

Tesis de Posgrado

Picado de metales puros

Alvarez, Marta Graciela

1977

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Alvarez, Marta Graciela. (1977). Picado de metales puros. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1598_Alvarez.pdf

Cita tipo Chicago:

Alvarez, Marta Graciela. "Picado de metales puros". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1977.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1598_Alvarez.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

1598

P I C A D O D E M E T A L E S P U R O S

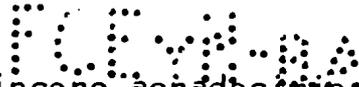
Marta Graciela Alvarez

1598
ej:2.

Tesis presentada para optar al título de Doctor en Química

Director: Dr. José R. Galvele

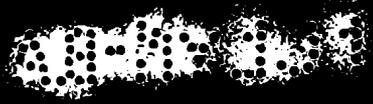
1941



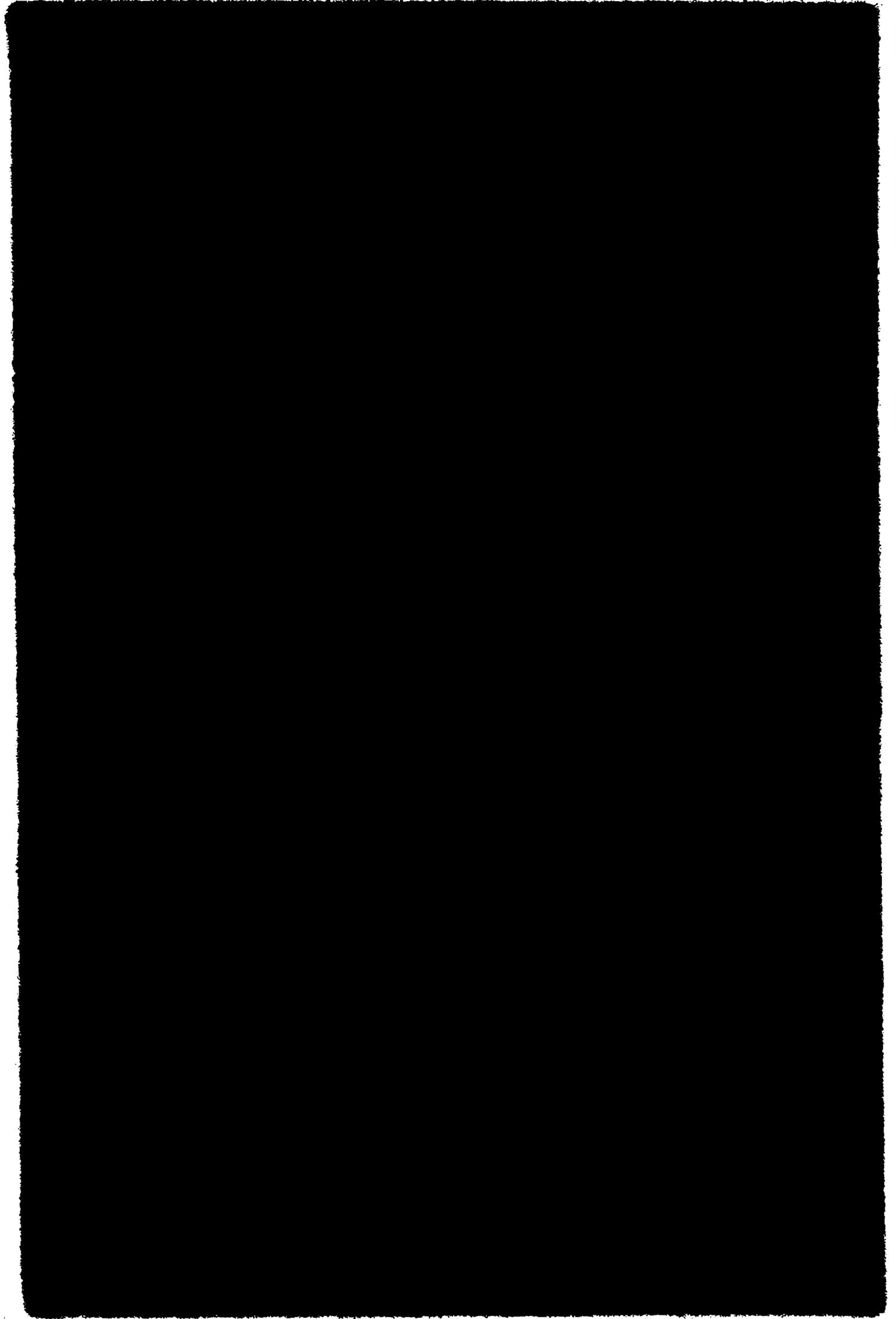
Deseo expresar mi sincero agradecimiento a todos aquellos que posibilitaron la realización de este trabajo de tesis

- * Al Dr. José R. Galvele por la orientación y el apoyo brindados a lo largo del mismo.
- * A los compañeros de la División Corrosión por su sincera amistad y la inestimable colaboración dada permanentemente.
- * A todos los integrantes del Departamento de Materiales y de otros departamentos de la Comisión Nacional de Energía Atómica que de una manera u otra colaboraron en la ejecución de esta tarea.
- * A mi esposo, por el estímulo prestado durante la realización de este trabajo.

