

85 24



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DEL TITANIO EN ACIDO SULFURICO

FALLA DE COPIA

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
TEZOSOMOC PEREZ LOPEZ



MEXICO, D. F.

EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

1990



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 está 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.

INDICE

INTRODUCCION	1
CAPITULO I GENERALIDADES	3
1.1. - Titanio	3
1.2. - Corrosión	13
1.3. - Métodos gravimétricos para la determinación de la velocidad de corrosión	32
1.4. - Métodos electroquímicos para la determinación de la velocidad de corrosión	33
CAPITULO II TECNICA EXPERIMENTAL	39
2.1. - Métodos gravimétricos	43
2.2. - Métodos electroquímicos	43
CAPITULO III RESULTADOS	47
3.1. - Métodos gravimétricos	47
3.2. - Métodos electroquímicos	48
CAPITULO IV DISCUSION DE RESULTADOS	56
CAPITULO V CONCLUSIONES	72
CAPITULO VI BIBLIOGRAFIA	73

Introducción

El titanio es el noveno elemento más abundante en la corteza terrestre, y el cuarto entre los metales, rebasando en cantidad al cromo, níquel y cobre. los cuales son comunmente utilizados en aleaciones de alta resistencia a la corrosión. Sin embargo, a pesar de conocerse que es un material duro, ligero y resistente a la corrosión, el titanio es un metal de uso relativamente nuevo en el campo industrial¹.

En los años posteriores a la II guerra mundial (1950), la industria aérea demandó nuevos materiales con altas relaciones dureza/peso a temperaturas elevadas. Dichos requerimientos impulsaron el desarrollo y empleo del titanio como metal estructural. Los usos del titanio fueron escasos en un principio, incrementándose posteriormente debido a la baja de su costo, la disponibilidad del producto y nuevas aleaciones resistentes a la corrosión. A la vez, la mejora en los métodos de fabricación favoreció una rápida expansión en el mercado industrial para el titanio.

En plantas químicas, se ocupan equipos y tuberías de titanio para el manejo de medios altamente corrosivos. Este material ha sustituido satisfactoriamente a otros que son no metálicos como piezas de vidrio, grafito y plástico, que resultaban frágiles. También ha desplazado el uso de materiales aleados con alto contenido de níquel en el manejo de HCl y cloruros; al acero inoxidable en el manejo de ácidos orgánicos, como el acético (en ocasiones con presencia de haluros) y de HNO₃².

En el presente trabajo, se realizó un estudio experimental conducente a determinar la velocidad de corrosión del titanio comercialmente puro (Grado 2) en un medio que contiene un ácido reductor, H₂SO₄ (se considera reductor debido a que la reacción catódica es $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$), al 20% en peso, a tres diferentes temperaturas: ambiente (20), 40 y 60 °C.

En la determinación de la velocidad de corrosión fueron utilizadas técnicas gravimétricas: pérdida de peso; y electroquimi-

cas: resistencia de polarización y extrapolación de Tafel.

El objetivo particular de este trabajo, es conocer el comportamiento electroquímico del titanio en H_2SO_4 por medio de la determinación de la velocidad de corrosión por las técnicas y a las temperaturas mencionadas.

I

Generalidades

1.10. - TITANIO

1.1.10. - Propiedades.

Aleaciones.

Las composiciones de los diferentes grados comerciales del titanio están reportados en las especificaciones de la American Society of Testing and Materials (ASTM). El titanio no aleado, representado por la ASTM como Grado 2 en la Tabla 1.1, es el más frecuentemente usado para propósitos de resistencia a la corrosión. Otros grados disponibles (Grados ASTM 1, 3 y 4), conteniendo mas o menos cantidad de hierro y oxígeno que el Grado 2, son ocupados en casos de que se requiera una mayor dureza.

La aleación titanio-paladio (Grado 7) ofrece una resistencia a la corrosión aún mejor que el titanio no aleado. Esta aleación también tiene un bajo contenido de hierro y oxígeno. El titanio Grado 12, conteniendo 0.8% de níquel y 0.3% de molibdeno, es un desarrollo reciente, con lo cual se logra una reducción en el precio comparada con las aleaciones titanio-paladio, sustituyéndolo en algunas aplicaciones. La aleación Ti-6Al-4V (ASTM Grado 5), es ampliamente usada en aplicaciones aeroespaciales, que requieren alta dureza y resistencia a la fatiga. En términos generales, ésta aleación es de menor resistencia a la corrosión que el titanio sin alea.

Todas las aleaciones mencionadas en la Tabla 1.1³ son utilizadas en varios productos. Las tuberías de los cambiadores de calor son las que mas emplean titanio a sus diferentes grados, en especial el Grado 2.

TABLA 1.1				
Composición química de las aleaciones de titanio (% en peso)				
	Ti-50A	Ti-6Al-4V	Ti-Pd	Ti-Código 12
Elemento	Grado 2	Grado 5	Grado 7	Grado 12
Nitrógeno*	0.03	0.05	0.03	0.03
Carbón*	0.10	0.10	0.10	0.08
Hidrógeno*	0.015	0.015	0.015	0.015
Hierro*	0.30	0.40	0.30	0.30
Oxígeno*	0.25	0.20	0.25	0.25
Aluminio	—	5.5-6.75	—	—
Vanadio	—	3.5-4.5	—	—
Paladio	—	—	0.12-0.25	—
Molibdeno	—	—	—	0.2-0.4
Níquel	—	—	—	0.8-0.9
Titanio	Resto	Resto	Resto	Resto

* Cantidad máxima.

Propiedades Físicas.

Algunas de las propiedades físicas importantes son dadas en la Tabla 1.2³. El titanio es un metal de bajo peso, con densidad ligeramente superior a la mitad de la del hierro o aleaciones base-cobre. Su módulo de elasticidad es también cercano a la mitad que el del acero. La resistividad eléctrica es relativamente alta y su coeficiente de expansión bajo. La conductividad térmica y el calor específico son similares a los del acero inoxidable. De las propiedades mencionadas, son de particular importancia el módulo de elasticidad y el coeficiente de expansión, debido a que son considerados en el diseño o fabricación de equipo de proceso hecho con titanio³.

Tabla 1.2

Propiedades físicas del titanio.				
Propiedad	Ti-50A (Grado 2)	Ti6Al-4V (Grado 5)	Ti-Pd (Grado 7)	Ti-Código 12 (Grado 12)
Módulo de elast., tensión, 10^4 , psi	14.9	16.8	14.9	15.0
Módulo de elast., torsión, 10^4 , psi	6.5	6.1	6.5	6.2
Densidad, lb/in ³	0.163	0.160	0.163	0.164
Calor específico a 75 °F, BTU/lb °F	0.128	0.135	0.128	0.130
Conductividad térm a 75 °F BTU/(ft ²)(h ^o F)(in)	114	50	114	132
Coefficiente de exp 32-600 °F (10^{-6} in/in °F)	5.1	5.1	5.1	5.4
Resistividad eléc- trica a 75 °F $\mu\Omega$ -cm	56	171	56.7	52

1.1.2). -Resistencia a la corrosión.

Capa de óxido.

La resistencia a la corrosión del titanio es debida a una capa de óxido protectora, fuertemente adherida, que cubre la superficie del metal. Esta capa se forma instantáneamente cuando una superficie del material puro se expone al aire o la humedad. Esta capa es transparente y no es detectada fácilmente por medios visuales. Las investigaciones de la resistencia a la corrosión del titanio, son básicamente estudios de las propiedades de la capa de óxido. Adiciones de elementos aleantes al titanio afectan la resistencia a la corrosión debido a que estos elementos alteran la

composición de la capa de óxido^{1,4}.

La película de óxido sobre titanio, aunque muy delgada, es de gran estabilidad y solo es atacada por unas pocas sustancias, entre las cuales figura el ácido fluorhídrico. Debido a su fuerte afinidad por el oxígeno, el titanio es capaz de cerrar rupturas en la capa de óxido casi instantáneamente en medios con trazas de oxígeno o humedad. De esta manera, se encuentra que el titanio es insensible al ataque del cloro gaseoso en presencia de humedad. Si el contenido de humedad en el cloro gaseoso llega abajo del nivel crítico (alrededor de 0.5%), un ataque rápido puede ocurrir.

Condiciones anhidras, en ausencia de una fuente de oxígeno, deben ser evitadas, puesto que la película protectora no puede restuararse si es dañada.

Efectos de la velocidad de flujo.

Para la mayoría de los metales, existe una velocidad crítica del fluido después de la cual, las capas protectoras son eliminadas propiciando ataques corrosivos acelerados. Esto es conocido como corrosión por erosión. La velocidad a la cual la película protectora es barrida, difiere de un material a otro. En algunos metales la corrosión por erosión ocurre a velocidades menores de 2 a 3 ft/seg. La velocidad crítica del titanio en agua de mar es mayor de 90 ft/seg. Pruebas con agua de mar conteniendo arenilla a elevadas velocidades demostraron que el titanio es 20 veces mas resistente a la erosión que la mejor aleación base-cobre.

Corrosión en diferentes tipos de agua.

El titanio es inmune a la corrosión en aguas de tipo natural, incluyendo agua de mar altamente corrosiva, a temperaturas superiores al punto de ebullición. Este material ha sustituido las aleaciones base-cobre, las cuales se corroen en presencia de sulfuros, así como al acero inoxidable, que sufre picaduras y

fracturas por corrosión de tensión debido a cloruros.

El flujo de vapor a temperaturas superiores a los 315 °C y presiones arriba de 2000 psi son soportadas por estructuras de titanio. La resistencia a la erosión en manejo de vapor es tan buena como la de los aceros inoxidable 18Cr-8Ni.

Resistencia al depósito de impurezas.

Debido a su dureza y resistencia a la corrosión, la superficie del titanio se mantiene limpia, con excelente resistencia al depósito de impurezas en la mayoría de los medios. Se ha observado¹ que esta resistencia es mejor que la de los aceros inoxidable. La capa de óxido que cubre la superficie generalmente no reacciona con las aguas de enfriamiento para formar depósitos minerales, como en ocasiones sucede con algunos materiales. Cuando es necesario un lavado, convencionalmente se hacen ciclos de lavado con ácido. También se utilizan inhibidores propios a cada sistema. Por estas razones, los intercambiadores de calor con tubos de titanio mantienen alta eficiencia en la transferencia de calor.

Corrosión Galvánica.

La combinación del titanio con metales disímiles no acelera su corrosión. La excepción es en los medios reductores en los que el titanio no se pasiva. Bajo estas condiciones, adquiere un potencial similar al del aluminio y sufrirá corrosión acelerada cuando se combine a metales mas nobles.

El titanio ocupa un lugar alto en cuanto a pasivación o nobleza en la serie galvánica en agua de mar (Tabla 1.3²). En la mayoría de los medios, el titanio será la parte catódica de una combinación galvánica. La corrosión acelerada del otro componente puede ocurrir, pero en gran parte de los casos, el titanio resultará sin alteraciones. Si el área expuesta del titanio es pequeña con relación al área del otro metal, el efecto sobre la

velocidad de corrosión del otro metal es insignificante. Si el área del titanio (cátodo) excede por mucho al área del otro metal (ánodo), puede resultar una corrosión muy severa en el metal anódico.

Tabla 1.3	
Serie galvánica en agua de mar fluyendo (13ft/s a 75 °F).	
Metal	Potencial
Acero inoxidable T304 (pasivo)	0.08
Titanio Grado 2	0.10
Plata	0.13
Acero inoxidable T410 (pasivo)	0.15
Níquel	0.20
Acero inoxidable T430 (pasivo)	0.22
Cuproníquel 70-30	0.25
Cuproníquel 90-10	0.28
Cobre	0.36
Acero al carbón	0.61
Aluminio	0.79
Zinc	1.03

Para evitar problemas de corrosión galvánica, lo mejor es la construcción del equipo de un solo metal. Si esto no es práctico, se debe intentar hacer la selección de dos metales que estén muy cercanos en la serie galvánica. El aislamiento del metal disímil o la protección catódica del metal menos noble son otras medidas que pueden tomarse. Si el contacto con metales disímiles se hace necesario, las partes críticas deben estar construidas con titanio, ya que usualmente no es atacado. Pequeñas áreas anódicas inducen corrosión acelerada sobre éstas, además de ayudar a mantener los efectos de la corrosión galvánica al mínimo.

Cloruros.

El titanio es inmune a todas las formas de ataque corrosivo en agua de mar y soluciones salinas con cloruros a temperatura ambiente. También es muy resistente al ataque en la mayoría de las

soluciones con cloruros a elevadas temperaturas. Bajo ciertas condiciones en soluciones que contienen cloruros, se han observado ataques corrosivos en forma de picaduras y agrietamientos⁶. La temperatura a la cual ocurren dichos ataques, es determinada principalmente por el pH de la solución, aunque se ha observado que la concentración del ión cloruro tiene un efecto menor (a concentraciones mayores, el ataque se da a temperaturas menores)⁷.

