferentes iones de la solución. El primero predomina a distancias menores que  $d$  en tanto que el segundo lo hace a distancias mayores.

**Modelo de carga difusa de Gouy - Chapman para la doble capa.**

Gouy - Chapman supusieron que la distribución de cargas en la interfase tiene una estructura difusa (Fig. IV).

**FIG. IV Doble capa electroquímica. Modelo de Gouy-Chapman**



En esta interfase la caída de potencial no es función lineal de la distancia. En el metal hay un plano de cargas del mismo signo, mientras que cargas del signo contrario se distribuyen del lado de la solución a lo largo de cierta distancia. La densidad de carga  $q_d$ , depende de la

concentración del electrolito  $n^{\circ}$ , de la diferencia de potencial  $\phi_0$  en la interfase, de la temperatura y de la constante dieléctrica  $\epsilon$ , de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$qd = -2 (\epsilon n^{\circ} KT / 2\pi) \operatorname{Sen} h Z e_0 \phi_0 / 2 KT$$

En donde  $n^{\circ}$ , es la concentración en el seno de la solución,  $Z$  es la valencia de las especies y  $e$  es la carga electrónica. El factor  $Z e_0 \phi_0 / 2 KT$  representan la proporción de las energías eléctrica y térmica de un ion a una distancia  $X = 0$  del electrodo.

La derivada de la carga eléctrica por unidad de área con respecto al potencial es, por definición, la capacidad eléctrica diferencial por unidad de área. Si la densidad de carga está expresada por la ecuación anterior, de ella se obtiene la capacidad de la doble capa difusa  $C_d$ .

$$C_d = \delta q_d / \delta \phi_M = - \delta q_d / \delta \phi_M = (e Z \epsilon n^{\circ} / 2\pi RT) \cos h Z e_0 \phi_0 / KT$$

El modelo de la doble capa difusa explica la dependencia de  $C$  con el potencial dentro de cierto intervalo de éste cuando el electrolito empleado no interacciona con la fase metálica. Si el electrolito interacciona se requieren nuevos ajustes al modelo.

El espesor de la capa difusa dependerá de la concentración iónica total en la solución; para concentraciones mayores que  $10^{-2}$  M, el espesor es menor que 300 Å.

### Modelo de Stern

Una estructura más complicada, que puede contemplar la posibilidad de iones adsorbidos sobre el electrodo, fue propuesta por Stern. Su modelo más sencillo de la doble capa consiste en la suma de las dos estructuras descritas anteriormente: la diferencia total de potencial a través de la interfase,  $\Delta\phi_s$ , resulta ser entonces la suma de la caída lineal del potencial en la doble capa de Helmholtz,  $\Delta\phi_H$  y la caída exponencial del potencial en la doble capa difusa,  $\Delta\phi_d$ , admitiendo la posibilidad de que las dos contribuciones sean del mismo signo o de signo opuesto. Así se obtiene:

$$\delta(\phi_M - \phi_B) / \delta q_M = \delta(\phi_M - \phi_H) / \delta q_M + \delta(\phi_H - \phi_B) / \delta q_D$$

Cada término de la ecuación corresponde a recíprocos de capacidades diferenciales, pudiendo escribirse también como:

$$1/C_s = 1/C_H + 1/C_d$$

donde,  $C_s$  es la capacidad total de la interfase. El resultado es idéntico a la expresión para la capacidad total desarrollada por dos condensadores en serie.

Una interfase electrificada tiene una capacidad diferencial, la cual está dada por las capacidades de Helmholtz y Gouy - Chapman en serie.

La estructura de la doble capa puede afectar las velocidades de los procesos de electrodo. Al considerar especies electroactivas, es decir, especies que son adsorbidas específicamente, las cuales se aproximan al electrodo hasta el plano PEH, experimentan un potencial total menor que el potencial entre el electrodo y la solución por una cantidad  $\phi_2 - \phi_s$ , el cual constituye la caída de potencial a través de la capa difusa.

#### d) CINETICA<sup>(6,7,8,9,10)</sup>

Un metal que se está corroyendo, se encuentra fuera del equilibrio, por lo que los cálculos termodinámicos no pueden ser aplicados. Ante esta acción un proceso neto de oxidación y reducción está tomando lugar, los potenciales de esos electrodos se encuentran fuera de equilibrio; esta desviación en el potencial de equilibrio es llamada polarización. La polarización puede definirse como el desplazamiento del potencial de electrodo, dando origen a una corriente neta. La magnitud de polarización es medida comúnmente como sobrevoltaje ( $\eta$ ).

La velocidad con la cual se realiza la reacción puede ser convencionalmente expresada en términos de densidad de corriente. La relación que existe entre la velocidad de la reacción y la densidad de corriente (Ampere / área) se deriva directamente de la ley de Faraday:

$$r_{oxl} = r_{red} = i_{corr} / n F$$

Donde  $r_{oxl}$  y  $r_{red}$  son las velocidades de oxidación y reducción en el equilibrio expresadas en términos de densidad de corriente.  $i_{corr}$  es el cambio en la densidad de corriente,  $n$  y  $F$  se han descrito anteriormente.

### **Sobrevoltaje de Difusión ( $\eta_D$ )**

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

Uno de estos sobrevoltajes es el de difusión. Su efecto es importante en los procesos de corrosión controlados por la reacción catódica. Por ejemplo, cuando la velocidad de corrosión está determinada por la velocidad de llegada de oxígeno a la superficie del metal de corrosión.

Los electrodos sumergidos en un electrolito se encuentran rodeados por una película de líquido de espesor  $\delta$ , cuya movilidad es prácticamente nula. El espesor de dicha película varía con el grado de agitación del electrolito. En soluciones fuertemente agitadas puede reducirse a valores de hasta 10<sup>-3</sup> cm, en tanto que en soluciones no agitadas suele tener unos 10<sup>-2</sup> cm de espesor. El transporte de materia a través de esta película ocurre por difusión.

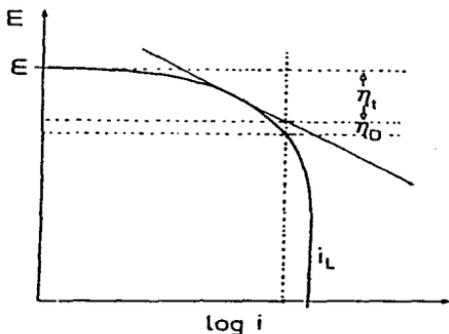
Suponiendo que sobre el electrodo se efectúa la siguiente reacción:  
 $M^{++} + 2e^- = M$ . Al potencial de equilibrio no circulará ninguna corriente externa, y la concentración de  $M^{++}$  en contacto con el electrodo será igual a la concentración en el seno de la solución ( $C_0$ ). Al aplicar un cierto sobrevoltaje catódico, parte de dichos iones  $M^{++}$  comenzará a consumirse en el electrodo. La reposición de los mismos se logrará por difusión a través de la película de difusión,  $\delta$ , produciéndose un gradiente de concentraciones entre la solución y la superficie del electrodo ( $\Delta C_1 = C_0 -$

**C1)** . Al incrementar el sobrevoltaje catódico se acelera el consumo de  $M^{++}$  y aumenta el gradiente de concentraciones ( $\Delta C2 = C_o - C2$ ), llegando finalmente a un sobrevoltaje en el cual la concentración de  $M^{++}$  en la interfase del metal será nula ( $C3 = 0$ ). Todo nuevo incremento del sobrevoltaje catódico no modificará la corriente de reacción, que estará determinada por la velocidad con que difunde  $M^{++}$  a través de la película de difusión. La densidad de corriente que circula en estas condiciones se denomina corriente límite ( $i_L$ ), la corriente límite será directamente proporcional a la concentración de  $M^{++}$  en el seno de la solución, ( $C_o$ ), y a su coeficiente de difusión ( $DM$ ), e inversamente proporcional al espesor de la película de difusión ( $\delta$ ):  $i_L \propto DM \cdot C_o / \delta$ .

Es decir que, agitando una solución, al disminuir  $\delta$  aumenta la corriente límite. En un proceso de corrosión que esté gobernado por un sobrevoltaje de difusión, la agitación del medio aumentará la velocidad de corrosión. Del mismo modo, aumentando la concentración del oxidante se aumenta la velocidad de corrosión.

En una curva de polarización, el efecto de polarización por difusión aparece como una desviación de la ley de Tafel. Esta desviación irá aumentando hasta alcanzar el valor de la corriente límite tal como se ve en la figura V.

FIG. V Curva típica de polarización catódica. E: potencial del electrodo;  $\varepsilon$ : potencial de equilibrio de la reacción;  $\eta_t$ : sobrepotaje de transferencia de carga;  $\eta_o$ : sobrepotaje de difusión;  $i$ : densidad de corriente;  $i_L$ : densidad de corriente limite.



La ecuación de Butler - Volmer (EBV) es una herramienta muy útil para entender el fenómeno de corrosión. La ecuación de Butler - Volmer se expresa de la siguiente manera.

$$i = i_{\text{corr}} \left[ e^{a n F \eta_o / RT} - e^{-(1-a) n F \eta_c / RT} \right]$$

$\eta$  representa el potencial de polarización,  $\alpha$  y  $(1-\alpha)$  son coeficientes relacionados con la caída de potencial a través de la doble capa que rodea al electrodo. Esto puede ser ejemplificado en una forma más simple como  $i = i_a + i_c$ , donde,

$$i_a = i_{corr} e^{a n F \eta / RT} \quad , \quad y$$

$$i_c = i_{corr} (-e^{-(1-\alpha) n F \eta / RT})$$

Como se puede observar, estas ecuaciones son las de Tafel.

Para polarizaciones pequeñas la EBV puede ser simplificada usando las propiedades del exponencial  $e^x = 1+X$ , resultando:

$$i = i_{corr} n F \eta / RT$$

### Curvas de Polarización Anódicas

Las técnicas electroquímicas se basan en la medición de una señal eléctrica que se genera en el sistema bajo estudio como respuesta a la modificación de éste debido a la aplicación de un estímulo eléctrico proveniente de una fuerza externa.

