

23  
200



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"PROCESOS DE ATAQUE LOCALIZADOS  
POR PICADURA EN ACEROS  
INOXIDABLES"

TRABAJO ESCRITO

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERO QUIMICO METALURGICO  
P R E S E N T A ;

JOSE DE JESUS RESENDIZ RESENDIZ

TECIS CON  
FALLA DE ORIGEN



## **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.

# TESIS CON FALLA DE ORIGEN

# PROCESOS DE ATAQUE LOCALIZADOS POR PICADURA EN ACEROS INOXIDABLES

## CAPITULO I

### INTRODUCCION

- A) IMPLICACIÓN ECONÓMICA Y SOCIAL DE LA CORROSIÓN METÁLICA.
- B) OBJETIVO.

## CAPITULO II

### METALURGIA DEL ACERO INOXIDABLE

- 2.1. TIPOS DE ACEROS INOXIDABLES.
- 2.2. IDENTIFICACIÓN DE ACEROS INOXIDABLES.
  - 2.2.1 GRUPO A.
  - 2.2.2 GRUPO B.
  - 2.2.3 GRUPO C.
- 2.3. ESTRUCTURA Y PROPIEDADES MECÁNICAS DE ACEROS INOXIDABLES.
  - 2.3.1 ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.
  - 2.3.2 ACEROS INOXIDABLES FERRÍTICOS.
  - 2.3.3 ACEROS INOXIDABLES MARTENSÍTICOS.
- 2.4. FORMAS DE CORROSIÓN.
- 2.5. CORROSIÓN POR PICADURA.
  - 2.5.1 MECANISMO.
  - 2.5.2 VELOCIDAD.
  - 2.5.3 VARIABLES METALÚRGICAS.

## CAPITULO III

### MECANISMOS DE PICADURA.

- 3.1 EL MECANISMO DE PROCESOS DE TRANSPORTE Y PICADURA DE METALES.
- 3.2 MODELO DE PICADO.
- 3.3 DIAGRAMAS DE CONCENTRACIÓN IÓNICA.
- 3.4 CONCENTRACIÓN CRÍTICA DEL IÓN  $H^+$ .
- 3.5 DENSIDAD DE CORRIENTE DENTRO DE LAS PICADURAS.
- 3.6 CONDICIÓN DE INICIACIÓN DE PICADURA.
- 3.7 EFECTO DEL PH EXTERNO POTENCIAL DE PICADO.
- 3.8 CONCENTRACIÓN DE IONES AGRESIVOS.
- 3.9 POTENCIAL DE PICADO Y POTENCIAL DE PROTECCIÓN.

## CAPITULO IV

### MÉTODOS DE DETECCIÓN, MEDICIÓN Y CONTROL DE LA CORROSIÓN.

- 4.1 MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS.
  - 4.1.1 MÉTODOS NO CUANTITATIVOS DE ESTUDIO DE LA CORROSIÓN.
  - 4.1.2 EVALUACIÓN DE LA SUSCEPTIBILIDAD A LA CORROSIÓN POR PICADURAS.
  - 4.1.3 ESTABILIDAD DEL ESTADO PASIVO. IMPORTANCIA DE LA REPASIVACIÓN.
  - 4.1.4 LIMITACIONES DE LOS MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS EN MEDIDA DE LA SUSCEPTIBILIDAD A LAS PICADURAS.

ANEXO No. 1

ANEXO No. 2

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

LISTA DE TABLAS Y FIGURAS

## CAPITULO I

### INTRODUCCION.

#### A). IMPLICACION ECONOMICA Y SOCIAL DE LA CORROSION METALICA.

SE ENTIENDE POR CORROSION (1) A LA REACCION DE UN METAL O ALEACION CON EL MEDIO EN EL CUAL ESTÁ EN CONTACTO CON EL DETERIORO DE LAS PROPIEDADES METÁLICAS. SE TRATA, POR TANTO, DE LA DESTRUCCION DE UN METAL - POR CAUSAS DISTINTAS DE LA SIMPLE ACCION MECÁNICA, LO CUAL NO ES ÓBICE - PARA QUE ESTA ÚLTIMA (TENSIONES, ROZAMIENTO, EROSION) SUMADA A LA ACCION CORROSIVA, PUEDE EXALTARLA DE UNA MANERA ALARMANTE.

LA FORMACION DE HERRUMBE SOBRE EL HIERRO Y ACERO PROPORCIONAN EL - EJEMPLO MÁS PATENTE DE CÓMO LA CORROSION ARRUIA A GRANDES ESTRUCTURAS METÁLICAS. LA HERRUMBE SE PARECE AL MINERAL DE PARTIDA DEL CUAL SE EXTRAJO EL HIERRO. ÓXIDO FUE Y EN ÓXIDO SE CONVIRTIÓ.

LA CAUSA QUE IMPULSA EL METAL A CORROERSE ES SU INESTABILIDAD TERMO DINÁMICA FRENTE AL MEDIO NATURAL (ATMÓSFERA, AGUA, SUELO) O ARTIFICIAL - (PRODUCTO QUÍMICO) EN EL QUE SE HALLA INMERSO O EN CONTACTO. EN REALIDAD LA LUCHA ANTICORROSIVA ES UN COMBATE CONTRA LA NATURALEZA. LO MÁS QUE SE PUEDE CONSEGUIR ES FRENAR O DEMORAR EL PROCESO CORROSIVO. DE HECHO, EL - ÉXITO EN APLAZARLO O CONTENERLO CONSTITUYE EL FACTOR DECISIVO EN CUANTO A PODERSE EMPLEAR O NO EN DETERMINADOS EQUIPOS O ESTRUCTURAS METÁLICAS.

AÚN CUANDO MEJOREN DE FORMA CONTINUA LOS MEDIOS DE PROTECCION CONTRA LA CORROSION, LAS PÉRDIDAS PROVOCADAS POR EL FENÓMENO NO DISMINUYEN, YA QUE, SIMULTÁNEAMENTE, AUMENTA LA AGRESIVIDAD DE LAS ATMÓSFERAS (LOS ÍNDICES DE CONTAMINACION CRECEN CONTINUAMENTE) Y LOS PROCESOS TECNOLÓGICOS IMPONEN CONDICIONES CADA VEZ MÁS SEVERAS: EL DESARROLLO DE LA INGENIERIA SE ENCAMINA HACIA UNA INTENSIFICACION DE LOS PROCESOS PARA OBTENER UNOS - MAYORES RENDIMIENTOS ENERGÉTICOS Y PRESTACIONES MECÁNICAS. POR EJEMPLO, LOS TURBOMOTORES DEBEN RESISTIR TEMPERATURAS CADA VEZ MÁS ELEVADAS, LO -

MISMO QUE LAS CALDERAS DE VAPOR DE AGUA SOBRECALENTADO Y LA VELOCIDAD DE FLUJO DE LOS INTERCAMBIADORES DE CALOR SE INCREMENTA CONTINUAMENTE.

QUEDA CLARO PUES, QUE LOS DESARROLLOS TECNOLÓGICOS FUTUROS DEMANDARÁN UN MEJOR CONOCIMIENTO SOBRE TODOS LOS PROBLEMAS DE CORROSIÓN, ESPECIALMENTE EN AQUELLOS LOCALIZADOS QUE PRODUCEN FALLAS SÚBITAS Y CATASTRÓFICAS, TALES COMO CORROSIÓN BAJO TENSIÓN Y CORROSIÓN FATIGA. LA INFORMACIÓN OBTENIDA SOBRE ESTOS TEMAS DEBERÁ DE SER DIFUNDIRA DE UNA MANERA EFECTIVA O DE OTRO MODO EL PROGRESO TECNOLÓGICO SE VERÁ FRENADO. COMO LA CORROSIÓN ESTÁ ÍNTIMAMENTE RELACIONADA CON AL MENOS SEIS RAMAS DE LA CIENCIA: QUÍMICA, FÍSICA, METALURGIA, INGENIERÍA, MINERALOGÍA Y LA MICROBIOLOGÍA, Y COMO OCURRE EN MAYOR O MENOR GRADO EN CASI TODA LA INDUSTRIA QUE MANEJE MATERIALES METÁLICOS, CUALQUIER ENTORPECIMIENTO EN ESTE PROGRESO TENDRÁ CONSECUENCIAS NEGATIVAS MUY AMPLIAS.

DESGRACIADAMENTE, SE PUEDE DECIR, QUE EL DETERIORO RESULTANTE DE UN PROCESO DE CORROSIÓN SE HA VENIDO ACEPTANDO COMO UN HECHO INEVITABLE CUANDO SE MANEJAN METALES. A PESAR DE LA IMPORTANCIA TECNOLÓGICA Y ECONÓMICA DE LA CORROSIÓN, LA NATURALEZA INTERDISCIPLINARIA DEL TEMA HA SIDO UN OBSTÁCULO DIFÍCIL DE SUPERAR. SIN EMBARGO, PARA PAÍSES POCO DESARROLLADOS - TECNOLÓGICAMENTE COMO EL NUESTRO, Y ANTE LA ACTUAL CRISIS ECONÓMICA Y LAS DIFICULTADES DE IMPORTACIÓN DE DIFERENTES METALES Y ALEACIONES, EL PROBLEMA DE LA CORROSIÓN CONSTITUYE UNA NECESIDAD NACIONAL APREMIANTE PARA LOGRAR UNA MAYOR DURACIÓN Y EL ÓPTIMO APROVECHAMIENTO DE LOS RECURSOS DISPONIBLES.

B). OBJETIVO.

EL OBJETIVO DEL PRESENTE TRABAJO, ES HACER UNA REVISION DEL FENOMENO POR ATAQUE LOCALIZADO DE CORROSION, LLAMADO DE PICADURA.

SEGUN LA APARIENCIA DE ESTE EN EL METAL SE PROCEDE HACER UNA CLASIFICACION, EN VIRTUD DE LAS DIFERENTES FORMAS QUE PRESENTA DICHA CORROSION, PARA MEJOR COMPRESION Y ENTENDIMIENTO.

SE DESARROLLA UN ESTUDIO DEL MECANISMO, DE LAS VARIABLES METALURGICAS Y QUIMICAS QUE INFLUYEN EN EL PROCESO CORROSIVO, ASI COMO LOS METODOS ELECTROQUIMICOS O DE IMERSION MAS EMPLEADOS PARA DETECTAR, MEDIR Y CONTROLAR LA CORROSION POR PICADURA.



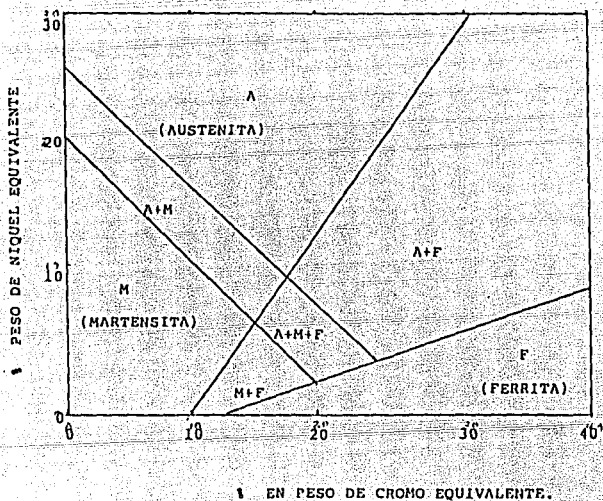


FIGURA 1

DIAGRAMA DE MODIFICACION DE SCHEIDER.

UNA APROXIMACION DE LA ESTRUCTURA METALURGICA CON LA COMPOSICION.

## 2.2. IDENTIFICACION DE ACEROS INOXIDABLES.

### 2.2.1. GRUPO A.

GRUPO A. AUSTENITICOS (2) LA ADICIÓN DE CANTIDADES CONSIDERABLES DE Ni, A LAS ALEACIONES CON ALTO CONTENIDO DE Cr, ESTABILIZA LA AUSTENITA, A TAL GRADO QUE LAS ALEACIONES SON AUTÉNTICAS A LA TEMPERATURA AMBIENTE.

LA COMPOSICIÓN MÁS COMÚN ES 18% Cr Y 8% Ni, Y SE HAN DESARROLLADO MUCHAS MODIFICACIONES ESPECIALES.

NO PUEDEN TEMPLARSE, EXCEPTO MEDIANTE TRABAJO EN FRÍO, AUNQUE EN ÉSTA FORMA SE OBTIENEN EXCELENTES PROPIEDADES EN LOS GRADOS CON BAJO CONTENIDO DE Ni. ESTAS ALEACIONES TIENEN ALTA RESISTENCIA A MUCHOS ÁCIDOS, ENTRE LOS CUALES ESTÁ EL NÍTRICO FRÍO O CALIENTE, POSEEN EXCELENTE TENACIDAD A TEMPERATURAS TAN BAJAS COMO LA DEL HIE LÍQUIDO -269°C., Y SON ÚTILES PARA PIEZAS SOMETIDAS A ESFUERZOS SEVEROS A TEMPERATURAS ELEVADAS. PUEDEN USARSE ALEACIONES DE 25% Cr HASTA 1095°C., SIN QUE HAYA INCRUSTACIONES EXCESIVAS.

LOS ACEROS AUSTENÍTICOS NO TIENEN ALTA RESISTENCIA A LOS GASES SULFUROSOS CALIENTES Y EN OCASIONES SON SUSCEPTIBLES DE CORROSIÓN INTERGRANULAR, SI HAY CARBUROS DE CROMO PRESENTES EN LOS LINDEROS DE LOS GRANOS.

### 2.2.2. GRUPO B.

GRUPO B. MARTENSÍTICO. (2) LAS ALEACIONES TEMPLABLES PUEDEN SOMETERSE A TRATAMIENTO TÉRMICO PARA DARLES ALTA DUREZA, DEBIDO A SU ALTA RESISTENCIA A LA OXIDACIÓN, SE EMPLEAN MUCHO EN CUCHILLERÍA, HOJAS DE AFEITAR, INSTRUMENTOS QUIRÚRGICOS DENTALES, RESORTES PARA FUNCIONAMIENTO A ALTAS TEMPERATURAS, VÁLVULAS DE BOLA Y SUS ASIENTOS Y APLICACIONES SIMILARES.

## 2.3 ESTRUCTURA Y PROPIEDADES MECANICAS DE ACEROS INOXIDABLES.

EL INSTITUTO AMERICANO DEL HIERRO Y DEL ACERO (A.I.S.I.), DESIGNA LA MAYORÍA DE LOS GRADOS ESTANDAR DE LOS ACEROS INOXIDABLES POR TRES DÍGITOS (5).

LOS GRADOS AUSTENÍTICOS SON DESIGNADOS POR EL NÚMERO DE SERIE 200 A 300., MIENTRAS LOS GRADOS FERRÍTICOS Y MARTENSÍTICOS SON DESIGNADOS POR NÚMERO DE SERIE 400., POR EJEMPLO: ALGUNOS DE LOS ACEROS AUSTENÍTICOS MÁS COMUNES SON IDENTIFICADOS 430 Y 446 Y EL TIPO MARTENSÍTICO COMO 410, 420 Y 440.

NOTA: UN NUEVO SISTEMA DE IDENTIFICACIÓN DE ALEACIÓN LA UNIFICACIÓN DE NÚMEROS Y SISTEMAS (UNS), ESTÁ SIENDO DESARROLLADO PARA DESCRIBIR TODOS LOS GRADOS DE ACEROS INOXIDABLES Y ALEACIONES ALTAS CONTIENIENDO MENOS DEL 50% DE FE; GENERALMENTE SON CONOCIDOS POR DESIGNACIÓN DE SUS PROPIEDADES O MARCA REGISTRADA.

NOTA: EL USO DE ÉSTAS MARCAS REGISTRADAS CON OTRA DESIGNACIÓN DE PROPIEDADES DE ALEACIÓN HA SIDO NECESARIO CON EL PROPÓSITO DE UNA DESCRIPCIÓN EXACTA Y ES PRÁCTICA COMÚN, EN CASO DE NO IDENTIFICACIÓN POR MARCA REGISTRADA.

### 2.3.1. ACEROS INOXIDABLES AUSTENITICOS.

ACERO INOXIDABLE AL NI, LA SERIE 300, (AISI), (5) REPRESENTADA POR LA CATEGORÍA GENERAL DE ACEROS INOXIDABLES MUESTRA MODIFICACIONES DE COMPOSICIÓN DEL CLÁSICO 18% Cr; 8% Ni., EL CUAL ES UN MATERIAL COMÚN RESISTENTE A LA CORROSIÓN; ENTRE LAS MÁS IMPORTANTES VARIACIONES DE COMPOSICIÓN PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN, SE ENCUENTRAN:

TAS CONDICIONES.

EL TIPO 304 L., ES UNA MODIFICACIÓN DEL BAJO CARBÓN DEL TIPO 304, USADO EN APLICACIONES DONDE SE REQUIERE SOLDADURA.

EL BAJO CONTENIDO DE CARBONO MINIMIZA EL PRECIPITADO DE CARBONOS A LA CORROSIÓN INTERGRANULAR (DECAIMIENTO DE SOLDADURA). EN CIERTOS AMBIENTES UNA MODIFICACIÓN ADICIONAL ES EL TIPO 304 N., EL CUAL SE LE AGREGA NITRÓGENO (N) PARA AUMENTAR LA RESISTENCIA.

LOS TIPOS 304 Y 384, LOS CUALES TIENEN ALTOS CONTENIDOS DE NIQUEL (Ni), PRESENTAN BAJAS VELOCIDADES DE TRABAJO Y DUREZA Y SON USADOS EN APLICACIONES DONDE LA DEFORMACIÓN EN FRÍO ES IMPORTANTE.

EL TIPO 308, ES USADO PARA BARRAS DE SOLDADURA.

LOS TIPOS 309, 310, 314 Y 330, TIENEN ALTOS CONTENIDOS DE (Cr) Y (Ni), PARA DAR RESISTENCIA A LA OXIDACIÓN Y TAMBIÉN AL ARRASTRE A TEMPERATURAS ELEVADAS.

LOS TIPOS 309 Y 310 SON ALEACIONES AL BAJO CARBONO USADAS PARA MINIMIZAR LA PRECIPITACIÓN DE CARBONO.

EL TIPO 320, TIENE PARTICULARIDAD DE ALTA RESISTENCIA A LA CARBURIZACIÓN Y CHOQUE TÉRMICO.

### 2.3.2. ACEROS INOXIDABLES FERRITICOS.

#### LA SERIE (AISI) 400.

LA COMPOSICIÓN DE LA SERIE 400 (5) AISI, CONSIDERA LA ESTRUCTURA FERRÍTICA OBTENIDA SI EL CONTENIDO DE CROMO (Cr), EXCEDE MÁS DEL 12%.

EL TIPO 405 FERRITA ESTABILIZADA, EN PRESENCIA DE ALUMINIO APROXIMADAMENTE 0.2%, MANTIENE AL CARBONO (CR), EN LA AUSTENITA ESTABILIZADA PERO RELATIVAMENTE A UN NIVEL BAJO DE ALREDEDOR DE 0.5% A LO LARGO DE TODA LA ESTRUCTURA FERRÍTICA.

EL TIPO 430 MÁS FRECUENTE Y COMÚN DE ACERO INOXIDABLE POR SU ESTRUCTURA FERRÍTICA, EL CUAL TIENE BASE 17% CROMO (CR), ES USADO PARA TODO TIPO DE MAQUINADO.

EL TIPO 430 EN EL PASADO FUE EL MÁS COMÚN DE LOS ACEROS INOXIDABLES USÁNDOSE CON UN CONTENIDO DE CROMO (CR), ENTRE 14% Y 18%, DE ACUERDO A SU PREFERENCIA EN PROPIEDADES MECÁNICAS.

ESPECIFICACIÓN DE CROMO (CR), EN BAJO PORCENTAJE PREVIENE LA MAQUINABILIDAD RESISTENCIA AL IMPACTO, FUERZA Y DUREZA, PERO BAJA AL AUMENTAR EL CONTENIDO DE CROMO (CR), Y AUMENTA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN PARTICULARMENTE EN ÁCIDO NÍTRICO ( $HNO_3$ ).

EL TIPO 409, SE HA PRODUCIDO EN GRANDES CANTIDADES PARA EL EQUIPO DE EMISIÓN AUTOMOTRIZ.