Cloro, Hipocloritos y otras especies cloradas,

La resistencia del titanio al cloro gaseoso en presencia de humedad es excelente. Por esta razón tiene amplia utilización en celdas de cloro, intercambiadores de calor, tuberías, reactores, bombas, válvulas y otros equipos en plantas de cloro y procesos industriales que emplean cloro con cierta humedad. El cloro en solución tiende a pasivar al titanio por el desplazamiento del potencial de corrosión en dirección positiva. De este modo, también se usa el titanio en el manejo de salmueras cloradas y de hipocloritos.

Piezas de titanio son usadas en las secciones de blanqueo de las plantas de pulpas para controlar la corrosión causada por dióxido de cloro.

El titanio no es resistente al ataque de cloro gaseoso seco. Se ataca rápidamente y puede encenderse y quemarse si el contenido de humedad es suficientemente bajo. La cantidad de humedad requerida para pasivarse, depende de las condiciones del medio.

Soluciones Ácidas,

En términos generales, el titanio ofrece una excepcional resistencia a los ácidos oxidantes. En ácidos reductores, su resistencia a la corrosión es limitada. La presencia de agentes oxidantes induce la pasivación, mejorando su resistencia en esos medios. El ácido fluorhídrico en pequeñas cantidades atacará al titanio.

Acidos Oxidantes.

La resistencia del titanio a los ácidos oxidantes, tales como el nítrico y el crómico, en un amplio rango de condiciones es excepcional. Es por eso que se utiliza en equipo de proceso en la fabricación de ácido nítrico. Como un ejemplo, se cita el caso de un intercambiador de calor empleado en el manejo de ácido nítrico al 60% a 195 °C y 300 psi, en el cual las señales de corrosión fueron mínimas después de 2 años de operación.

En ácido nítrico caliente, el titanio muestra un corto periodo de velocidad de corrosión relativamente alta, seguida de una pasivación casi completa. La adición de pequeñas cantidades de iones titanio en la solución actúan como pasivantes del metal y lo protegen de posteriores ataques.

Como precaución, no se recomienda el uso del titanio para trabajar ácido nítrico con vapores rojos, particularmente si el contenido de humedad es menor de 1.5% y el contenido de dióxido de Nitrógeno es mayor de 2.5%.

Acidos Reductores.

El titanio es atacado por los ácidos reductores tales como el clorhídrico, sulfúrico y el fosfórico. Sin embargo, se puede pasivar al material con la adición de pequeñas cantidades de iones multivalentes, como el cobre y el hierro^{2,3,6}. La presencia de oxígeno, cloro, nitratos, cromatos o alguna otra especie oxidante disuelta, también llevan a la pasivación del metal, reduciendo la velocidad de corrosión en estos medios.

Una cantidad tan pequeña como 150 ppm del ión férrico, puede proporcionar una protección al titanio Grado 2 en una solución de HCl al 5% en peso, disminuyendo su velocidad de corrosión de 1000 mpy a menos de 10 mpy^{4,6}.

En la Tabla 1.4⁴ se observan datos de velocidad de corrosión en soluciones de ácido sulfúrico a punto de ebullición. Se aprecia

que la aleación titanio-paladio tiene la mayor resistencia. Los iones férrico y cúprico pasivan al titanio contra el ataque del ácido sulfúrico. La tabla 1.5¹ muestra el efecto del ión cúprico sobre la corrosión por ácido sulfúrico a 100 °C en titanio Grado 2. Un efecto similar de pasivación del ión férrico en una solución al 10% en peso de ácido clorhídrico, se anota en misma Tabla.

Tabla 1.4			
Velocidad de corrosión de aleaciones de titanio en H ₂ SO ₄ a temperatura de ebullición			
Velocidad de corrosión, mpy			
% peso H ₂ SO ₄	Ti-Pd	Ti-Código 12	Ti Grado 2
0.54	0.1	0.6	252
1.08	0.2	35.4	440
1.82	2.1	578.0	713
2.18	3.8	759.0	945
2.70	14.9	1331.0	1197
5.40	29.8	2410.0	2047

Tabla 1.5		
Efecto de inhibidores sobre la corrosión de titanio en medio ácido		
Medio	Temperatura, °F	Vcorr, mpy
10% HCl	Ebullición	> 2360
10% HCl + 16 g/l FeCl ₃	Ebullición	8
20% H ₂ SO ₄	212	> 2350
20% H ₂ SO ₄ + 2.5 g/l CuSO ₄	212	< 2

El comportamiento del titanio en ácido fosfórico, es similar al que presenta en los ácidos clorhídrico y sulfúrico.

Compuestos Orgánicos.

La resistencia a la corrosión del titanio a los compuestos orgánicos es generalmente muy buena. En medios anhidros, donde la temperatura es lo suficientemente alta para causar la disociación

de estos compuestos, es considerable la penetración de hidrógeno en el metal. Algunos compuestos se absorben sobre la superficie del titanio y actúan como inhibidores.

Debido a su inmunidad en medios orgánicos, el uso del titanio se ha incrementado en el manejo de estas sustancias, como es en el procesamiento de alimentos^{2,8}.

Acidos Orgánicos.

El comportamiento del titanio en ácidos orgánicos depende si el medio es oxidante o reductor. Muy pocos ácidos orgánicos se tiene conocimiento de que puedan atacar al titanio. Entre éstos se mencionan a los ácidos fórmico caliente, oxálico caliente, tricloro acético concentrado, y soluciones de ácido sulfámico. El aireado de las soluciones de ácidos no oxidantes, mejora la reesistencia del titanio. En el caso del ácido fórmico, la velocidad de corrosión se reduce a valores muy bajos.

Fragilización por Hidrógeno.

Bajo muchas condiciones, la capa de óxido sobre titanio actúa como una efectiva barrera a la penetración del hidrógeno. Sin embargo, bajo ciertas condiciones se favorece la entrada de hidrógeno si la concentración excede alrededor de 100 a 150 ppm, formando hidruros y fragilizando al metal. Se ha observado absorción de hidrógeno en soluciones alcalinas a temperaturas superiores al punto de ebullición. En medios ácidos, la inestabilidad de la capa de óxido puede darse como resultado de la fragilización del metal bajo condiciones en las cuales el hidrógeno es generado en la superficie del material. La combinación del titanio con metales que se encuentra abajo en la serie galvánica, puede llevar a la generación de hidrógeno sobre titanio, que actúa como cátodo, así como la corriente impresa brinda protección catódica al sistema. En algunos casos, la fragilización ocurre solamente a temperaturas altas, superiores a 75 °C, en cuyo caso, el hidrógeno se di-

funde dentro de la red cristalina del titanio.

Las tuberías de titanio se han usado con buenos resultados en una gran variedad de medios. Cuando se generan depósitos de hierro sobre la superficie, se destruye la capa de óxido facilitando la penetración de hidrógeno. Esto último puede ser corregido con un anodizado, que remueve el hierro y regenera la capa de óxido.

En atmósferas de hidrógeno gaseoso, la presencia de pequeñas cantidades de humedad, alrededor del 2%, previene en forma efectiva la absorción de hidrógeno molecular aún a temperaturas tan altas como, 315 °C.

1.2J.- CORROSION

La corrosión es un fenómeno que causa considerables pérdidas económicas y en ocasiones hasta humanas. Desde el punto de vista económico representa un costo promedio del 3% del Producto Nacional Bruto (P.N.B.) en los países desarrollados de occidente⁹.

Para obtener un metal puro es necesario partir de sus compuestos más estables, esto es, de minerales que se encuentran en forma de sulfuros, óxidos, etc. Para tal fin se necesita proporcionar al sistema una gran cantidad de energía (de 55 a 70 * 10⁶ Julios/kg de acero); por lo tanto, los metales mediante la corrosión tratan de volver a su estado más estable.

Una de las definiciones más aceptadas para este término es la proporcionada por el " Corrosion Education Manual " de la Federación Europea de Corrosión:

" Corrosión es el ataque de un material por reacción con el medio ambiente, con el consecuente deterioro de sus propiedades"¹⁰.

Clasificación de los procesos de corrosión.

Clasificación según el medio.

Corrosión química.

Bajo esta denominación se analizan todos aquellos casos en que el metal reacciona con un medio no iónico, (por ejemplo: oxi-

dación en aire a elevadas temperaturas).

Corrosión electroquímica.

Se considera 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 la existencia de un cátodo, un ánodo, un electrolito y un transporte de corriente a través del electrolito. A este grupo pertenecen la corrosión en agua, la corrosión atmosférica, la corrosión en los suelos, etc.

Clasificación según la forma.

Cuando se trata de estudiar los mecanismos de ataque, es útil la clasificación según el medio, pero si se quieren evaluar los daños producidos por la corrosión, resulta mas conveniente la clasificación según la forma¹¹.

Corrosión uniforme.

Este tipo de corrosión se caracteriza por la pérdida uniforme del metal de la superficie expuesta. Cuando el ataque se extiende en forma homogénea sobre toda la superficie metálica y su penetración media es igual en todos los puntos. En este caso de corrosión, es fácil calcular la vida útil de los materiales expuestos.

La corrosión se subdivide en:

a) Corrosión general.

Es debida a la solubilidad de los productos de corrosión a una velocidad determinada por el potencial de electrodo del metal en el medio particular y a la cinética de la reacción.

Cuando se presenta la formación de una barrera aislante pasivadora, disminuye el ataque posterior. La velocidad de corrosión disminuye y el metal adquiere cierta inmunidad al ataque en el medio corrosivo.

b) Corrosión galvánica.

La corrosión galvánica ocurre cuando un metal o aleación es acoplado a otro, o a un conductor no metálico en el mismo electro-

lito. El grado de la aceleración de la corrosión es afectado por los siguientes factores:

- (i) La diferencia de potencial entre los metales o aleaciones acoplados.
- (ii) La naturaleza del medio.
- (iii) El comportamiento de la polarización del metal.
- (iv) La relación geométrica de los componentes metálicos o aleaciones.

Corrosión localizada.

Se define como el ataque limitado en un área específica. El ataque localizado aparece siempre como resultado de una heterogeneidad del material.

Tipos de corrosión localizados.

a) Por picado.

Puede ocurrir en un área expuesta de un metal o aleación donde la superficie no es homogénea, debido a que se forman celdas localizadas originadas por diferencias metalúrgicas. Para que ocurra el picado, se necesita que el medio corrosivo contenga ciertos iones que lo causen o favorezcan. El anión que aparece con mas frecuencia como el causante del picado es el cloruro. En general, se ha observado que los iones que provocan el picado son aniones de ácidos fuertes.

b) Corrosión por hendiduras.

Esta forma de ataque acontece en electrolitos, en donde la renovación del medio corrosivo solo puede ocurrir por difusión. Un ejemplo, es en las estructuras expuestas a la atmósfera, en las cuales las superficies dentro de las uniones quedan sujetas a largos periodos de humedad, provocando la formación de celdas de aireación diferencial que producen corrosión localizada.

Agrietamiento por el medio.

En condiciones particulares, un metal o aleación sometido a la acción de tensiones y a la acción corrosiva pueden presentar el fenómeno llamado agrietamiento por el medio. En este caso especial

aparecen grietas en el metal o aleación, las cuales con el tiempo se propagan hacia el interior.

Formas de agrietamiento por el medio:

a) Agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo.

Es un tipo de falla frágil en un metal dúctil, como resultado de la acción combinada de un esfuerzo de tensión y la interacción de un medio corrosivo específico.

b) Fragilización por hidrógeno.

El término de fragilización por hidrógeno, se confunde frecuentemente con la corrosión bajo esfuerzo, debido a que el hidrógeno genera tensiones elevadas. Para distinguir la fragilización por hidrógeno de la corrosión bajo esfuerzo, es conveniente juzgar los siguientes conceptos:

(i) La fractura debida al hidrógeno introducido en el metal sin corrosión de éste, por ejemplo, en la protección catódica, no es corrosión bajo tensión

(ii) La fractura debida al hidrógeno producida por una alta velocidad de corrosión uniforme como en el decapado tampoco es corrosión bajo tensión, porque no se necesita tener un esfuerzo mientras el hidrógeno se produce y la fractura se presenta posteriormente cuando la tensión es aplicada después de la reacción corrosiva con liberación de hidrógeno.

(iii) Cuando el hidrógeno se produce por corrosión local en una fractura o picadura sobre un metal sometido a esfuerzo de tensión y resulta una propagación en la fractura, entonces pertenece al tipo de corrosión bajo tensión.

c) Agrietamiento por un metal líquido.

Es el resultado de la acción combinada de un esfuerzo de tensión y de un metal líquido en contacto con la superficie del metal o aleación.

d) Corrosión por fatiga.

Resulta de la acción combinada de un esfuerzo cíclico de tensión y compresión y un medio corrosivo.

Esta forma de corrosión carece de especificidad del medio corrosivo que es asociado con los otros tipos de agrietamiento por el medio.

Corrosión intergranular.