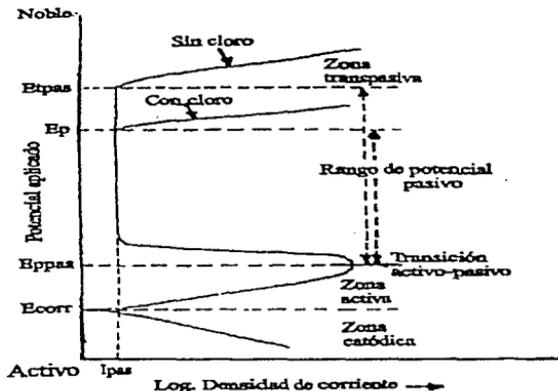
En una curva de polarización (también conocida como curva de polarización potencioestática) experimentalmente se miden las características de polarización a través de la graficación de la respuesta en corriente como función del potencial aplicado. Usualmente se grafica la función de  $\log i$  contra potencial aplicado.

La información que puede ser obtenida de una curva de polarización es la siguiente:

- La velocidad de corrosión
- La capacidad del metal para pasivarse en un medio específico, y
- La región del potencial en la cual permanece pasivo

Para explicar el comportamiento de un metal pasivable a partir de una curva de polarización, la figura VI resulta útil.

FIG. VI Comportamiento típico de un metal activo - pasivo.



El metal muestra inicialmente una conducta similar a la de los metales no pasivados. Esto es, a medida que el potencial de electrodo se hace más positivo, el metal sigue el comportamiento típico de Tafel, y el nivel de disolución se incrementa exponencialmente. Esta es la región activa. A potenciales más nobles, el nivel de disolución decrece en un valor muy pequeño y permanece esencialmente independiente del potencial, durante un intervalo considerable. Esto es denominado la región pasiva. Finalmente, a potenciales muy nobles, el nivel de disolución aumenta nuevamente con incrementos de potencial en la región transpasiva.

Esta figura provee información muy útil. Primero provee un método para definir la pasividad. Un compuesto o metal pasivador es aquel que demuestra la curva de disolución típica con la forma de S. De esta manera, ilustra también el decremento en el nivel de disolución acompañado de la transición de activo a pasivo. Este decremento en el nivel de disolución justo por encima del potencial de pasivación primario es el resultado de la formación de una capa protectora en este punto. La región transpasiva donde el nivel de disolución aumenta de nuevo con incrementos de potencial, es debida a la destrucción de la capa pasiva a potenciales muy positivos.

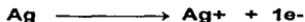
### Reacciones Anódicas

Son muchas las reacciones anódicas posibles y las de mayor interés en corrosión son las de disolución del material afectado, es decir, el paso de iones metálicos de la red metálica al medio corrosivo. Por ejemplo:



El paso directo de iones de la red metálica a la solución es relativamente inusual. El proceso de disolución de un metal suele ocurrir por etapas más o menos complejas, en la ecuación anterior sólo se muestra el estado inicial y final.

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



Son numerosos los casos en que la reacción del electrodo es gobernada por iones presentes en la solución y que no participan en la ecuación total.

#### **Reacciones Catódicas**

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



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

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



El hidrógeno formado en esta reacción puede desprenderse y pasar al medio ambiente o puede ser absorbido por un metal en proceso de corrosión. En el segundo caso el metal puede formar hidruros o fragilizarse.

En ácidos libres de oxidantes  $i_{\text{corr}} = \text{evolución del H}_2$ .

La adición de un oxidante cambia el potencial de corrosión y en consecuencia la velocidad de corrosión decreciendo la evolución del hidrógeno. Experimentalmente se observa con frecuencia que la velocidad de evolución del hidrógeno decrece notablemente por la adición de oxígeno o agentes oxidantes a soluciones ácidas. Este fenómeno se conoce como **depolarización** y se asume que es el resultado de las interacciones entre los agentes oxidantes y el gas hidrógeno en la superficie.

Todas las reacciones catódicas necesitan para producirse la superficie de un material conductor de electrones. Pueden tener lugar sobre metales en corrosión, o en metales pasivos cuyos óxidos pasivantes sean conductores de electrones.

### **Curvas de Polarización Catódica**

Las características de las reacciones catódicas que participan en un proceso de corrosión son muy importantes ya que de la reacción catódica depende que un metal permanezca pasivo, se pique, se ataque en forma activa o no sufra corrosión alguna. Las características más frecuentes de las curvas de polarización catódicas son las indicadas en la fig. V.

### e) DETERMINACION Y USO DE CURVAS DE POLARIZACION<sup>(9,10,11)</sup>

Las curvas de polarización se pueden determinar mediante una corriente constante y midiendo el potencial. Se repite este procedimiento a diferentes valores de corriente, midiendo en cada caso el nuevo potencial alcanzado, obteniendo así curvas galvanostáticas. Esta es la técnica de medición más simple en cuanto a equipo se refiere, si bien sólo puede usarse cuando las curvas de polarización muestran una variación constante.

No es adecuada en casos en que hay cambios bruscos en la curva  $i - E$ , tal como ocurre durante la pasivación de metales.

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

#### **Curvas Galvanostáticas**

El equipo experimental necesario para el trazado de curvas galvanostáticas es muy simple fig. VII (a), pues se requiere como única

condición que la resistencia del circuito  $R$  sea mucho mayor que la resistencia de la celda,  $r$ .

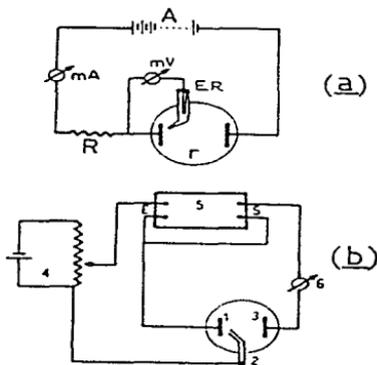
De este modo se consigue que la corriente permanezca constante, independiente de los fenómenos que ocurran en la celda.

Es conveniente que el milivoltímetro que se usa para medir el potencial sea de gran impedancia de entrada,  $10^9$  ohmios o mayor. De otro modo la corriente que circula entre la probeta y el electrodo de referencia puede afectar las mediciones.

Si la probeta muestra resistencia positiva en todo el intervalo de corriente usado, la curva galvanostática así obtenida es idéntica a una curva potencioestática.

Sin embargo, si el sistema presenta un intervalo de resistencia negativa, por ejemplo durante la pasivación, la curva galvanostática mostrará una discontinuidad en su trazado. Las curvas galvanostáticas no sirven para estudiar sistemas pasivos, razón por la que se prefieren las curvas potencioestáticas.

**FIG. VII (a):** Circuito galvanostático de trazado de curvas de polarización. **A:** fuente de corriente continua; **R:** resistencia; **r:** resistencia de la celda; **mv:** milivoltímetro; **mA:** miliamperímetro; **ER:** electrodo de referencia. **(b):** circuito potencioestático. **1:** probeta; **2:** electrodo de referencia; **3:** contraelectrodo inerte; **4:** circuito potenciométrico; **5:** potencioestado; **E:** entrada, **S:** salida; **6:** amperímetro o registrador de corriente continua.



### **Curvas Potenciostáticas. Potenciostatos**

Con circuitos tan simples como los galvanostáticos no es posible mantener una probeta a un potencial constante, que no sea afectado por la corriente. En general se requiere un circuito electrónico que mantenga el potencial constante y tenga una velocidad de respuesta suficientemente grande. Este equipo llamado potenciostato se ve esquemáticamente en la fig. VII (b).

El potenciostato permite mantener constante el potencial de la probeta 1, medido respecto al electrodo de referencia 2. El potencial deseado se fija mediante el circuito potenciométrico 4. El potenciostato tiene una entrada E, de alta impedancia, que al detectar una diferencia entre el potencial 1-2 y el fijado en el circuito 4, envía una corriente entre 1 y 3 tal que compense dicha diferencia. Una característica importante de un potenciostato es su velocidad de respuesta. En general se logra que desde la detección de una diferencia en E hasta su compensación se tarde de 1 a 10 microsegundos.

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

## f) CORROSION<sup>(9)</sup>

### **Clasificación de los procesos de corrosión**

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

#### 1. Clasificación según el medio

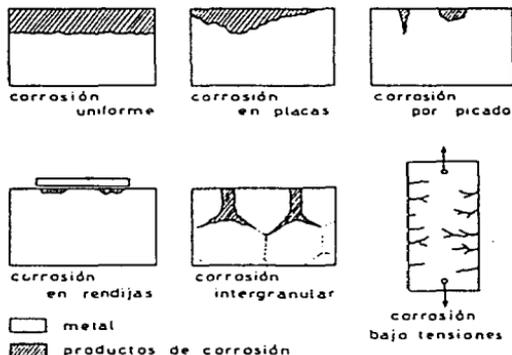
*Corrosión química:* Se estudian bajo esta denominación todos aquellos casos en que el metal reacciona con un medio no iónico (por ejemplo: oxidación en aire a alta temperatura, reacción con una solución de Yodo en tetracloruro de carbono, etc.)

*Corrosión electroquímica :* Considerados desde el punto de vista de la participación de iones metálicos, todos los procesos de corrosión son electroquímicos. Sin embargo, es usual designar corrosión electroquímica a la que implica un transporte simultáneo de electricidad a través de un electrolito. A este importante grupo pertenece la corrosión en soluciones salinas y agua de mar, la corrosión atmosférica, la corrosión en suelos, etc.

#### 2. Clasificación según la forma

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

FIG. VIII Clasificación morfológica de las formas de corrosión



**Corrosión uniforme:** Es la forma más benigna de corrosión. El ataque se extiende en forma homogénea sobre toda la superficie metálica, y su penetración media es igual en todos los puntos. Un ataque de este tipo permite calcular fácilmente la vida útil de los materiales expuestas a él.

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

*Corrosión por picado:* Este tipo de ataque, así como el intergranular y el fisurante, son las formas más peligrosas en que puede presentarse la corrosión. En estos casos de ataque localizado la cantidad de material afectado no guarda relación con la magnitud de los inconvenientes que puede causar.

Durante el picado, el ataque se localiza en puntos aislados de superficies metálicas pasivas, y se propagan hacia el interior del metal, en ocasiones formando túneles microscópicos. En la práctica puede presentarse como perforación de cañerías o tanques.

Una variación de la corrosión por picado es la denominada corrosión en rendijas (crevice corrosión). Se presenta en uniones e intersticios, donde la renovación del medio corrosivo sólo puede producirse por difusión.

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

*Corrosión fisurante:* Conocida también como corrosión bajo tensión. Puede presentarse cuando un metal está sometido simultáneamente a la acción de un medio corrosivo y a tensiones mecánicas de tracción. Se forman fisuras que pueden ser transgranulares o intergranulares y que se propagan hacia el interior del metal, hasta que las tensiones se relajan o el metal se fractura.