EL TIPO 446, ES EL GRADO CON MAYOR CANTIDAD DE CR., EN LA SERIE FERRÍTICA AISI 400., ES EL MÁS RESISTENTE A LA CORROSIÓN Y OXIDACIÓN DE ESTAS SERIES. EL NITRÓGENO (N), COLUMBIO (CB), ALUMINIO (AL), TITANIO (TI), PUEDEN SER AGREGADOS PARA RESTRINGIR EL TAMAÑO DE GRANO.

LA ESTRUCTURA FERRÍTICA EN ESTOS ACEROS INTRODUCE UN NÚMERO DE COMPLICACIÓN DE NATURALEZA METALÚRGICA LA CUAL PUEDE INFLUENCIAR EL COMPORTAMIENTO DE LA CORROSIÓN.

### 2.3.3. ACEROS INOXIDABLES MARTENSITICOS.

LA SERIE 400 AISI.

LOS ACEROS INOXIDABLES MARTENSÍTICOS, (5) CONTIENEN MÁS DEL 11.5% CROMO (Cr), OBTIENEN UNA ESTRUCTURA AUSTENÍTICA A TEMPERATURAS ELEVADAS; PUEDE SER TRANSFORMADA A MARTENSÍTICA (ENDURECIDA), POR ENFRÍAMIENTO APROPIADO A TEMPERATURA AMBIENTE; ÉSTOS REQUERIMIENTOS RESTRINGEN EL CONTENIDO MÁXIMO DE CROMO (Cr), QUE EL DEFINIDO POR LA REGIÓN DE AUSTENITA DE LA TEMPERATURA DE AUSTENIZACIÓN O LA "CURVA GAMA", EN EL DIAGRAMA DE EQUILIBRIO HIERRO CARBÓN, EL CUAL ALCANZA CERCA DEL 18% DE Cr., A 0.6% DE CARBONO. ASÍ LOS ACEROS INOXIDABLES MARTENSÍTICOS POR DEFINICIÓN ESTÁN EN EL RANGO DE Cr., DE 11.5 A 18% DE Cr., CON EL LÍMITE INFERIOR GOBERNADO POR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN, EL LÍMITE SUPERIOR POR EL REQUERIMIENTO PARA QUE LA ALEACIÓN SE CONVIERTA COMPLETAMENTE AUSTENÍTICA AL CALENTAMIENTO PARA OBTENER LAS PROPIEDADES APLICADAS A INGENIERÍA. LOS ACEROS ENDURECIDOS POR TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA SERÁN TEMPLADOS, RESULTADO DE PROPIEDADES MECÁNICAS DEPENDIENTES DE LA TEMPERATURA DEL TEMPLE.

LA COMPOSICIÓN AISI 400, DE ACEROS MARTENSÍTICOS EL TIPO 410 ES EL CLÁSICO ACERO INOXIDABLE MARTENSÍTICO 12% CROMO (Cr), Y EL GRADO MÁS COMÚN PRODUCIDO. SUS APLICACIONES SON AMPLIAS EN FORJA Y EN FUNDICIÓN EN ARENA Y COLADA INVERTIDA. LA DESIGNACIÓN DEL INSTITUTO DE FUNDICIÓN CA 15.

TIPO 403, CONTIENE BAJO SILICIO (Si), Y ES USADO PARA PARTES DE TUBERÍA.

EL TIPO 416 Se, ES LA VARIANTE DE MAQUINADO LIBRE MANTENIENDO EL SELENIO (Se).

EL TIPO 420, ES EL GRADO QUE PUEDE CONTENER EL AZUFRE O SELENIO, EL TIPO 420 F, ES EL GRADO DE MAQUINADO LIBRE.

LOS TIPOS 414 Y 431 CONTIENEN NÍQUEL (Ni), LOS CUALES REALIZAN

PRUEBAS DE ALTO TEMPLE, RESISTENCIA A LA CORROSIÓN Y SON USADOS EN BOMBAS Y VÁLVULAS.

EL ALTO CROMO (Cr), -ALTO CARBÓN- TIPO 440 A, 440 B Y 440 C, SON USADOS DONDE ALTA DUREZA ES REQUERIDA.

EL TIPO 440 F, ES EL DE LIBRE MAQUINADO VARIADO EL GRADO DE ALTO CARBÓN.

TIPO 422, CONTIENDO NÍQUEL (Ni), MOLIBDENO (Mo), TANTALO (W), Y VANADIO (V), SE USAN EN COMPONENTES DE TURBINAS, PARTES DE VÁLVULAS, AEROPLANOS Y PARTES DE MAQUINARIA.

LA ALTA RESISTENCIA PUEDE SER POR TEMPLABILIDAD.

LOS GRADOS DE ALTO CARBÓN NO SON USADOS PARA APLICACIONES DONDE SE REQUIERE SOLDAR O EN SERVICIO EN EL INTERVALO DE TEMPLE DE 400 A 600°C DEBIDO A LA FRAGILIDAD.

## 2.4 FORMAS DE CORROSION.

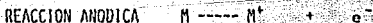
LA CORROSIÓN, (2) ES UN ATAQUE DESTRUCTIVO DE LOS METALES QUE PUEDEN SER DE NATURALEZA QUÍMICA O ELECTROQUÍMICA. LA CORROSIÓN QUÍMICA DIRECTA SÓLO SE VERIFICA EN CONDICIONES EXTRAORDINARIAS, QUE COMPRENDEN UN AMBIENTE ALTAMENTE CORROSIVO O UNA ELEVADA TEMPERATURA O AMBAS COSAS. SON EJEMPLOS, LOS METALES EN CONTACTO CON ÁCIDOS O ÁLCALIS CONCENTRADOS Y LA FORMACIÓN DE ÓXIDO DE HIERRO POR DISOCIACIÓN DEL AGUA EN CONTACTO CON TUBOS DE CALDERA RECALENTADOS. SIN EMBARGO, LA MAYORÍA DE LOS FENÓMENOS QUE COMPRENDEN LA CORROSIÓN EN METALES QUE CONTIENEN AGUA O ESTÁN SUMERGIDOS EN ELLA, O SU CORROSIÓN EN LA ATMÓSFERA POR PELÍCULAS DE HUMEDAD, SON DE NATURALEZA ELECTROQUÍMICA.

EL MECANISMO DE LA CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA, ES MÁS EVIDENTE EN EL CASO DE METALES DISTINTOS ACOPLADOS ELÉCTRICAMENTE, COMO EL COBRE Y EL ZINC, SUMERGIDOS EN AGUA ACIDULADA DE MODO QUE EL ÚLTIMO FORME EL ÁNODO DE UNA PILA GALVÁNICA Y EL COBRE EL CÁTODO. LA REACCIÓN SE VERIFICA EN DOS PARTES:

1.- LA REACCIÓN ANÓDICA, DURANTE LA CUAL SE DISUELVE EL METAL EN EL ELECTROLITO EN FORMA DE IONES CARGADOS POSITIVAMENTE.

2.- LA REACCIÓN CATÓDICA, EN LA QUE LOS IONES CARGADOS POSITIVAMENTE CUBREN CON UNA CAPA DE HIDRÓGENO ATÓMICO LA SUPERFICIE CATÓDICA.

LOS ELECTRONES LIBERADOS POR LA REACCIÓN ANÓDICA, CIRCULAN POR EL CIRCUITO METÁLICO HASTA EL CÁTODO, DONDE NEUTRALIZAN UN NÚMERO EXACTAMENTE EQUIVALENTE DE IONES DE HIDRÓGENO.



LA PELÍCULA DE HIDRÓGENO CUBRIRÁ EVENTUALMENTE Y POLARIZARÁ LA -



SUPERFICIE CATÓDICA, DETENIENDO LA CIRCULACIÓN DE ELECTRONES. LOS IONES POSITIVOS DE METAL LIBERADOS CERCA DE LA SUPERFICIE DEL ÁNODO SE COMBINAN CON LOS NEGATIVOS DE HIDRÓXIDO PROCEDENTES DEL AGUA Y FORMA UN HIDRÓXIDO METÁLICO NEUTRO QUE FRECUENTEMENTE CUBRE CON UNA CAPA LA SUPERFICIE ANÓDICA.



ASÍ, EN CONDICIONES FAVORABLES, LA REACCIÓN ELECTROQUÍMICA, SE CONTROLARÁ A SÍ MISMA EN EL CÁTODO O EN EL ÁNODO, O BIEN EN AMBOS.

EL CASO MÁS COMÚN ES EL DE UN SOLO METAL EN EL CUAL LA SUPERFICIE ES DE POLARIDAD HETEROGÉNEA, FORMADA POR PEQUEÑAS Y SEPARADAS ZONAS ANÓDICAS Y CATÓDICAS TAN ESTRECIAMENTE JUNTAS QUE NO SE PUEDAN DISTINGUIR.

DIFERENCIAS DE POTENCIAL QUE RESULTAN DE LEVES VARIACIONES EN LA COMPOSICIÓN, EN EL ACABADO SUPERFICIAL, EN LOS ESFUERZOS, EN LOS DEPÓSITOS O INCLUSIONES, O BIEN POR LAS DIFERENCIAS DE CONCENTRACIÓN DEL ELECTROLITO O DE LOS SOLUTOS GASEOSOS EN LA FASE LÍQUIDA ADYACENTE. EL ATAQUE SE EFECTÚA EN LAS ZONAS ANÓDICAS, PRODUCIENDO UNA AMPLIA VARIEDAD DE PICADOS, RUGOSIDADES Y DESGASTES. LA PELÍCULA DE HIDRÓGENO CATÓDICO Y LOS PRECIPITADOS ANÓDICOS INSOLUBLES SON FACTORES ENTORPECEDORES IGUALMENTE IMPORTANTES QUE PUEDEN UTILIZARSE PARA RETARDAR LA CORROSIÓN.

SEGÚN LA EXPERIENCIA, (1) SE HA HECHO NECESARIO CLASIFICAR LA CORROSIÓN SEGÚN LA APARIENCIA DE ÉSTA EN EL METAL. MUCHAS OCASIONES A SIMPLE VISTA ES SUFICIENTE PARA DETERMINAR QUE CLASE DE CORROSIÓN ESTÁ OCURRIENDO, Y EN ALGUNAS OCASIONES LA AYUDA DE AUMENTOS ES NECESARIA.

LAS OCHO FORMAS DE CORROSIÓN CONOCIDAS SON:

- a) UNIFORME O ATAQUE GENERAL.
- b) GALVÁNICA.

- C) CORROSIÓN EN CAVIDADES.
- D) CORROSIÓN POR PICADO.
- E) CORROSIÓN INTERGRANULAR.
- F) DEZINCIFICACIÓN Y GRAFITIZACIÓN.
- G) CORROSIÓN EROSIVA.
- H) CORROSIÓN POR TENSIONES.

## 2.5 CORROSION POR PICADURA.

LA CORROSIÓN POR PICADURA, (1) ES UNA DE LAS FORMAS DE CORROSIÓN MÁS DESTRUCTIVAS E INSIDIOSAS, LA CUAL CAUSA QUE EL EQUIPO FALLE POR PERFORACIÓN CON SOLO UN PEQUEÑO PORCENTAJE DE PÉRDIDA DE PESO DE LA ESTRUCTURA COMPLETA.

SE CONOCE DESDE HACE TIEMPO QUE CUANDO UN ACERO SE SUMERGE EN UN MEDIO LÍQUIDO CORROSIVO, LA CORROSIÓN NO SE INICIA UNIFORMEMENTE EN TODA LA SUPERFICIE, SINO QUE COMIENZA EN CIERTOS PUNTOS PREFERENCIALES, LOS CUALES SE DEFINEN RÁPIDAMENTE EN SU ESTADO INICIAL DE DESARROLLO. SE CONOCE TAMBIÉN QUE BAJO CIERTAS CONDICIONES, LA CORROSIÓN PUEDE PERMANECER LOCALIZADA DURANTE UN TIEMPO CONSIDERABLE EN POCOS PUNTOS, DANDO LUGAR AL ATAQUE CONOCIDO COMO CORROSIÓN POR PICADURAS.

SE HA ENCONTRADO EN LA MAYORÍA DE LOS CASOS QUE LA CORROSIÓN SIEMPRE SE INICIA EN DETERMINADAS INCLUSIONES NO-METÁLICAS U ÓXIDOS EMBEBIDOS EN LA SUPERFICIE DEL ACERO.

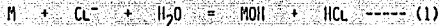
LOS ACEROS O MATERIALES FERROSOS SIEMPRE CONTIENEN ALGO DE AZUFRE COMO IMPUREZA, EL CUAL TIENE BAJA SOLUBILIDAD EN ÉSTOS DE TAL MANERA QUE LA MAYORÍA DEL AZUFRE SE PRESENTA EN FORMA DE INCLUSIONES DEL TIPO SULFURO. SE CONOCE TAMBIÉN QUE EL AZUFRE TIENE EFECTOS PERJUDICIALES SOBRE EL MATERIAL, TANTO DEL PUNTO DE VISTA DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS COMO DESDE EL PUNTO DE VISTA DE LA CORROSIÓN.

ES UNA FORMA DE ATAQUE LOCALIZADO QUE SE CARACTERIZA POR FORMAR HOYOS A TRAVÉS DE LA PIEZA METÁLICA. ÉSTOS HOYOS APARECEN EN FORMA AISLADA O PUEDEN APARECER TAN CERCA UNO DEL OTRO QUE DÉ LA APARIENCIA DE UNA SUPERFICIE RUGOSA. ESTA ES UNA DE LAS MÁS DESTRUCTIVAS FORMAS DE CORROSIÓN. UNA DE LAS CARACTERÍSTICAS ES QUE PUEDE HACER FALLAR AL EQUIPO CON UN MÍNIMO EN PÉRDIDA DE PESO DE LA ESTRUCTURA TOTAL.

EN LA PRÁCTICA ES ALGO DIFÍCIL PODER DETECTAR LOS HOYOS DEBIDO A SU PEQUEÑO TAMAÑO Y QUE ESTÁN NORMALMENTE CUBIERTOS CON PRODUCTOS DE CORROSIÓN. EN SUMA, ES DIFÍCIL MEDIR CUANTITATIVAMENTE Y COMPARAR EL GRADO DE PICADO DEBIDO A LA GRAN VARIEDAD DE PROFUNDIDADES Y NÚMERO DE HOYOS QUE PUEDAN PRESENTARSE BAJO CONDICIONES IDÉNTICAS.

EL PICADO ES EXTREMADAMENTE INDESEABLE DEBIDO A SU LOCALIZACIÓN Y SU FORMA INTENSA DE CORROSIÓN. LAS FALLAS NORMALMENTE OCURREN CON EXTREMADA RAPIDEZ.

### 2.5.1. MECANISMO.



LA CORROSIÓN POR PICADO ES UN TIPO DE REACCIÓN ANÓDICA.

EL PROCESO DE CORROSIÓN DENTRO DE UNA PICADURA PRODUCE CONDICIONES LAS CUALES SON ESTIMULANTES Y NECESARIAS PARA LA CONTINUA ACTIVIDAD DEL HOYO. ESTO ESTÁ ILUSTRADO EN LA FIGURA 2.

ESTA FIGURA MUESTRA UN METAL M EN PROCESO DE PICADO EN UNA SOLUCIÓN AIREADA DE CLORURO SÓDICO. UNA RÁPIDA DISOLUCIÓN OCURRE DENTRO DE LA PICADURA, MIENTRAS QUE LA REDUCCIÓN DE OXÍGENO TOMA LUGAR SOBRE LA SUPERFICIE ADYACENTE. LA RÁPIDA DISOLUCIÓN DEL METAL DENTRO DE LA PICADURA TIENDE A PRODUCIR UN EXCESO DE CARGAS POSITIVAS  $M^+$ , DANDO COMO RESULTADO LA MIGRACIÓN DE IONES CLORURO PARA MANTENER LA ELECTRONEUTRALIDAD.

ASÍ, DENTRO DE LA PICADURA HAY UNA GRAN CONCENTRACIÓN DE  $MCl$  Y - COMO RESULTADO DE SU HIDRÓLISIS (1) (VER ECUACIÓN) UNA ALTA CONCENTRACIÓN DE IONES HIDRÓGENO.

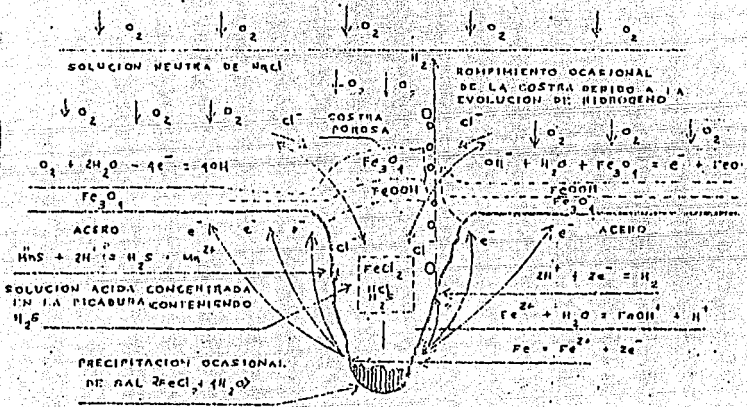


FIGURA 2

ILUSTRACION ESQUEMATICA DEL MECANISMO ELECTROQUIMICO PARA LA -  
 PROPAGACION DE UNA PICADURA EN UN ACERO EN UNA SOLUCION DE CLORUROS  
 NEUTRA SE MUESTRA LA NATURALEZA AUTOCATALITICA DE LA CORROSION POR  
 PICADURAS.

COMO LA DISOLUCIÓN DE OXÍGENO ES VIRTUALMENTE CERO EN SOLUCIONES CONCENTRADAS, NO HAY REDUCCIÓN DE OXÍGENO DENTRO DE LA PICADURA. LA REDUCCIÓN CATÓDICA DE OXÍGENO SOBRE LA SUPERFICIE ADYACENTE A LA PICADURA, TIENDE A SUPRIMIR LA CORROSIÓN, DE ESTA FORMA, LA CORROSIÓN DE LA PICADURA TIENDE A PROTEGER CATÓDICAMENTE EL RESTO DE LA SUPERFICIE DEL METAL.

### 2.5.2. VELOCIDAD.

EL PICADO ESTÁ NORMALMENTE ASOCIADO CON CONDICIONES ESTANCADAS - TAL COMO UN LÍQUIDO ALMACENADO EN UN TANQUE, O UN LÍQUIDO ATRAPADO EN LA PARTE BAJA DE UN TUÑO FUERA DE SERVICIO. LA VELOCIDAD DEL LÍQUIDO, O - SEA EL INCREMENTO DE VELOCIDAD, ESTA ASOCIADO A UN PROCEDIMIENTO POTENCIOSTÁTICO.

### 2.5.3. VARIABLES METALURGICAS.

LAS ALEACIONES DE ACEROS INOXIDABLES SE HA DEMOSTRADO QUE SON MÁS SUSCEPTIBLES AL ATAQUE DE CORROSIÓN POR PICADO QUE CUALQUIER OTRO METAL O ALEACIÓN. COMO RESULTADO, SE HAN HECHO NUMEROSOS ESTUDIOS DE ALEACIONES PARA INCREMENTAR LA RESISTENCIA A LAS PICADURAS DE LOS ACEROS INOXIDABLES.

LA TABLA MARCADA # 1, DEMUESTRA Y RESUME ESTOS RESULTADOS.

TABLA # 1

ELEMENTO ESTUDIADO	EFFECTO A LA RESISTENCIA DEL PICADO
CROMO	INCREMENTA.
NÍQUEL	INCREMENTA.
MOLIBDENO	INCREMENTA.
SILICIO	DECRECE, PERO SE INCREMENTA EN LA PRESENCIA DE MOLIBDENO.

TITANIO Y COLUMBIO	DECRECE LA RESISTENCIA EN $FeCl_3$ OTROS MEDIOS NO AFECTAN.
CARBONO	DECRECE, ESPECIALMENTE EN CONDICIONES SENSIBILIZADAS.
NITRÓGENO	INCREMENTA.

UN SEVERO TRABAJO EN FRÍO DECRECE LA RESISTENCIA AL PICADO DE LOS ACEROS INOXIDABLES 18-8 EN SOLUCIONES DE CLORURO FÉRRICO.

EL TERMINADO DE LA SUPERFICIE NORMALMENTE TIENE UN MARCADO EFECTO SOBRE LA RESISTENCIA AL PICADO.