Consiste en el ataque diferencial en el límite de grano de un metal o aleación. Este ataque diferencial o preferente a lo largo de los límites de grano se debe a la formación de regiones anódicas y catódicas, que se forman por la segregación de elementos específicos o por la formación de un compuesto en el límite. La forma más susceptible de ataque intergranular ocurre en los aceros inoxidable y en aleaciones base níquel ricas en cromo. En la mayoría de estas aleaciones, la formación de precipitados de carburos en los límites de grano, es la causa más común de susceptibilidad al ataque intergranular.

Desaleación.

Es el proceso corrosivo, en el cual uno o más de los componentes de una aleación es corroído preferencialmente provocando la formación de una estructura residual alterada. En la desaleación del hierro fundido gris, el hierro se corroe dejando intacta la matriz grafitica. En este caso, cerca del 90% de la aleación original pudo haberse perdido, debido a la corrosión sin cambio aparente en el volumen o espesor. Generalmente, la desaleación se detecta por el cambio de color. Los bronce cambian de amarillo a rojo; los hierros fundidos de gris plateado a gris oscuro.

1.2.13.- Termodinámica de las reacciones de corrosión.

La termodinámica proporciona el estudio de los cambios energéticos producidos por las reacciones de interés, para que posteriormente la cinética suministre la información de la rapidez a la cual se llevan a efecto dichos cambios.

En la literatura referente al tema, se encuentra reportada información acerca de la termodinámica de sistemas ya estudiados, entre la que figura la siguiente:

(1).- *Serie electromotriz de los potenciales.*

Una celda de corrosión debe contener los cuatro elementos que a continuación se mencionan:

- 1.- Debe existir un ánodo y un cátodo.
- 2.- Debe existir una diferencia de potencial entre ánodo y cátodo.
- 3.- Debe existir una unión eléctrica entre ánodo y cátodo.
- 4.- El ánodo y el cátodo deben estar inmersos en el mismo electrolito.

Ahora bien, para determinar cuando un metal tiende a corroerse con mayor facilidad que otro en un medio dado, se dispone de Series Galvánicas¹⁸.

Al sumergir un metal en un electrolito se origina un campo eléctrico, el cual provoca una serie de reacciones en la interfase metal-electrolito; este campo eléctrico no puede medirse, pero sí su potencial.

Un voltímetro mide la diferencia de potencial entre un sistema de interfases, esto es, entre un metal (1) electrolito y un metal (2) electrolito, conectados en una celda de corrosión. Por esta razón es necesario utilizar electrodos de referencia y poder medir el potencial de electrodo, ya que el potencial de éstos no cambia a determinados intervalos de temperatura.

Por convención el potencial de la reacción electroquímica



tiene un valor de cero volts cuando la fugacidad del hidrógeno y la actividad de los protones son unitarias. Esto es lo que constituye el llamado electrodo estándar de hidrógeno (EEH).

Existen electrodos de referencia utilizados en la práctica, de los cuales se presentan 3 ejemplos en la Tabla 1.6¹⁸.

Tabla 1.6		
Ejemplos de electrodos de referencia.		
SISTEMA	ELECTROLITO	POTENCIAL vs EEH (mV)
Hg/Hg ₂ Cl ₂ /Cl ⁻ (Calomel)	KCl sat	242
Ag/AgCl/Cl ⁻ (Plata-cloruro de plata)	KCl 3N	207
Cu/CuSO ₄ /Cu ²⁺ (Cobre-sulfato de cobre)	CuSO ₄ sat	298

A la lista de equilibrios y sus potenciales estándar de electrodo, es decir, a 25 °C y una atmósfera de presión obtenidos al medirlos con respecto al EEH se le llama usualmente serie electromotriz de la cual, la Tabla 1.7¹⁴ presenta una versión breve.

Tabla 1.7	
Versión breve de la serie electromotriz	
Reacción en equilibrio	Em (Volts)
Au ³⁺ + 2e ⁻ ⇌ Au ⁰	+ 1.70
1/2 O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ H ₂ O	+ 1.23
Pt ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Pt ⁰	+ 1.20
Ag ⁺ + e ⁻ ⇌ Ag ⁰	+ 0.80
Cu ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Cu ⁰	+ 0.34
2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ H ₂ ⁰	0.00
Fe ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Fe ⁰	- 0.44
Zn ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Zn ⁰	- 0.76
Tl ³⁺ + 2e ⁻ ⇌ Tl ⁰	- 1.63
Al ³⁺ + 3e ⁻ ⇌ Al ⁰	- 1.66
Mg ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Mg ⁰	- 2.38
Li ⁺ + e ⁻ ⇌ Li ⁰	- 3.05

Los metales cuyos potenciales son más negativos tienen mayor facilidad de corroerse y se denominan activos, mientras que en los

metales con mayor valor de potencial, este fenómeno resulta difícil y se les llama nobles. Por esta razón los ánodos de sacrificio están constituidos de Zn, Al y Mg, ya sea como metales puros o bien como aleaciones.

(c).- *Diagramas de Pourbaix.*

Aunque con ciertas limitaciones, los diagramas de Pourbaix son una herramienta útil para conocer los equilibrios que se generan en un medio dado entre metales y sus compuestos estables en solución acuosa, en función del pH y del potencial¹³.

En la Figura 1 se presenta el diagrama de Pourbaix para el agua, marcando las zonas de estabilidad tanto para el oxígeno como para el hidrógeno.

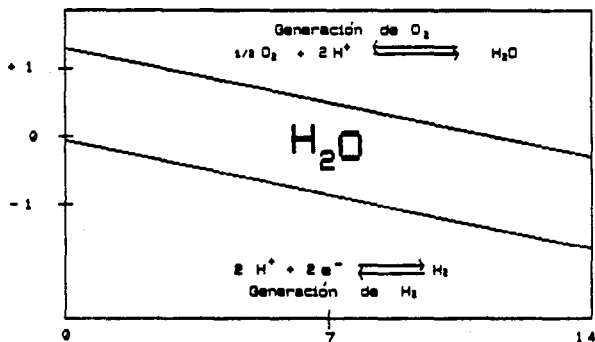


FIGURA 1

Diagrama de Pourbaix para el agua

En las figuras 2 y 3 se presenta el diagrama de Pourbaix para el titanio.

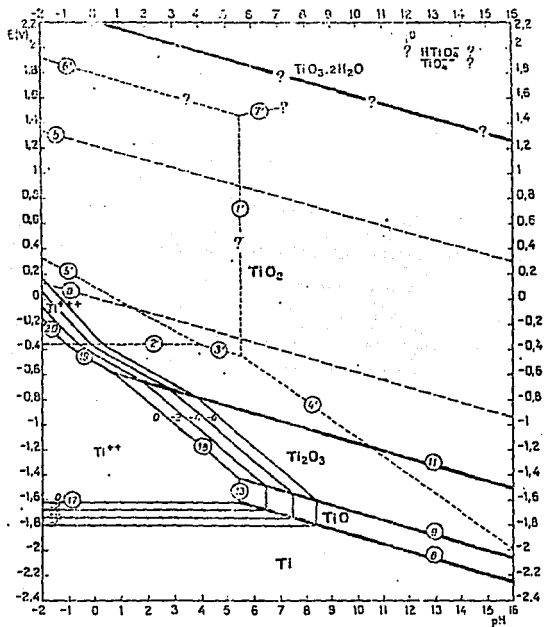


Figura 2
Diagrama de equilibrio potencial-pH para el sistema titanio-agua, a 25 °C.

La figura 3 marca las zonas de inmunidad, pasividad y corrosión. Para que una estructura de titanio se encuentre protegida debe hallarse en la zona de "inmunidad". El valor de potencial en esta zona es de 1800 mV o más negativo con respecto al EEH.

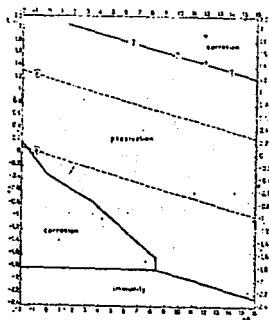


Figura 3
 Dominio teórico de corrosión, inmunidad y pasivación del titanio, a 25 °C.

En cuanto a la región de pasividad, esto es cierto solamente que la capa de óxido formada sea adherente, coherente y no porosa, como es el caso del TiO_2 . En la zona de corrosión existen iones metálicos en solución acuosa.

Los diagramas de Pourbaix están hechos para metales puros, a una temperatura de 25 °C y una presión de una atmósfera.

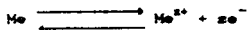
1.2.2). - Cinética de corrosión.

La inmensa mayoría de los fenómenos de corrosión que afectan

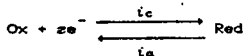
a los materiales metálicos, son de naturaleza electroquímica, es decir, su desarrollo implica la transferencia de cargas eléctricas. Esto abre enormes posibilidades de estudio y control de los procesos de corrosión a través de las medidas de variables eléctricas¹⁶

La cinética es una herramienta necesaria para evaluar si un material es adecuado para un uso determinado. Con el conocimiento de los parámetros cinéticos puede ser estudiada la velocidad de reacción anódica, catódica y en forma global.

En la superficie del ánodo de una celda electroquímica, los átomos metálicos se oxidan a iones, lo que constituye un serio desgaste en el material y provoca alteraciones en sus propiedades. La reacción se puede representar como:



donde z es el número de electrones intercambiados en la reacción. La electroneutralidad de la materia exige que en el cátodo se reduzca alguna sustancia del medio en contacto con el metal. Ambas etapas parciales o semirreacciones anódica y catódica complementan el proceso global de corrosión. Tales semirreacciones pueden expresarse en forma general de la manera siguiente:



las intensidades anódica y catódica, i_a , i_c , son proporcionales a la velocidad del proceso, que sigue la expresión de Arrhenius:

$$\begin{aligned} v_1 &= k_1 a_o & \dots (1a) \\ v_2 &= k_2 a_r & \dots (1b) \end{aligned}$$

en donde k_1 y k_2 son las constantes de velocidad en ausencia de potencial, a_o y a_r son las actividades de las especies oxidada y reducida.

Las constantes de velocidad tienen las siguientes expresio-

nes:

$$k_1 = \frac{KT}{h} \exp \left[-\frac{\Delta G_1}{RT} \right] \quad \dots (2a)$$

$$k_2 = \frac{KT}{h} \exp \left[-\frac{\Delta G_2}{RT} \right] \quad \dots (2b)$$

donde ΔG_1 y ΔG_2 son las energías libres estándar de activación de las reacciones directa e inversa respectivamente. K es la constante de Boltzman, h la constante de Plank, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta.

Cuando toman parte en la reacción especies cargadas, como es en el caso de los procesos de corrosión, la barrera de energía que deben vencer es afectada por el campo eléctrico y puede demostrarse⁴⁷ que debido a este efecto, las densidades de corriente parciales para las dos direcciones de la reacción se adaptan a las expresiones:

$$i_c = i_0 \exp \left[-\frac{\alpha z F \eta}{RT} \right] \quad \dots (3a)$$

$$i_a = i_0 \exp \left[\frac{(1 - \alpha) z F \eta}{RT} \right] \quad \dots (3b)$$

Por convención, es común expresar la corriente neta de la siguiente forma⁴⁸:

$$i_r = i_c - i_a \quad \dots (4)$$

así, substituyendo las ecuaciones anteriores en la expresión (4), se obtiene la ecuación de Butler-Volmer:

$$i_r = i_0 \left[\exp \left[-\frac{\alpha z F \eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{(1 - \alpha) z F \eta}{RT} \right] \right] \quad \dots (5)$$

siendo F la constante de Faraday, α y $(1 - \alpha)$ son coeficientes

relacionados con la caída de potencial a través de la doble capa que rodea al electrodo, η el sobrepotencial aplicado ($E' - E_{cor}$) e i_0 la densidad de corriente de intercambio.

Si el proceso de transferencia de carga no es muy rápido, será el paso controlante en la reacción, por lo que la concentración de las especies reaccionantes será la misma en el electrodo expuesto que en el seno de la solución. Esto significa que la ecuación de Butler-Volmer correlacionará la velocidad de un proceso electroquímico con una desviación del potencial de equilibrio⁴⁷.

(i).- Aproximación de bajo campo.

Cuando se aplica un sobrepotencial de 10 mV se obtienen las siguientes expresiones:

$$i = - i_0 \frac{sF\eta}{RT} \quad \dots (6)$$

$$\eta = - \frac{RTi}{sFi_0} \quad \dots (7)$$

Las ecuaciones anteriormente expuestas indican que el sobrepotencial aplicado es directamente proporcional a la densidad de corriente. Con estas relaciones se puede calcular la velocidad de corrosión, bajo una técnica denominada resistencia de polarización.