## **g) PASIVACION<sup>(8,12,13)</sup>**

### **Pasividad de metales**

La pasividad de los metales es un fenómeno conocido hace más de siglo y medio. Se estudió principalmente en hierro. Una vez pasivado el metal se comporta como si fuera noble en condiciones en que cabría esperar fuera atacado muy severamente.

Además del hierro, muchos otros metales presentan éste fenómeno de la pasividad. En todos los casos se observa una característica común: la pasividad aparece por encima de un cierto potencial, llamado potencial de Flade. La pasivación puede prolongarse aplicando una corriente exterior o usando un oxidante lo bastante enérgico para hacer que el metal adquiera un potencial superior al de Flade.

No es necesario tratar químicamente el acero inoxidable para obtener una capa pasiva; la capa se forma espontáneamente en la presencia de oxígeno. Frecuentemente, la función de la pasivación es remover el hierro libre, óxidos y cualquier otro contaminante superficial.

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

En el caso del Hierro y el acero inoxidable, la explicación de la pasivación como un proceso de nucleación y crecimiento de óxido no

parece suficiente por la rapidez del proceso; se cree que en tales casos la pasivación aparece por formación de una monocapa de óxido o hidróxido del metal en disolución.

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

#### **Potencial de Pasivación**

La pasivación aparece siempre a un potencial determinado, el potencial de Flade, que varía según el metal y el medio corrosivo considerados. Se han hecho numerosos intentos de relacionar el valor de este potencial con el mecanismo de pasivación. Franck y Vetter<sup>(12)</sup> destacan que el potencial de Flade varía con el pH de las soluciones, de acuerdo con una ecuación del tipo:

$$EF = E_0 - 0.058 \text{ pH}$$

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



### **Engrosamiento de la Película Anódica**

Una vez formada una película continua de óxido, su engrosamiento sólo puede ocurrir por transporte de iones a través de la misma. Si se trata de películas delgadas en extremo, se obtienen a través de los mismos campos eléctricos del orden de  $10 \text{ e}+6$  a  $10 \text{ e}+7$  V/cm. A campos tan altos no se aplica la ley de ohm, y la corriente que circula por la película es una función exponencial de la intensidad del campo. A medida que aumenta el espesor de la película, si se mantiene el potencial constante, el campo eléctrico a través de la película disminuye. De esto se desprende que la velocidad de engrosamiento de la película decrece con el tiempo y llega finalmente a un estado estacionario. En este estado estacionario, la velocidad de formación de la película anódica es igual a la velocidad de disolución de la misma en el medio. Puede mencionarse que en acero inoxidable en ácido sulfúrico 1N, a la temperatura de ebullición, se alcanza el estado estacionario luego de una hora de exposición. En cambio, a temperatura ambiente, se requieren más de 100 horas de exposición a potencial constante para alcanzar dicho estado.

El espesor de un óxido pasivante se puede medir por métodos ópticos (elipsometría) o eléctricos (Culombimetría).

Por el primero se relaciona el espesor de la película con el grado de alteración de la luz polarizada al reflejarse sobre el metal, en tanto que en el segundo se mide el número de cambios necesarios para producir o reducir electrolíticamente una película pasivante; la cantidad de culombios

permite calcular la cantidad de óxido producido o descompuesto. Mediciones hechas por ambos métodos, sobre hierro pasivado en soluciones alcalinas de boratos, muestran buena coincidencia entre sí. Se encuentra en éste caso que el espesor de la película pasivante del hierro aumenta en forma lineal al aumentar el potencial, y varía desde  $2 \times 10^{-9}$  hasta  $5 \times 10^{-9}$  cm.

Al aumentar el potencial, la condición límite del engrosamiento de la película anódica está dada por el potencial al cual comienza a desprenderse oxígeno.

#### **Estructura de la Película Pasivante**

La estructura de la película pasivante es en general la más estable desde el punto de vista termodinámico del sistema. Pero suele ocurrir también que de las formas posibles de material anódico, la que compone la película no sea precisamente la más estable. Tal es el caso cuando se forman óxidos amorfos ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , etc.) o cuando se forma el óxido en condiciones en las que el hidróxido es termodinámicamente más estable (por ejemplo, formación de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en vez de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). El hecho, comúnmente observado, de que el producto anódico sea el óxido y no el hidróxido se puede explicar mediante una reacción del tipo:



que podría llevar a la deshidratación del hidróxido.

La película pasivante puede ser compleja y contener varios compuestos en distinta distribución. Por ejemplo, según Nagayama y Cohen<sup>(18)</sup>, la película pasivante formada sobre hierro en soluciones neutras presenta la siguiente estructura:

Fe	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	γ - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	II'	solución
----	--------------------------------	------------------------------------	-----	----------

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

**h) EFECTO DE LA CONCENTRACION DE IONES  $Cl^-$  EN LOS PROCESOS DE CORROSION<sup>(14,15,16,17,18,19,20,21,22,23)</sup>**

La morfología de las picaduras es amplia, sin embargo, usualmente cuentan con geometría cónica, poligonal o hemisférica.

La picadura ocurre cuando una área de la superficie metálica llega a ser anódica (rompimiento de la capa pasiva) con respecto al resto de la superficie, que permanece protegida por la capa pasiva. Cuando se manifiesta en los aceros inoxidable, hay un incremento en la reacción de disolución del área activa y la picadura progresa rápidamente.

El fenómeno de corrosión por picadura está directamente relacionado con la ruptura de la capa pasiva en los aceros, sin embargo se consideran principalmente a tres, como los más importantes:

- 1) Rompimiento de la capa pasiva por esfuerzos presentes en el acero (scc, corrosión bajo esfuerzo o tensión).
- 2) Rompimiento debido a la presencia de zonas ocluidas, en las cuales se desarrolla progresivamente un medio ácido, (corrosión por rendija).
- 3) Rompimiento en ausencia de aparentes heterogeneidades mecánicas y geométricas de la superficie (corrosión por picadura).

Varios factores entran en juego para que se verifique el proceso de corrosión, después de que la capa pasiva ha sido destruida:

- \* La tendencia del acero a repasivarse o disolverse anódicamente
- \* La modificación en la composición local del medio.
- \* Formación de productos de corrosión.

El proceso de corrosión localizada (picadura), puede ser separado en un estado de iniciación o nucleación y un estado de crecimiento, el cual es seguido ya sea por una rápida repasivación o por la estabilidad de la picadura.

### **Nucleación**

La corrosión localizada en forma de picadura se inicia con la ruptura de la capa pasiva y formación de una celda localizada en este punto, a potenciales que exceden el potencial crítico de picado,  $E_p$ , (0.21 V vs SHE en 3% NaCl). Esto da origen a una alta densidad de corriente en la zona anódica (picadura) polarizando la superficie que lo rodea a valores inferiores a  $E_p$ . Cuando el metal es expuesto a un medio, el potencial de circuito abierto o potencial libre,  $E_{corr}$ , es fijado por la reacción catódica y la picadura aparece cuando  $E_{corr}$  llega a ser muy cercano o mayor a  $E_p$  (también llamado potencial de nucleación).  $E_p$  es utilizado como criterio para determinar la resistencia a la corrosión de un metal o aleación en un medio dado. Su valor está también ligado a la concentración de iones cloruro, la cual puede describirse por la ecuación de Nernst,

$$E_p = E_p^0 - b \log(C)$$

y que Strehblow<sup>(16)</sup> definió como:

$$E_p = -0.29 - 0.125 \log (Cl^-)$$

El inicio de la picadura puede ser dividida en dos etapas: *Tiempo de incubación*: durante esta etapa la capa pasiva y/o la interfase formada entre la capa pasiva y la solución cambia, sin muestra aparente del fenómeno de corrosión; y *nucleación*: la etapa de incubación termina y el rompimiento de la capa pasiva se desarrolla. La tendencia del acero a repasivarse o disolverse anódicamente, la modificación de la composición local, y la formación de productos de corrosión son factores que intervienen directamente en la iniciación del proceso de picadura una vez que la capa pasiva ha sido destruida.

Hay controversia entre los modelos propuestos para la iniciación de la picadura. Uno asume que la picadura inicia en la interfase metal / óxido, y otro, que se inicia en la interfase óxido / electrolito.

Existen varios mecanismos que tratan de explicar la iniciación de la corrosión por picadura debido a la presencia de los iones cloruro. La teoría asume que iones agresivos ( $Cl^-$ ), se acumulan sobre la capa pasiva de adsorción y penetran la capa pasiva por los puntos microestructurales de mayor susceptibilidad (red cristalina, defectos, vacancias) o por migración y difusión, destruyendo la capa pasiva de esos sitios.

El efecto del pH sobre la acción de los iones cloruro en la teoría de adsorción, es explicada de la siguiente manera: a pHs alcalinos la superficie oxidada es cargada negativamente ( $\text{OH}^-$ ), por lo que la adsorción de iones cloruro no se realiza; y a pHs ácidos, el ion  $\text{Cl}^-$  y otros iones halógenos pueden ser adsorbidos.

En estudios distintos, Vetter<sup>(12)</sup> sugiere que la acción de los iones  $\text{Cl}^-$  sobre la capa pasiva, durante la iniciación de la picadura, se debe al intercambio entre el ion cloruro y el oxígeno presente en la capa pasiva y, Kolotykin y Uhlig<sup>(18)</sup> desde la teoría de adsorción, establecen que la formación de picaduras es el resultado de la competencia entre el oxígeno y el ion cloruro para ser adsorbidos en la capa pasiva. Roserfeld<sup>(18)</sup> presume que el intercambio del ion cloruro por oxígeno se realiza en sitios donde el enlace metal - oxígeno es muy débil.

En conclusión se pueden establecer cuatro mecanismos para la nucleación de picaduras:

- 1) Desplazamiento del oxígeno de la capa pasiva por algunas especies iónicas presentes en la solución.
- 2) Acumulación de iones presentes en la solución sobre la capa de oxihidróxidos formada en la superficie metálica.
- 3) Intercambio iónico entre la capa protectora y iones agresivos presentes contenidos en la solución.
- 4) Penetración de iones agresivos al interior de la red cristalina de la película de óxido.

Hoar, así como Engell y Stolica<sup>(17)</sup>, dedujeron que el tiempo de inducción ( $\tau$ ) de la picadura es inversamente proporcional a la concentración de iones cloruro.

$$1 / \tau = K (Cl^- - Cl^{-X})$$

Bajo cierto valor crítico de concentración  $Cl^{-X}$ , la picadura no aparece.