EL PICADO Y LA CORROSIÓN LOCALIZADA SON MEJOS PROBABLE QUE OCURRAN SOBRE SUPERFICIES RUGOSAS.

## CAPITULO III

### MECANISMOS DE PICADURA.

#### 3.1. EL MECANISMO DE PROCESOS DE TRANSPORTE Y PICADURA DE METALES.

ESTE CAPÍTULO DESCRIBE EL DESARROLLO DE UN MODELO MATEMÁTICO SÓLIDO DEL PERÍODO DE INCUBACIÓN DE LA CORROSIÓN POR PICADURA, ESTE MODELO USA UN NUEVO TRATAMIENTO DE LOS PROCESOS DE TRANSPORTE, QUE INCLUYE TANTO DIFUSIÓN COMO MIGRACION DE IONES DEL PERIODO DE INCUBACION DE LA CORROSION POR PICADURA.

UNA TÉCNICA EXPLÍCITA DE DIFERENCIA FINITA SE APLICÓ A UNA FISURA UNIDIMENSIONAL A LO LARGO DE LA PROFUNDIDAD DE LA MISMA CON CONDICIONES DE FRONTERA APROPIADAS TANTO EN EL EXTREMO DE LA FISURA COMO EN EL SENO DE LA SOLUCIÓN.

ESTE MODELO DE PICADURA FUE DESARROLLADO POR GALVELE BASÁNDOSE EN UN MODELO PREVIO DE PICKERING Y FRANKENTHAL (56) EN EL QUE ANALIZARON LOS CAMBIOS DE COMPOSICIÓN SIN QUE ESTE MODELO PUDIERA SER APLICADO A TODOS LOS CASOS EN FORMA ORIGINAL DEBIDO AL CAMBIO DEL  $pH$  DENTRO DE LA PICADURA, COMO EL CRECIMIENTO DE LA PICADURA.

LA INTENCIÓN DE ESTE CAPÍTULO EN EL TRATAMIENTO Y REVISIÓN DEL FENÓMENO DE PICADURA EN ACEROS INOXIDABLES, ES CON EL FIN DE EVALUAR LAS INTERACCIONES ELÉCTRICAS Y QUÍMICAS CON LOS FENÓMENOS DE TRANSPORTE DEL INICIO Y PROPAGACIÓN DEL DEFECTO, PREDICHO DESDE UN PUNTO DE VISTA MATEMÁTICO. EL MODELO QUE AQUÍ SE PRESENTA, CONSTITUYE, COMO YA SE Dijo ARRIBA, UNA EVALUACIÓN MUY CONSISTENTE DE LAS INTERACCIONES DE LAS ESPECIES ACTIVAS CON LOS OTROS FACTORES EN LA REGIÓN DE LA FALLA.

#### 3.2. MODELO DE PICADO.

EL MODELO DE PICADO USADO POR PICKERING Y FRANKENTHAL (FIGURA 3) -



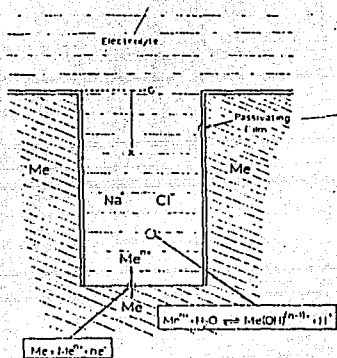


FIGURA 3

MODELO DE PICADURA UNIDIRECCIONAL.

FUE DESARROLLADO PARA UN METAL QUE SE DISOLVERIA EN UNA SOLUCION ACIDA Y CONSECUENTEMENTE SIEMPRE RESULTABA EN UNA DISMINUCION EN EL pH DENTRO DE LA PICADURA. PARA VENCER ESTA DIFICULTAD, EL MODELO USADO ASUME INCLUSO QUE EL pH EN EL SENO DE LA SOLUCION PUEDE TOMAR VALORES ACIDOS O VALORES ALCALINOS.

ESTE MODELO HACE CONSIDERACIONES DEL TRANSPORTE DE IONES TANTO POR DIFUSION COMO POR MIGRACION ELECTRICA. DE ESTA MANERA SE OBTIENEN FORMULACIONES MAS O MENOS COMPLEJAS PARA EL ESTUDIO DE LA HIDROLISIS DE IONES DEL METAL O MODIFICACIONES DEL pH EXTERNO.

VETTER Y STREHLOW (57), DEMOSTRARON QUE LA INICIACION DEL PICADO TOMA LUGAR CON PEQUEÑOS CAMBIOS EN LA COMPOSICION DEL ELECTROLITO, ENTENDIENDO QUE EL SENO DE LA SOLUCION ACTUA COMO UN ELECTROLITO SOPORTE PARA LOS IONES DEL METAL Y LOS PRODUCTOS HIDROLIZADOS PRODUCIDOS DURANTE LA INICIACION DEL PICADO.

LAS ECUACIONES DE TRANSPORTE SON CONSIDERABLEMENTE SIMPLIFICADAS YA QUE EL SOLO TRANSPORTE POR DIFUSION ES IMPORTANTE.

I. PARA UNA SIMPLE REACCION EN TRANSFERENCIA DE CARGA, UNA EXPRESION MAS GENERAL ES USADA, PARA LA REACCION ANODICA TOMANDO LUGAR DENTRO DEL PICADO.

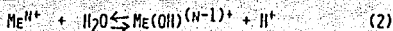


LA REACCION DE DISOLUCION ES ASUMIDA QUE TOMA LUGAR EN EL FONDO DE LA PICADURA. NINGUNA REACCION TOMA LUGAR EN LAS PAREDES DEL PICADO, DE ESTA MANERA SE OBTIENE UN MODELO DE PICADO UNIDIRECCIONAL CON UNA CONSIDERABLE SIMPLIFICACION EN EL TRATAMIENTO MATEMATICO.

II. LA REACCIÓN (1) ASUME QUE OCURRE EN UNA SAL DE SODIO AGRESIVA, PERO DE UN ANIÓN NO COMPLEJANTE. EL PH EN EL SENO DE LA SOLUCIÓN PUEDE TENER CUALQUIER VALOR Y ÉSTE ESTARÁ DADO COMO UNA CONDICIÓN FRONTERA.

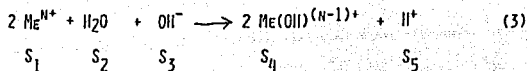
(FIGURA 3). MODELO DE PICADO UNIDIRECCIONAL.

III. ASUMIENDO QUE LA REACCIÓN (1) ESTÁ SEGUIDA POR EL EQUILIBRIO DE HIDRÓLISIS DEL TIPO



ESTA REACCIÓN DE EQUILIBRIO SE ALCANZA MUY RÁPIDAMENTE.

DE LA SUPOSICIÓN QUE EL SENO DE LA SOLUCIÓN PUEDE TOMAR CUALQUIER VALOR DE PH, LA REACCIÓN (2) TIENE QUE SER REESCRITA PARA TOMAR EN CUENTA LA CONTRIBUCIÓN DE IONES OXIDRILLO PARA VALORES DE PH MAYORES QUE 7.



DE LA ECUACIÓN (3) ENCONTRAMOS QUE EXISTEN CINCO ESPECIES - ( $S_1-S_5$ ), CUYAS CONCENTRACIONES SERÁN CALCULADAS A TRAVÉS DE LA SOLUCIÓN DE LAS CINCO ECUACIONES SIGUIENTES:

EL FLUJO DE ESPECIES QUE CONTIENEN ÁTOMOS ME ESTÁ DADO POR

$$D_1 \frac{D_3}{D_x} \frac{C_1}{D_x} + D_4 \frac{D}{D_x} \frac{C_4}{D_x} = \frac{I}{N.F} \quad (4)$$

EL FLUJO DE ESPECIES CONTENIENDO ÁTOMOS O ESTARÁ DADA POR

$$D_2 \frac{dC_2}{dx} + D_3 \frac{dC_3}{dx} + D_4 \frac{dC_4}{dx} = 0 \quad (5)$$

Y EL FLUJO DE LAS ESPECIES CONTENIENDO ÁTOMOS II ESTARÁ DADA POR

$$2D_2 \frac{dC_2}{dx} + D_3 \frac{dC_3}{dx} + D_4 \frac{dC_4}{dx} + D_5 \frac{dC_5}{dx} = 0 \quad (6)$$

FINALMENTE LAS DOS SIGUIENTES REACCIONES DE EQUILIBRIO SERÁN CONSIDERADAS

$$K_1 = \frac{C_4 \cdot C_5}{C_1} \quad (7)$$

DONDE LA LEY DE ACCIÓN DE MASAS SE APLICA, Y LA ECUACIÓN (2)

$$K_w = C_3 \cdot C_5 \quad (8)$$

DONDE  $K_w$  ES EL PRODUCTO IÓNICO DEL AGUA.

DE LAS ECUACIONES DE ARRIBA,  $D_j$  ES EL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN EN  $\text{cm}^2/\text{SEG}$ .  $C_j$  ES LA CONCENTRACIÓN EN  $\text{mol}/\text{cm}^3$  DE LAS ESPECIES  $j$ ,  $n$  ES LA CARGA DE LOS IONES DEL METAL DADOS EN LA ECUACIÓN (1),  $F$  ES LA CONSTANTE DE FARADAY,  $K_1$  ES LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO DE LA REACCIÓN (2),  $i$ , ESTA DADO EN  $\text{A}/\text{cm}^2$ , ES LA DENSIDAD DE CORRIENTE DE LA REACCIÓN (1), Y  $x$  ES EL COEFICIENTE DE PICADO EN CM. DONDE  $x = 0$  Y ES ABIERTO EN LA PICADURA.

LA SUPUESTA CONDICIÓN FRONTERA PARA:  $x = 0$  SON  $C_1 = 0$ ,  $C_3 = K_w \cdot 10^{-14} \text{ mol/l}$ ,  $C_4 = 0$  Y  $C_5 = 10^{-14} \text{ mol/l}$ .

COMO UNA PRIMERA APROXIMACIÓN TODOS LOS COEFICIENTES DE DIFUSIÓN,-

EXCEPTO PARA LOS IONES  $H^+$  Y  $OH^-$  ESTÁN TOMADAS EN LA IGUALDAD DE  $10^{-5}$   $CM^2/SEG.$  POR LO TANTO,  $D_1 = D_2 = D_4 = 10^{-5}$   $CM^2/SEG.$ ,  $D_3 = 5.3 \times 10^{-5}$   $CM^2/SEG.$  Y  $D_5 = 9.3 \times 10^{-5}$   $CM^2/SEG.$

LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO USADAS VIENEN DE LA REVISIÓN TOMADA - POR SILLEN Y MARTELL ( 58) Y LOS VALORES CALCULADOS SON REPORTADOS EN LA TABLA 2. CONSTANTE DE HIDRÓLISIS Y CONSTANTE DE SOLUBILIDAD.

TABLA # 2

METAL	CONSTANTE DE HIDROLISIS ( $K_1$ )	CONSTANTE DE SOLUBILIDAD ( $K_{SO}$ )
$CR^{3+}$	$10^{-4}(M.1^{-1})$	$10^{-30}(M^4.1^{-4})$
$FE^{2+}$	$10^{-7}(M.1^{-1})$	$10^{-15}(M^3.1^{-3})$
$CO^{2+}$	$10^{-10}(M.1^{-1})$	$10^{-15}(M^3.1^{-3})$
$NI^{2+}$	$10^{-10}(M.1^{-1})$	$10^{-15}(M^3.1^{-3})$
$ZN^{2+}$	$10^{-9.15}(M.1^{-1})$	$10^{-16.6}(M^3.1^{-3})$
$AL^{3+}$	$10^{-5.02}(M.1^{-1})$	$10^{-33}(M^4.1^{-4})$

MULTIPLICANDO LA ECUACIÓN (5) POR 2 Y SUBSTRAYENDO EN LA ECUACIÓN (6) LOS TÉRMINOS PARA  $S_2$  SON ELIMINADOS.

$$-D_3 \frac{dC_3}{dx} - D_4 \frac{dC_4}{dx} - D_5 \frac{dC_5}{dx} = 0 \quad (9)$$

LA ECUACIÓN (8) SE RESUELVE PARA  $C_3$ , Y ESTA EXPRESIÓN ES - SUSTITUIDA POR  $C_3$  EN LA ECUACIÓN (9). LA ECUACIÓN (7) SE RESUELVE - PARA  $C_1$  Y LA EXPRESIÓN RESULTANTE ES SUSTITUIDA POR  $C_1$  EN LA ECUACIÓN -

(4). POR INTEGRACIÓN LAS SIGUIENTES ECUACIONES SON OBTENIDAS.

$$\frac{n.F.D_1}{C_4.C_5} + n.F.D_4.C_4 = X.1 + K \quad (10)$$

$$D_5.C_5 - D_3 \cdot n_w \frac{1}{C_5} - D_4.C_4 = K' \quad (11)$$

USANDO LAS CONDICIONES FRONTERA ARRIBA MENCIONADAS, LAS CONSTANTES K Y K' SON CALCULADAS. LA ECUACIÓN (11) SE RESUELVE PARA C<sub>4</sub> Y LA EXPRESIÓN DEL RESULTADO ES SUSTITUIDA PARA C<sub>4</sub> EN ECUACIÓN (10).

DANDO VALORES A C<sub>5</sub>, LOS VALORES DEL PARÁMETRO X.1 SON CALCULADOS. CON LOS MISMOS VALORES DE C<sub>5</sub>, LOS VALORES DE C<sub>4</sub> SON CALCULADOS EN LA ECUACIÓN (11). C<sub>1</sub> ES CALCULADA EN LA ECUACIÓN (7) Y C<sub>3</sub> EN ECUACIÓN (8).

LOS CÁLCULOS PARA C<sub>2</sub> NO SON EFECTUADOS.

### 3.3 DIAGRAMAS DE CONCENTRACION IONICA.

LOS CÁLCULOS ARRIBA MENCIONADOS SE REALIZAN PARA LA ELABORACIÓN DEL DIAGRAMA DE CONCENTRACIÓN IÓNICA DE EL SIGUIENTE SISTEMA:

Fe / Fe<sup>2+</sup> (FIGURA 4)

SE SELECCIONAN LOS VALORES DE pH PARA EL SENO DE LA SOLUCIÓN PARA QUE LA PELÍCULA DE ÓXIDO SE ENCUENTRE TERMODINÁMICAMENTE BAJO CONDICIONES ESTABLES DE ACUERDO A LOS DIAGRAMAS DE POURBAIX (59). EL VALOR DE pH USADO ES DE 10.

LA LÍNEA RECTA CME EN EL DIAGRAMA INDICA LA CONCENTRACIÓN TOTAL DE LA ESPECIE QUE CONTIENE ÁTOMOS Me. LA LÍNEA SE QUIEBRA PARA UNA CONCE

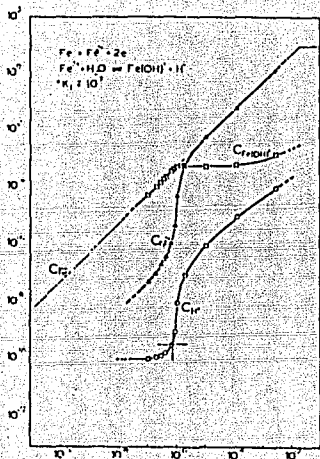


FIGURA 4

CONCENTRACIÓN DE  $Fe^{2+}$ ,  $Fe(OH)^+$  Y  $H^+$  COMO UNA FUNCIÓN DE EL PRODUCTO DE LA PROFUNDIDAD  $X$  Y LA DENSIDAD DE CORRIENTE  $I$  EN UNA DIRECCIÓN DE LA PICADURA.

NO SE HACEN SUPOSICIONES DE LA MANERA EN LA CUAL LA DENSIDAD DE CORRIENTE SE OBTIENE, DE HECHO ESTO SIGNIFICA QUE EL POTENCIAL DE ELECTRODO ES ALTERADO CORRECTAMENTE. EN LA MAYORÍA DE LOS CASOS DE SOLUCIONES ÁCIDAS, TALES COMO LAS ENCONTRADAS DENTRO DE PICADURAS, SE ESPERARÍA UNA RELACIÓN LOGARÍTMICA ENTRE LA DENSIDAD DE CORRIENTE Y EL POTENCIAL DE ELECTRODO.

LA (FIGURA 4) MUESTRA QUE LA CONCENTRACIÓN DEL IÓN  $H^+$  DENTRO DE LA PICADURA SUFRE CAMBIOS IMPORTANTES CUANDO EL TAMAÑO DE PICADURA O DENSIDAD DE CORRIENTE DENTRO DE LAS MISMAS SON CAMBIADAS. MUESTRA TAMBIÉN QUE EL  $pH$  DENTRO DE LA PICADURA ES MÁS BAJO QUE EN EL SENO DE LA SOLUCIÓN.

DE LA FIGURA 4, EL  $pH$  PUEDE SER ESTIMADO PARA UNA HENDIDURA O GRIETA DE HIERRO.

### 3.4 CONCENTRACION CRITICA DEL ION $H^+$ .

PARA HACER USO DEL DIAGRAMA DE CONCENTRACIÓN IÓNICA, ES PRECISO ENCONTRAR EL GRADO MÍNIMO DE ACIDIFICACIÓN NECESARIO PARA SOSTENER UNA ACTIVIDAD DE PICADURA.

COMO PRIMERA APROXIMACIÓN, SE APLICARÁ EL CRITERIO USADO POR POURBAIX (59). EN EL DIAGRAMA  $pH$  VS POTENCIAL, POURBAIX SEPARA LA ZONA PASIVA DE LA ZONA DE CORROSIÓN COMO SIGUE:

SI EL PRODUCTO DE SOLUBILIDAD DE LA CAPA DE ÓXIDO PASIVA ES CONOCIDO, SE CALCULA EL VALOR DE  $pH$  AL CUAL ÉSTE ÓXIDO SE ENCUENTRA EN EQUILIBRIO CON UNA SOLUCIÓN QUE CONTIENE A LOS IONES DEL METAL. LA CONCENTRACIÓN DE IONES METÁLICOS SE TOMA COMO  $10^{-4}$  M/L, TALES VALORES DE  $pH$  SE CALCULAN AQUÍ CUANDO LOS VALORES  $K_{SD}$  REPORTADOS EN LA TABLA 2. LOS VALORES DE  $pH$  SE INDICAN EN LA FIGURA 4 CON UNA  $\dagger$  EN LA LÍNEA DE CONCENTRACIÓN PARA  $H^+$ .



PARA HIERRO SE ESTIMA UN VALOR DE  $pH$  DE 9.5. VETTER Y STRELOW (60) REPORTARON TRANSICIONES PASIVAS A PICADURA EN HIERRO A VALORES DE  $pH$  BAJOS COMO 8.0. POR OTRO LADO ALVAREZ Y GALVELE (61) ENCONTRARON QUE EL POTENCIAL DE PICADO DE HIERRO ES INDEPENDIENTE DE  $pH$  PARA VALORES MENORES DE 10 Y DEPENDIENTE DE  $pH$  PARA VALORES MAYORES DE 10.

### 3.5 DENSIDAD DE CORRIENTE DENTRO DE PICADURAS.

PARA USAR DIAGRAMA DE CONCENTRACIÓN IÓNICA SE NECESITA CONOCER TAMBIÉN LA DENSIDAD DE CORRIENTE DENTRO DE LA PICADURA.

SCHWENK (62) TRABAJÓ CON ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS 18/10 - CR - NI Y REPORTÓ UNA DENSIDAD DE CORRIENTE DENTRO DE LA PICADURA, AL POTENCIAL DE PICADO, DEL ORDEN DE  $0.5 \text{ A/cm}^2$ . TAMBIÉN ENCONTRÓ QUE LA REACCIÓN DENTRO DE LA PICADURA SIGUE UNA CONDICIÓN DE LA LEY DE TAFEL CON UNA PENDIENTE PARA HIERRO PURO DE  $b = 0.087 \text{ V}$ .

VETTER Y STRELOW (63) REPORTARON LA DENSIDAD DE CORRIENTE AL INICIO DE PICADO ENTRE  $0.9$  Y  $2.0 \text{ A/cm}^2$ . DE LOS RESULTADOS REPORTADOS EN LA LITERATURA, SE ASUME QUE LA DENSIDAD DE CORRIENTE DENTRO DE LA PICADURA EN LA ETAPA DE INICIO ES DEL ORDEN DE  $1 \text{ A/cm}^2$ .