(ii).- Si se aplica un sobrepotencial de al menos 120 mV⁴⁸ ya sea en dirección anódica o catódica, se obtienen las expresiones que a continuación se presentan:

$$a = \frac{2.3RT}{\alpha sF} \log i_0 \quad \dots (8)$$

$$b = \frac{2.3RT}{\alpha sF} \quad \dots (9)$$

$$\eta = a - b \log i_0 \quad \dots (10)$$

la ecuación 10 relaciona el sobrepotencial a la densidad de corriente catódica y es conocida como ecuación de Tafel. Esta ecuación permite apreciar que a valores altos de sobrepotencial, éste es proporcional al logaritmo de la densidad de corriente.

En el comportamiento anódico se tiene:

$$a' = - \frac{2.3RT}{(1 - \alpha)nF} \log i_0 \quad \dots (11)$$

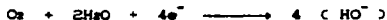
$$b' = \frac{2.3RT}{(1 - \alpha)nF} \quad \dots (12)$$

$$\eta = a' - b' \log |i| \quad \dots (13)$$

la ecuación 12 es la de Tafel para el comportamiento anódico.

(v).- Sobrepotencial por concentración.

Si la reacción catódica es la reducción de oxígeno



las moléculas de oxígeno tienen que ser transportadas del seno de la solución a la interfase electrodo-electrolito. En el seno de la solución, la concentración será constante debido al movimiento convectivo. No importando que tan forzada sea la convección, siempre existirá una capa frontera delgada en el electrodo en el cual las condiciones de flujo son tales que el transporte de O_2 , el cual es consumido en el electrodo, está determinado principalmente por difusión. El perfil de concentración que se espera está dado en la Figura 4. La velocidad de la reacción es:

$$i_L = 4FD_{O_2} \frac{C^0}{\delta} \quad \dots (14)$$

El cambio de un control por transferencia de carga a un control por difusión se muestra esquemáticamente en la figura 5, en la gráfica de sobrepotencial contra densidad de corriente y en

la Figura 6.

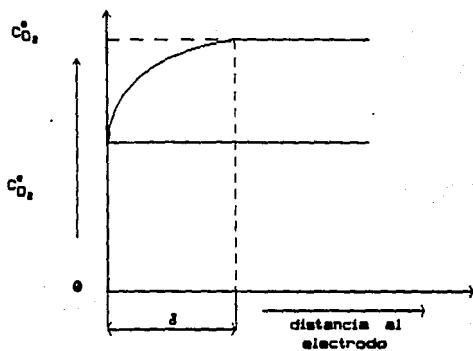


Figura 4
Perfil de Concentración

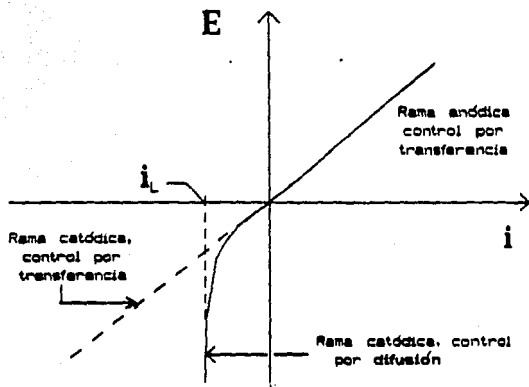


Figura 5

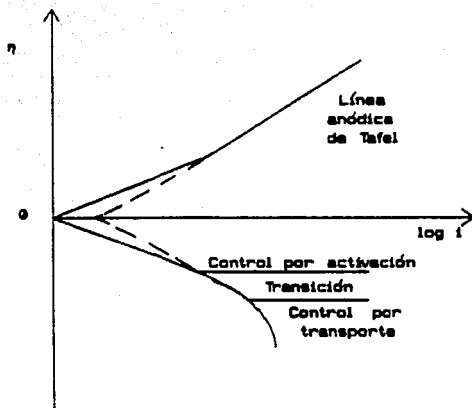


Figura 6

vi.- Pasivación y pasividad.

Las desviaciones a la conducta de Tafel para las reacciones anódicas son comúnmente causadas por la remoción del producto anódico, o por el hecho de que al ir aumentando el sobrepotencial, alguna otra reacción alternativa puede llevarse a efecto fácilmente, tanto desde el punto de vista termodinámico como cinético. En el primer caso, un aumento en el valor de sobrepotencial da como resultado un aumento en la velocidad de formación de M^{n+} , un enriquecimiento en su valor interfacial, la posibilidad de que el producto de solubilidad sea excedido y la probabilidad de que haya

una precipitación con un subsecuente cubrimiento de la superficie, dando como resultado final una disminución en la velocidad de la reacción anódica. Alternativamente, en el segundo caso la nueva reacción puede consistir en la generación de un producto sólido de corrosión formado directamente del metal, dando como consecuencia una disminución en la velocidad de reacción anódica. El diagrama de potencial contra logaritmo de la densidad de corriente en la figura 7 muestra la conducta que se espera de la cinética de electrodo. A la caída de corriente al aumentar el sobrepotencial, se le conoce como inicio de la pasividad, E_p , mientras que a la parte superior de la nariz de la curva se le denomina como la transición activo-pasivo. Cambios posteriores en el sobrepotencial arriba de E_p causan cambios pequeños en la velocidad de reacción bajo condiciones de estado estacionario. Arriba de E_p el metal ha sufrido pasivación.

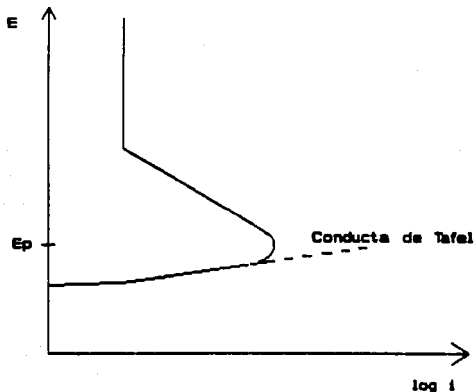


Figura 7
Desviación a la conducta de Tafel (anódica)

En principio, el diagrama de Evans está relacionado con el diagrama de Pourbaix, es decir, la transición activo-pasivo ocurre a un potencial dado por los cálculos termodinámicos cuando hay también una transición de la estabilidad del ión soluble a la estabilidad del compuesto insoluble (pasividad) tal y como se muestra en la Figura 8. En la práctica no existe una concordancia entre los valores termodinámicos y los cinéticos encontrados experimentalmente y puede haber varias razones para ello, por ejemplo, que la reacción se vuelva termodinámicamente posible para potenciales más bajos que aquellos a los cuales sea posible cinéticamente. Sin embargo la transición casi siempre se realiza si el potencial se eleva lo suficiente.

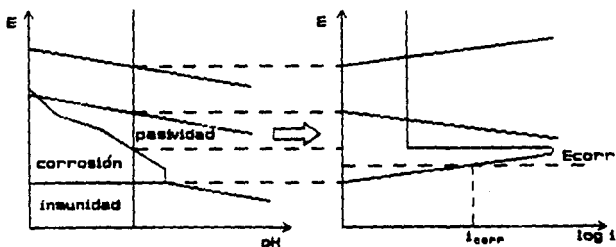


Figura 8
Relación entre el diagrama E-pH y el diagrama E-log i

Por otra parte, la Figura 9 presenta una curva de polarización cuando un electrodo es fácilmente polarizable y cuando es ligeramente polarizable.

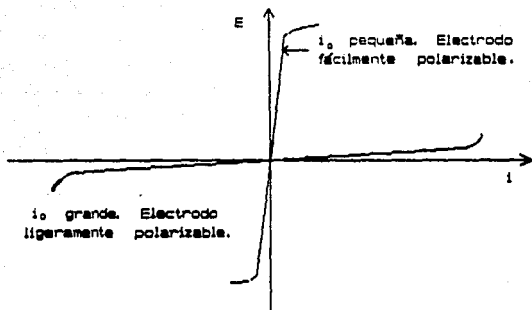


Figura 9

La figura 10 presenta un diagrama de Evans, en donde la velocidad de corrosión está controlada por una densidad de corriente límite.

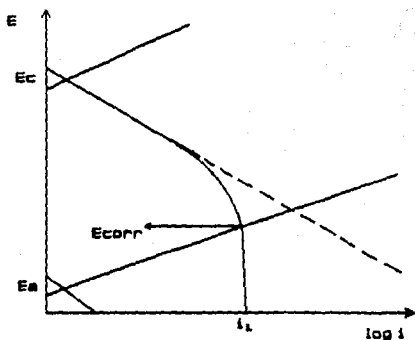


Figura 10
Control por Difusión

1.33.- METODOS GRAVIMÉTRICOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN

Uno de los factores que más han contribuido al extenso uso que se hace de los métodos gravimétricos para la valoración cuantitativa de la corrosión, es la disponibilidad general, en la

mayoría de los laboratorios, de aparatos apropiados para este fin, tales como las balanzas analíticas que garantizan una buena exactitud para muchos ensayos de corrosión. Estos métodos gravimétricos son de poca utilidad, cuando el interés primordial es el proceso de picado o corrosión estructural, tal como el ataque intercristalino. No obstante, la determinación de pérdida o ganancia de peso resulta a veces muy conveniente cuando se trata de medir la corrosión general y superficial.

La determinación de ganancia de peso es más útil y apropiada cuando la muestra retiene todos sus productos de corrosión y no está contaminada por materias extrañas. Cuando el producto de corrosión es adhesivo y de composición constante, el método de incremento de peso permite determinaciones periódicas exactas sobre la misma muestra, resultando muy apropiado para el estudio de las curvas de corrosión contra tiempo.

Las determinaciones de la pérdida de peso pueden utilizarse en una variedad de condiciones mucho más amplia que la ganancia, si bien la exactitud puede ser menor si es necesario limpiar la muestra después de la exposición. Este método es empleado normalmente en la medición gravimétrica del metal que resulta después de la prueba de corrosión¹⁰.

1.4).- METODOS ELECTROQUIMICOS PARA LA DETERMINACION DE LA VELOCIDAD DE CORROSION

El disponer de métodos rápidos y seguros para la medición de la velocidad de corrosión es de una gran importancia, especialmente en lo que se refiere a aplicaciones prácticas.

Los métodos analíticos directos, como las mediciones de pérdida de peso o bien los análisis de la solución por técnicas espectroscópicas, requieren de tiempos relativamente largos. Además, estos métodos directos están en general restringidos a sistemas en los cuales no se forman capas adherentes de productos

de corrosión.

Dada la naturaleza electroquímica de los procesos de corrosión, se han aplicado diferentes técnicas electroquímicas de medida con el objeto de determinar la velocidad de corrosión. Todos los métodos electroquímicos están basados en las leyes de Faraday que relacionan el flujo de masa por unidad de área y el tiempo, con el flujo de corriente.

Las ventajas de los métodos electroquímicos residen en el relativamente corto tiempo de medida, alta fiabilidad y la posibilidad que ofrecen de controlar la corrosión de manera continuada. Por otra parte, la principal desventaja está en la necesaria perturbación del sistema en corrosión, mediante una polarización externa impuesta, la cual puede conducir a cambios inevitables en propiedades específicas del sistema como son: la estructura superficial y la rugosidad, la adsorción y absorción de hidrógeno, la formación de capas superficiales, los procesos de sorción de inhibidores, reacciones redox superpuestas, etc. Además, todos los métodos electroquímicos son procedimientos de ajuste, los cuales presuponen un mayor o menor conocimiento de los mecanismos y cinéticas de las reacciones que tienen lugar en el sistema objeto de estudio¹⁹.

De las técnicas electroquímicas más utilizadas, se mencionan la de Resistencia de Polarización y el Método de Extrapolación de Tafel, que a continuación se describen.

1.4.10.- Método de Extrapolación de Tafel.

La extrapolación de Tafel anódica y/o catódica correspondientes a una reacción de corrosión controlada por transferencia de carga, permite determinar la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} , en el potencial de corrosión, $E = E_{corr}$ (figura 11).

La velocidad de corrosión se calcula mediante la relación:

$$\text{velocidad de corrosión (mpy)} = 0.13 i_{corr} \text{ M.P.E. / d } \quad \dots (15)$$

donde: mpy. - milipulgadas por año.

P.E. - Peso equivalente de la especie que se corroe, en gramos.

d. - Densidad, en gramos/cm³.

i_{corr.} - Densidad de corriente de corrosión, en A/cm².

Las rectas de Tafel anódica y catódica están descritas por la ecuación de Tafel

$$\eta = b \log i/i_{\text{corr}} \quad \dots (16)$$

$$\text{ó } \eta = b (\log i - \log i_{\text{corr}}) \quad \dots (17)$$

siendo b la pendiente de Tafel.

La ecuación anterior corresponde a la forma general $y = bx + a$. Luego, una representación gráfica de η vs $\log i$ debe ser una línea de pendiente b y ordenada en el origen a.

Las pendientes de Tafel anódica y catódica b_a y b_c , pueden determinarse de las ramas anódica y catódica de la representación gráfica de η vs $\log i$. Por lo general, se expresan en unidades de mV/década (ver figura 11).