Brauns y Schwenk<sup>(18)</sup>, encontraron que para aceros inoxidables en medios de pH neutro o ácido, que contengan iones cloruro, decrece el tiempo de inducción en un incremento en el potencial.

#### **Sitios de nucleación**

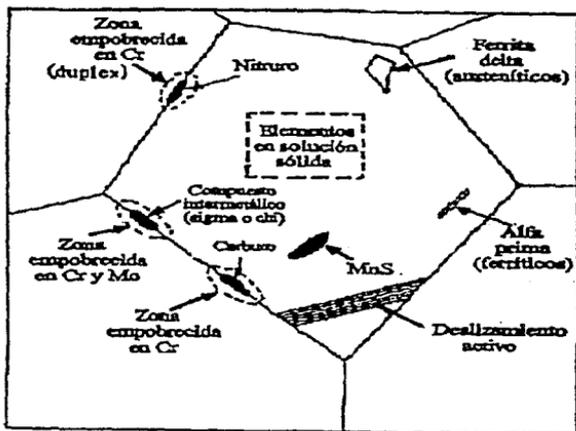
La resistencia a la corrosión por picadura de metales o aleaciones es mayor mientras más homogéneo sea. La presencia de irregularidades en la microestructura como carburos, nitruros, sulfatos, óxidos y fases secundarias, son la causa probable de nucleación de picaduras. Los sulfuros de manganeso no son estables en medios corrosivos, y su disolución induce una fuerte acidificación local como también un enriquecimiento de especies en forma de sulfuros.

Los límites de grano, carburos y dislocaciones presentan sitios favorables para la nucleación. En medios acuosos con iones cloruro, donde la ruptura de la capa pasiva es promovida por picaduras, las regiones donde existen carburos de cromo, las zonas que los rodean pobres en cromo, son sitios de iniciación de picadura.

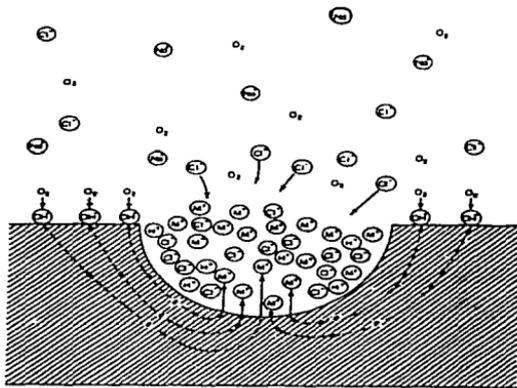
La precipitación de carburo de cromo en límites de grano (sensibilización del acero inoxidable), hace a éstos, sitios preferenciales para el ataque localizado debido a la ruptura de la capa pasiva por inicio de corrosión por picadura.

La formación de compuestos intermetálicos ricos en cromo y molibdeno como las fases  $\chi$ ,  $\sigma$  y laves decremantan el potencial de picado asociado con el ataque directo de la matriz empobrecida de cromo y molibdeno.

FIG. IX Efecto de la microestructura sobre la iniciación de corrosión por picadura.

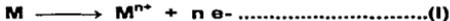


**FIG. X Proceso autocatalítico realizándose dentro de la picadura.**



#### **Crecimiento y Estabilidad**

Una vez que la picadura ha iniciado, sigue su crecimiento si los valores locales de pH y la concentración de iones cloruro son suficientes para evitar la repasivación. El crecimiento de la picadura es controlado por la velocidad de despolarización en las áreas catódicas. La reacción de disolución anódica en el fondo de la picadura (I) es balanceada por la reacción catódica (II) de la superficie adyacente a la picadura.



El incremento en la concentración de iones metálicos ( $M^{n+}$ ) dentro de la picadura promoverá la migración de iones  $Cl^{-}$  al interior de la picadura para mantener la neutralidad eléctrica, formando una solución concentrada de cloruro de hierro, de cromo y níquel (en aceros inoxidables), favoreciendo a la acidificación derivada de la hidrólisis.

El cloruro metálico formado es hidrolizado por el agua, originando hidróxidos metálicos y ácido libre (pH aproximado de 1.0 a 1.5).



La alta concentración de iones cloruro y pHs bajos aseguran que la picadura permanezca activa. El crecimiento de la picadura se detiene si la repasivación se inicia, permitiendo a la picadura alcanzar los mismos valores de potencia, presentes en el resto de la superficie.

La acción de estos factores depende de la aleación, composición nominal del medio, condiciones hidrodinámicas y condiciones geométricas del lugar de iniciación. Sin embargo el aspecto principal del mecanismo de propagación es la estabilidad de la corrosión localizada.

El concepto de estabilidad de la picadura está basado en los cambios de composición del electrolito dentro de la picadura, la formación de sales metálicas o caída óhmica dentro de la picadura. Galvele considera la acidificación localizada como la razón principal para la estabilización del crecimiento en la picadura. Sato<sup>(23)</sup> desarrolló dos modelos para explicar la estabilización de la picadura, la de disolución activa la cual ocurre a potenciales bajos y disolución transpasiva que se da a potenciales nobles. Para el primero una concentración crítica de iones hidrógeno debe ser alcanzada y el segundo requiere una concentración crítica de iones  $\text{Cl}^-$ . Pickering y Frankental<sup>(21)</sup> han establecido un nuevo modelo para la propagación de picaduras. La presencia de hidrógeno en forma de burbujas gaseosas dentro de las picaduras da origen a una gran caída óhmica. Hay una gran variación del potencial en función del tiempo en el interior de la picadura, sin embargo este proceso no es asociado con la evolución de burbujas del interior de la picadura.

## **i) ACEROS INOXIDABLES.** <sup>(12,13,24,25,26)</sup>

### **Tipos de aceros inoxidable**

Son aleaciones base-hierro que contienen al menos 10.5% Cr. Con un incremento en el contenido de cromo y la presencia o ausencia de algunos de los 10 a 15 otros elementos, el acero inoxidable puede proveer un extraordinario rango de resistencia a la corrosión. Aportan un gran beneficio a las aplicaciones industriales de todo tipo, debido a su resistencia a la corrosión, propiedades mecánicas, fácil fabricación y una gran disminución en costos a largo plazo comparado con la resistencia a la corrosión de aceros convencionales.

Existen más de 60 tipos de aceros inoxidable; cada uno se identifica por los elementos aleantes que contienen, los cuales modifican la microestructura y dan origen a su nombre.

Los aceros inoxidable ofrecen una gran variedad de propiedades físicas, mecánicas y sobre todo químicas. La razón principal de estas propiedades es la presencia del hierro, elemento base en la aleación, y quien presenta tres tipos de estructuras cristalinas (alotropía) desde temperatura ambiente, hasta 1536 °C.

De 1536 a 1392 °C, cuenta con una estructura cristalina centrada en el cuerpo (bcc), conocida como **hierro -  $\delta$** ; de 1392 a 911 °C es cúbica centrada en la cara (fcc), llamada **hierro -  $\gamma$** ; y de 911 °C a temperatura ambiente cúbica centrada en el cuerpo, y se conoce como **hierro -  $\alpha$** .

Es muy común dividir a los aceros inoxidable en tres grupos de acuerdo a su estructura cristalina:

Feríticos:

Los aceros inoxidable ferríticos (**Fe-Cr**), presentan una microestructura de solución sólida en hierro -  $\alpha$  ; son magnéticos. Su estructura cristalina es cúbica de cuerpo centrado. Basan su resistencia a la corrosión gracias a su alto contenido de cromo, mayor al 12 %. Estos aceros no son endurecibles por tratamiento térmico, y solo pueden adquirir cierta dureza por trabajado mecánico. Pertenecen a la serie AISI 400 (UNS S40000).

Austeníticos:

Los aceros inoxidable austeníticos (**Fe-Cr-Ni**), presentan una microestructura de solución sólida en hierro -  $\gamma$  ; no son magnéticos. Su estructura cristalina es cúbica de caras centradas. Su nombre se debe a que presentan una estructura austenítica a todas las temperaturas donde el acero es sólido. Al igual que los ferríticos, solo son parcialmente endurecibles por trabajo mecánico. Pertenecen a la serie AISI 300 (UNS S30000).

Martensíticos:

Los aceros inoxidable martensíticos (**Fe-Cr-C**) presentan una microestructura de solución sólida intersticial de carbón en hierro sin difusión. Su composición es básicamente de 11.5 a 18 % de Cr y 0.015 a 1.2 % de C. La fase austenítica puede ser transformada por deformación mecánica y fuera del equilibrio por tratamiento térmico, en dos tipos de martensita. La primera es de estructura hexagonal compacta (**bch**),

llamada **martensita -  $\epsilon$**  , y la segunda de estructura tetragonal centrada en el cuerpo (**bct**) o cúbica centrada en el cuerpo (**bcc**, si el carbono es suficientemente alto), llamada **martensita -  $\alpha'$**  . Pertenece a la serie AISI 400 CUNS S40000.

Nuevas familias de aceros inoxidable han sido creadas en las últimas décadas partiendo de los ferríticos, martensíticos y austeníticos, debido a la demanda de resistencia a la corrosión sin sacrificio de las propiedades mecánicas, como los Endurecibles por Precipitación, Super - Ferríticos, Dúplex (fase ferrita - austenita), y por Austeníticos.

#### Super - Ferríticos

Contienen más de 25 % de cromo, en ocasiones con adiciones de molibdeno y titanio. Se caracterizan por su alta resistencia a la corrosión localizada en medios que contienen iones cloruro. Los contenidos de carbono y nitrógeno son bajos (C menos de 30 ppm y N menos de 100 ppm). Presentan un efecto combinado de resistencia a la corrosión y esfuerzos mecánicos aplicados.

#### Endurecidos por Precipitación

Desarrollan gran resistencia mecánica por tratamiento térmico de endurecimiento por precipitación (envejecido). Pueden ser martensíticos o austeníticos. Algunos grados trabajados en frío facilitan la transformación. Contienen de 12 a 28 % de Cr, 3 a 9 % de Ni . El efecto de gran resistencia por tratamiento de envejecido es gracias a las adiciones de cobre, aluminio, niobio y titanio, los cuales se precipitan durante el proceso.

Estos aceros no pueden ser trabajados a altas temperaturas o soldados, por la disolución inmediata de los precipitados. Tienen una resistencia a la corrosión similar a los aceros inoxidable cromoníquel.