Agradezco a la Comisión Nacional de Energía Atómica donde se realizó este trabajo, así como al Programa Multinacional de Metalurgia (Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico-OEA) y al Programa ECOMAR, patrocinado por el SENID, por haberlo financiado parcialmente.



mis padres



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

La corrosión de los metales suele presentarse bajo diferentes formas, siendo una de las más frecuentes la corrosión por picado. El objeto de este trabajo fué estudiar el picado de una serie de metales puros en diferentes electrolitos para así alcanzar un mejor conocimiento de los fenómenos que conducen a la aparición de esta forma de ataque localizado, pues se piensa que sólo a través del mismo se podrá tener un criterio adecuado para el desarrollo de métodos de control y de materiales resistentes, que es el fin último de todo estudio de un proceso de corrosión. En particular, en este trabajo se buscó indagar en la naturaleza del potencial crítico de picado, el cual ha sido objeto de numerosas discusiones e interpretaciones sin que haya sido posible, hasta el presente, encontrar una explicación totalmente satisfactoria para el mismo. Para ello se eligió estudiar el picado en sistemas tales como cinc, cadmio, hierro y níquel en diferentes medios corrosivos y el trabajo se orientó a comparar el comportamiento de estos metales en soluciones neutras o alcalinas con el comportamiento del mismo metal en soluciones ácidas semejantes a las existentes en el interior de una picadura. Además, se buscó conocer el efecto de distintas variables, tales como pH, ión agresivo, concentración de ión agresivo y presencia de aniones de ácido débil sobre el potencial de picado de los mismos. El efecto del agregado de pequeñas cantidades de aleantes fué determinado para el caso particular del picado del cinc en soluciones de cloruro de sodio.

Los resultados obtenidos indican que en los sistemas es-

tudiados la aparición de picado está asociada a la existencia de una acidificación localizada en la interfase metal-solución y que el potencial de picado es el mínimo valor de potencial al cual dicha acidificación puede subsistir en contacto con el metal.

El trabajo fué desarrollado en tres capítulos. En el Capítulo 1 se hace una reseña bibliográfica en la que se detallan los principales modelos propuestos para explicar el fenómeno de picado así como las distintas variables que influyen sobre el mismo. En el Capítulo 2 se describen los métodos experimentales utilizados en este trabajo y los resultados obtenidos. En el Capítulo 3 se analizan los mencionados resultados y se indican las conclusiones a que se llegó. Finalmente se incluyen dos Apéndices, el primero dedicado al cálculo de los diagramas de equilibrio electroquímico potencial-pH de los sistemas $\text{Cd-I}^- \text{-H}_2\text{O}$ y $\text{Cd-Cl}^- \text{-H}_2\text{O}$ y el segundo a la descripción del tratamiento matemático utilizado para calcular los perfiles de concentraciones iónicas en el interior de una picadura unidireccional.

INDICE

	página
AGRADECIMIENTOS	
INTRODUCCION	
INDICE TEMATICO	
INDICE DE FIGURAS	
INDICE DE TABLAS	
CAPITULO 1. CORROSION POR PICADO	1
1.1. DESCRIPCION	1
1.2. RELACION CON OTRAS FORMAS DE ATAQUE LOCALIZADO ..	3
1.3. DISTRIBUCION DE CORRIENTE EN UNA PICADURA	5
1.4. POTENCIALES CARACTERISTICOS DE PICADO	6
1.5. METODOS UTILIZADOS PARA DETERMINAR LA RESISTEN- CIA AL PICADO	9
1.5.1. Métodos químicos vs métodos electroquí- micos	9
1.5.2. Métodos electroquímicos de determinación del potencial de picado	11
a. Trazado de curvas de polarización anó- dica con técnicas potenciostáticas	11
b. Determinación de las curvas densidad de corriente-tiempo a potencial cons- tante	14
c. Medición de tiempos de repasivación ...	17
d. Métodos galvanostáticos	18
1.6. FACTORES QUE INFLUYEN SOBRE EL PICADO	20
1.6.1. Efecto de los aleantes	20