### 3.6 CONDICION DE INICIACION DE PICADURA.

LA (FIGURA 4) MUESTRA QUE PARA HIERRO EL VALOR CRÍTICO DE  $pH$  SE ALCANZA CON VALORES ( $x_1$ ) MÁS BAJOS QUE  $10^{-6} \text{ A/cm}^2$ . COMO AL INICIO DE LA PICADURA, LA DENSIDAD DE CORRIENTE ES AL MENOS DE  $1 \text{ A/cm}^2$ , SE CONCLUYE QUE LA ACIDIFICACIÓN SE PUEDE OBTENER EN UNA PICADURA TAN PEQUEÑA COMO  $10^{-6} \text{ CM}$ . ESTO SIGNIFICA QUE UNA GRIETA EN PELÍCULA DE ÓXIDO DARÁ UN CAMINO DE DIFUSIÓN SUFICIENTE PARA ALCANZAR EL  $pH$  CRÍTICO. SI TALES GRIETAS ESTÁN PRESENTES, SERÁ NECESARIO SOLAMENTE APLICAR UN POTENCIAL SUFICIENTE PARA ALCANZAR LA DENSIDAD DE CORRIENTE MENCIONADA.

ACERCA DE LA EXISTENCIA DE TAL CORRIENTE EN LA CAPA DE ÓXIDO PASIVA LA LITERATURA TIENE ABUNDANTES REFERENCIAS. PUEDE CONCLUIRSE QUE EL ROMPIMIENTO DE LA CAPA DE ÓXIDO OCURRE CONSTANTEMENTE EN METAL PASIVO. SIN EMBARGO, LA EXPOSICIÓN DE METAL LIMPIO NO CONDUCE A UNA CORROSIÓN LOCALIZADA. UNA VEZ QUE LA GRIETA EN CAPA PASIVA SE PRODUCE, SI EL POTENCIAL DE ELECTRODO ES ALTO, UNA DENSIDAD DE CORRIENTE NETA CIRCULARÁ A TRAVÉS DE LA FISURA. DEL DIAGRAMA DE LA FIGURA 4 SERÁ POSIBLE PREDECIR LA DENSIDAD DE CORRIENTE CRÍTICA A LA CUAL LA ACIDIFICACIÓN SE ALCANZA O SI EL METAL SE REPASIVA.

### 3.7 EFECTO DE PII EXTERNO POTENCIAL DE PICADO.

UN AUMENTO GRANDE DE PII EN EL SENO DE LA SOLUCIÓN INHIBE EL PROCESO DE PICADURA. LECKIE Y UHLIG (64) REPORTARON QUE EL POTENCIAL DE PICADURA EN ACEROS INOXIDABLES ERA INDEPENDIENTE DE PII EN EL RANGO DE (1-7), PERO PARA VALORES MAYORES DE 7 EL IÓN  $\text{OH}^-$  ACTÚA COMO INHIBIDOR.

CON UNA MODIFICACIÓN APROPIADA DE CONDICIÓN FRONTERA ES POSIBLE CALCULAR EL EFECTO DE PII EXTERNO EN LOS PERFILES DE CONCENTRACIÓN DE LOS DIAGRAMAS DE CONCENTRACIÓN IÓNICA. SE REALIZARON CALCULOS PARA HIERRO, ASUMIENDO UN PII EXTERNO PARA VALORES EN EL RANGO DE (7-12) (FIGURA 5). EL PII EXTERNO MODIFICA LA FORMA DE LA CONCENTRACIÓN DEL IÓN  $\text{H}^+$  DENTRO DE LA PICADURA. EL PII CRÍTICO PARA HIERRO OSCILA ENTRE (9 Y 10). SI EL PII DE LA SOLUCIÓN ES DE 10, EL VALOR CRÍTICO DE PII SE ALCANZA PARA VALORES (x.i) DE ALREDEDOR DE  $10^{-6}$  A/CM. AUMENTANDO EL PII EXTERNO A 11, VALORES (x.i) DE  $10^{-5}$  A/CM. SON REQUERIDOS. PARA PII 12 LA ACIDIFICACIÓN CRÍTICA SE OBTIENE SOLAMENTE CON VALORES (x.i) DE  $10^{-4}$  A/CM. SI LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES SON LAS MISMAS, ESTO SIGNIFICA QUE LA DENSIDAD DE CORRIENTE TIENE QUE AUMENTAR UN ORDEN DE MAGNITUD SIEMPRE QUE EL PII DE LA SOLUCIÓN AUMENTE EN UNA UNIDAD. SI LA RELACIÓN ENTRE POTENCIAL Y DENSIDAD DE CORRIENTE DENTRO DE LA PICADURA SIGUE UNA LEY LOGARÍTMICA, ENTONCES SE ESPERARÍA QUE EL POTENCIAL DE PICADURA SI-

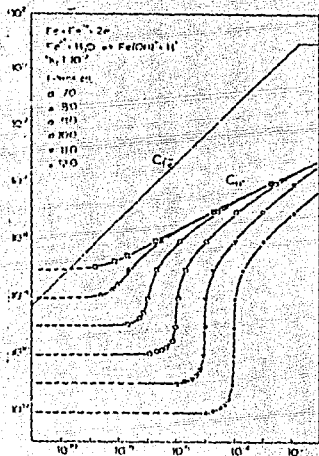


FIGURA 5.

EFFECTO DEL pH EXTERNO SOBRE LA CONCENTRACION DE  $Fe^{2+}$  COMO UNA FUNCION DE EL PRODUCTO DE LA PROFUNDIDAD  $x$  Y LA DENSIDAD DE CORRIENTE  $i$  EN UNA PICADURA DE ACERO UNIDIRECCIONAL.

GUIERA UNA LEY DEL TIPO

$$E_p = A + B \cdot \log C_{OH^-} \quad (12)$$

### 3.8 CONCENTRACION DE IONES AGRESIVOS.

SI LA CONCENTRACIÓN DE ANIONES AGRESIVOS SE CAMBIA EN UN AMPLIO INTERVALO DE VALORES, LA SUPOSICIÓN DE QUE LA SOLUCIÓN ACTÚA COMO ELECTROLITO SOPORTE YA NO ES VÁLIDO. EN ESTE CASO EL CAMPO ELÉCTRICO NO PUEDE SER IGNORADO Y LA ECUACIÓN (4-6) NO SON VÁLIDAS. LAS SIGUIENTES ECUACIONES DEBEN SER USADAS (REF. (65), P. 171).

$$\frac{1 \cdot v_j}{n \cdot F} = D_j \frac{dC_j}{dx} + z_j \cdot C_j \cdot \frac{F}{R \cdot T} \cdot \frac{d\phi}{dx} \quad (13)$$

PARA ESPECIES REACCIONANTES, DONDE  $v_j$  ES EL FACTOR ESTEQUIOMÉTRICO DE LAS ESPECIES  $S_j$  Y  $d\phi/dx$  ES EL CAMPO ELÉCTRICO. PARA ESPECIES NO REACCIONANTES, LA SIGUIENTE ECUACIÓN ES USADA

$$C_j = C_0 \cdot e^{-(z_j \cdot F / R \cdot T) \cdot \phi} \quad (14)$$

OTRA ECUACIÓN SE USA PARA CONDICIONES DE ELECTRONEUTRALIDAD

$$\sum z_j \cdot C_j = 0 \quad (15)$$

LA RESOLUCIÓN DE ESTAS ECUACIONES PARA UN SISTEMA, DONDE EL EQUILIBRIO DE HIDRÓLISIS ES INCLUIDO, ES MUY COMPLEJO. SIN EMBARGO, LA RESOLUCIÓN DE UN SISTEMA MÁS SIMPLE DA MUCHA INFORMACIÓN.

ASUMIENDO QUE EL METAL SE DISUELVE DE ACUERDO REACCIÓN (1) DESPRECIANDO POR UN MOMENTO LA REACCIÓN DE HIDRÓLISIS DE IONES METÁLICOS,

ASUMIMOS QUE LAS ÚNICAS ESPECIES IÓNICAS SON:  $Me^{n+}$ ;  $Na^+$ ; Y  $Cl^-$ ; BAJO LAS SIGUIENTES CONDICIONES LAS ECUACIONES PUEDEN SER RESUELTAS

$$\frac{I}{n \cdot F} = D_{Me} \left( \frac{dC_{Me}}{dx} + n \cdot C_{Me} \frac{F}{R \cdot T} \cdot \frac{d\theta}{dx} \right) \quad (16)$$

PARA IONES  $Me^{n+}$

$$C_{Na} = C_0 \cdot e^{+\psi} \quad (17)$$

PARA IONES  $Na^+$ ; DONDE  $\psi = F \cdot \theta / R \cdot T$

$$C_{Cl} = C_0 \cdot e^{-\psi} \quad (18)$$

PARA IONES  $Cl^-$  Y LA CONDICIÓN DE ELECTRONEUTRALIDAD

$$n \cdot C_{Me} + C_{Na} - C_{Cl} = 0 \quad (19)$$

$C_{Na}$  Y  $C_{Cl}$  EN LA ECUACIÓN (19) SON SUSTITUIDAS PARA LA ECUACIÓN (17) Y (18)

$$n \cdot C_{Me} = C_0 \cdot e^{+\psi} - C_0 \cdot e^{-\psi} \quad (20)$$

LA ECUACIÓN (20) SE SUSTITUYE POR  $n \cdot C_{Me}$  EN LA ECUACIÓN (16). DIFERENCIANDO LA ECUACIÓN (20),  $dC_{Me}/dx$  ES OBTENIDO, Y ESTO SE SUSTITUYE EN LA ECUACIÓN (16). INTEGRANDO LA ECUACIÓN (17) Y TOMANDO EN CUENTA LAS CONDICIONES FRONTERA PARA ( $x=0$ ) ( $C_{Me} = 0$ ;  $C_{Na} = C_0$ ;  $C_{Cl} = C_0$ ; Y  $\theta = 0$ ), ECUACIÓN (21) ES OBTENIDA.

$$I \cdot x = C_0 \cdot D_{Me} \cdot F \cdot ( (n+1) \cdot e^{+\psi} + (n-1) \cdot e^{-\psi} - 2 \cdot n ) \quad (21)$$

PARA  $n = 1$ , LA ECUACIÓN DESARROLLADA POR PICKERING Y FRANKENTAL ES OBTENIDA RESOLVIENDO LA ECUACIÓN (21) PARA  $n = 3$ ,  $D_{Me} = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$ . Y -

$C_0 = 1.0M$ . SE OBTIENE EL DIAGRAMA DE LA (FIGURA 6), DE DONDE SE OBSERVA QUE PARA VALORES  $(x_1)$  MÁ S ALTOS QUE  $10^{-3}M/cm$ , SE ENCUENTRAN PEQUEÑAS DESVIACIONES. UN POTENCIAL ELÉCTRICO MEDIBLE  $\theta$  APARECE SOLO PARA VALORES ALTOS DE  $(x_1)$  PARA  $1.0M NaCl$ .

PARA UNA SOLUCIÓN DE  $(x_1) = 10^{-2} M/cm$ , EL POTENCIAL ELÉCTRICO PODRÍA SER DE  $0.035 V$ . PARA VALORES BAJOS DE  $C_0$  SE ENCUENTRAN POTENCIALES ELÉCTRICOS MÁ S ALTOS (FIGURA 7). EN UNA SOLUCIÓN  $10^{-3}M NaCl$  CON  $(x_1) = 10^{-2} M/cm$ , LOS POTENCIALES ELÉCTRICOS AUMENTAN A  $0.200 V$ .

SI EL VALOR DE  $(x_1)$  SE SABE, LA FIGURA 7 SE USA PARA EVALUAR EL POTENCIAL ELÉCTRICO  $\theta$  BAJO CONDICIONES EXPERIMENTALES DE MEDICIÓN DE POTENCIAL DE PICADURA.

DE LA INFORMACIÓN DE LITERATURA SE ASUME QUE LA DENSIDAD DE CORRIENTE DENTRO DE LA PICADURA ES DEL ORDEN DE  $1 M/cm^2$ . EN CUANTO AL TAMAÑO DE LA PICADURA, AL MEDIR EL POTENCIAL DE PICADO DE ÉSTA, USUALMENTE ES VISIBLE BAJO EL MICROSCOPIO ÓPTICO Y DEBE DE MEDIR AL MENOS  $10^{-2} cm$ .

ENTONCES UNA ESTIMACIÓN DEL VALOR  $(x_1)$  BAJO CONDICIONES ESTABLES DE PICADURA SERÍA  $(x_1) \geq 10^{-2} M/cm$ . PARA TALES VALORES LA ECUACIÓN (21) SE REDUCE A

$$x \cdot i = (n + 1) \cdot C_0 \cdot D_{Me} \cdot F \cdot e^{+\psi} \quad (22)$$

SI EL POTENCIAL DE PICADURA SE MIDE A VALORES  $(x_1)$  CONSTANTES ENTONCES PARA DOS CONCENTRACIONES DIFERENTES DE  $NaCl$  TENEMOS

$$C_0^I \cdot e^{+\psi I} = C_0^{II} \cdot e^{+\psi II} \quad (23)$$

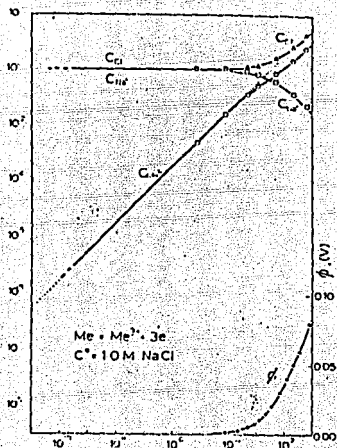


FIGURA 6

CONCENTRACIÓN DE  $Me^{3+}$ ,  $Na^+$  Y  $Cl^-$ , Y  $\phi$  COMO UNA FUNCIÓN DE EL PRODUCTO DE LA PROFUNDIDAD  $x$  Y LA DENSIDAD DE CORRIENTE  $i$  EN UNA PICADURA UNIDIRECCIONAL.

REEMPLAZANDO EL VALOR DE  $\psi$  Y TOMANDO LOGARITMOS

$$\ln C_0^I + \frac{F}{R.T} \theta_I = \ln C_0^{II} + \frac{F}{R.T} \theta_{II} \quad (24)$$

REORDENANDO Y CAMBIANDO A LOGARITMOS DECIMALES

$$\theta = \theta_0 - \frac{R.T}{F} \cdot \ln 10 \cdot \text{LOG } C_0 \quad (25)$$

LA ECUACIÓN (25) DA EL CAMBIO DE POTENCIAL ELÉCTRICO DENTRO DE LA PICADURA DONDE EL POTENCIAL DE PICADO ES MEDIDO COMO FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE NaCl. ESTE POTENCIAL ELÉCTRICO DEBE SUBSTRARSE DEL POTENCIAL DE PICADO MEDIDO PARA OBTENER EL POTENCIAL DE PICADO CORRECTO.

LA FIGURA 6 DA INFORMACIÓN TAMBIÉN SOBRE CONDICIONES DE INICIACIÓN DE PICADURA. DE ACUERDO A LOS AUTORES (66-67), EL INCREMENTO EN LA CONCENTRACIÓN DE IONES CLORURO EN LA INTERCARA METAL SOLUCIÓN ES UN FACTOR CLAVE EN LA INICIACIÓN DE PICADURA. LA FIGURA 5 MUESTRA QUE EL CAMBIO CRÍTICO EN LA CONCENTRACIÓN DE  $H^+$  SE OBTIENE CON VALORES (X 1) DEL ORDEN DE  $10^{-6}$  N/cm. POR OTRO LADO, LA FIGURA 7 MUESTRA QUE PARA OBTENER CAMBIO SIGNIFICATIVO EN LA CONCENTRACIÓN DE IONES CLORURO SE REQUIEREN VALORES DE (X.1) DEL ORDEN DE  $10^{-4}$  -  $10^{-3}$  N/cm. ESTO SIGNIFICA QUE PARA INICIAR UNA PICADURA DONDE LOS VALORES DE X SON DEL ORDEN  $10^{-6}$  cm, LA CONCENTRACIÓN CRÍTICA DEL PROTÓN SE ALCANZARÁ CON DENSIDADES DE CORRIENTE DE 1 N/cm<sup>2</sup>, MIENTRAS QUE CUALQUIER CAMBIO MEDIBLE EN LA CONCENTRACIÓN DE CLORO REQUIERE DENSIDADES DE CORRIENTE TAN ALTAS COMO 100-1000 N/cm<sup>2</sup>. ESTA CONSIDERACIÓN EXCLUYE EL AUMENTO EN LA CONCENTRACIÓN DEL IÓN CLORURO COMO UNA CONDICIÓN PRIMARIA PARA EL INICIO DE PICADURA.

### 3.9 POTENCIAL DE PICADO Y POTENCIAL DE PROTECCION.

PARA MEDIDAS POTENCIOCINÉTICAS, POURBAIX (68) REPORTÓ DOS DIFE-



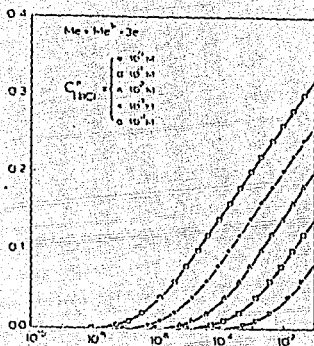


FIGURA 7

VALOR DE  $\delta$  PARA VARIAS CONCENTRACIONES DE ANIONES AGRESIVOS  
COMO UNA FUNCIÓN DE EL PRODUCTO DE LA PROFUNDIDAD  $x$  Y LA  
DENSIDAD DE CORRIENTE  $i$  EN UNA PICADURA UNIDIRECCIONAL.

RENTES POTENCIALES RELACIONADOS CON EL PICADO. EL POTENCIAL DE PICADO O POTENCIAL DE RUPTURA, DONDE ARRIBA DE ESTE VALOR APARECE LA PICADURA Y EL POTENCIAL DE PROTECCIÓN EN DONDE POR DEBAJO, LA PICADURA DETENDRÁ EL CRECIMIENTO.

DE ACUERDO CON SZKLARSKA SMIALOWSKA Y JANIK CZACHOR (62) EL POTENCIAL REAL DE PICADO ES AL CUAL, POURBAIX LLAMÓ POTENCIAL DE PROTECCIÓN.

LOS AUTORES ENCONTRARON QUE ESTE POTENCIAL ES IGUAL AL POTENCIAL DE PICADO MEDIDO GALVANOSTÁTICAMENTE, Y CONCLUYERON QUE EL MÁX ALTO POTENCIAL DE PICADO ENCONTRADO POTENCIOCINÉTICAMENTE ES EL RESULTADO DE LA TÉCNICA EMPLEADA.

EL MODELO DE PICADO PRESENTE PUEDE SER USADO PARA EXPLICAR LA EXISTENCIA DE DOS POTENCIALES BASADO EN LA MEDIDA POTENCIOCINÉTICA. COMO SE MENCIONA ARRIBA, LA PELÍCULA DE ÓXIDO SOBRE EL METAL PASIVO SUFRIRÁ CONTINUAS RUPTURAS, EXPONIENDO METAL LIMPIO A LA SOLUCIÓN. LA DENSIDAD DE CORRIENTE QUE CIRCULA EN ESTAS FISURAS SERÁ UNA FUNCIÓN DEL POTENCIAL DE ELECTRODO. PARA CADA POTENCIAL, LAS GRIETAS EN EL ÓXIDO MOSTRARÁN VALORES DE  $(x.i)$  CARACTERÍSTICOS PARA UNA DENSIDAD DE CORRIENTE DADA Y PARA LA LONGITUD DE LA FISURA FIGURA 8. TAN PRONTO EL SISTEMA ALCANZA EL VALOR MÍNIMO DE  $(x.i)$  PARA EL CRECIMIENTO DE LA PICADURA, EL CUAL ES  $(x.i) = 1$  EN LA FIGURA 8, LA PICADURA EMPEZARÁ A CRECER. SI EL POTENCIAL PERMANECE CONSTANTE, LA DENSIDAD DE CORRIENTE TAMBIÉN SERÁ CONSTANTE, PERO  $x$  AUMENTA CON EL TIEMPO, COMO TAMBIÉN LO HARÁ  $x.i$  ( $x.i = 2$  EN LA FIGURA 8). SI EL POTENCIAL ES BAJADO, LA DENSIDAD DE CORRIENTE CAE, PERO LA PICADURA CONTINÚA CRECIENDO MIENTRAS QUE EL VALOR  $(x.i)$  SEA MAYOR A UNO. ESTO SIGNIFICA QUE LA PICADURA CRECERÁ PARA POTENCIALES MÁS BAJOS QUE EL POTENCIAL DE INICIACIÓN. FINALMENTE SE DETENDRÁ LA PICADURA PORQUE EL VALOR DE  $(x.i)$  ES MÁS BAJO QUE EL VALOR MÍNIMO PARA CRECIMIENTO DE PICADURA, PORQUE EL POTENCIAL DE ELECTRODO ES MÁS BAJO QUE EL POTENCIAL DE CORROSIÓN DENTRO DE LA PICADURA, Y LA ACIDIFICACIÓN DESAPARECE COMO RESULTADO DEL DESPRENDIMIENTO DE HIDRÓGENO.