### Dúplex

Están formados por la mezcla de fases ferríticas y austeníticas. Algunos presentan una matriz austenítica. Las nuevas aleaciones de aceros inoxidable dúplex presentan una mezcla de 50 % fase ferrítica y 50 % fase austenítica. La cantidad exacta de cada fase puede ser variada por la introducción de elementos estabilizadores de ferrita y austenita.

Su composición química está comprendida en 20 % en cromo, 8 % en níquel, 2.5 % de molibdeno y 1.5 % de cobre. Son bajos en contenido de carbón (menos del 0.03 %) y la microestructura dúplex que presentan los hace más resistentes a la sensibilización, evitando problemas de corrosión intergranular. Esta clase de aceros inoxidable han resuelto cierto número de problemas relacionados con corrosión y en particular con esfuerzos mecánicos.

Ultimamente este tipo de aceros han aumentado su concentración de cromo, disminuido su contenido de níquel y se les ha añadido nitrógeno. Esta modificación en los elementos de aleación ha incrementado sus propiedades de resistencia a la corrosión por picaduras, hendiduras y corrosión bajo tensión en medios con presencia de iones cloruro y sulfato, y resistencia a la cedencia. En estado de recocido los aceros inoxidable dúplex son más resistentes a corrosión bajo esfuerzo que los aceros inoxidable Austeníticos de baja aleación. Cuentan con mayor ductilidad que algunos inoxidable Super - Ferríticos.

### Super - Austeníticos

Los aceros inoxidable Super - Austeníticos contienen un alto porcentaje de cromo (20 - 27 %) y níquel (25 - 31 %), cuentan algunas veces con la adición de nitrógeno, lo cual es una forma eficiente de mejorar las propiedades mecánicas sin disminuir la ductilidad y resistencia a la corrosión. Las propiedades aumentan a bajas temperaturas. Estos aceros dan solución a problemas de corrosión en medios que contienen ácido fosfórico, sulfúrico, iones cloruro y en agua de mar.

Cuentan con una excelente resistencia a la corrosión uniforme y corrosión localizada.

### **Elementos de aleación**

Un gran número de elementos son adicionados a los aceros inoxidable como aleantes para obtener la microestructura, propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión deseada.

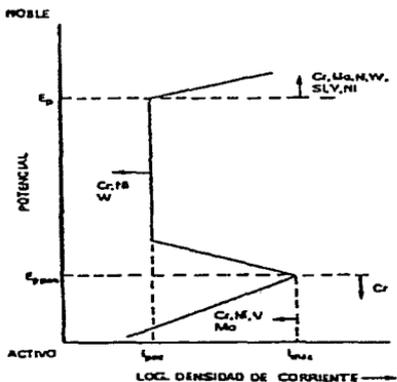
También modifican la formación, composición química, espesor y tenacidad de los productos de corrosión. Debido a la influencia que los elementos de aleación ejercen sobre la microestructura y propiedades de los aceros, éstos pueden dividirse en:

1) Estabilizadores de ferrita ( $\alpha$ ), los cuales cuentan con una estructura cristalográfica cúbica centrada en el cuerpo (bcc), como es el caso del cromo, molibdeno, niobio, vanadio, tantalio y silicio.

2) Estabilizadores de la fase austenítica ( $\gamma$ ), de estructura cristalográfica cúbica de cara centrada (fcc). Níquel, carbono, nitrógeno, manganeso y cobalto son un ejemplo.

El papel que juegan los elementos de aleación en los aceros inoxidable respecto a la resistencia a la corrosión por picadura es relevante. La forma en que están presentes en la aleación (solución sólida, segundas fases, inclusiones, etc.) es determinante para establecer la conducta de la capa pasiva y su resistencia.

FIG. XI Efecto de algunos elementos de aleación sobre el comportamiento de las curvas de polarización en la zona anódica<sup>(28)</sup>



El cromo es base esencial en la conducta de resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable. En solución sólida aumenta la resistencia a la corrosión localizada (picaduras y hendiduras). Este elemento presente en los aceros inoxidable mueve el  $E_{crit}$  en las curvas de polarización en dirección anódica aumentando el rango de pasividad y disminuyendo la corriente de disolución. En soluciones que contienen iones cloruro, el cromo aumenta el potencial de picado. Altos contenidos de cromo en aceros inoxidable reducen la resistencia a la corrosión debido a que promueve la formación de compuestos intermetálicos.

Las aleaciones de molibdeno combinadas con el cromo en aceros inoxidable, generan un efecto sinérgico, benéfico sobre la pasividad de éstos. El molibdeno mueve el potencial de picado en sentido noble, extendiendo el rango de pasividad. Aumenta la resistencia a la ruptura de la capa pasiva por picadura y disminuye la velocidad de penetración de la picadura.

El nitrógeno mueve el potencial de picado en dirección noble en los aceros inoxidable, extendiendo la zona pasiva. El efecto del nitrógeno se ve favorecido con las adiciones de molibdeno en los aceros inoxidable (2.8 % Mo y 0.3% N) aumentando el potencial de picado. Para contenidos de nitrógeno 0.3% en aceros inoxidable, se necesitan altos niveles de manganeso (~4.0%) para aumentar la solución sólida de nitrógeno en cromo presente en la fase austenítica. Mientras el manganeso es considerado indispensable por la formación de sulfuros de manganeso, la acción combinada de nitrógeno más molibdeno tiende a reducir esa acción.

Otros elementos aleantes que mueven el potencial de picado en dirección noble y aumentan el rango de la zona pasiva son, el vanadio, níquel, silicio y tungsteno. El silicio presente en solución sólida aumenta la resistencia a la corrosión por picadura y aumenta el potencial de picado. Generalmente está presente en contenidos de 1.5 a 4 %. El tungsteno, reduce la corriente de disolución y extiende el rango de la zona pasiva.

Estudios previos realizados han mostrado que el proceso de activación de un acero inoxidable 304 pasivado en una solución concentrada de  $H_2SO_4$ , depende del potencial de pasivación. El tratamiento de pasivación modifica la relación Cr / Fe en la capa pasiva así como el potencial de picado de el acero; se enfatiza el potencial de pasivación como un factor determinante en el enriquecimiento del cromo en la capa pasiva.

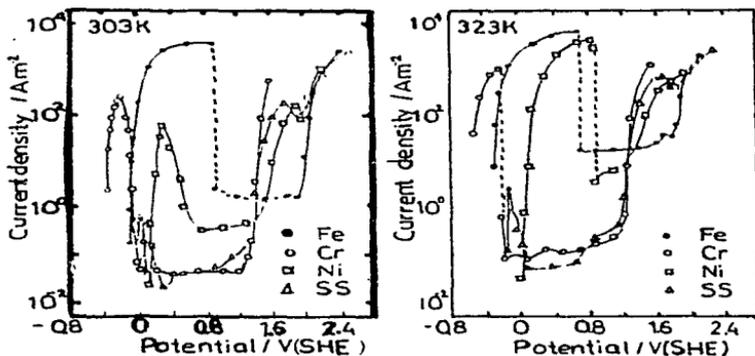
Un estudio posterior realizado por T. Shibata y H. Toribe<sup>(27)</sup> pasivando potencioestáticamente acero inoxidable en una solución de  $H_2SO_4$  1M durante 1800 s en un rango de temperaturas comprendido entre los 3 y 43 °C a varios potenciales de la región pasiva (0.15 V a 1.15 V), mostraron que el potencial de picado más alto se obtuvo pasivando el acero a 750 mV (0.75 volts). Un incremento similar en el potencial de picado se observó tratando el acero con  $HNO_3$ , todo lo anterior como consecuencia del enriquecimiento del Cr en la capa pasiva. El Fe se disuelve potencialmente mientras el Cr permanece en la región de potencial más baja del acero inoxidable 304. A potenciales mayores a 750 mV (0.75 V), la disolución de Cr es susceptible de ocurrir, mientras el Fe se encuentra en estado pasivo.

Por lo tanto, se espera que el mayor enriquecimiento de Cr en la capa pasiva sea a potenciales más grandes que 750 mV vs ENH para el SS 304.

El potencial que muestra la corriente de disolución más alta o la corriente cinética para la pasivación se encuentra siempre dentro de la región de disolución activa de el Fe, de tal manera que la disolución activa de el acero inoxidable 304 en ésta región del potencial es provocada principalmente por la disolución del Fe.

A pesar de la excelente resistencia a la corrosión que presentan los aceros inoxidable, la corrosión localizada puede iniciarse si la capa protectora que les confiere esa resistencia, es rota o disuelta, química mecánica o electroquímicamente.

FIG. XII Curvas de polarización anódica del acero inoxidable 304 y sus metales aleantes en una solución 1N de  $H_2SO_4$  (m)



## IV DESARROLLO EXPERIMENTAL

### a) DESCRIPCION DEL ACERO INOXIDABLE EMPLEADO

El material utilizado para la realización del presente trabajo fué un acero inoxidable grado austenítico clasificación AISI 304 (UNS S30400). Es de contenido medio de aleación, siendo cromo y níquel los elementos aleantes principales. Cuenta con alta resistencia a la corrosión generalizada, pero es sensible a la corrosión localizada (picadura).

#### Composición Química

Tabla No. 1: Composición química (%) para el acero inoxidable AISI 304

C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni
0.08	2.0	0.045	0.03	1.0	18.0-20.0	8.0-10.5

#### Análisis Metalográfico

Se efectuó un corte transversal con cortadora BUEHLER LTD.

Posteriormente se desbastó en forma gradual una de las caras del acero haciendo uso de papel abrasivo de SiC, de grado 240, 360, 400 y 600, empleando agua para evitar la acumulación de material entre los granos de la lija. Después se le dio pulido a espejo utilizando polvo abrasivo de alumina en tres tamaños diferentes (1, 0.3, 0.05 micras) sobre

pañó y agua como medio de lubricación. Este proceso se realizó en un equipo de pulido / lijado rotatorio marca METASERV.

La preparación de la muestra culminó con el ataque químico el cual es necesario para revelar la microestructura. El reactivo utilizado fué una solución 10 ml de HNO<sub>3</sub>, 20 ml de HCl y 30 ml de glicerina (gliceregia).

A la muestra ya atacada se le observó su microestructura, empleando microscopía óptica, por medio de un equipo marca MG OLYMPUS TOKYO OPTICAL LTD.