La ecuación de Tafel es una aproximación de la ecuación general de una reacción electroquímica controlada por el proceso de transferencia de carga, dada por la ecuación 18. Para $\eta > 120$ mV se tiene:

$$i = i_{\text{corr}} \exp \left(\frac{azF\eta}{RT} \right) \quad \dots (18)$$

$$\bullet \log i = \log i_{\text{corr}} + \frac{azF\eta}{RT} \quad \dots (19)$$

$$\eta_a = \frac{RT}{azF} \log i/i_{\text{corr}} \quad \dots (20)$$

$$\bullet \eta_a = b \log \frac{i}{i_{\text{corr}}} \quad \dots (21)$$

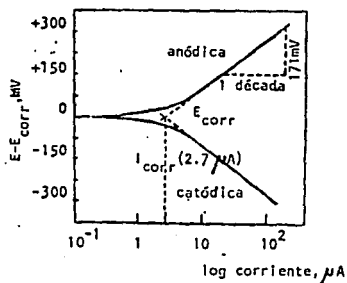


Figura 11
Extrapolación de Tafel

Las curvas de polarización pueden obtenerse en estado estacionario o no estacionario, en condiciones galvanostáticas o potencioestáticas, polarizando el electrodo hasta potenciales en que $\eta \gg RT$. Debido precisamente a esta elevada polarización aplicada al electrodo de trabajo, es posible que puedan tener lugar cambios irreversibles. Este método, es de un valor limitado para propósitos de control de la corrosión.

En muchos sistemas que presentan corrosión uniforme en medio ácido, las velocidades de corrosión determinadas por este método presentan una buena concordancia con los resultados obtenidos por las mediciones de pérdida de peso. Sin embargo, en los sistemas que contienen oxígeno en soluciones de ácido débil, neutras o alcalinas, la densidad de corriente de corrosión viene determinada

por el proceso de reducción del oxígeno, el cual está controlado por difusión

$$i_{\text{corr}} = i_{\text{anódica}} (E = E_{\text{corr}}) = i_{1, \text{O}_2} \quad \dots (22)$$

donde i_{1, O_2} es la densidad de corriente límite de difusión para la reducción del oxígeno. Bajo estas condiciones, se forman sobre la superficie del metal capas voluminosas y porosas de productos de corrosión. De aquí que la velocidad de corrosión deba ser fuertemente dependiente del tiempo y de las condiciones hidrodinámicas. En este caso, la comparación entre los resultados analíticos y electroquímicos resulta ciertamente difícil.

1.4.2). - Resistencia de polarización R_p

Desde que en 1957 Stern y Geary dieron forma al método, la medida de la Resistencia de Polarización R_p ha sido una técnica que ha contribuido notablemente al avance de los estudios de la corrosión. El procedimiento se basa en que las curvas de polarización son prácticamente rectas en un pequeño entorno de E_{corr} , y su pendiente está relacionada con la velocidad de corrosión.

Teniendo en cuenta que, en el límite, para $x \rightarrow 0$, $e^x = 1 + x$, y $e^{-x} = 1 - x$, la expresión (5) se reduce a:

$$i_{\text{corr}} = \left[\frac{\alpha z F}{RT} + \frac{(1 - \alpha) z F}{RT} \right] \quad \dots (23)$$

y considerando los valores de las pendientes de Tafel,

$$i_{\text{corr}} = \frac{1}{2.303 (1/b_a + 1/b_c)} \frac{di_t}{d\eta} \quad \dots (24a)$$

$$= \frac{b_a \cdot b_c}{2.303 (b_a + b_c)} \frac{di_t}{d\eta_t} \quad \dots (24b)$$

y para mayor simplicidad:

$$i_{\text{corr}} = B \frac{\Delta i}{\Delta E} = \frac{B}{R_p} \quad \dots (25)$$

En la práctica se aplica una pequeña polarización o ΔE de ± 10 mV generalmente y se mide el Δi correspondiente, dando nombre al método el hecho de que las dimensiones del cociente sean las de una resistencia.

El valor de la constante

$$B = \frac{b_a \cdot b_c}{2.3(b_a + b_c)} \quad \dots (26)$$

de la fórmula de Stern varía entre límites estrechos, pues tampoco es amplio el margen de variabilidad de las pendientes de Tafel y figuran además en el numerador y denominador.

La ventaja esencial de este método reside en que las polarizaciones aplicadas son tan pequeñas que no se altera prácticamente el electrodo en el proceso de medida y una misma probeta permite innumerables medidas y seguir la evolución del proceso de corrosión con el tiempo. También es más general que el de extrapolación, pues en el supuesto que la reacción catódica alcance una intensidad límite de difusión, o que la anódica se vea influenciada por un proceso de pasivación, entonces b_c o b_a se hacen infinitamente grandes, quedando:

$$i_{\text{corr}} = \frac{b_a}{2.3R_p} \quad \dots (27a)$$

O bien
$$i_{\text{corr}} = \frac{b_c}{2.3R_p} \quad \dots (27b)$$

puediendo utilizarse el método cuando el de extrapolación resulta inaplicable¹⁶.

Material.

Titanio comercialmente puro (Grado 2).

Resina epoxi Araldite 6010

Cable de cobre.

Varilla de vidrio.

Sustancias.

Agua bidestilada.

Acido sulfúrico concentrado, 97% en peso.

Solución electrolítica compuesta por ácido sulfúrico al 20% en peso.

Procedimiento Experimental.

- Preparación de la solución electrolítica.- La composición de la solución acuosa fue la siguiente:

115 ml de H_2SO_4 al 97 % en peso por litro de solución.

- Preparación de los electrodos de trabajo.- Una muestra de titanio comercialmente puro (Grado 2), fue seccionada en forma de placas con un área aproximada de un cm^2 . Se montaron sobre resina epoxi Araldite 6010, que mostró muy buena resistencia al ataque en el medio electrolítico mencionado (Fig. 12).

- Lavado.- Antes de iniciar alguna prueba, se hizo el lavado de la superficie metálica con acetona, tricloroetileno y agua bidestilada.

Descripción del equipo.

Las mediciones se hicieron a 60, 40 °C y temperatura ambiente. Para mantener la temperatura constante, en 40 y 60 °C, fue necesario el empleo de una parrilla, que previamente se estabilizó a la temperatura deseada antes de colocar el recipiente con la solución electrolítica. Los electrodos de trabajo y las muestras para pérdida de peso fueron sumergidas en la solución (fig. 13).

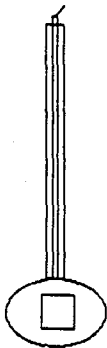
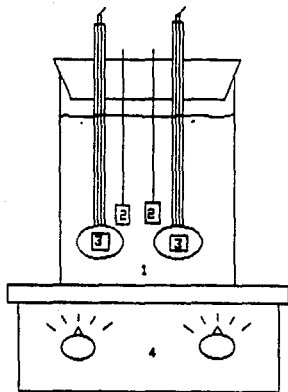


Figura 12a



Figura 12b

Electrodo de trabajo



- 1.- Solución Electrolytica
- 2.- Muestras para evaluar pérdida de peso
- 3.- Electrodo de trabajo
- 4.- Parrilla

Figura 13

Se utilizó una celda de 3 electrodos la cual incluye: el de trabajo (titanio), el de referencia (calomel) y el contraelectrodo de grafito (fig. 14). Los electrodos mencionados se conectaron a su respectiva entrada en el potencióstato PAR 173 . A su vez, el potencióstato se acopla con una computadora personal APPLE II mediante una interfase IEEE 488. El multímetro se conectó como una opción para verificar los valores de potencial que son desplegados en pantalla (Fig. 15).

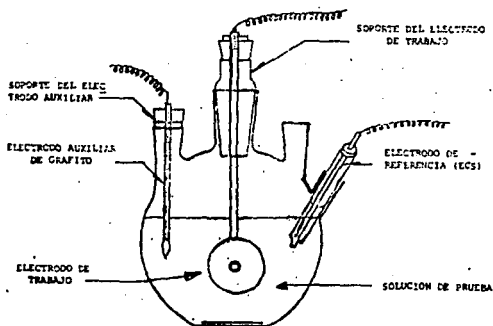


Figura 14

DIAGRAMA ESQUEMATICO DE LA CELDA DE POLARIZACION.

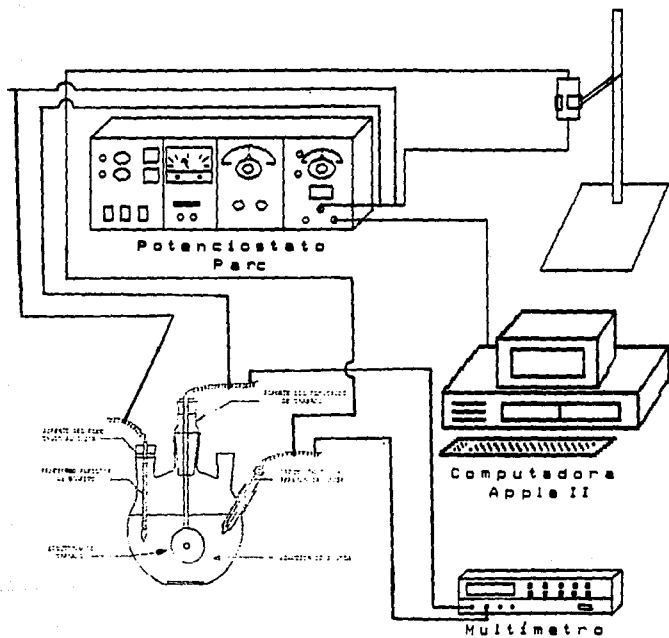


figura 15

2.1). - Método Gravimétrico.

2.1.1). - Pérdida de Peso.

Las placas de titanio fueron lavadas con acetona, tricloroetileno y por último con agua bidestilada. Posteriormente fueron pesadas en una balanza analítica con precisión de 0.0001 gramos. Se midió el área de las muestras y se colocaron en el mismo recipiente que los electrodos de trabajo, esto a las tres temperaturas. Los tiempos que permanecieron sumergidas fueron: temperatura ambiente 52 días; 40 °C 37 días; 60 °C 5 y 9 días. Una vez transcurridos los periodos de tiempo mencionados, las placas se decaparon con una solución de HF al 2% y se procedió a realizar la pesada final.

2.2). - Métodos electroquímicos.

Para realizar las mediciones, se vertió la solución electro-lítica del recipiente en que se encontraban sumergidos los electrodos de trabajo a la celda de tres electrodos. Enseguida se hicieron las conexiones al potencióstato PAR, de los diferentes electrodos (de trabajo, de referencia y el contraelectrodo de grafito). También se conectó la interfase del potencióstato a la computadora APPLE II, con lo cual se puede dar inicio a las mediciones experimentales (figura 15).

Los experimentos electroquímicos realizables con el sistema descrito, se eligen mediante la ejecución del programa M276²⁰, que es un paquete elaborado con este propósito.

2.2.1). - Determinaciones electroquímicas.

2.2.1.1). - Potencial de corrosión contra tiempo.

Con las probetas preparadas, la primera prueba que se efectuó fue la de potencial de corrosión contra tiempo. En este caso, es posible apreciar la tendencia que sigue el potencial de corrosión en un lapso corto. También se puede conocer el valor del tiempo en

el cual el potencial de corrosión tiende a ser estable.

El potencial de corrosión fue medido cada día, con objeto de conocer su comportamiento en intervalos de tiempo grandes.

2.2.1.2D.- Resistencia de polarización.

Las pruebas de resistencia de polarización (R_p) se realizaron aplicando sobrepotenciales de ± 20 mV. Se escogieron estos valores debido a las dificultades en el barrido que se presentan cuando los sobrepotenciales son de ± 10 mV. Las gráficas que se obtuvieron son como la que se muestra en la figura 16. La intensidad de corriente a los valores de $E_{corr} + 20$ mV y $E_{corr} - 20$ mV fueron registrados. Con estos valores, se hicieron los cálculos de R_p usando la relación:

$$\frac{\Delta i}{\Delta E} = \frac{1}{R_p} \quad ; \quad R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i}$$

la i está dada en $\mu A/cm^2$, por lo que la diferencia de potencial se multiplica por 1000, quedando:

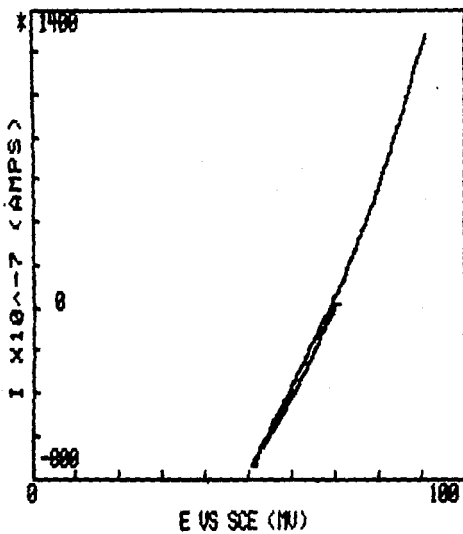
$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{mV \cdot 1000}{\mu A} = \frac{\mu V}{\mu A} \Omega \cdot cm^2$$

Las pruebas de R_p se realizaron una por día. A temperatura ambiente y a $40^\circ C$, el periodo de prueba fue de 21 días. A $60^\circ C$, fue de 5 días.