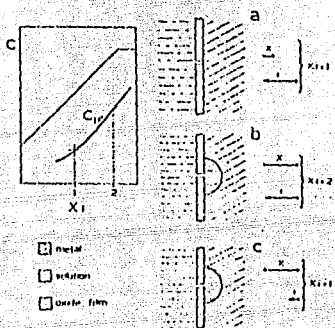


FIGURA 8

MEDIDA DEL CURSO DE PROTECCIÓN DE PICADURA CON DIFERENTES POTENCIALES DESDE POTENCIALES DE PICADURA EN EXPERIMENTOS POTENCIOCINÉTICOS.

LOS RESULTADOS DE SZKLARSKA-SHIALOWSKA Y JANIK-CZACIORS PUEDEN SER USADOS FUERA DE ESTE CAMPO PARA ENCONTRAR LOS CAMBIOS ARRIBA MENCIONADOS QUE TOMAN LUGAR DURANTE LA MEDICIÓN POTENCIOCINÉTICA. DURANTE LA MEDICIÓN POTENCIOSTÁTICA PARA Fe-16Cr EN SOLUCIÓN 0.7N  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0.7N NaCl. LA PICADURA COMIENZA A POTENCIALES TAN ALTOS COMO + 0.05 V (SCE). LA DENSIDAD DE CORRIENTE REPORTADA DENTRO DE LA PICADURA ES APROXIMADAMENTE DE 8 A/cm<sup>2</sup>. UNA VEZ COMENZADA LA PICADURA, CONTINUARÁ CRECIENDO A POTENCIALES MÁS BAJOS, Y SE DETENDRÁ A -0.05 V (SCE). LA DENSIDAD DE CORRIENTE DENTRO DE LA PICADURA A ESTE POTENCIAL ES DE 0.1 A/cm<sup>2</sup>. ASUMIENDO UN VALOR (x.1) MÍNIMO DE  $10^{-5}$  A/cm, LA PICADURA COMENZARÁ A CRECER A 0.50 V (SCE) EN DEFECTOS DE APROXIMADAMENTE DE  $1.3 \times 10^{-6}$  cm. CUANDO EL POTENCIAL SE REDUCE, LA PICADURA TENDRÁ UN TAMAÑO MÍNIMO DE  $10^{-4}$  cm PARA SER CAPAZ DE CRECER A LA DENSIDAD DE CORRIENTE DE 0.1 A/cm<sup>2</sup>. CON UNA DENSIDAD DE CORRIENTE DE 8 A/cm<sup>2</sup> UNA PICADURA DE  $10^{-4}$  cm TOMA MENOS DE 0.4 SEGUNDOS PARA CRECER. DEBIDO A QUE EL VALOR CRÍTICO EN LA FIGURA 4 ES MÁS BAJO QUE  $10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>, SE REQUIERE UN TIEMPO MUCHO MÁS CORTO PARA OBTENER LOS DOS POTENCIALES REPORTADOS POR POURBAIX.

COMO SE PUEDE OBSERVAR, DEL MODELO PRESENTADO ARRIBA, ES POSIBLE EXPRESAR POR FENÓMENO DE TRANSPORTE TODAS LAS OBSERVACIONES EXPERIMENTALES REPORTADAS HASTA AHORA EN LITERATURA SOBRE EL PROCESO Y POTENCIAL DE PICADURA.

## CAPITULO IV

### MÉTODOS DE DETECCIÓN, MEDICIÓN Y CONTROL DE LA CORROSIÓN.

#### 4.1. MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS.

##### 4.1.1. MÉTODOS NO CUANTITATIVOS DE ESTUDIO DE LA CORROSIÓN.

EN LAS INSTALACIONES INDUSTRIALES INTERESAN FRECUENTEMENTE METALES O ALEACIONES QUE, ANTE UNAS CONDICIONES IMPUESTAS POR UN PROCESO INDUSTRIAL CUALQUIERA, PERMANEZCAN EN ESTADO PASIVO.

LA TENDENCIA HACIA EL ESTADO PASIVO SE PUEDE PONER DE MANIFIESTO POR EL CURSO CARACTERÍSTICO DE LA RAMA ANÓDICA DE LAS CURVAS DE POLARIZACIÓN DE LOS MATERIALES PASIVABLES, CUALIDAD QUE HACE POSIBLE A SU VEZ UNA ESTIMACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LA SUSCEPTIBILIDAD A LOS DIVERSOS TIPOS DE ATAQUE LOCALIZADO, QUE SE PRESENTAN LIGADOS FRECUENTEMENTE AL ESTADO PASIVO (1).

TAL ES EL CASO DEL ATAQUE POR PICADURAS DEL ALUMINIO O DE LOS ACEROS AL Cr-Ni, CONTRA EL QUE AÚN NO SE HA ENCONTRADO UNA SOLUCIÓN EFICAZ Y QUE SE EVIDENCIA POR LA APARICIÓN DE CIERTOS POTENCIALES CRÍTICOS, SITUADOS ENTRE EL DE PASIVACIÓN Y EL DE TRANSPASIVACIÓN. (1).

OTRO TIPO DE ATAQUE LOCALIZADO, LA CORROSIÓN INTERGRANULAR, SE PONE DE MANIFIESTO BIEN POR LA ALTURA O EL ÁREA DEL PICO DE ACTIVIDAD, O POR CIERTAS IMPERFECCIONES DE LA ZONA DE PASIVACIÓN DE LOS MATERIALES METÁLICOS PASIVABLES.

OTRO CAMPO AL QUE SE ESTÁ DEDICANDO ESFUERZOS CONSIDERABLES, POR SER RESPONSABLE DE UN CRECIDO PORCENTAJE DE LOS FALLOS POR CORROSIÓN (FIGURA 9), ES LA CORROSIÓN BAJO TENSIONES, SIENDO POSIBLE, POR TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS, LA DETERMINACIÓN DE LAS COMBINACIONES CRÍTICAS METAL/MEDIO/CONDICIONES DE OPERACIÓN QUE PUEDAN CONducIR A LA ROTURA, PROPORCIO-

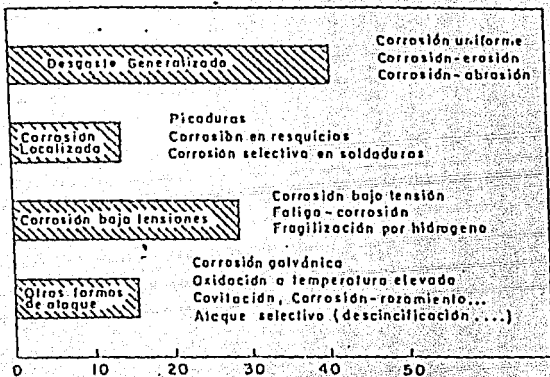


FIGURA 9

CAUSAS DE LOS FALLOS EN LOS EQUIPOS METÁLICOS DE LAS PLANTAS QUÍMICAS.

NAANDO CON ELLO UN MEDIO EFECTIVO DE PREVENCIÓN Y CONTROL.

EN TODAS ESTAS MODALIDADES DE CORROSIÓN LOCALIZADA, LO QUE INTERESA REALMENTE ES UNA ESTIMACIÓN DE LA SUSCEPTIBILIDAD DE LOS MATERIALES A SUFRIR TALES TIPOS DE ATAQUE, UNA MEDIDA LO MÁS EXACTA POSIBLE DE LA PROBABILIDAD DE APARICIÓN DE LA CORROSIÓN LOCALIZADA, PUESTO QUE LA DETERMINACIÓN DE UNA VELOCIDAD DE CORROSIÓN, POR EXACTA QUE SEA, ES DE LIMITADO INTERÉS AL DESCONOCERSE LA FRACCIÓN REAL DE SUPERFICIE AFECTADA.

COMO CONSECUENCIA, LOS MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS QUE ABORDAN ESTOS PROBLEMAS SON CUALITATIVOS O SEMICUANTITATIVOS, A DIFERENCIA DE LOS APLICADOS PARA MEDIR LAS VELOCIDADES INSTANTÁNEAS DE CORROSIÓN EN CASO DE ATAQUE UNIFORME, QUE SON CUANTITATIVOS.

NO OBTANTE, A PESAR DE ESTA LIMITACIÓN, SON CADA VEZ MÁS EMPLEADOS EN LOS ENSAYOS DE CONTROL Y EN LAS INVESTIGACIONES QUE PERSIGUEN EL DESCUBRIMIENTO Y DESARROLLO DE NUEVAS ALEACIONES RESISTENTES A LA CORROSIÓN LOCALIZADA. (1).

#### 4.1.2. EVALUACION DE LA SUSCEPTIBILIDAD A LA CORROSION POR PICADURAS.

PARACE SER QUE CORRESPONDE A S. BRENNERT (13), EL MÉRITO DE HABER APORTADO LA IDEA BÁSICA DE LA QUE DERIVAN TODOS LOS MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS DE EVALUACIÓN DE LA SUSCEPTIBILIDAD A LA CORROSIÓN POR PICADURAS DE LOS MATERIALES METÁLICOS, EN MEDIOS EN LOS QUE SE SOSPECHE PUEDA DESENCADENARSE ESTA FORMA DE ATAQUE, AL DESCUBRIR QUE DICHA SUSCEPTIBILIDAD PODÍA EXPRESARSE POR EL VALOR DE LA TENSIÓN DE ELECTRODO A LA QUE SE MANIFIESTA.

ES PRECISO DISTINGUIR DOS VALORES CRÍTICOS DE POTENCIAL EN LA CORROSIÓN POR PICADURAS: EL POTENCIAL DE RUPTURA,  $E_R$ , TAMBIÉN CONOCIDO -

POR POTENCIAL DE NUCLEACIÓN DE PICADURAS,  $E_{NP}$  Y EL POTENCIAL DE REPASIVACIÓN O PROTECCIÓN,  $E_{PR}$  (14).

EL CONCEPTO FÍSICO DE AMBOS POTENCIALES ES DIFERENTE,  $E_R$  INDICA EL LÍMITE POR ENCIMA DEL CUAL SE INICIA LA FORMACIÓN DE PICADURAS, MIENTRAS QUE  $E_{PR}$  SE DIFIERE AL LÍMITE POR DEBAJO DEL CUAL EL METAL PERMANECE PASIVO EN CUALQUIER CIRCUNSTANCIA, MARCANDO LA FRONTERA ENTRE LA PASIVIDAD ESTABLE E INESTABLE, POR LO QUE ALGUNOS AUTORES CONSIDERAN EL VERDADERO POTENCIAL CRÍTICO DE PICADURA (52); VALORES DEL POTENCIAL INTERMEDIOS ENTRE  $E_R$  Y  $E_{PR}$  NO PERMITEN LA FORMACIÓN DE NUEVAS PICADURAS PERO SÍ EL DESARROLLO DE LAS YA EXISTENTES.

PARA LA DETERMINACIÓN DE ESTOS POTENCIALES SE PUEDE PROCEDER DE LAS FORMAS ESQUEMATIZADAS EN LA FIGURA 10.

SI SE ADOPTA EL POTENCIAL COMO VARIABLE INDEPENDIENTE, RESULTAN LOS ESQUEMAS A) Y B), QUE SE ADAPTAN TANTO AL CASO EN QUE SE MANTENGA LA PROBETA EN CADA VALOR DEL POTENCIAL HASTA ALCANZAR UNA DENSIDAD DE CORRIENTE CONSTANTE (PROCEDIMIENTO POTENCIOSTÁTICO), COMO A AQUEL EN QUE SE IMPONE UNA VARIACIÓN CONTINUA MÁS O MENOS RÁPIDA DE POTENCIAL (PROCEDIMIENTO POTENCIOCINÉTICO).

EL TRAZADO DE LA CURVA ANÓDICA EN LA DIRECCIÓN DE LOS POTENCIALES CRECIENTES REVELA  $E_R$ , SI SE COMPLETA EL TRAZADO CON LA CURVA DE RETORNO HACIA EL POTENCIAL DE CORROSIÓN,  $E_{CORR}$ , SE MANIFIESTA TAMBIÉN  $E_{PR}$ .

LOS ESQUEMAS E) Y F), RESPONDEN TAMBIÉN A PROCEDIMIENTOS REALMENTE POTENCIOSTÁTICOS, PUES EN ELLOS SE MIDEN LOS CAMBIOS DE DENSIDAD DE CORRIENTE A POTENCIAL CONSTANTE EN FUNCIÓN DEL TIEMPO, UTILIZANDO UNA NUEVA PROBETA POR CADA POTENCIAL.

SI EL POTENCIAL ELEGIDO ES INFERIOR A LOS CRÍTICOS, LA CORRIENTE



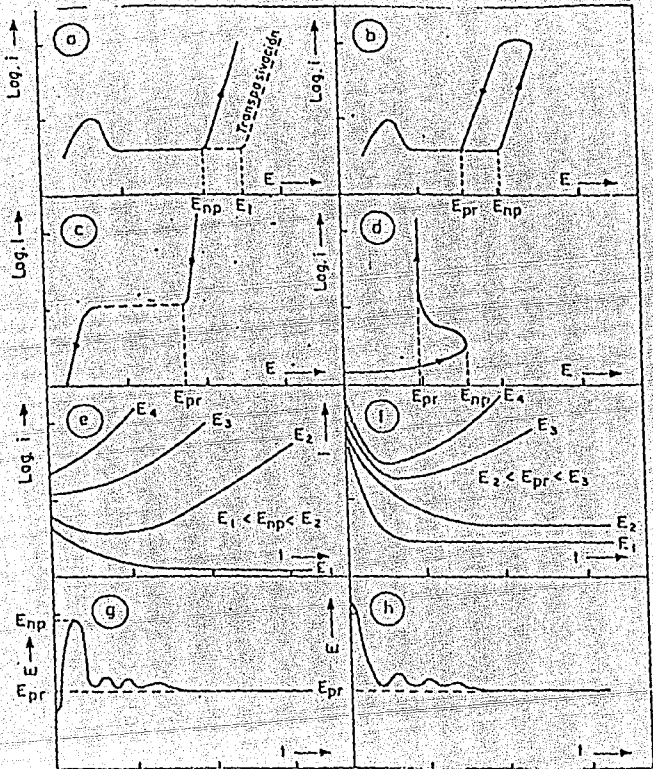


FIGURA 10

REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LOS DIFERENTES PROCEDIMIENTOS PARA DETERMINAR LOS POTENCIALES CRÍTICOS DEL ATAQUE POR PICADURAS.

DECRECE CONTINUAMENTE Y AUMENTA CON EL TIEMPO, A VECES TRAS PASAR POR UN MÍNIMO, SI ES SUPERIOR A ELLOS COMO EFECTO DE LA ROTURA LOCAL DE LA CAPA PASIVANTE.

DEPENDIENDO DE QUE LA PROBETA HAYA SIDO O NO PREACTIVADA A UN POTENCIAL  $E_{PR}$ , QUE ASEGURA LA FORMACIÓN DE PICADURAS, PREVIAS AL ENSAYO, EL POTENCIAL CRÍTICO DETERMINADO ES  $E_{PR}$  O  $E_R$ , RESPECTIVAMENTE.

SI ES LA DENSIDAD DE CORRIENTE LA QUE SE ELIGE COMO VARIABLE INDEPENDIENTEMENTE, SE LLEGA A UN VALOR DE  $E_{PR}$  SI SE OPERA INTENSIOSTÁTICAMENTE, O A LA DETERMINACIÓN CONJUNTA DE  $E_R$  Y  $E_{PR}$ , A PARTIR DE LA MISMA CURVA DE POLARIZACIÓN, SI SE OPERA INTENSIOKINÉTICAMENTE, SEGÚN SE MUESTRA EN LOS ESQUEMAS C) Y D) DE LA FIGURA 10.

PROCEDIENDO INTENSIOSTÁTICAMENTE Y REGISTRANDO LA EVOLUCIÓN DEL POTENCIAL CON EL TIEMPO, PARTIENDO DE  $E_{CORR}$ , RESULTAN CURVAS QUE SE ADAPTAN A LOS ESQUEMAS G) Y H) Y PERMITEN LA DETERMINACIÓN DE AMBOS POTENCIALES CRÍTICOS DE UNO SOLO SEGÚN LOS CASOS, PUES EL MÁXIMO DE POTENCIAL A MENUDO NO SE REGISTRA, A CAUSA DE QUE LA ACTIVACIÓN LOCAL OCURRE EN LOS PRIMEROS INSTANTES DE POLARIZACIÓN, OBSERVÁNDOSE CON UN CONTINUO DESCENSO DEL POTENCIAL HASTA QUE SE ESTABILIZA A  $E_{PR}$ .

PERO LA FORMA MÁS SENCILLA, RÁPIDA Y USUAL DE OBTENCIÓN DE LOS POTENCIALES CRÍTICOS QUIZÁS SEA EL TRAZADO DE LA CURVA POTENCIOKINÉTICA CÍCLICA (ESQUEMA B) DE LA FIGURA 10.

EN EL CAMPO DE VARIABILIDAD DE LOS POTENCIALES QUEDA DIVIDIDO EN ZONAS BIEN DEFINIDAS, SEGÚN SE ESQUEMATIZA EN LA FIGURA 11 DE LA QUE SE OBTIENEN LAS SIGUIENTES ORIENTACIONES SOBRE LA PROBABILIDAD DE APARICIÓN DE PICADURAS.

- CUANDO MAYOR SEA LA DIFERENCIA  $E_R - E_{CORR}$  MAYOR ES LA RESISTENCIA A LA PICADURA Y MENOS PROBABLE SU APARICIÓN.

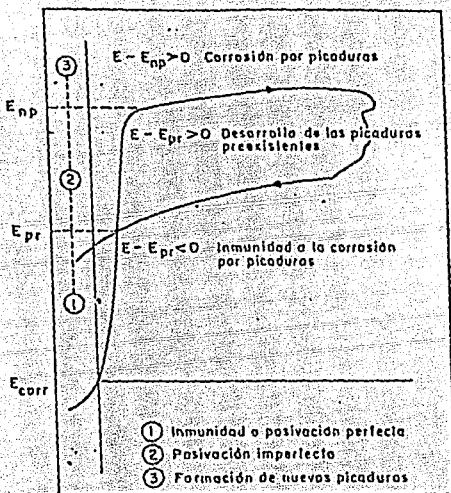


FIGURA 11

INDICES DE SUSCEPTIBILIDAD A LA CORROSIÓN POR PICADURAS, DEDUCIDOS DE LA CURVA CÍCLICA DE POLARIZACIÓN.

- Si  $E_{PR} > E_{CORR}$ , EL METAL TENDRÁ CAPACIDAD DE REGENERAR LA CAPA DE PASIVACIÓN ANTE UNA EVENTUAL RUPTURA DE LA MISMA Y LA REPASIVACIÓN SERÁ TANTO MÁS FÁCIL CUANDO MAYOR SEA LA DIFERENCIA.

- Si  $E_{PR} < E_{CORR}$ , EL METAL O ALEACIÓN PERMANECERÁ EN EL ESTADO ACTIVO UNA VEZ DESTRUIDA LA PASIVIDAD Y LAS PICADURAS CRECERÁN SIN INTERRUPCIÓN.