## **b) PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

### **Embebido de las muestras de acero en resina**

Las muestra de acero AISI 304 cuentan con una superficie de 1.24 cm<sup>2</sup>. Con la necesidad de contar con un medio de sujeción para las probetas de acero, se procedió a embeberlas en resina poliéster. El procedimiento experimental fué el siguiente:

Después de haber logrado un contacto firme entre el acero inoxidable y un material conductor lo suficientemente largo y debidamente aislado (en este caso alambre de cobre), para facilitar su uso posterior como electrodo de trabajo, la probeta de acero se colocó en el interior de un recipiente de 25 mm de diámetro cubierto en su interior con una grasa silicona de fabricación comercial para evitar que se adhiriera la resina al recipiente; una vez colocada la probeta con la cara de interés hacia abajo, se vació una mezcla de 10:1 gramos de resina poliéster y catalizador totalmente

homogeneizada evitando la formación de burbujas. Se dio un margen más alto de llenado, debido a la posible contracción de la resina durante el secado. Transcurridas 24 hrs. después del último paso, se procedió a retirar de los moldes las probetas embebidas.

Para las pruebas potenciodinámicas en presencia de iones cloruro, las probetas se desbastaron en forma gradual haciendo uso de papel abrasivo de SiC, de grado 240, 360, 400 y 600, empleando agua para evitar la acumulación de material entre los granos de la lija.

### **Preparación de soluciones**

En el presente trabajo se manejaron cinco concentraciones de NaCl con diferente molaridad: 0.05, 0.10, 0.25, 0.35 y 0.50 M; las cuales fueron preparadas de la siguiente manera:

Se pesaron las siguientes cantidades de NaCl grado analítico: 2.92, 5.84, 14.63, 20.45 y 29.22 g; colocando cada una de ellas en un matraz volumétrico de 1000 ml, aforando posteriormente con agua destilada.

El  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M, usado como inhibidor se preparó en forma similar pesando 14.20 g de dicho reactivo y aforando a 1000 ml con agua destilada.

Para las pruebas de pasivación electroquímica, las sustancias empleadas fueron:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M y  $\text{HNO}_3$  1M, preparándose de la

siguiente manera: se tomaron 54.48 y 41.95 ml respectivamente llevándolos a 1000 ml con agua destilada.

### Equipo

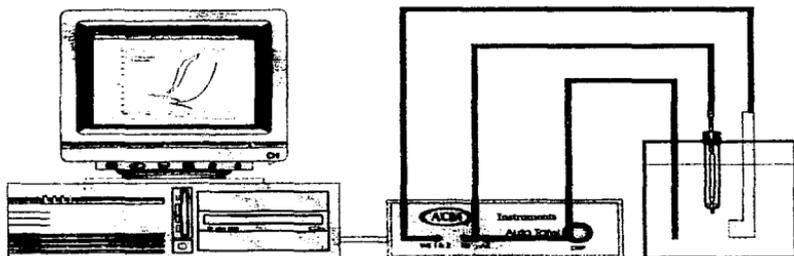
\*) ACM Autotafel ®.

Consta de un procesador, tres entradas con los cables correspondientes a cada electrodo, una entrada con su respectivo cable (monofásico) que se conecta a la toma de corriente, un cable para ser conectado a una computadora con un adaptador en caso de ser necesario.

\*) Computadora 386 SX, con un procesador matemático y ambiente Windows.

\*) Paquete de instalación y ejecución del programa ACM Autotafel ®, versión 1.52 .

**FIG. XIII Esquema del montaje empleado en la realización de las curvas de polarización**



\*) Celda electroquímica.

Está compuesta por un vaso de precipitados de 500 ml, un tapón con tres perforaciones (una para cada electrodo), una barra de grafito ( $\varnothing=0.5$  cm y  $L=12$  cm) como contraelectrodo, un electrodo de referencia (Calomel), una probeta (acero inoxidable montado en resina con un alambre conductor) como electrodo de trabajo.

Una vez armada la celda se conectan los tres electrodos al procesador del equipo de acuerdo a cada una de las siglas en Inglés (electrodo de referencia - R:E, electrodo de trabajo - W:E, contraelectrodo - A:E). Se mide el potencial de reposo (Erep), se espera cierto tiempo para que el Erep se estabilice antes de comenzar la prueba, posteriormente se corre la misma obteniendo los diagramas experimentales de potencial - corriente.

Para realizar la prueba, al Software que controla el equipo, se le dan las siguientes instrucciones:

- ) Area del electrodo:  $1.24 \text{ cm}^2$
- ) Velocidad de barrido:  $60 \text{ mV} / \text{min}$
- ) Potencial inicial:  $-100 \text{ mV}$
- ) Potencial final:  $700 \text{ mV}$

En el caso de curvas potenciodinámicas con barrido reverso se agregan las instrucciones :

- ) Tipo de gráfica: Cíclica
- ) Número de ciclos: 1

## **Análisis de la superficie después de la exposición**

Una vez concluida la exposición de las probetas a los iones cloruro, se repite el tratamiento de pulido a espejo con tres tamaños diferentes de polvo abrasivo de alúmina sobre paño y agua como medio de lubricación.

## V. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

### a) Graficas

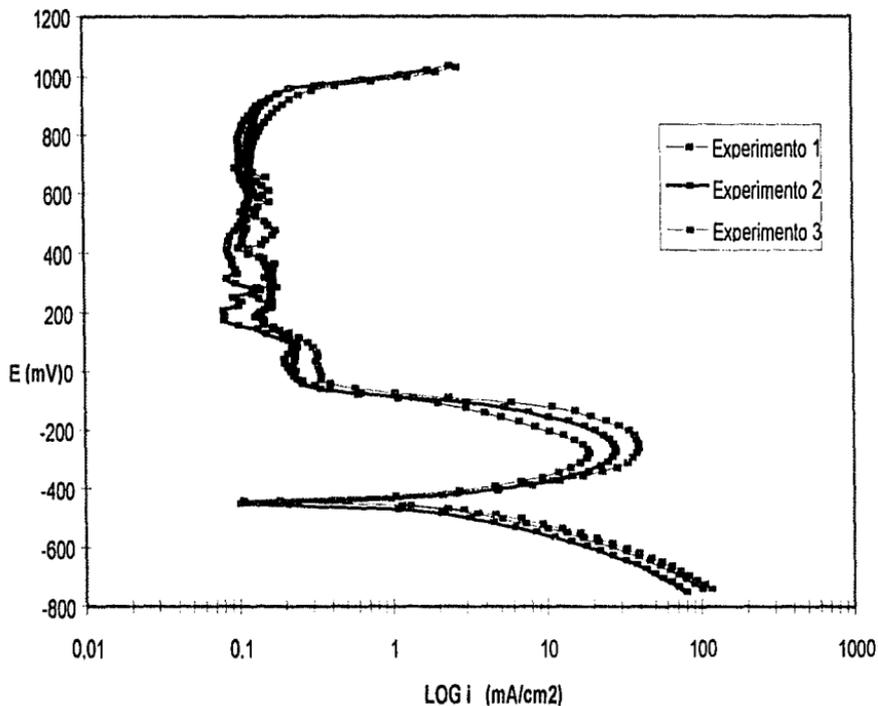
A continuación se muestran las curvas de polarización del acero inoxidable 304, unas en  $H_2SO_4$  1M (Gráfica No.1) y otras en  $HNO_3$  1M (Gráfica No.2) en las que se observan diferentes corridas: Experimento 1,2,3,4,5,6 y 7 respectivamente; estas curvas se realizaron con el propósito de determinar cual de los dos acidos muestra un intervalo más claro y reproducible de pasivación para el acero inoxidable 304.

Posteriormente se encuentran las Gráficas: 3,4,5,6 y 7; en todas ellas se observan dos curvas de polarización cíclicas de acero inoxidable 304 en concentraciones de NaCl de 0.05, 0.10, 0.25, 0.35 y 0.5 M respectivamente. Las curvas de polarización cíclicas con mayor histéresis corresponden a las probetas no pasivadas, siendo las de menor histéresis las correspondientes a las probetas pasivadas.

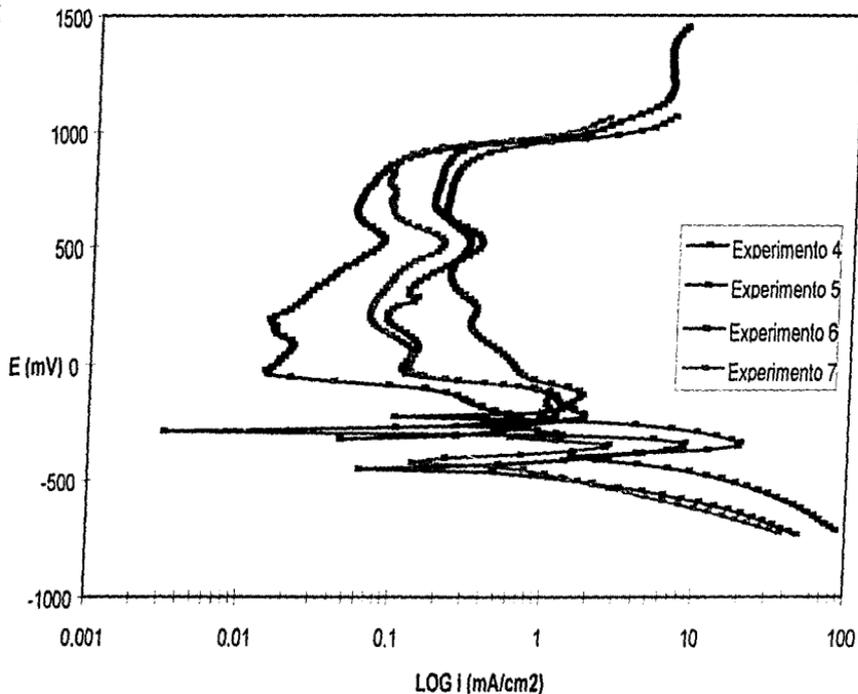
La Gráfica No. 8 muestra la relación que guarda el área de las curvas de polarización pasivadas y no pasivadas con respecto a la concentración de NaCl.

Finalmente se muestra la misma información que proporciona la Gráfica No. 8 pero esta vez en forma de tabla.