2.2.1.3D.- Extrapolación de Tafel.

Para esta serie de experimentos, los sobrepotenciales aplicados fueron de ± 300 mV a partir del potencial de corrosión. La imposición de estos valores de sobrepotencial obedecen a la finalidad de saber si en el sistema se presentan desviaciones al comportamiento descrito por la ecuación de Tafel, (corriente límite en la región catódica y o pasivación en la parte anódica)^{15,17}.

TITANIO 2 RPS



EXPERIMENT TYPE: CYCLIC VOLTAMMOGRAM
 INITIAL E (MV) 71
 VERTEX E (MV) 51
 FINAL E (MV) 91
 SCAN RATE (MV/S) 1

Gráfica de Resistencia de Polarización.

Figura 10.

Debido a que el sobrepotencial es grande, se pueden generar cambios significativos en la superficie de la placa de titanio¹⁷. Por esta causa, las pruebas de extrapolación de Tafel se realizaron cada 7 días; esto a temperatura ambiente y 40 °C. A 60 °C, se realizó al quinto día de iniciada la prueba.

La forma de hacer la extrapolación y obtener la i_{corr} se describió en el capítulo I. La velocidad de corrosión se calculó con la relación:

$$C \text{ (mpy)} = \frac{0.13 \cdot i_{corr} \cdot P.E.}{d}$$

El peso equivalente de la especie en estudio es 23.05 g/eq-gr, y la densidad es 4.51 g/cm³²⁰.

III

Resultados

Los resultados experimentales obtenidos, se reportan en las tablas que se presentan en este capítulo.

3.1). - Método Gravimétrico.

3.1.1). - Pérdida de peso.

Tabla 3.1						
	TEM. AMB.		T = 40 °C		T = 60 °C	
Area	1.5950	0.9450	1.3500	1.1700	1.4850	0.4410
Pesoinic.	0.2858	0.1805	0.2888	0.2505	0.5840	0.1835
Pesofinl	0.2832	0.1852	0.2668	0.2487	0.0030	0.1774
Dif. peso	0.0006	0.0003	0.0018	0.0018	0.5810	0.1081
Tiempo	52	52	37	37	8	5
V _{corr}	0.2505	0.2114	1.2478	1.4397	1453.5	1658.2
V _{corr} prom	0.2320		1.3438		1556.8	

Las áreas están dadas en cm², las medidas de peso en gramos, el tiempo de prueba en días y la velocidad de corrosión en milipulgadas por año.

3.2). - Métodos electroquímicos.

3.2.1). - Potencial de corrosión contra tiempo.

Las gráficas de E_{corr} contra tiempo en un periodo corto (30 minutos a una hora), están enumeradas como Figuras 17,18 y 19.

En la Tabla 3.2 se anotan los datos de potencial de corrosión contra tiempo durante todo el periodo experimental. La prueba se hizo por duplicado, por lo que se anota el valor promedio de E_{corr}. En la Figura 20 se muestra el comportamiento de los potenciales de corrosión durante varios días.

Tabla 3.2					
T AMBIENTE		T = 40 °C		T = 60 °C	
Día	Ecorr	Día	Ecorr	Día	Ecorr
0	21	0	67	0	41
3	-68	3	75	2	48
4	-70	4	70	3	64
5	-67	5	61	4	52
6	-70	6	63	5	50
7	-67	7	71		
8	-70	9	58		
17	-76	10	64		
18	-79	11	65		
19	-74	13	67		
20	-73	14	71		
21	-71	16	67		
		18	82		
		19	57		
		20	64		
		21	74		

3.2.2D) - Resistencia de polarización contra tiempo.

La Tabla 3.3 contiene los datos de resistencia de polarización a través del tiempo, durante el periodo experimental.

Tabla 3.3					
T AMBIENTE		T = 40 °C		T = 60 °C	
Día	Rp	Día	Rp	Día	Rp
0	70797	0	24434	0	13333
3	42965	3	18578	2	2832
4	38351	4	29347	3	441
5	32879	5	15503	4	833
6	36664	6	12269	5	83
7	37037	7	23391		
8	39920	8	18348		
17	40423	10	18461		
18	30769	12	16138		
19	45596	13	16957		
20	42016	14	20101		
21	31404	15	16667		
		18	19047		
		20	17937		
		21	14705		

Con esta información, se genera la Figura 21.

3.2.3).- Extrapolación de Tafel.

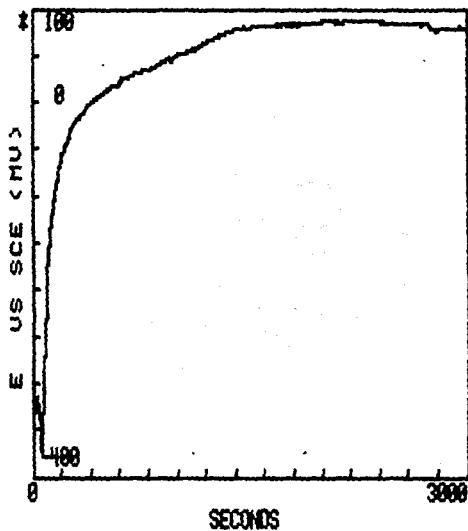
Se obtuvieron los datos que se reportan en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4					
T AMBIENTE		T = 40 °C		T = 60 °C	
Día	Vcorr	Día	Vcorr	Día	Vcorr
0	162	0	2358	0	6273
3	815	7	2358	5	33274
17	914	14	2974		
		21	1973		

La velocidad de corrosión se reporta en milipulgadas por año.

La Figura 22 se traza con los datos de la Tabla 3.4.

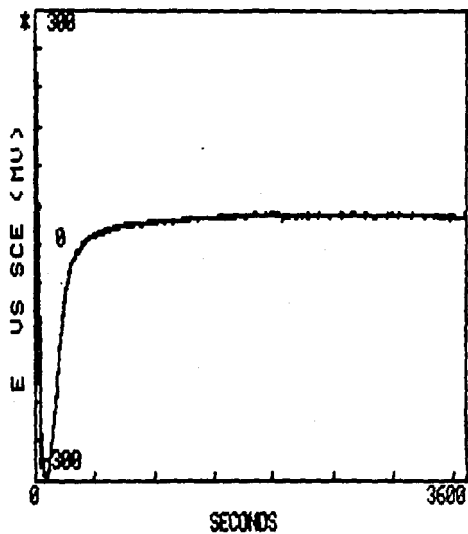
TITANIO 2 ET



EXPERIMENT TYPE: ECORR VS TIME
SECONDS/POINT 10
TOTAL TIME (SEC) 3000

Figura 17
Potencial de corrosión contra tiempo
Temperatura: 20 °C

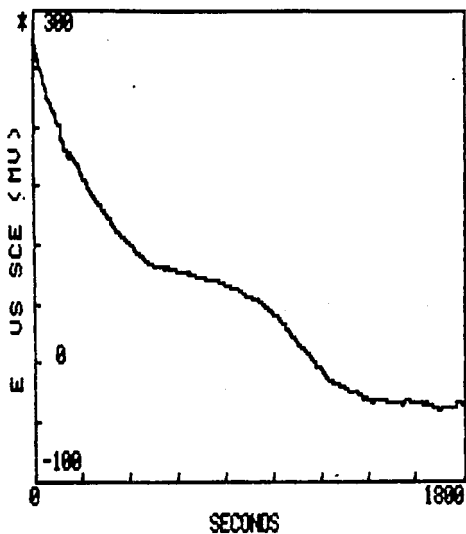
T16 ET



EXPERIMENT TYPE: ECORR VS TIME
SECONDS/POINT 1
TOTAL TIME (SEC) 3600

Figura 18
Potencial de corrosión contra tiempo
Temperatura: 40 °C

TITANIO 1A



EXPERIMENT TYPE: E CORR VS TIME
SECONDS/POINT 5
TOTAL TIME (SEC) 1800

Figura 19
Potencial de corrosión contra tiempo
Temperatura: 60 °C

Figura 20
53

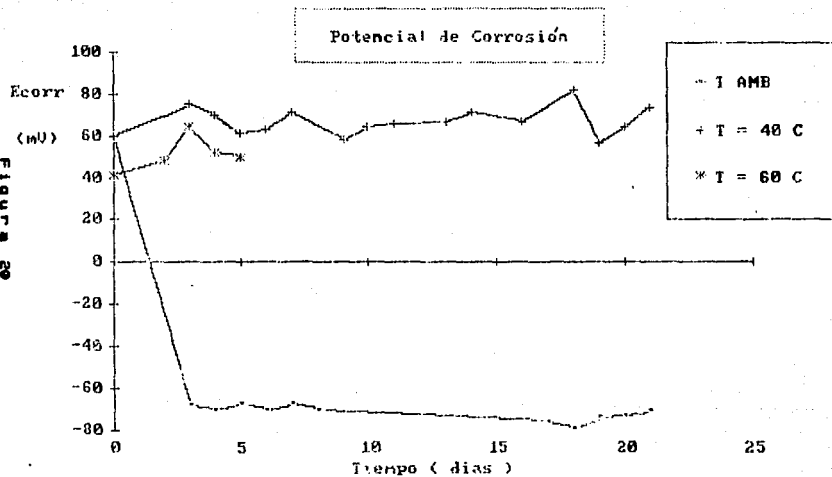
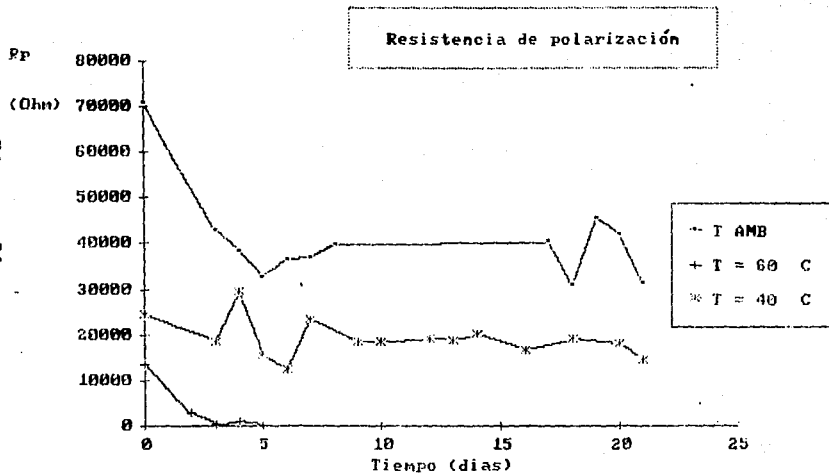
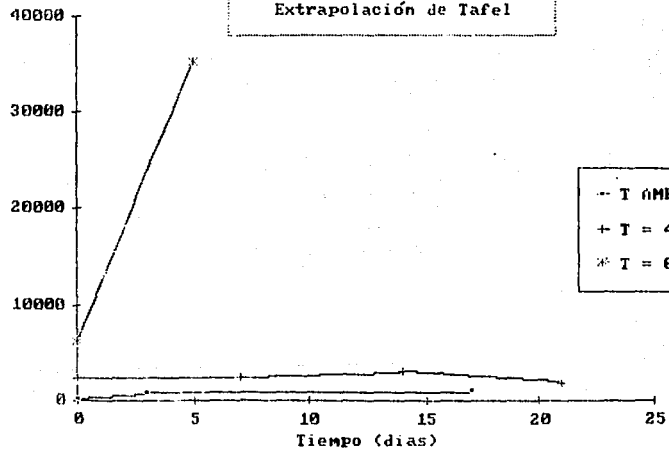


FIGURA 21
54



25
EJERCICIO 22

U_{corr}
(mpy)



IV

Discusión de Resultados

Pérdida de peso.

Los valores de velocidad de corrosión anotados en la Tabla 3.1 son del mismo orden que los reportados en la bibliografía para condiciones similares^{1,9,21}. La diferencia en los valores de velocidad de corrosión en las muestras sumergidas para cada temperatura es reducida (Tabla 4.1), lo que da una mayor certeza de la precisión de las mediciones.

Potencial de corrosión vs. tiempo.

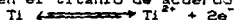
Temperatura ambiente. - La Figura 17 muestra que a temperatura ambiente al inicio del experimento, el potencial tiende hacia valores activos cercanos a -400 mV vs un electrodo de calomelanos saturado (ECS), pero posteriormente adquiere un comportamiento noble y se logra estabilizar a valores próximos a 60 mV en un lapso de 1500 segundos.

En la figura 23, se representa un seguimiento de la variación del potencial de corrosión en los primeros segundos del experimento sobre un diagrama de Pourbiax al pH de trabajo.