EL MODO MÁS EFECTIVO DE EVITAR LAS PICADURAS SERÁ PUES LA ELECCIÓN DE MATERIALES CON POTENCIALES DE RUPTURA Y DE REPASIVACIÓN MAYORES QUE  $E_{CORR}$  Y CON UNA PEQUEÑA HISTÉRESIS ANÓDICA ( $E_R - E_{PR}$ ).

#### 4.1.3. ESTABILIDAD DEL ESTADO PASIVO, IMPORTANCIA DE LA REPASIVACION.

EN MUCHAS SITUACIONES PRÁCTICAS NO ES SUFICIENTE CON QUE EL MATERIAL SE HALLA EN EL ESTADO PASIVO EN UN MOMENTO DADO, SINO QUE ES PRECISO QUE DICHO ESTADO SEA ESTABLE Y SE PUEDA RECUPERAR SI SE PIERDE ACCIDENTALMENTE BAJO EL EFECTO DE INFLUENCIAS MECÁNICAS O QUÍMICAS SUFICIENTEMENTE INTENSAS.

PIENSESE, POR EJEMPLO, EN EL CASO DE LAS ALEACIONES INOXIDABLES UTILIZADAS COMO IMPLANTES PERMANENTES EN EL CUERPO HUMANO (45 - 46).

ES PUES, MUY IMPORTANTE LA SITUACIÓN RELATIVA DE  $E_{CORR}$  Y  $E_{PR}$  Y NO DEBE COMETERSE EL ERROR DE CONSIDERAR QUE EL ÚNICO POTENCIAL CRÍTICO INTERESANTE PARA EVALUAR LA CORROSIÓN POR PICADURAS ES  $E_R$ .

SE ACEPTA GENERALMENTE QUE LA PASIVIDAD NO ES UN ESTADO ESTÁTICO, SINO UN BALANCE DINÁMICO ENTRE ROTURA Y REPASIVACIÓN DE LA PELÍCULA PASIVAMENTE (47).

LA CUESTIÓNES, POR QUE BAJO CIERTAS CONDICIONES SE REPASIVA EL METAL, DESPUÉS DE LA RUPTURA, MIENTRAS QUE EN OTRAS NO LO HACE Y SE PRODUCEN PICADURAS, AUNQUE EL MECANISMO SEA EL MISMO EN AMBOS CASOS.

PARA CIERTOS METALES SE CONSIDERA COMO CAUSA NECESARIA Y SUFICIENTE PARA LA PICADURA LA ACIDIFICACIÓN LOCAL DEL MEDIO, PERO CON LOS ACEROS INOXIDABLES SE CREE QUE DEBE CONCURRIR, CON DICHA ACIDIFICACIÓN, UN PROCESO DE ADSORCIÓN DE IONES ESPECÍFICOS, COMO LOS  $SO_4$  O  $Cl^-$  (47).

LA ESTABILIDAD DE LAS PICADURAS DEPENDE DE LA CONCENTRACIÓN LOCAL DE ESTOS ANIONES, EXISTIENDO UN UMBRAL CRÍTICO, DE UNOS  $2MOL^{-1}$ , SOBRE EL CUAL TIENE LUGAR EL DESARROLLO DE AQUELLAS (48).

SI EL POTENCIAL DEL ELECTRODO ES SUFICIENTEMENTE ELEVADO PARA PROVOCAR UNA VELOCIDAD FUERTE DE DISOLUCIÓN Y MANTENER ACTIVAS LAS PICADURAS, LA ETAPA CONTROLANTE DE LA CINÉTICA LLEGA A SER UN PROCESO DE DIFUSIÓN Y EL MOVIMIENTO DEL ELECTRÓLITO ACELERA LA DISOLUCIÓN, FENÓMENO FRECUENTEMENTE OBSERVADO EN LA CORROSIÓN POR PICADURAS.

SI EL POTENCIAL FUERA INSUFICIENTE PARA MANTENER ACTIVAS LAS PICADURAS, LA AGITACIÓN ACELERARÍA ENTONCES LA REPASIVACIÓN DE LAS MISMAS, AL ACORTAR EL TIEMPO NECESARIO PARA QUE DESCienda LA CONCENTRACIÓN DE IONES EGRESIVOS POR DEBAJO DEL UMBRAL CRÍTICO.

ESTE MECANISMO EXPLICA LOS ERRORES QUE SE PUEDEN COMETER AL DETERMINAR POTENCIODINÁMICAMENTE LOS POTENCIALES CRÍTICOS DE PICADURA, CON VELOCIDADES EXCESIVAS DE POLARIZACIÓN.

EN EFECTO, LAS PICADURAS REQUIEREN UN CIERTO TIEMPO DE NUCLEACIÓN, QUE EMPIEZA A CONTAR A PARTIR DEL MOMENTO EN QUE SE ALCANZA O SOBREPASA EL  $E_R$ .

POR ESO POTENCIOCINÉTICAMENTE SE DETERMINAN  $E_R$  APARENTES  $E_R$  REALES, CON UN ERROR TANTO MÁS ACENTUADOS CUANTO MAYOR ES LA VELOCIDAD DE POLARIZACIÓN, (FIGURA 12).

DE IGUAL MODO, NECESITAN LAS PICADURAS TAMBIÉN UN TIEMPO DE DESACTIVACIÓN O REPASIVACIÓN, A PARTIR DEL MOMENTO EN QUE SE ALCANZA EL VERDADERO  $E_{PR}$  EN LAS CURVAS DE RETORNO, TIEMPO EN EL QUE, POR DIFUSIÓN O CONVECCIÓN, LA CONCENTRACIÓN ANIÓNICA DESCIENDE POR DEBAJO DEL UMBRAL CRÍTICO DE PICADURA.

EL RESULTADO ES QUE CON LA VELOCIDAD DE POLARIZACIÓN CRECE LA DIFERENCIA ENTRE EL  $E_{PR}$  APARENTE (DETERMINADO EN EL ENSAYO) Y EL  $E_{PR}$  REAL.

ESTAS LIMITACIONES, Y OTRAS SE RECUERDAN A CONTINUACIÓN, SON BIEN CONOCIDAS POR LOS ESPECIALISTAS EN LA CORROSIÓN POR PICADURAS.

#### 4.1.4. LIMITACIONES DE LOS METODOS ELECTROQUIMICOS DE MEDIDA DE LA SUSCEPTIBILIDAD A LAS PICADURAS.

EL CONOCIMIENTO DE  $E_V$  Y  $E_{PR}$  CONSTITUYE UNA VALIOSA INFORMACIÓN PARA DICTAMINAR SOBRE LA SUSCEPTIBILIDAD AL ATAQUE POR PICADURAS DE UN MATERIAL METÁLICO, PERO ES PRECISO COMPLEMENTARLA CON LA SITUACIÓN DEL  $E_{CORR}$  EN LAS CONDICIONES REALES DE SERVICIO (49), PUESTO QUE DICHO ATAQUE NO INICIARÁ MIENTRAS QUE  $E_{CORR}$  NO SOBREPASE EL VALOR DE  $E_R$ .

PERO AUNQUE SEA  $E_{CORR} < E_R$ , NO ESTARÁ DESCARTADO EL PELIGRO DE APARICIÓN MIENTRAS EXISTA LA POSIBILIDAD DE IRUPCIÓN EN EL MEDIO DE ALGÚN OXIDANTE QUE ELEVE EL  $E_{CORR}$ , O DE ALGUNA SUSTANCIA QUE REDUZCA  $E_R$  LO SUFICIENTE COMO PARA QUE LLEGUE A SER CIERTA LA DESIGUALDAD.

$$E_{CORR} > E_R$$

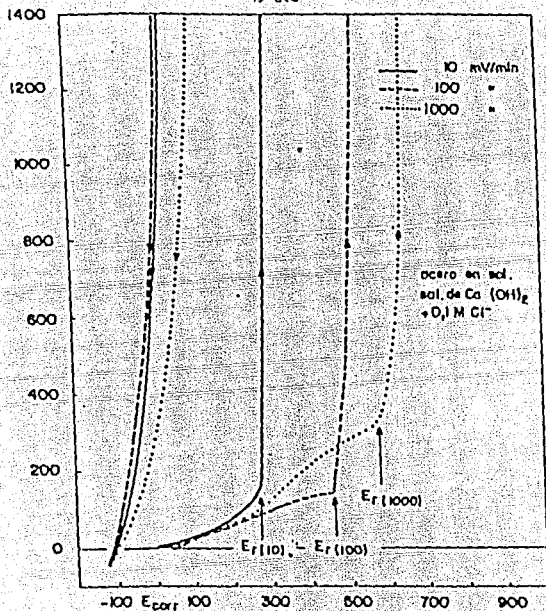


FIGURA 12

EFFECTO DE LA VELOCIDAD DE POLARIZACIÓN EN LOS VALORES DE LOS POTENCIALES DE RUPTURA, PARA EL CASO DE REDONDOS DE ACERO, EN SOLUCIÓN SATURADA DE  $Ca(OH)_2$  A LAS 24 HRS. DE INMERSIÓN.

LA CONCORDANCIA ENTRE LOS VALORES DE LOS POTENCIALES CRÍTICOS DETERMINADOS POR DISTINTOS PROCEDIMIENTOS NO SUELE SER MUY BUENA (52).

LOS MÉTODOS POTENCIO O INTENSIOINÉTICOS SUMINISTRAN VALORES DE  $E_R$  QUE DEPENDEN DE LA VELOCIDAD DE POLARIZACIÓN, COMO CONSECUENCIA, SEGÚN SE HA APUNTADO YA, DE QUE LA FORMACIÓN O REPASIVACIÓN DE PICADURAS NO ES INMEDIATA, SINO QUE REQUIERE UN CIERTO TIEMPO DE INDUCCIÓN.

AL DISTINTO SIGNIFICADO FÍSICO DE  $E_R$  Y  $E_{PR}$  CORRESPONDEN TAMBIÉN CARACTERÍSTICAS DIFERENTES, HABIÉNDOSE ESTABLECIDO QUE MIENTRAS  $E_R$  DEPENDE DE LA COMPOSICIÓN DE LA SOLUCIÓN (50 - 51),  $E_{PR}$  ES MUCHO MENOS POSIBLE A ESTOS CAMBIOS, YA QUE ES FUNCIÓN DE LA COMPOSICIÓN DENTRO DE LAS PICADURAS (51).

NO OBSTANTE, SÍ QUE ES SENSIBLE, COMO  $E_R$ , A LA VELOCIDAD DE POLARIZACIÓN, QUE CUANDO ES DEMASIADO ALTA CONDUCE A VALORES DE  $E_{PR}$  MÁS NEGATIVOS QUE EL VERDADERO POTENCIAL DE REPASIVACIÓN (52).

DADO QUE  $E_{PR}$  ES EL VALOR QUE SEPARA EL CAMPO DE PASIVIDAD ESTABLE, DE AQUEL EN QUE ES FACTIBLE LA CORROSIÓN POR PICADURAS, ALGUNOS AUTORES LO DENOMINAN POTENCIAL CRÍTICO DE PICADURA (52).

$E_{PC}$ , POR CONSIDERARLO MÁS CARACTERÍSTICO DE ESTE FENÓMENO QUE  $E_R$ .

ADENÁS SIEMPRE QUE SE QUIERE PROTEGER UNA ESTRUCTURA, DE INOXIDABLE POR EJEMPLO, DEL ATAQUE POR PICADURAS EN UN MEDIO DADO, ES PRECISO CONSEGUIR UN POTENCIAL INFERIOR AL  $E_{PR}$  EN DICHO MEDIO, DE FORMA QUE SE GARANTICE LA REPASIVACIÓN DE LAS PICADURAS YA EXISTENTES.

NÓTESE QUE LOS MÉTODOS CORRESPONDIENTES A LOS ESQUEMAS b), d) y g) DE LA FIGURA 8, PROPORCIONAN SIMULTÁNEAMENTE VALORES DE  $E_R$  Y  $E_{PR}$ , VALORES QUE, A VECES, COINCIDEN AUNQUE A MENUDO SE OBSERVA UN BUCLE DE -



ANEXO No. 1.

Standard Test Methods for  
PITTING AND CREVICE CORROSION RESISTANCE OF  
STAINLESS STEELS AND RELATED ALLOYS BY THE  
USE OF FERRIC CHLORIDE SOLUTION<sup>1</sup>

This standard is issued under the fixed designation G 48, the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval.

1. Scope

1.1 These methods cover procedures for the determination of pitting and crevice corrosion resistance of stainless steels and related alloys when exposed to oxidizing chloride environments. Two procedures are described and identified as Methods A and B:

1.1.1 Method A—Total immersion ferric chloride test.

1.1.2 Method B—Ferric chloride crevice test.

1.2 Method A is designed to determine the relative pitting resistance of stainless steels and nickel-base, chromium-bearing alloys, whereas Method B can be used for determining both the pitting and crevice corrosion resistance of these alloys.

1.3 These tests may be used to determine the effects of alloying additives, heat treatment, and surface finishes on pitting and crevice corrosion resistance.

2. Applicable Document

2.1 *ASTM Standard:*

G 46 Recommended Practice for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion<sup>2</sup>

3. Ferric Chloride Test Solution

3.1 Dissolve 100 g of reagent grade ferric chloride,  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ , in 900 ml of distilled water (about 6%  $FeCl_3$  by weight). Filter through glass wool or filter paper to remove insoluble particles.

4. Test Specimens

4.1 A test specimen 25 by 50 mm (1 by 2

in.) is recommended as a standard size, although various shapes and sizes can be tested by this method. All specimens in a test series should have the same dimensions when comparisons are to be made. Unless end grain pitting is an integral part of the evaluation, the proportion of end grain surface to specimen surface should be kept small because of the susceptibility of end grain surfaces to pitting.

4.2 When specimens are cut by shearing, the deformed material should be removed by machining or grinding prior to testing unless the sheared edges are being evaluated.

4.3 All surfaces of the specimen should be polished to a uniform finish. A 120 grit abrasive paper has been found to provide a satisfactory standard finish. Wet polishing is preferred, but if dry polishing is used, it should be done slowly to avoid overheating. Sharp edges of the specimen should be rounded.

Note 1—While a polished surface is preferred for uniformity, the test may be varied at the discretion of the investigator to evaluate other surface finishes, such as a mill finish.

4.4 Measure the dimensions of the specimen and calculate the total exposed area of interest.

4.5 Clean specimen surfaces with magnesium oxide paste or equivalent, rinse well with water, dip in acetone or methyl alcohol, and air dry.

<sup>1</sup> These methods are under the jurisdiction of ASTM Committee G-1 on Corrosion of Metals, and are the direct responsibility of Subcommittee G-1.03 on Laboratory Corrosion Tests. Current edition approved June 11, 1976. Published August 1976.

<sup>2</sup> Annual Book of ASTM Standards, Part 10.

4.6 Weigh each specimen to the nearest 0.001 g or better and store in a desiccator until ready for use.

5. Method A - Total Immersion Ferric Chloride Test

5.1 Apparatus:

5.1.1 *Glass Beakers*, 1000-ml, tall-form, or Erlenmeyer flasks, 1000-ml, wide neck.

5.1.2 *Glass Cradles* (Fig. 1) - The dimensions of the cradle shall be restricted to those that will permit its passage through the test container opening, a diameter of about 40 mm (1.6 in.) in the case of the Erlenmeyer flask.

5.1.3 *Water or Oil Bath*, constant-temperature.

5.2 Procedure:

5.2.1 Pour 600 ml of the ferric chloride test solution into the test container. If specimens larger than the standard are used, provide a solution volume of at least 20 ml/cm<sup>2</sup> (125 ml/in.<sup>2</sup>) of surface area. Transfer the container to a constant-temperature bath and allow to come to the equilibrium temperature of interest. Suitable temperatures for evaluation are 22 ± 2°C and 50 ± 2°C.

5.2.2 Place the specimen in a glass cradle and immerse in the test solution after it has reached the desired temperature. Maintain temperature throughout the test.

5.2.3 Cover the container with a watch glass. A reasonable test period is 72 hr, although variations may be used at the discretion of the investigator and depend on the materials being evaluated.

5.2.4 Remove the specimens, rinse with water, and scrub with a nylon bristle brush under running water to remove corrosion products, dip in acetone or methanol, and dry. Ultrasonic cleaning may be used as a substitute method in those cases where it is difficult to remove corrosion products from deep pits.

5.2.5 Weigh each specimen to 0.001 g or better and reserve for examination.

6. Method B - Ferric Chloride Crevise Test<sup>1</sup>

6.1 Apparatus:

6.1.1 *Cylindrical TFE-fluorocarbon Blocks*, two for each test specimen. Each block shall be 12.7 mm (0.5 in.) in diameter and 12.7 mm high, with perpendicular

grooves 1.6 mm (0.063 in.) wide and 1.6 mm deep cut in the top of each cylinder for retention of rubber bands. Blocks can be machined from bar or rod stock.

6.1.2 *Sulfur-Free Rubber Bands*, two for each test specimen, one No. 12 (38 mm (1.5 in.) long) and one No. 14 (51 mm (2 in.) long).

Note 2 - Rubber bands can be boiled in water prior to use to ensure the removal of water-soluble ingredients that might affect corrosion.

6.1.3 *Test Tube*, 38 mm (1.5 in.) in diameter and 300 mm (11.5 in.) long.

6.1.4 *Rubber Stopper*, No. 8, with center hole for insertion of 6.4-mm (0.25-in.) diameter, 102-mm (4-in.) long glass tube (medicine dropper tube may be conveniently used) to serve as a vent and condenser.

6.1.5 *Water or Oil Bath*, thermostated.

6.2 Procedure:

6.2.1 Add 150 ml of ferric chloride solution to each test tube, insert a rubber stopper, and place the tube in a thermostated bath until it comes to the equilibrium temperature of interest. Suitable temperatures for evaluation are 22 ± 2°C and 50 ± 2°C.

6.2.2 Fasten two TFE-fluorocarbon blocks to the test specimen with a double loop of each of two rubber bands as shown in Fig. 2. Use plastic gloves to avoid hand contact with metal surfaces during this operation. Use the No. 12 rubber band for the 25-mm (1-in.) dimension and the No. 14 rubber band for the 50-mm (2-in.) dimension.

6.2.3 After the test solution has reached the desired temperature, tilt the tube at a 45-degree angle and slide the test specimen to the bottom of the tube, replace the stopper, and return the tube to the bath.

6.2.4 A reasonable test period is 72 hr, although variations may be used at the discretion of the investigator and depend on the materials being evaluated. Specimens may be inspected at intervals by cleaning the test solution into a clean beaker and sliding the specimen from the tube. Rinse the specimen in water and examine under both rubber band crevices and TFE-fluorocarbon blocks. If further exposure is required, return the specimen and solution to the tube without allowing the

<sup>1</sup> Streicher, M. A., "Development of Pitting Resistant Fe-Cr-Mo Alloys," *Corrosion*, SHMA, Vol. 30, No. 77, March 1974.

specimen to dry and replace the tube in the bath.

**Note 3-** The removal of specimens for inspection may affect the rate of corrosion, and caution should be observed when comparing these results with those obtained from constant immersion tests.

6.2.5 After the test has been completed, remove the test specimen, rinse with water, and scrub with a nylon bristle brush under running water to remove corrosion products, dip in acetone or methanol, and dry. Ultrasonic cleaning may be used in those cases where it is difficult to remove corrosion products from deep pits or crevices.

6.2.6 Weigh each specimen to 0.001 g or better and reserve for examination.

#### 7. Examination and Evaluation

7.1 A visual examination (Note 4) and photographic reproduction of specimen surfaces, along with specimen weight losses, are often sufficient to characterize the pitting and crevice resistance of different materials. A more detailed examination will include the measurement of maximum pit depth, average pit depth, pit density, and crevice depth (see Recommended Practice G 46).

**Note 4-** It is often desirable to probe pit sites on the metal surface with a needle to expose subsurface attack.

7.2 Examine planar surfaces for pits under low-power (for example, 20 $\times$ ) magnification. (Disregard end pits unless this is an important phase of test, recognizing that these pits may affect pitting on planar surfaces.)

7.3 Measure the deepest pits with the appropriate technique; for example, needle point micrometer gage or microscope with calibrated fine-focus knob. It may be neces-

sary to probe some pits to ensure exposure of the cavity. Measure a significant number of pits to determine the deepest pit and the average of the ten deepest pits. Do not measure the depth of pits that intersect the edge of the specimen.