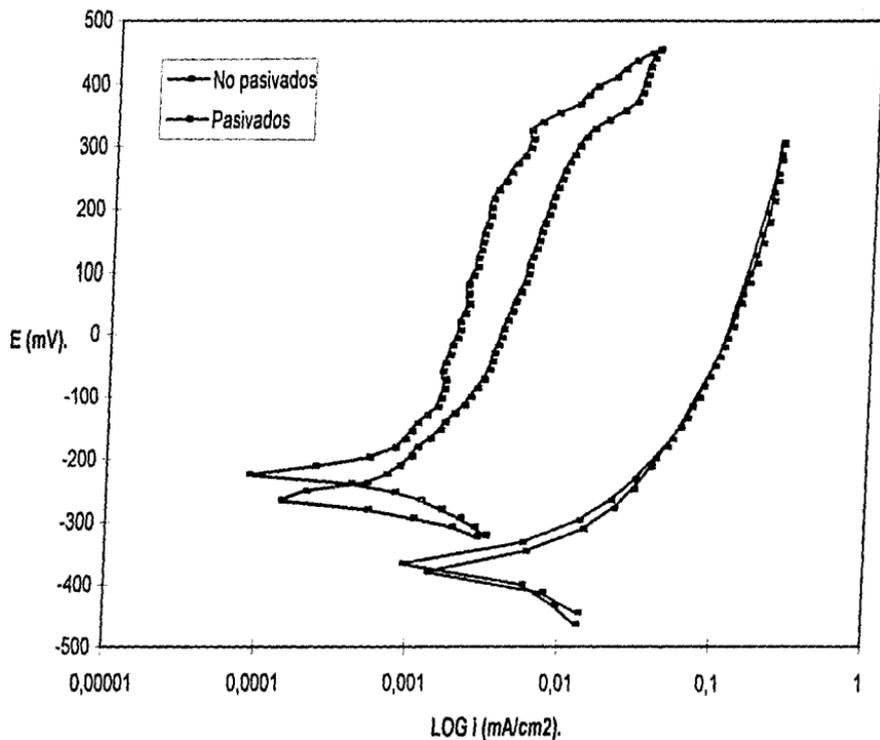
GRAFICA No.1 CURVAS DE POLARIZACION  
ACERO INOXIDABLE 304 EN H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M



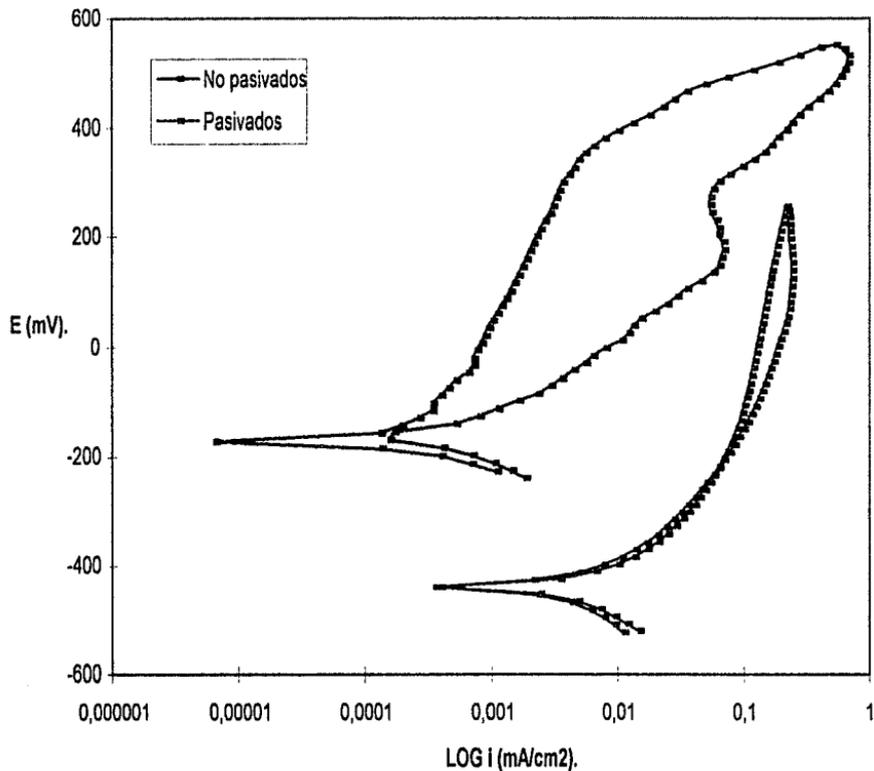
GRAFICA No.2 CURVAS DE POLARIZACION  
ACERO INOXIDABLE 304 EN HNO3 1M



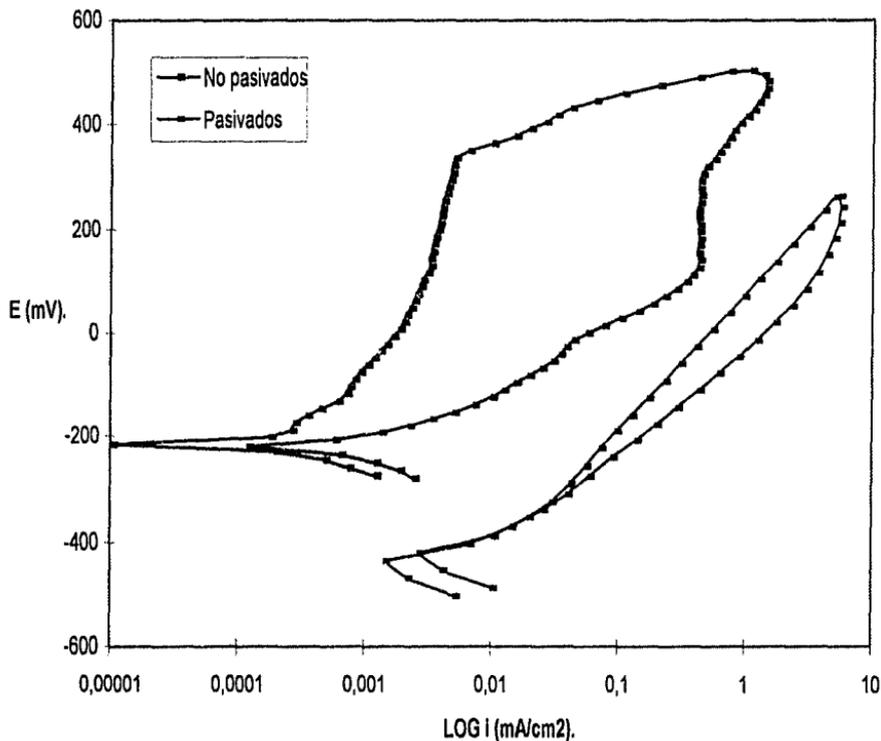
GRAFICA No.3 CURVAS DE POLARIZACION CICLICAS  
ACERO INOXIDABLE 304 EN NaCl 0.05 M



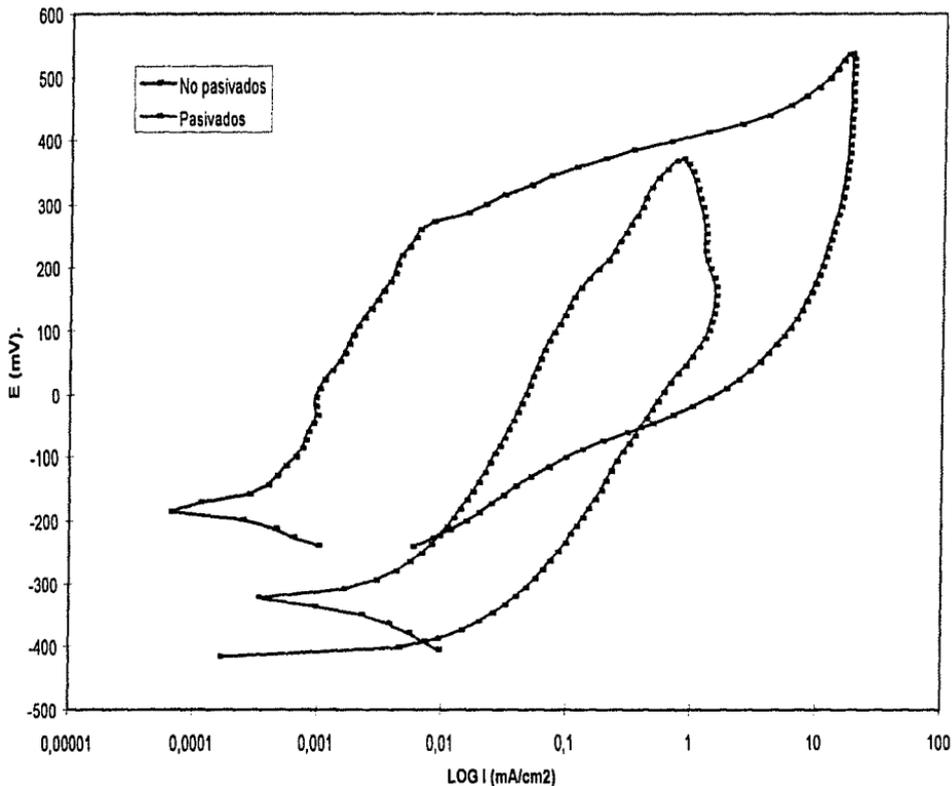
GRAFICA No.4 CURVAS DE POLARIZACION CICLICAS  
ACERO INOXIDABLE 304 EN NaCl 0.10 M



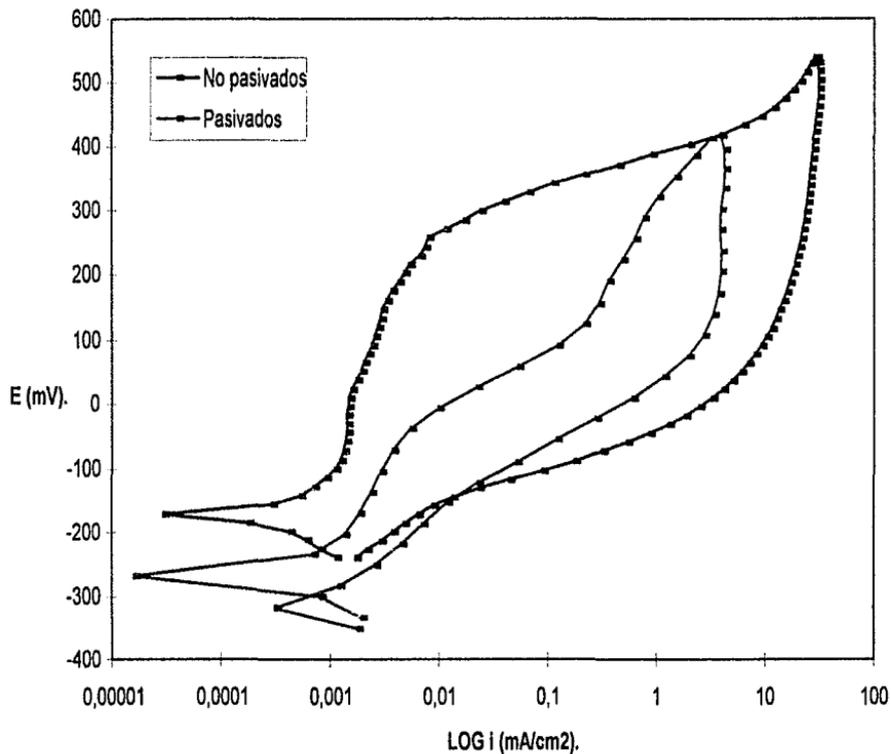
GRAFICA No.5 CURVAS DE POLARIZACION CICLICAS  
ACERO INOXIDABLE 304 EN NaCl 0.25 M