Se aprecian 2 etapas desde la inmersión de la probeta hasta la estabilización del potencial de corrosión. La primera etapa está comprendida del punto 1 al punto 2. Al inicio, el valor del potencial está ubicado dentro de la zona de corrosión y a la vez, dentro la zona de desprendimiento de hidrógeno. El potencial se desplaza hacia valores mas activos, lo que indica que la reacción:



es favorecida, removiendo la capa de TiO_2 , produciendo la corrosión en el titanio de acuerdo a la reacción:

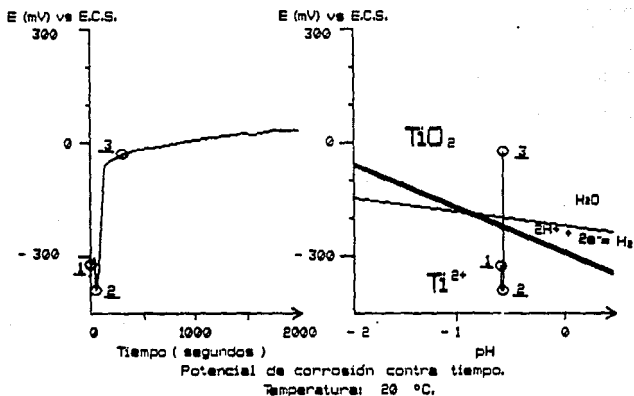


lo que llevaría a velocidades de corrosión elevadas.

Una segunda etapa se indica de los puntos 2 a 3, en la cual se observa una tendencia hacia potenciales nobles. Esto se explica por la presencia de O_2 en la solución, puesto que aún en pequeñas cantidades, reacciona con el titanio regenerando la capa de TiO_2

en los lugares en que hubiera sido atacada^{1,2,4,21}.

Figura 23



Con la formación de la capa de TiO_2 , el potencial se desplaza vertiginosamente hacia valores nobles.

La aparición de las etapas en cuestión, involucra una competencia entre las reacciones de corrosión:



→ remoción de la capa de TiO_2



y pasivación del titanio:



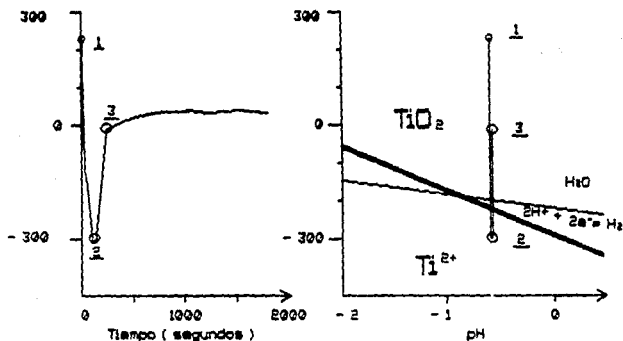
en un principio es dominada por las reacciones que promueven la corrosión durante un pequeño periodo de tiempo, pero finalmente

predomina la reacción de oxidación del titanio, estabilizándose el potencial de corrosión dentro de la zona de pasividad como TiO_2 .

En la Figura 20 se observa que el potencial es alto al inicio, pero tiende a disminuir y establecerse dentro de pequeños intervalos de valores, cercanos a -70 mV, en un periodo de dos días.

El comportamiento del potencial de corrosión a esta temperatura, se inicia con valores activos, con posterior tendencia a la polarización anódica para luego mostrar un desplazamiento hacia potenciales catódicos y estabilizarse.

Figura 24



Potencial de corrosión contra tiempo.
Temperatura: $40^{\circ}C$

Temperatura: $40^{\circ}C$. - A esta temperatura, se aprecia (Figura 18), que el potencial de corrosión parte de 250 mV vs ECS, pero en 100 segundos llega hasta -300 mV, para enseguida seguir una tendencia a la polarización anódica hasta un potencial de 50 mV.

donde alcanza estabilización, esto se logra a los 500 segundos de iniciado el experimento.

De igual manera que a temperatura ambiente, se presentan 2 etapas en la curva de potencial de corrosión contra tiempo, que se representan sobre un diagrama Potencial-pH en la figura 24.

En el punto 1, que marca el inicio del experimento, el potencial de corrosión corresponde a la especie pasivada (TiO_2). La elevada concentración de H^+ activa al metal trasladándolo a potenciales menores, que lo colocan dentro de las zonas tanto de corrosión, como de desprendimiento de hidrógeno (punto 2). La superficie del electrodo de trabajo es alterada. Las reacciones de formación de hidrógeno:



y de corrosión del titanio:



son propicias.

A partir del punto 2, el potencial muestra una tendencia hacia valores nobles hasta llegar al punto 3. Este cambio es debido a que la película de TiO_2 es restituida por la presencia de O_2 en la solución, de acuerdo a la reacción:



En forma análoga a la prueba realizada a temperatura ambiente, se observa que en el punto 2 se establece una competencia entre las reacciones de corrosión y pasivación del titanio, predominando en ambos casos la que lleva a la formación del TiO_2 .

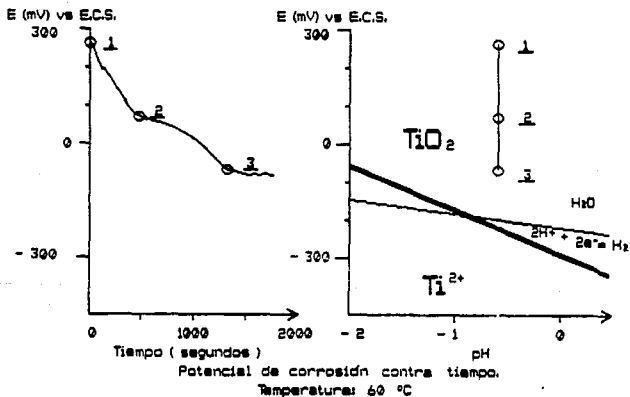
En un periodo largo de tiempo Figura 20, se observa que el intervalo de variación en el potencial de corrosión es pequeño (entre 50 y 70 mV).

Temperatura: 60 °C. - El potencial de corrosión inicia con un valor de 240 mV, disminuyendo paulatinamente hasta 75 mV en un lapso de 400 segundos en que se presenta una variación en la velocidad de cambio del potencial contra el tiempo. A 1400 segundos,

el potencial de corrosión parece alcanzar una estabilidad en un valor de -30 mV, sin que se aprecie una tendencia hacia valores nobles como sucedió con las pruebas a 20 y 40 °C (Figura 19).

La representación de la variación del potencial de corrosión sobre un diagrama de Pourbiax, se ilustra con la figura 25. Se observa que del punto 1 al punto 2 el cambio de potencial es mas rápido que de los puntos 2 a 3. Con lo anterior, se advierte que aunque la variación del potencial sea mas lenta hasta estabilizarse, el único proceso que tiene lugar es el que lleva a la activación del metal. Sin embargo, ésta activación no es tan fuerte para colocar al metal en un intervalo de valores que lo ubiquen dentro de la zona de corrosión. Este comportamiento difiere con las pruebas análogas a temperatura ambiente y 40 °C, en los cuales hay una competencia entre reacciones de activación y pasivación.

Figura 25



La solubilidad de O_2 en la solución es de gran importancia en el proceso de pasivación del titanio. La Figura 26 permite conocer la concentración de O_2 en agua en estado líquido. La cantidad de O_2 disminuye con el aumento de la temperatura. A $20^\circ C$, se tiene aproximadamente $5 \text{ mg } O_2/100 \text{ g } H_2O$; para $40^\circ C$, la concentración es de $3 \text{ mg } O_2/100 \text{ g } H_2O$ y para $80^\circ C$ es de $2 \text{ mg } O_2/100 \text{ g } H_2O$ ²².

La diferencia en la cantidad de O_2 disuelto, influye en la formación de la capa de TiO_2 . Esto explica porqué a temperatura ambiente y a 40 , aunque se presenta una activación, el titanio rápidamente se pasiva nuevamente, lo que no sucede a $80^\circ C$, en el que el proceso dominante es la activación.

En el caso del titanio, la presencia de oxígeno es benéfica, formando una película pasiva que protege al metal. La Figura 27 muestra un efecto negativo causado por la presencia de O_2 ²²

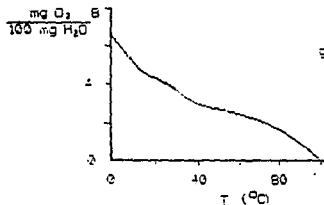


Figura 26

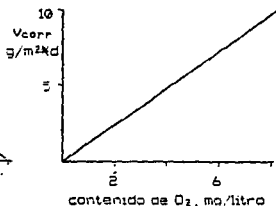


figura 27

En el experimento a 5 días, el potencial de corrosión varía entre 40 y 60 mV (Figura 20), es decir, con una diferencia de 20 mV , que son intervalos similares que los que se presentan a las temperaturas anteriores. Resultados semejantes han sido reportados en la bibliografía²³.

Las pruebas de potencial de corrosión contra tiempo a

periodos cortos (30 a 60 min) y largos (5 y 21 días), permiten afirmar que el potencial de corrosión es característico para el titanio a las condiciones de pH y temperatura establecidas.

Resistencia de Polarización.

Temperatura ambiente. - De la Figura 21, se observa que la R_p inicia con un valor elevado (70,000 Ω), reduciéndose hasta valores cercanos a los 30,000 Ω al tercer día, permaneciendo en un intervalo de valores de 35,000 a 45,000 Ω .

Temperatura: 40 °C. - A esta temperatura, la R_p muestra diferencias notorias de valores en un rango de 15,000 a 25,000 Ω , pero a partir del octavo día, se llega a una estabilidad, reduciéndose a un intervalo de 18,000 a 20,000 Ω (Figura 21).

Temperatura: 60 °C. - La R_p inicia con un valor alto (13,000 Ω), y posteriormente disminuye a valores menores de 1,000 Ω al tercer día (Figura 21).

La R_p es inversa a la velocidad de corrosión, por lo que a valores de R_p altos, el ataque por corrosión será menor. La temperatura tiene un efecto importante en la variación de R_p , siendo notoria la diferencia en los intervalos de valores obtenidos.

Extrapolación de Tafel.

Temperatura ambiente. - En la Figura 22 se observa que, al inicio, la velocidad de corrosión obtenida por el método de extrapolación de Tafel, es pequeña (180 mpy) comparada con las líneas de 40 y 60 °C. Al tercer día, aumenta a 815, y a 17 días a 815 mpy, mostrando una tendencia a la estabilización. Esto puede ser debido a que se presenta el fenómeno de pasivación en potenciales de aproximadamente 120 mV vs ECS (Figuras 28 y 29). En el estado pasivo, la capacidad de flujo de corriente disminuye, y con ello

la velocidad de corrosión¹⁹, como se mencionó en el capítulo I. El cálculo de la velocidad de corrosión considerando la curva de polarización anódica no es confiable, porque es una desviación a la conducta de Tafel.

Temperatura: 40 °C.- A esta temperatura, la velocidad de corrosión toma valores desde 1,850 a 3,000 mpy (Tabla 3.4) durante 21 días, es decir alcanza una estabilidad rápidamente.

No se llega al estado de pasivación, a diferencia de las pruebas con las pruebas a temperatura ambiente (Figuras 30 y 31).

Temperatura: 80 °C.- La velocidad de corrosión es muy elevada (Tabla 3.4) siendo al inicio 6,275 mpy. Al quinto día, alcanza 35,300 mpy, lo que representa un incremento muy considerable. Debido al corto periodo de experimentación, no se realizaron más pruebas que exhibieran alguna tendencia hacia una estabilización o prolongaran la línea de corrosión acelerada.

Las pendientes son muy pronunciadas. En la región anódica, no se presenta pasivación (Figura 32). En la región catódica, la tendencia es hacia una corriente límite (Figura 33).

Se aprecia en esta serie de resultados, que la temperatura es una variable determinante en los procesos de corrosión. Es notorio el hecho de que, a temperatura ambiente y 40 °C, los valores son cercanos, siendo distantes a 80 °C.

Comparación de las técnicas experimentales.

En la discusión de cada una de las técnicas, se advierte que la variación de la temperatura afecta directamente la cinética de corrosión. En los diversos casos (pérdida de peso, Rp, extrapolación de Tafel), la velocidad de corrosión aumenta con el incremento de la temperatura. Se destaca que a 80 °C, el proceso corrosivo es notablemente mayor. La expresión de Arrhenius relaciona la constante de velocidad k con la temperatura²⁴.

$$k = A e^{-E/RT}$$

donde A es una constante que se denomina factor de frecuencia o factor preexponencial; k es la energía de activación; R es la constante de los gases y T es la temperatura absoluta. La r se encuentra como factor exponencial, por lo que un cambio en su valor, afectará a la constante k , y con ello la cinética de reacción.