7.4 Count the number of pits on the planar surface under low-power magnification (for example, 20 $\times$ ) to determine pit density. A clear plastic grid, divided in centimetres, may be helpful, as the surface can be subdivided by scribing with light lines.

7.5 Determine crevice attack (Method B) under rubber bands and TFE-fluorocarbon blocks. Measure the depth of attack (open notch) at rubber band contact areas using a microscope with a calibrated eyepiece or other suitable technique. Measure the depth of attack under TFE-fluorocarbon blocks in a manner similar to that used for determining depth of pits.

#### 8. Report

8.1 Record the test procedure used, specimen size and surface preparation, time of test, and temperature.

8.2 Calculate the specimen weight loss and record as grams per square metre.

8.3 Record the maximum pit depth and the average of the ten deepest pits in micrometres and pit density in pits per square metre for both front and back faces of the specimen. Record the maximum pit depth of edges if end grain attack is of interest.

8.4 Record the average depth of crevice attack (Method B) in micrometres under elastic contact at vertical edges and horizontal edges and under blocks at faces.

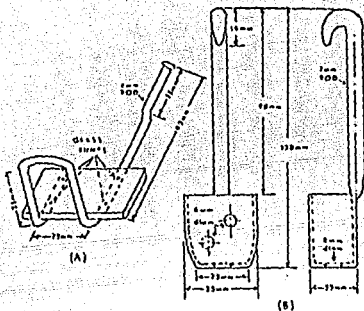


FIG. 1 Examples of Glass Cradles that Can Be Used to Support the Specimen.



(a) Specimen After Test with Attack of Two Cervics Under Rubber Bands and Under One Block



(b) Assembled Cervic Test Specimen

FIG. 2 Ferret-Châblée Cervic Test Specimen.

*The American Society for Testing and Materials takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, is entirely their own responsibility.*

*This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for addition of standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, 191A Race St., Philadelphia, Pa. 19103, which will schedule a further hearing regarding your comments. Failing satisfaction there, you may appeal to the ASTM Board of Directors.*

## ANEXO No. 2.

### Standard Recommended Practice for EXAMINATION AND EVALUATION OF PITTING CORROSION<sup>1</sup>

This Standard is issued under the fixed designation G 46; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval.

#### 1. Scope

1.1 This recommended practice is a guide to assist in the selection of procedures that can be used in the identification and examination of pits and in the evaluation of pitting corrosion to determine the extent of its effect.

#### 2. Applicable Documents

##### 2.1 ASTM Standards:

E 3, Preparation of Metallographic Specimens<sup>2</sup>

G 1, Recommended Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens<sup>3</sup>

G 16, Recommended Practice for Applying Statistics in Analysis of Corrosion Data<sup>3</sup>

##### 2.2 National Association of Corrosion Engineers Standard:

RP-01-73 Collection and Identification of Corrosion Products<sup>4</sup>

#### 3. Significance

3.1 It is important to be able to determine the extent of pitting, either in a service application where it is necessary to predict the remaining life in a metal structure, or in laboratory test programs that are used to select the most pitting-resistant materials for service.

#### 4. Definition

4.1 *pitting*—the localized corrosion of a metal surface, confined to a point or small area, that takes the form of cavities.

#### 5. Identification and Examination of Pits

5.1 *Visual Inspection*—A visual examination of the corroded metal surface is usually beneficial, and this is done under ordinary light, with or without the use of a low-power magnifying glass, to determine the extent of

corrosion and the apparent location of pits. It is often advisable to photograph the corroded surface at this point so that it can be compared with the clean surface after the removal of corrosion products.

5.1.1 If the metal specimen has been exposed to an unknown environment, the composition of the corrosion products may be a value in determining the cause of corrosion. Follow recommended procedures in the removal of particulate corrosion products and reserve them for future identification (see NACE Standard RP-01-73).

5.1.2 To expose the pits fully, use recommended cleaning procedures to remove the corrosion products and avoid solutions that attack the base metal excessively (see Recommended Practice G 1). It may be advisable during cleaning to probe the pits with a pointed tool to determine the extent of undercutting or subsurface corrosion (Fig. 1). However, scrubbing with a stiff bristle brush will often enlarge the pit openings sufficiently for removal of corrosion products, or undercut metal to make the pits easier to evaluate.

5.1.3 Examine the cleaned metal surface under ordinary light to determine the approximate size and distribution of pits. Follow this procedure by a more detailed examination through a microscope using low magnification (20 $\times$ ).

5.1.4 Determine the size, shape, and cen-

<sup>1</sup> This recommended practice is under the jurisdiction of ASTM Committee G-1 on Corrosion of Metals, and is the direct responsibility of Subcommittee G01.05 on Laboratory Corrosion Tests.

<sup>2</sup> Current edition approved April 9, 1976. Published Feb. 1976.

<sup>3</sup> Annual Book of ASTM Standards, Part 1.

<sup>4</sup> Annual Book of ASTM Standards, Part 1.

<sup>5</sup> *Journal of Materials Protection and Performance*, Vol. 12, June 1973, p. 65.

sity of pits.

5.1.4.1 Pits may have various sizes and shapes. A visual examination of the metal surface may show a round, elongated, or irregular opening, but it seldom provides an accurate indication of corrosion beneath the surface. Thus, it is often necessary to cross section the pit to see its actual shape and to determine its true depth. Several variations in the cross-sectioned shape of pits are shown in Fig. 1.

5.1.4.2 It is a tedious job to determine pit density by counting pits through a microscope eyepiece, but the task can be made easier by the use of a plastic grid. Place the grid, containing 3 to 6-mm squares, on the metal surface. Count and record the number of pits in each square, and move across the grid in a systematic manner until all the surface has been covered. This approach minimizes eyestrain because the eyes can be taken from the field of view without fear of losing the area of interest.

5.1.5 *Metallographic Examination*—Select and cut out a representative portion of the metal surface containing the pits and prepare a metallographic specimen in accordance with the recommended procedures given in Method E.3. Examine microscopically to determine whether there is a relation between pits and inclusions or microstructure, or whether the cavities are true pits or might have resulted from metal dropout caused by intergranular corrosion, dealloying, etc.

5.2 *Nondestructive Inspection*—A number of techniques have been developed to assist in the detection of cracks or cavities in a metal surface without destroying the material (1).<sup>3</sup> These methods are less effective for locating and defining the shape of pits than some of those previously discussed, but they merit consideration because they are often used *in situ*, and thus are more applicable to field applications.

5.2.1 *Radiographic*—Radiation, such as X rays, are passed through the object. The intensity of the emergent rays varies with the thickness of the material. Imperfections may be detected if they cause a change in the absorption of X rays. Detectors or films are used to provide an image of interior imperfections. The metal thickness that can be inspected is dependent on the available energy

output. Pores or pits must be as large as 1/2% of the metal thickness to be detected. This technique has only slight application to pitting detection, but it might be a useful means to compare specimens before and after exposure to determine whether pitting has occurred and whether it is associated with previous porosity. It may also be useful to determine the extent of subsurface and undercutting pitting (Fig. 1).

#### 5.2.2 *Electromagnetic*:

5.2.2.1 Eddy currents can be used to detect defects or irregularities in the structure of electrically conducting materials. When a specimen is exposed to a varying magnetic field, produced by connecting an alternating current to a coil, eddy currents are induced in the specimen, and they in turn produce a magnetic field of their own. Materials with defects will produce a magnetic field that is different from that of a reference material without defects, and an appropriate detection instrument is required to determine these differences.

5.2.2.2 The induction of a magnetic field in ferromagnetic materials is another approach that is used. Discontinuities that are transverse to the direction of the magnetic field cause a leakage field to form above the surface of the part. Ferromagnetic particles are placed on the surface to detect the leakage field and to outline the size and shape of the discontinuities. Rather small imperfections can be detected by this method. However, the method is limited by the required directionality of defects to the magnetic field, by the possible need for demagnetization of the material, and by the limited shape of parts that can be examined.

#### 5.2.3 *Sonics*:

5.2.3.1 In the use of ultrasonics, pulses of sound energy are transmitted through a couplant, such as oil or water, onto the metal surface where waves are generated. The reflected echoes are converted in electrical signals that can be interpreted to show the location of flaws or pits. Both contact and immersion methods are used. The test has good sensitivity and provides instantaneous information about the size and location of flaws. However, reference standards are required

<sup>3</sup> The boldface numbers in parentheses refer to the list of references at the end of this recommended practice.

for comparison, and training is needed to interpret the results properly.

5.2.3.2 An alternative approach is to use acoustic emissions in detecting flaws in metals. Imperfections, such as pits, generate high-frequency emissions under thermal or mechanical stress. The frequency of emission and the number of occurrences per unit time determine the presence of defects.

5.2.4 *Penetrants*—Defects opening to the surface can be detected by the application of a penetrating liquid that subsequently exudes from the surface after the excess penetrant has been removed. Defects are located by spraying the surface with a developer that reacts with a dye in the penetrant, or the penetrant may contain a fluorescent material that is viewed under black light. The size of the defect is shown by the intensity of the color and the rate of bleed-out. This technique provides only an approximation of the depth and size of pits.

5.2.5 None of these nondestructive test methods provide satisfactory detailed information about pitting. They can be used to locate pits and to provide some information about the size of pits, but they generally are not able to detect small pits, and confusion may arise in attempting to differentiate between pits and other surface blemishes. Most of these methods were developed to detect cracks or flaws in metals, but with more refined development they may become more applicable to pitting measurements.

## 6. Extent of Pitting

6.1 *Weight Loss*—Metal weight loss is not ordinarily recommended for use as a measure of the extent of pitting unless general corrosion is slight and pitting is fairly severe. If uniform corrosion is significant, the contribution of pitting to total metal loss is small, and pitting damage cannot be determined accurately from weight loss. In any case, weight loss can only provide information about total metal loss due to pitting but nothing about depth of penetration. However, weight loss should not be neglected in every case because it may be of value; for example, weight loss along with a visual comparison of pitted surfaces may be adequate to evaluate the pitting resistance of alloys in laboratory tests.

### 6.2 *Pit Depth Measurement:*

6.2.1 *Metallographic*—Pit depth can be determined by sectioning vertically through a preselected pit, mounting the cross-sectioned pit metallographically, and polishing the surface. The depth of the pit is measured on the flat, polished surface by the use of a microscope with a calibrated eyepiece. The method is very accurate, but it requires good judgment in the selection of the pit and good technique in cutting through the pit. Its limitations are that it is time consuming, the deepest pit may not have been selected, and the pit may not have been sectioned at the deepest point of penetration.

### 6.2.2 *Machining (2, 3):*

6.2.2.1 This method requires a sample that is fairly regular in shape, and it involves the destruction of the specimen. Measure the thickness of the specimen between two areas that have not been affected by general corrosion. Select a portion of the surface on one side of the specimen that is relatively unaffected; then machine the opposite surface where the pits are located on a precision lathe, grinder, or mill until all signs of corrosion have disappeared. (Some difficulty from galling and smearing may be encountered with soft metals, and pits may be obliterated.) Measure the thickness of the specimen between the unaffected surface and subtract from the original thickness to give the maximum depth of pitting. Repeat this procedure on the unmachined surface unless the thickness has been reduced by 50% or more during the machining of the first side.

6.2.2.2 This method is equally suitable for determining the number of pits with specific depths. Count the visible pits; then machine away the surface of the metal in measured stages and count the number of visible pits remaining at each stage. Subtract the number of pits at each stage from the count at the previous stage to obtain the number of pits at each depth of cut.

### 6.2.3 *Microtometer or Depth Gage:*

6.2.3.1 This method is based on the use of a pointed needle attached to a microtometer or calibrated depth gage to penetrate the pit cavity. Zero the instrument on an unaffected area at the lip of the pit. Insert the needle in the pit until it reaches the base where a new measurement is taken. The distance traveled by the needle is the depth of the pit. It is best to use

constant-tension instruments to minimize metal penetration at the base of the pit. It can be advantageous to use a stereomicroscope in conjunction with this technique so that the pit can be magnified to ensure that the needle point is at the bottom of the pit. The method is limited to pits that have a sufficiently large opening to accommodate the needle without obstruction; this eliminates those pits where undercutting or directional orientation has occurred.

6.2.3.2 In a variation of this method, attach the probe to a spherometer and connect through a microammeter and battery to the specimen (3, 4). When the probe touches the bottom of the pit, it completes the electrical circuit, and the probe movement is a measurement of pit depth. This method is limited to very regularly shaped pits because contact with the side of the pit would give a false reading.

6.2.4 *Microscopical*—This method is particularly valuable when pits are too narrow or difficult to penetrate with a probe type of instrument. The method is amenable to use as long as light can be focused on the base of the pit, which would not be possible in the case of example (e) in Fig. 1.

6.2.4.1 Use a metallurgical microscope with a magnification range from 50 to 500X and a calibrated fine-focus knob (for example, 1 division = 0.001 mm). If the latter is not available, a dial micrometer can be attached to the microscope in such a way that it will show movement of the stage relative to the microscope body.

6.2.4.2 Locate a single pit on the metal surface and center under the objective lens of the microscope at low magnification (for example, 50X). Increase the objective lens magnification until the pit area covers most of the field under view. Focus the specimen surface at the lip of the pit, using first the coarse and then the fine-focusing knobs of the microscope. Record the initial reading from the fine-focusing knob. Refocus on the bottom of the pit with the fine-focusing knob and record the reading. The difference between the initial and the final readings on the fine-focusing knob is the pit depth.

6.2.4.3 Repeat the steps in 6.2.4.2 to obtain additional measurements or until satisfactory duplication has been obtained. The re-

peatability of pit depth measurements on a single pit at four magnifications is shown in Annex A1.

6.2.4.4 A variation of the microscopical technique employs the use of an interference microscope. A beam of light is split, and one portion is projected on the specimen and the other on a reference mirror surface. The reflected light from these two surfaces is recombined, and interference fringes are formed that provide a topographical map of the specimen surface. These fringes can be used to measure vertical deviations on the metal surface. However, the method is limited to the shallower pits, that is, less than 25  $\mu\text{m}$ , because the number of fringes increases to the point where they are difficult to count.

## 7. Evaluation of Pitting

7.1 There are several ways in which pitting can be described, given a quantitative expression to indicate its significance, or used to predict the life of a material. Some of the more commonly used methods are described in this section, although it is often found that no single method is sufficient by itself.

### 7.2 Standard Charts (3)

7.2.1 Rate the pits in terms of density, size, and depth on the basis of standard charts, such as those shown in Fig. 2. Column A and B relate to the extent of pitting at the surface of the metal (that is, Column A is a means for rating the number of sites per unit area and Column B a means for showing the average size of these sites). Column C rates the intensity or average depth of attack. A typical rating might be A-3, B-2, C-3, representing a density of  $5 \times 10^4$  pits/ $\text{mm}^2$ , an average pit opening of 2.0  $\text{mm}^2$ , and an average pit depth of 1.6 mm.

7.2.2 This method offers an effective means of communication between those who are familiar with the charts, and it is a simple means for stating data for comparison with other test results. However, it is tedious and time consuming to measure all pits, and the time is usually not justified because maximum values (for example, pit depths) usually have more significance than average values.

### 7.3 Metal Penetration

7.3.1 Measure the deepest pits and express metal penetration in terms of the maximum pit depth or the average of the ten deepest



pits, preferably both. This type of measurement is particularly significant when the metal is associated with an enclosure for a gas or liquid, and a hole could lead to a loss of fluid.

7.3.2 Metal penetration can also be expressed in terms of a pitting factor. This is the ratio of the deepest metal penetration to the average metal penetration, determined from weight loss, as shown in the following relationship:

$$\text{Pitting Factor} = \frac{\text{deepest metal penetration}}{\text{average metal penetration}}$$

A pitting factor of one represents uniform corrosion; the larger the number, the greater the depth of penetration. The factor does not apply in those cases where pitting or general corrosion is very small because values of zero or infinity can readily be obtained when dealing with a ratio.

#### 7.4 Statistical:

7.4.1 The application of statistics to the analysis of corrosion data is covered in detail in Recommended Practice G 16. The subject is discussed briefly in this standard to show that statistics have a bearing on the evaluation of pitting data; more detailed information can be obtained from other publications.

7.4.2 The probability that pits will initiate on a metal surface is dependent on a number of factors, such as the pitting tendency of the metal, the corrosivity of the solution, the specimen area, and the time of exposure. A pitting probability test can be conducted to determine the susceptibility of metals to pitting, but it will not provide information about the rate of propagation, and the results are only applicable to the conditions of exposure. The pitting probability ( $P$ ) in % after the exposure of a number of specimens to a particular set of conditions can be expressed as follows (5, 6):

$$P = \frac{N_p}{N} \times 100$$

where:

$N_p$  = number of specimens that pit, and  
 $N$  = total number of specimens.

7.4.2.1 The relationship between pit depth and area or time of exposure may vary with the environment, the metal exposed, and other variables. The relationships cited in 7.4.2.1 and 7.4.2.2 are examples that have

been found to apply under certain exposure conditions.

7.4.2.1 The following relationship was found between the maximum pit depth ( $D$ ) and the area ( $A$ ) of a pipeline exposed to soil (7, 8, 9):

$$D = hA^a$$

where  $a$  and  $h > 0$ , and  $a$  and  $h$  are constants that were derived from the slope and the y-intercept of a straight line curve obtained when the logarithms of the mean pit depth for successively increasing areas on the pipe were plotted against the logarithms of the corresponding areas. The dependence on area is attributed to the increased chance for the deepest pit to be found when the size of the sample of pits is increased through an increased area of corroded surface.

7.4.2.2 The maximum pit depth ( $D$ ) of aluminum exposed to various waters was found to vary as the cube root of time ( $t$ ), as shown in the following relationship (8, 10):

$$D = Kt^{1/3}$$

$K$  is a constant that is a function of the composition of the water and alloy. This relationship has been found to apply to several aluminum alloys exposed to different waters.

7.4.3 Extreme value probability statistics (11, 12) have been applied successfully to maximum pit depth data to estimate the maximum pit depth of a large area of material on the basis of examination of a small portion of that area (3, 5, 10). The procedure is to measure maximum pit depths on several replicate specimens that have pitted, and then arrange the pit depth values in order of increasing rank. A plotting position for each order of ranking is obtained by substituting in the relation,  $M/(n+1)$ , where  $M$  = order of ranking, and  $n$  = total number of specimens or values. For example, the plotting position for the second value out of 10 would be  $2/(10+1) = 0.1818$ . These values are plotted on the ordinate of extreme value probability paper versus their respective maximum pit depths. If a straight line is obtained, it shows that extreme value statistics apply. Extrapolation of the straight line can be used to determine the probability that a specific depth will occur or the number of observations that must be made to find a particular pit depth.

7.5 *Loss in Mechanical Properties* - If pitting is the predominant form of corrosion and the density of pitting is relatively high, the change in a mechanical property may be used advantageously to evaluate the degree of pitting. Typical properties that are considered for this purpose are tensile strength, elongation, fatigue strength, impact resistance, and burst pressure (13, 14).

7.5.1 The precautions that must be taken in the application of these mechanical test procedures are covered in most standard methods, but it must be stressed that it is important to use as nearly replicate specimens as possible for both the exposed and unexposed specimens. Thus, consideration should be given to edge effects, direction of rolling, surface conditions, etc.

7.5.2 Representative specimen of the metal are exposed in the same conditions except for the corrosive environment. The mechanical properties of the exposed and unexposed specimens are measured after the exposure; the difference between the two results is attributed to corrosion.

7.5.3 Some of these methods are more properly suited in the evaluation of other forms of localized corrosion, such as intergranular or stress corrosion, so their limitations must be considered. The often erratic

nature of pitting and the location of pits on the specimen can affect results. In some cases the change in mechanical properties due to pitting may be too small to provide meaningful results. Probably one of the most difficult problems is to separate the effect due to pitting from those caused by some other form of corrosion.

#### 8. Report

8.1 The report should include as much detailed information as possible, such as the following:

8.1.1 Metallurgical treatment of the metal, surface preparation, and final surface finish before exposure to test.

8.1.2 Environmental conditions and duration of exposure.

8.1.3 Appearance of the corroded surface before and after cleaning.

8.1.4 Identification of corrosion products.

8.1.5 Characterization of pits to include: size, shape, density, uniformity of distribution, depth (average and maximum), and location of pits with reference to microstructure, face, edge, crevice, etc..