GRAFICA No.6 CURVAS DE POLARIZACION CICLICAS  
ACERO INOXIDABLE 304 EN NaCl 0.35 M



GRAFICA No.7 CURVAS DE POLARIZACION CICLICAS  
ACERO INOXIDABLE 304 EN NaCl 0.5 M



GRAFICA No. 8 CONCENTRACION DE NaCl vs AREA  
CURVAS DE POLARIZACION CICLICAS PASIVADAS Y NO PASIVADAS

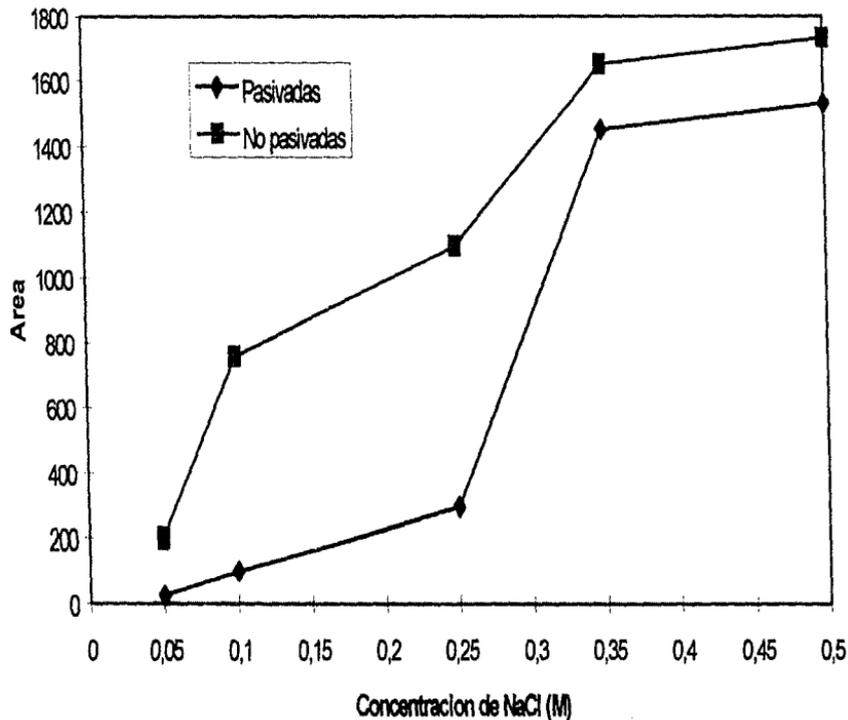


Tabla No. 2 Areas de las curvas de polarización cíclicas. Acero inoxidable 304

POTENCIAL DE EAC	AREA DE LA CURVA NO PASIVADA	AREA DE LA CURVA PASIVADA
0.05 M	199.630	-23.962
0.10 M	756.912	98.575
0.25 M	1097.553	291.060
0.35 M	1649.142	1452.533
0.50 M	1731.529	1534.92

## **b) Discusión**

En las gráficas 1 y 2, se observa que el acero inoxidable 304 presenta una zona de pasivación en un intervalo comprendido entre los 160 mV y 800 mV para el caso del acero en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M y de 125 mV a 800 para el acero en  $\text{HNO}_3$  1M.

Debido a que las curvas de polarización con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mostraron una mejor reproducibilidad se decidió pasivar las probetas con dicho ácido durante 2 horas.

En las gráficas 3,4,5,6, y 7 se observa el comportamiento del acero inoxidable no pasivado y pasivado en  $\text{NaCl}$  0.05, 0.10, 0.25, 0.35 y 0.5 M respectivamente. En todas las gráficas se observan 3 fenómenos principales, los cuales se describen a continuación:

1. Una disminución del  $E_{\text{corr}}$  en las curvas de polarización cíclicas del acero inoxidable pasivado. Esto como consecuencia de una depolarización de la reacción catódica.
2. En todos los casos en los que el acero no fue pasivado existen picaduras, mientras que en los que fueron pasivados no existen, al menos hasta una determinada concentración de iones cloruro (gráficas 3 y 4).
3. El aumento de la densidad de corriente es consecuencia del consumo energético extra para fortalecer la capa pasivada mediante el enriquecimiento de Cr en dicha capa.
4. No fue posible determinar el  $E_{\text{pp}}$  en las concentraciones más altas de iones cloruro a pesar del tratamiento con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

## **VI. CONCLUSIONES**

El tratamiento con ácido sulfúrico mejora notablemente la resistencia del acero inoxidable 304 a la corrosión por picadura.

A mayor concentración de iones cloruro se observa un incremento de la histéresis de las curvas de polarización cíclicas tanto para las probetas tratadas y no tratadas electrolíticamente.

La disminución del  $E_{corr}$  en las curvas de polarización del acero inoxidable pasivado y el aumento de la densidad de corriente es una consecuencia directa del enriquecimiento de Cr en la capa pasiva.

Los resultados obtenidos muestran que el tratamiento electroquímico no fue suficientemente prolongado o a potenciales lo suficientemente elevados para determinar el potencial de protección de picado con respecto a la concentración de iones cloruro, pese a que se observó una clara tendencia a alcanzar dicho potencial.

## VII. REFERENCIA BIBLIOGRAFICA

- (1) M.G. Fontana; "Corrosion Engineering". Edit. McGraw Hill, Third Edition; 1986, pp. 446-447
- (2) D.L. Piron; "The Electrochemistry of Corrosion". Edit. NACE, 1990, pp. 40
- (3) T. Pérez López; TESIS "Estudios de corrosión en un acero empleado para transporte de hidrocarburos en zona marina". Facultad de Química, UNAM, 1994. pp. 8-23
- (4) J.O.M. Bockris, "Electroquímica moderna". Vol. 2. Edit. Reverté, 1980. pp. 758-780,1349-1350
- (5) Javier A. Medoza, Juan Genesca Longueras; "Diplomado en Ingeniería de Corrosión y Protección" PEMEX Refinación. 1994, pp. 79-85
- (6) H.P. Hack; "Galvanic Corrosion"; Edit. ASTM, 1988. pp. 6
- (7) J.A. González Sánchez ; TESIS "Estudio del proceso de deterioro de un acero sometido a esfuerzos cíclicos en un medio corrosivo, mediante técnicas electroquímicas"; Facultad de Química, UNAM, 1995
- (8) J.M. Aquino Cruz ; TESIS "Estudio Hidrodinámico en un acero API LX-65 en AMS (agua de mar sintética), con la técnica de EDR (electrodo de disco rotatorio). Facultad de Química. UNAM. 1995
- (9) J.R. Galvele; "Corrosión", Secretaría General de la OEA. Programa regional de desarrollo científico y tecnológico. Washington, D.C. 1980. pp. 4-6, 20,31-33,37-39
- (10) L. Victori; Laboratorio "Técnicas potencioestáticas: su aplicación en el laboratorio", pp. 371-376

- (11) F. Mansfeld. **Don't be afraid of electrochemical techniques but use them with care!**. Corrosion Science, Vol. 44, N° 12, Dec. 1988, pp. 856-860
- (12) K. J. Vetter and H. H. Strehblow; **"Pitting corrosion in and early stage and its theoretical implications"**, Localized corrosion, Edit. NACE, 1986, pp. 240.
- (13) Ralph M. Davison, Terry DeBold, Mark J. Johnson. **"Corrosion of Stainless Steels"**; pp. 550
- (14) P. Lacombe, B. Baroux and G. Beranger; **"Stainless Steels"**, Edit. Les éditions de physique les Ulis. 1993, pp. 305
- (15) Corrosion, **ASM Metals Handbook**, Vol. 13, 1987, pp.112-114, 547-564
- (16) H.H.Strehblow and B. Titze; **"Corrosion Science"**, Vol. 17, 1979, pp. 461
- (17) C.L. McBee and J. Kruger; **"Events leading to the initiation of pitting of iron"**., Localized corrosion, Edit. NACE, 1986, pp. 252
- (18) S. Smialowska; **"The Pitting of iron-chromium-nickel alloys"**, Localized corrosion, Edit. NACE, 1986, pp.312
- (19) G. Bianchi, A. Cerquetti, F. Mazza and S. Torchio; **"Pitting corrosion of austenitic stainless steels and properties of surface oxide films"**, Localized corrosion, Edit. NACE, 1986, pp. 399
- (20) A.J. Sedriks., **"Metallurgical control of localized corrosion of stainless steels"**, Stainless steels 1987, Preceedings of conference organized by the Ironmaking and Steelmaking, Metals Science and Corrosion Committees of Institute of Metals and Held at the University of York on September 14-16, 1987. The Institute of Metals 1988, pp. 127
- (21) H.W. Pickering and R.P. Frankental; **"Mechanisms of pit and crevice propagation on iron and stainless steels"**, Localized corrosion, Edit. NACE, 1986, pp.261

- (22) J.R. Galvele; **"Passivity of Metals"**, The Electrochemical society Inc., Pennington, N.J., 1978, pp.249
- (23) N. Sato; **"Corrosion and Corrosion Protection"**, The Electrochemical Society Inc., Pennington N.J., 1978, pp.101
- (24) Specialty Steel Industry of North America; **"Advanced Materials & Processes"**, Vol. 147, January '95 , pp. 35-36
- (25) P. Marshall; **"Austenitic Stainless Steel: Microstructure and Mechanical Properties"**, Edit. Elsevier Applied Science Publishers, London & New York, 1984
- (26) A.J. Sedriks; **"Effects of Alloy Composition and Microstructure on Passivity of Stainless Steels"**, Vol. 42, No. 7, NACE, 1986, pp. 376
- (27) T.Shibata , H. Tonbe; **"Poententiostatic Etching and passivation Conditional for Improving Pitting Susceptibility of Type 304 stainless steel"**, 11 th International Corrosion Congress, Florence - Italy 2-6 April 1990. pp. 5279 - 5284