La velocidad de corrosión obtenida por el método de extrapolación de Tafel difiere notablemente de la reportada para pérdida de peso. Esta discordancia se presenta en investigaciones análogas^{22,25}. La causa de esta diferencia es debida a que al aplicar el sobrepotencial en sentido catódico, se desplaza el potencial hasta valores que lo ubican dentro de la zona de generación de H_2 , efectuándose la reacción:



lo que provoca la remoción de la capa de TiO_2 de la superficie, dejando al titanio descubierto. En estas condiciones de potencial y pH, la reacción que se lleva a cabo es:



cuya velocidad de corrosión es mayor que la obtenida por pérdida de peso cuando está presente la película de TiO_2 .

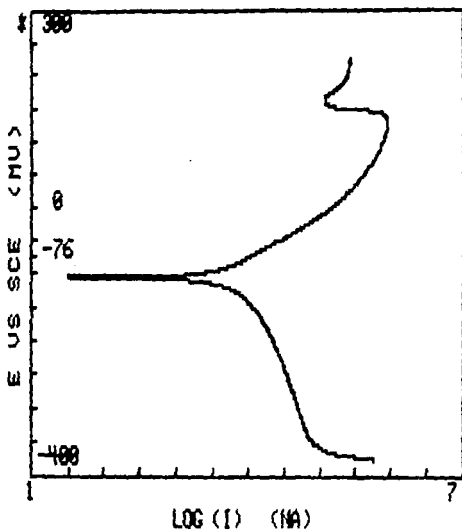
Es de mencionarse que para medir la velocidad de corrosión del titanio puro, se presentan serias dificultades, como la formación del óxido TiO_2 sobre la superficie con pequeñas cantidades de agua, o de oxígeno^{1,2,4,21}. Una de las alternativas para la medición de la velocidad de corrosión del titanio puro es introducir al sistema una corriente de hidrógeno, para asegurar que no exista la barrera de TiO_2 . Esto lo convertiría en un método experimental de mucho riesgo. Con el método de extrapolación de Tafel, se obtienen los datos deseados en forma sencilla y segura.

Lo anterior permite recalcar la importancia de la información que se obtiene por el método de extrapolación de Tafel, con la

cual se puede explicar el comportamiento de un material en un medio determinado.

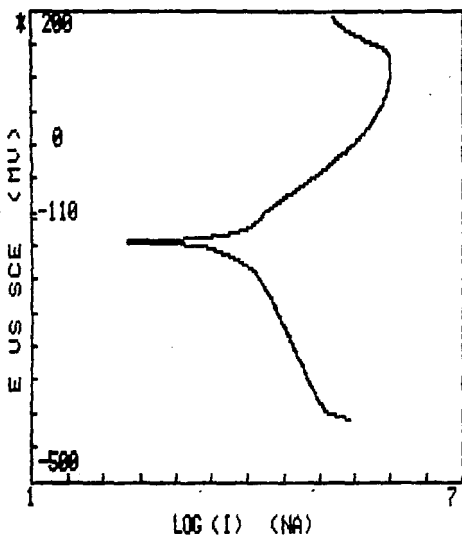
Los datos mencionados, deben tomarse en cuenta en el diseño de equipo de intercambio de calor, dado que se presenta un aumento súbito en la velocidad de corrosión con el cambio de temperatura de 40 a 80 °C.

T12 TAF2



EXPERIMENT TYPE: TAFEL PLOT
INITIAL E (MV) -376
FINAL E (MV) 224
SCAN RATE (MV/S) 1
ECORR (MV) -76
AREA (CM^2) 0
EQUIV WEIGHT (G) 0
DENSITY (G/CM^3) 0
CTC (V/DECADE) 0
ATC (V/DECADE) 0

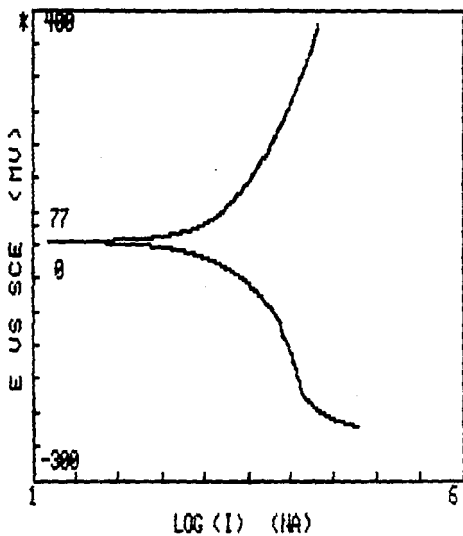
Figura 28
Temperatura: 20 °C



EXPERIMENT TYPE:	TAFEL PLOT
INITIAL E (MV)	-110
FINAL E (MV)	190
SCAN RATE (MV/S)	1
ECDRR (MV)	-110
AREA (CM ²)	0
EQUIV WEIGHT (G)	0
DENSITY (G/CM ³)	0
CTC (V/DECADE)	0
ATC (V/DECADE)	0

Figura 29

Temperatura: 20 °C

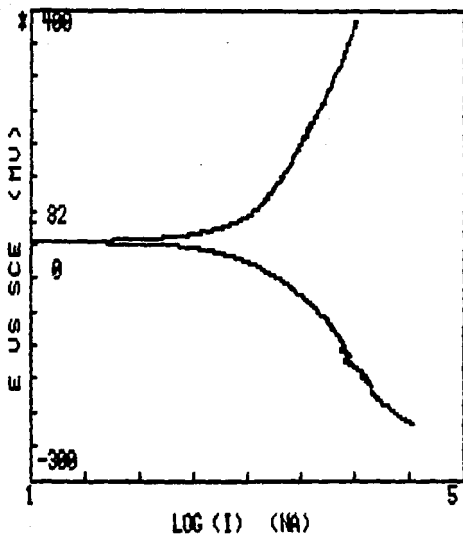


EXPERIMENT TYPE: TAFEL PLOT
 INITIAL E (MV) -225
 FINAL E (MV) 377
 SCAN RATE (MV/S) 1
 ECDRR (MV) 77
 AREA (CM²) 0
 EQUIV WEIGHT (G) 0
 DENSITY (G/CM³) 0
 CTC (V/DECADE) 0
 ATC (V/DECADE) 0

Figura 30

Temperatura: 40 °C

T15 TAF5

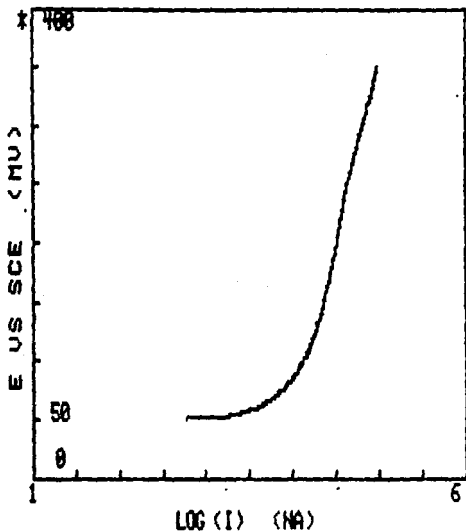


EXPERIMENT TYPE: TAFEL PLOT
INITIAL E (MV) -218
FINAL E (MV) 382
SCAN RATE (M/V/S) 1
ECORR (MV) 82
AREA (CM^2) 0
EQUIV WEIGHT (G) 0
DENSITY (G/CM^3) 0
CTC (V/DECADE) 0
ATC (V/DECADE) 0

Figura 31
Temperatura: 40 °C

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

TITANIO 2 AND

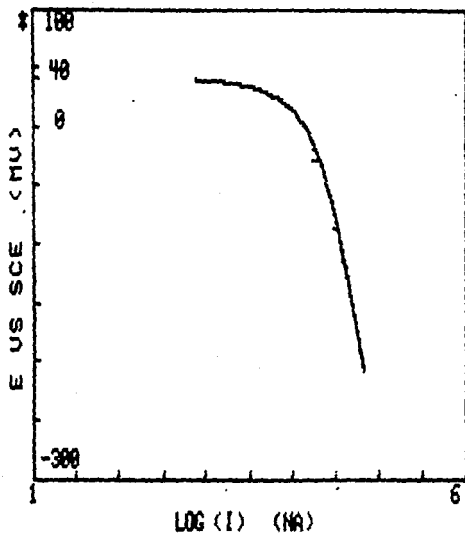


EXPERIMENT TYPE:	TAFEL PLOT
INITIAL E (MV)	50
FINAL E (MV)	350
SCAN RATE (MV/S)	1
ECORR (MV)	50
AREA (CM ²)	0
EQUIV WEIGHT (G)	0
DENSITY (G/CM ³)	0
CTC (V/DECADE)	0
ATC (V/DECADE)	0

Figura 32

Temperatura: 60 °C

TITANID 2 CAT



EXPERIMENT TYPE: TAFEL PLOT
 INITIAL E (MV) 40
 FINAL E (MV) -210
 SCAN RATE (MV/S) 1
 ECORR (MV) 40
 AREA (CM²) 0
 EQUIV WEIGHT (G) 0
 DENSITY (G/CM³) 0
 CTC (V/DECADE) 0
 ATC (V/DECADE) 0

Figura 33

Temperatura: 80 °C

11

Conclusiones

De los resultados experimentales obtenidos, se puede concluir lo siguiente:

- La temperatura es una variable determinante en el comportamiento electroquímico del titanio en ácido sulfúrico. Es evidente un aumento súbito en la velocidad de corrosión con la variación de la temperatura de 40 a 60 °C
- El potencial de corrosión es característico para el titanio a las condiciones de temperatura y pH establecidas.
- El efecto de pasivación en el titanio reduce considerablemente la velocidad de corrosión.
- La marcada diferencia en los valores de velocidad de corrosión obtenidos por pérdida de peso y extrapolación de Tafel, es debida a que se evalúan para titanio con una capa superficial de TiO_2 en el primer caso, y para titanio puro en el segundo caso.
- El método de extrapolación de Tafel proporciona información valiosa para entender el comportamiento electroquímico del sistema estudiado.

Bibliografía

1. - Philip, A.S. Corrosion and Corrosion Protection Handbook. Marcel Dekker, Inc., New York, , 146-169.
2. - Mc Donald, D. Use of titanium in proceses plant soars as price drops. Process Engineering, oct., 1972, 86-88.
3. - ASTM
Annual book of ASTM standards. Nonferrous metals. Nickel, Lead, Tin alloys; precious, primary, reactive metals, 9, 1977.
4. - Frederick, H. Vornis, " Exotic " metals their use as construction materials. Material Protection, Aug, 1966, 21-24.
5. - Metals Handbook. ASM International Handbook Committee, USA, 13, 1987.
6. - Giesckman, P., Gegner, I., The catastrophic corrosion behavior of titanium processes. Material Protection, oct, 1967, 22-27.
7. - Genescá, J., Campo, J., Tomás, J. y Victori, L. Corrosión anódica del Titanio en medios halogenados. Afinidad, Barcelona, 34, 1977, 449-453.
8. - Arce, O., Titanio: recopilación y análisis de estudios de los yacimientos mexicanos y de los procesos de aprovechamiento. Tesis, UNAM, 1979.
9. - West, J., Basic corrosion and oxidation. Wiley, New York, 1980.
10. - Corrosion Education Manual, 2nd ed. Federación Europea de la Corrosión, Estocolmo, 1974.

- 11.- López, M. F., Estudio sobre la resistencia a la corrosión de electrodepósitos de bismuto. Tesis, UNAM, 1988.
- 12.- Evans, U.R., An introduction to metallic corrosion. Arnold, London, 1961.
- 13.- Vásquez M.R., Métodos de ensayo para determinar la eficiencia electroquímica de ánodos de sacrificio. Tesis, UNAM, 1988.
- 14.- Summers, B.D., Manual de Química. Grupo Editorial Iberoamericano, México, 1983.
- 15.- Pourbaix, M., Atlas of Electrochemical Equilibrio. Pergamon, Oxford, 1966.
- 16.- Coordinador González F. J., Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid, España, 1984.
- 17.- Denaro, A., Elementary Electrochemistry, Butterworths, London, 1979.
- 18.- Champion, F.R., Ensayos de Corrosión. Urmo S.A Ediciones, México, 1978.
- 19.- Genescá J. y Avila J., Métodos electroquímicos para la medición de la velocidad de corrosión. Curso Internacional de Corrosión, IMP, 1983.
- 20.- Application Note. Tafel Plots, Parc A. N., 1977.
- 21.- Sheir, M., Corrosion metal enviroments reactions. Tien Wah Pres, Londres, 1979.

- 22.- Gellings, P. J. Introduction to corrosion prevention and control for engineers. Delft University Press, Rotterdam, 1976.
- 23.- Shams, A., Hammoud, A. Kinetics of oxide growth on titanium in water, 4th Middle East Corrosion Conference, 1988, 89-105.
- 24.- Castellán, G. W. Fisicoquímica. Fondo Educativo Interamericano, México, 1976.
- 25.- Rauscher, A., Lukács, Z. Effect of temperature on the electrochemical behavior of titanium, Werkst. Korrosion, 2, 1988, 290-292.