8.1.6 Change in mechanical properties as the result of corrosion, and the method by which determined, and

8.1.7 Statistical information.

#### REFERENCES

- (1) Mook, J. A., "A Guide to Nondestructive Testing," *Materials Engineering*, (MAEN), Vol 69, June 1969, p. 16h.
- (2) Heugough, H. D. and Wainwell, F., Special Report for Corrosion Committee, *Iron and Steel Institute*, Vol. 5, 1933, p. 168.
- (3) Chapman, F. A., *Corrosion Testing Procedures*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, N. Y., 1965, p. 205.
- (4) Thornhill, R. S., *Journal of the Iron and Steel Institute*, *ISIA*, Vol 146, 1942, p. 90P.
- (5) Pathak, B. R., "Testing in Fresh Waters," *Handbook on Corrosion Testing and Evaluation*, W. H. Allen, ed., John Wiley & Sons, New York, N.Y., 1931, p. 553.
- (6) Aziz, P. M., and Gussard, H. P., "Influence of Specimen Area on the Pitting Probability of Aluminum," *Journal of the Electrochemical Society*, *ISCA*, Vol 102, October 1955, p. 577.
- (7) Scott, G. N., "Adjustment of Soil Corrosion Pit Depth Measurements for Size of Sample," *Proceedings of the American Petroleum Institute, Section IV*, PAPP, Vol 14, 1934, p. 204.
- (8) Hummell, M., *Underground Corrosion*, National Bureau of Standards Circular 579, Washington, D. C.: U.S. Govt Printing Office, 1957, p. 71.
- (9) Denison, I. A., "Soil Exposure Tests," *Corrosion Handbook*, H. H. Uhlig, ed., John Wiley & Sons, New York, N.Y., 1948, p. 103R.
- (10) Gussard, H. P., "The Corrosion Behavior of Aluminum in Natural Waters," *Canadian Journal of Chemical Engineering*, *CJCEA*, Vol 38, October 1960, p. 1671.
- (11) Gumbel, E. J., *Statistical Theory of Extreme Values and Some Practical Applications*, U. S. Dept. of Commerce Applied Mathematics Series 33, 1954.
- (12) Aziz, P. M., "Application of the Statistical Theory of Extreme Values to the Analysis of Maximum Pit Depth Data for Aluminum," *Corrosion*, *CDRRA*, Vol 12, October 1956, p. 495I.
- (13) Sumnerman, T. L., Pryor, M. L., Ken, D. S., and Hogan, R. J., "Pit Depth Measurements as a Means of Evaluating the Corrosion Resistance of Aluminum in Sea Water," *Materials*, *ASTM STP 196*, Am. Soc. Testing Mts., 1953, p. 157.
- (14) Babian, B., "Corrosion Resistant High-Strength Clad Metal System for Hydraulic Brake Line Tubing," *S&T Progress No. 740200*, Detroit, Mich., 1972.

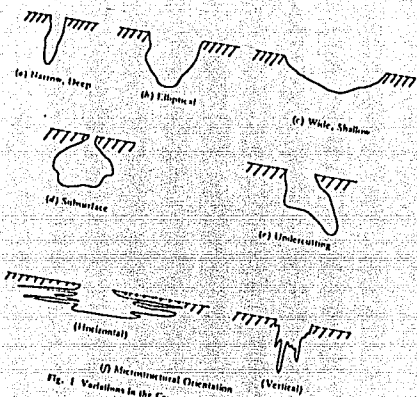


Fig. 1 Variations in the Cross Sectional Shape of Pits.

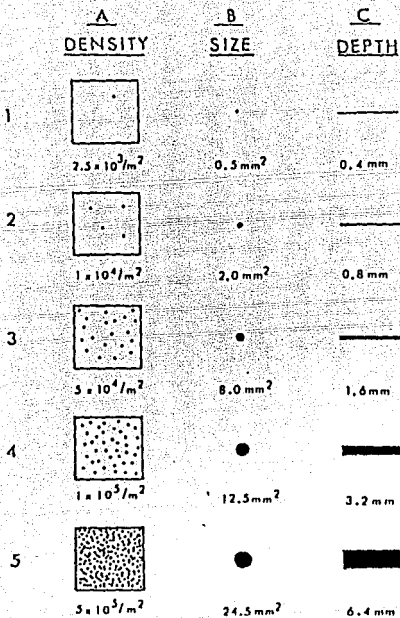


Fig. 2 Standard Rolling Charts for Pits.

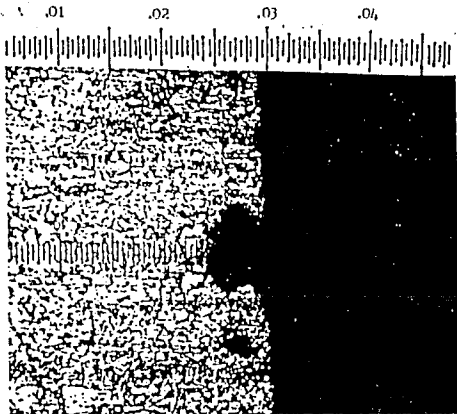
ANNEX

A1. REPEATABILITY OF MICROSCOPICAL PIT DEPTH MEASUREMENTS

A1.1 Repeatability of pit depth measurements on a single pit at four magnifications is shown in Table A1.

A1.2 The data in Table A1 indicate that as the

magnification was increased (that is, from 65 to 370 $\times$ ), the average pit depth that was measured decreased from 0.174 mm to 0.151 mm. Repeatability of measurement improved with magnification.



Note - Use with 10x F.F. Objective.

FIG. A1 - Cross Section of Fil Used for Depth Measurements in Table A1 (Each Scale Division Equals 0.0005 in. (13  $\mu$ m)).

*The American Society for Testing and Materials takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, is entirely their own responsibility.*

*This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, 1916 Race St., Philadelphia, Pa. 19103, which will schedule a further hearing regarding your comments. Failing satisfaction there, you may appeal to the ASTM Board of Directors.*

## C O N C L U S I O N E S .

EN EL DESARROLLO DEL PRESENTE ESTUDIO, REFERENTE A LOS " PROCESOS DE ATAQUE LOCALIZADOS POR PICADURAS EN ACEROS INOXIDABLES ", TIENE GRAN RELEVANCIA EN LA ACTUALIDAD, Y MUCHO DE INVESTIGAR, EN VIRTUD DE EXISTIR SERIOS PROBLEMAS EN EL AREA DE LA INDUSTRIA, CONSTRUCCION, CALDERAS, ETC.

NO SE HA DADO LA IMPORTANCIA NECESARIA A ESTE FENOMENO; SU PRESENCIA ES A NIVEL MICROSCOPICO QUE IMPIDE SU DETECCION A SIMPLE VISTA, SI BIEN ES CIERTO, QUE EN UN PRINCIPIO NO PRODUCE ALTERACION, EN ALGUN MOMENTO TRAE CONSIGO LA DESTRUCCION TOTAL DEL EQUIPO, ACOMPAÑADO DE PERDIDAS PRODUCTIVAS, MATERIALES, DE DESARROLLO, ETC., PROVOCANDO ATRAZO TOTAL TANTO NACIONAL COMO INTERNACIONAL.

ES DE HACER NOTAR, PARA EVITAR LA DESTRUCCION DEL EQUIPO POR LA CORROSION, UNA EVALUACION PREVIA ANTES DE QUE ESTE FALLE, APLICANDO EL METODO ADECUADO PARA LA PROTECCION, DEPENDIENDO DEL TIPO DE CORROSION QUE SE TRATE; TOMANDO COMO BASE LOS METODOS DE DETECCION, MEDICION Y CONTROL EXISTENTES.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1.- J. AVILA Y J. GENESCA, DEPTO. METALURGIA, DIVISION INGENIERIA FACULTAD DE QUIMICA U.N.A.M., Cd. UNIVERSITARIA 04510, MEXICO, D.F..
- 2.- INFORMES ANUALES DEL COMITE A-5, CORROSION DEL HIERRO Y ACERO FONTANA Y GREENE.
- 3.- A.L. SCHAEFFER, MET. PROG. VOL. 77 N. 2 P 1008, 1960.
- 4.- H. SCHNEIDER, FOUNDRY TRADE J. VOL. 108 P. 562, 1960.
- 5.- ECONOMIC EFFECTS OF METALIC CORROSION IN THE UNITED STATES NATIONAL BUREAU OF STANDARDS, SPECIAL PUBLICATION 1978.
- 6.- A. E. ZARAGOZA AYALA, ESTUDIO DE LA CORROSION LOCALIZADA EN HIERROS PROVOCADA POR INCLUSIONES NO METALICAS. (TESIS GRADO MAESTRIA).
- 7.- F. B. PICKERING, MET. REV. P. 227, DECEMBER 1976.
- 8.- C. E. HOMER, CARNEGIE SCHOLARSHIPS MEM. 21 P. 35 - 37, 1932.
- 9.- L. TREONSTAD AND J. SEJERSTED, JISI 77 P. 425 - 443, 1935.
- 10.- J. W. COBB, JISI 83, 170, 1911.
- 11.- J. E. STEAD, JISI 88, 74, 1916.
- 12.- WAGNER G. H. COMPT. REND. ACAD. SC. PARIS 270, 1093 - 1096, 1970.

- 13.- SZKARSKA - SMIALOWSKA Z., CORROSION 28, 388 - 396, 1972.
- 14.- F. P. A. ROBINSON, CORROSION TECHNOLOGY, P. 237, 239, 266,  
AUGUST 1960.
- 15.- C. E. HOMER, ISI, 2ND. REP. CORR. COMM. P. 255, LONDON 1954.
- 16.- WRANGLER G. CORR. SCI. 9, P. 585 - 602, 1969.
- 17.- R. KIESSLING, S. BERGH AND N. LANGE, JISI, 200, 914 - 921,  
1962.
- 18.- R. KIESSLING, JERNKONT. ANN. 153, 295 - 302, 1969.
- 19.- R. STUPER, COMPTES REND. 176, 1316, 1923.
- 20.- E. HERZOG, ARCHIV. HEM. FARM. ZAGREB 12, 8, 1938.
- 21.- Z. SHIBATA AND N. RIGAKUSHI, TECH. REP. TOHOKU IMP. UNIV.  
JAPAN 7, 1279, 1920.
- 22.- H. WENTRUP, TECH. MITT. KRUPP 5, 139, 1937.
- 23.- S. BERGH, JERNKONT ANN. 152, P.P. 451 - 452, 1968.
- 24.- EKLUND G. JERNKONT ANN. 154, 321 - 325, 1970.
- 25.- J. M. SALTER AND F. B. PICKERING, JISI 207, P.P. 992 - 1002,  
1969.
- 26.- R. KIESSLING AND C. WESTMAN TO BE PUBLISHED IN JISI.
- 27.- MEARS R. B. CARNEGIE SCHOLARSHIP MEM. 24, 68 - 85, 1935.



- 28.- WRANGLÉN G. KORR O YTSKYDD 3, 4, 35 - 37, 1968.
- 29.- NODDACK W. AND WRABETZ K. Z. ELECTROCHEMIE 59, 96 - 102, 1955.
- 30.- EKLUND G. SCANDINAVIA JOURNAL OF METALLURGY 1, 331 - 336, 1972.
- 31.- C. CARIUS, ARCHIV FÜR DAS EISENHÜTTENWESEN, 27 (5), 323 - 335, MAY 1956.
- 32.- STERN M. J. ELECTROCHEM SOC. 102, 663 - 668, 1955.
- 33.- U. R. EVANS, METALLIC CORROSION, PASSIVITY AND PROTECTION (2ND EDN) P.P. 163, 184, 258, 511, 585, ARNOLD, LONDON 1964.
- 34.- G. WRANGLÉN, CHEMIA JAHRBUCH 1968 / 70, VOL. 1 P. 927  
DEHEMA FRANKFURT 1969.
- 35.- G. LUNDIN AND B. UTTERBERG 5TH SCAND CORR. CONGRESS,  
COPEN HAGEN 1968 PROCEEDINGS PAPER N. 33, 1968.
- 36.- H. FREDERIKSSON AND M. HILLERT, SCAND J. METALL 2, 121, 1973.
- 37.- U. R. EVANS, THE CORROSION AND OXIDATION OF METALS,  
P.P. 225 ARNOLD, LONDON 1960.
- 38.- G. WRANGLÉN CORROS SCI, VOL. 14 P. 331, 1974.
- 39.- G. KULLBERG IRON STEEL 173, APRIL 1972.
- 40.- N. KANCKO ET AL NIPPON KOLLAN TECHIN REP. OVERSEAS 9 (3).
- 41.- L. NORTHCOTT METALLURGIST 10, 7, 1935.

- 42.- J. O. M. BOCKRIS AND A. K. N. REDDY, MODERN ELECTROCHEMISTRY VOL. 11, CH 7 PLENUM, NEW YORK 1970.
- 43.- S. BRENNERT, J. IRON STEEL INST., 135, (1935) 101 Y METAL PROGR. 31, 641, 1937.
- 44.- M. POURBAIX Y F. VANDERVELDEN: RAPPORT TECHNIQUE DE CEBELCOR No. 89, 1961.
- 45.- M. L. ESCUDERO, S. FERREIRA, J. A. GONZÁLEZ, J. RUIZ: REV. IBEROAM. CORROS. PROT. XIV, 177, No. ESTRA, 1983.
- 46.- J. RUIZ Y COLABORADORES: REV. METAL CEMIN 20, 7, 1984.
- 47.- M. G. ALVAREZ Y J. R. GALVELE: CORROS. SCI 24, 27, 1984.
- 48.- N. SATO: BTH INT. CONG. MET. CORROS. MAINZ (ALEMANIA), PROC. VOL. 111, P. 2053, SEPT. 1981.
- 49.- J. M. DEFRAVOX: 23RD MEETING OF ISE. EXTENDED ABSTRACTS, P. 85 ESTOCOLMO, AGOSTO 1972.
- 50.- B. E. WILDEY, E. WILLIAMS: ELECTROCHIM. ACTA 16, 1971.
- 51.- L. I. FREIMAN, LAP-ME-MIN Y J. M. KILOTYRKIN: INT. CONT. O PITTING CORROS, JASZOWIEC (POLONIA), 1970.
- 52.- Z. SZKLARSKA - SMIALOWSKA Y M. JANIK CZACIOR BV. CORROS Sci 11, 901, 1971.
- 53.- Z. SZKLARSKA - SMIALOWSKA Y M. JANIK CZACIOR BR. CORROS J. 4, 138, 1969.

- 54.- ASTM AMERICAN NATIONAL STANDARD ANSI / ASTM G - 48 - 76  
CURRENT EDITION APPROVED JUNE 11, 1976. ANNUAL BOOK  
OF ASTM STANDARDS, PART 10. PUBLISHED AUGUST 1976.
- 55.- ASTM AMERICAN NATIONAL STANDARD ANSI / ASTM G - 46 - 76  
CURRENT EDITION APPROVED APRIL 9, 1976. PUBLISHED  
JULY 1976.
- 56.- H. W. PICKERING AND R.P. FRANKENTHAL. THIS JOURNAL, 119,  
1297 (1972).
- 57.- K. H. VETTER AND H.H. STREIBLOW, IN "LOCALIZED CORROSION"  
R.W. STAEILE, B.F. BROWN, J. KRUGER, AND A. AGRAWAL, EDITORS,  
P. 240, NACE, HOUSTON (1974).
- 58.- L.G. SILLEN AND A.E. MARTELL, STABILITY CONSTANTS OF METAL-  
ION COMPLEXES, CHEMICAL SOCIETY SPECIAL PUBLICATION AND  
SUPPLEMENT 1, SPECIAL PUBLICATION 25, LONDON (1964).
- 59.- M. POURBAIX, "ATLAS OF ELECTROCHEMICAL EQUILIBRIA IN AQUEOUS  
SOLUTIONS", PERGAMON PRESS, OXFORD. (1966).
- 60.- K.J. VETTER AND H.H. STREIBLOW, BER BUNSENGES. PHYSIK. CHEM.  
74, 449 (1970).
- 61.- G. ALVAREZ AND J.-R. GALVELE, TO BE PUBLISHED.
- 62.- W. SCHWENK, CORROSION, 20, 129 T. (1964).
- 63.- H.J. VETTER AND H.H. STREIBLOW, BER, BUNSENGES, PHYSIK, CHEM.  
74, 1024 (1970).
- 64.- H.P. LECKIE AND H.H. UHLIG, THIS JOURNAL, 113, 1262, (1966).

- 65.- K.J. VETTER, "ELECTROCHEMICAL KINETICS", p. 180, ACADEMIC PRESS, NEW YORK (1961).
- 66.- L.I. FREIMAN, L.P. LE MIN, AND G.S. RASKIN, ZASHCHITA METALLOV 9, 680 (1973).
- 67.- Y. HISAMATSU, PASSIVITY AND ITS BREAKDOWN ON IRON AND IRON BASE ALLOYS, JAPAN-U.S.A. SEMINAR, HONOLULU, HAWAII, MARCH 10-12 1975.
- 68.- M. POURBAIX, CORROSION, 26, 431 (1970).

LISTA DE TABLAS Y FIGURAS

TABLAS		PAG.
TABLA # 1	ALEACIONES PARA AUMENTAR LA RESISTENCIA A LA PICADURA DE ACEROS INOXIDABLES.	19
TABLA # 2	CONSTANTE DE HIDRÓLISIS Y CONSTANTE DE SOLUBILIDAD.	25
FIGURA # 1	UNA APROXIMACIÓN DE LA ESTRUCTURA METALÚRGICA CON LA COMPOSICIÓN.	4 BIS
FIGURA # 2	MECANISMOS DE CORROSIÓN.	18 BIS
FIGURA # 3	VARIACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DEL MNS CON LA COMPOSICIÓN.	21 BIS
FIGURA # 4	DIAGRAMA DE EQUILIBRIO PARA EL SISTEMA FeS-MnS.	26 BIS
FIGURA # 5	ILUSTRACIÓN ESQUEMÁTICA DEL ATAQUE INICIAL EN LA MATRIZ CERCANA A LAS INCLUSIONES DE SULFURO "ACTIVO" EN UN ACERO, EN MEDIO ÁCIDO.	30 BIS
FIGURA # 6	ILUSTRACIÓN ESQUEMÁTICA DEL MECANISMO ELECTROQUÍMICO PARA LA PROPAGACIÓN DE UNA PICADURA EN UN ACERO EN UNA SOLUCIÓN DE CLORUROS NEUTRA. SE MUESTRA LA NATURALEZA AUTOCATALÍTICA DE LA CORROSIÓN POR PICADURA.	33 BIS
FIGURA # 7	VALOR DE $\theta$ PARA VARIAS CONCENTRACIONES DE ANIONES AGRESIVOS COMO UNA FUNCIÓN DEL PRODUCTO DE LA PROFUNDIDAD X Y LA DENSIDAD DE CORRIENTE I EN UNA PICADURA UNIDIRECCIONAL.	34 BIS

TABLAS		PAG.
FIGURA # 8	MEDIDA DEL CURSO DE PROTECCIÓN DE PICADURA CON DIFERENTES POTENCIALES DESDE POTENCIALES DE PICADURA EN EXPERIMENTOS POTENCIOCINÉTICOS.	35 BIS
FIGURA # 9	CAUSAS DE LOS FALLOS EN LOS EQUIPOS METÁLICOS DE LAS PLANTAS QUÍMICAS.	37 BIS
FIGURA # 10	REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LOS DIFERENTES PROCEDIMIENTOS PARA DETERMINAR LOS POTENCIALES CRÍTICOS DEL ATAQUE POR PICADURAS.	39 BIS
FIGURA # 11	ÍNDICES DE SUSCEPTIBILIDAD A LA CORROSIÓN POR PICADURAS, DEDUCIDOS DE LA CURVA CÍCLICA DE POLARIZACIÓN.	40 BIS
FIGURA # 12	EFFECTO DE LA VELOCIDAD DE POLARIZACIÓN EN LOS VALORES DE LOS POTENCIALES DE RUPTURA, PARA EL CASO DE REDONDOS DE ACERO, EN SOLUCIÓN SATURADA DE $Ca(OH)_2$ A LAS 24 HORAS. DE INMERSIÓN.	43 BIS