	página
1.6.2. Efecto del tratamiento térmico, del trabajado en frío y del tamaño de grano ..	25
1.6.3. Efecto de la composición del medio corro- sivo	27
a. Efecto del ión agresivo	27
b. Efecto del pH	30
c. Efecto de los aniones	31
d. Efecto de los cationes	36
1.6.4. Efecto de la temperatura	36
1.6.5. Otros factores	38
1.7. MORFOLOGIA DEL PICADO	40
1.8. SITIOS DE NUCLEACION DE PICADURAS	44
1.9. TIEMPOS DE INDUCCION PARA LA NUCLEACION DE PICA- DURAS	48
1.10 CINETICA DE CRECIMIENTO DE LAS PICADURAS	51
1.11 COMPOSICION DE LA SOLUCION EN EL INTERIOR DE LAS PICADURAS	55
1.12 DENSIDAD DE CORRIENTE EN EL INTERIOR DE LAS PICADURAS	60
1.13 MODELOS DE PICADO	61
1.13.1 Mecanismo autocatalítico	61
1.13.2 Caída de potencial en el interior de la picadura	62
1.13.3 Transporte competitivo	64
1.13.4 Formación de sustancias sólidas	64
1.13.5 Adsorción competitiva	66
1.13.6 Penetración del óxido	67
1.13.7 Ruptura mecánica del óxido	71
1.13.8 Formación de un complejo de transición de alta energía	72

	página
CAPITULO 2. METODO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS	73
2.1. DESCRIPCION DE LAS PROBETAS. TRATAMIENTO SUPER- FICIAL	73
2.1.1. Cinc de alta pureza	73
2.1.2. Cadmio de alta pureza	74
2.1.3. Hierro de alta pureza	75
2.1.4. Níquel de alta pureza	76
2.1.5. Aleaciones de cinc	77
2.2. EQUIPO Y TECNICA EXPERIMENTAL	78
2.3. COMPORTAMIENTO ANODICO Y PICADO DEL CINC DE ALTA PUREZA	85
2.3.1. Curvas de polarización	86
2.3.2. Curvas densidad de corriente-tiempo a potencial constante	97
2.3.3. Medición de tiempos de repasivación	106
2.3.4. Mediciones electroquímicas en soluciones de NaCl tamponadas con borato de sodio, pH=9,2	129
2.3.5. Mediciones electroquímicas en solución de NaNO_3 1,0 M, pH=9,0	133
2.4. COMPORTAMIENTO ANODICO Y PICADO DE ALEACIONES DE CINC	143
2.4.1. Aleación Zn-0,9% Cu	143
2.4.2. Aleación Zn-1,2% Fe	144
2.5. COMPORTAMIENTO ANODICO Y PICADO DEL CADMIO DE ALTA PUREZA	149
2.5.1. Mediciones electroquímicas en soluciones de cloruro de sodio	150
2.5.2. Mediciones electroquímicas en soluciones de sulfato de sodio	172

	página
2.5.3. Mediciones electroquímicas en soluciones de ioduro de potasio	178
2.5.4. Morfología del ataque	185
2.6. COMPORTAMIENTO ANODICO Y PICADO DEL HIERRO DE ALTA PUREZA	185
2.6.1. Determinación del potencial de ruptura en solución de NaCl 1,0 M, pH=10,0	186
2.6.2. Efecto de la concentración de ión agresivo y el pH sobre el potencial de ruptura	196
2.6.3. Comportamiento anódico del hierro en soluciones ácidas de cloruro de sodio	196
2.6.4. Mediciones electroquímicas en soluciones de NaCl tamponadas con borato de sodio, pH=9,2	201
2.7. COMPORTAMIENTO ANODICO Y PICADO DEL NIQUEL DE ALTA PUREZA	209
2.7.1. Mediciones electroquímicas en solución de NaCl 1,0 M, pH=10,0	209
a. Determinación del potencial de ruptura	209
b. Determinación de la densidad de corriente en el interior de una picadura	217
2.7.2. Mediciones electroquímicas en solución de NaCl 1,0 M, pH=3,0	223
2.7.3. Mediciones electroquímicas en solución de HCl 1,0 M	224

	página
CAPITULO 3. DISCUSION Y CONCLUSIONES	233
3.1. DISCUSION	233
3.1.1. Ruptura de la pasividad de cinc de alta pureza	233
a. Comportamiento anódico y picado del cinc de alta pureza	233
b. Mecanismo de acidificación localizada .	241
c. Efecto de los aniones de ácido débil ..	252
d. Morfología del picado	255
e. Efecto de los aleantes	261
3.1.2. Ruptura de la pasividad de cadmio de alta pureza	264
3.1.3. Ruptura de la pasividad de hierro de alta pureza	280
3.1.4. Modelos de picado	292
3.1.5. Ruptura de la pasividad de níquel de alta pureza	318
a. Comportamiento anódico del níquel	318
b. Aplicación del modelo de acidifica- ción localizada a la ruptura de la pasividad del níquel	322
3.2. CONCLUSIONES	325
APENDICES	
A. CALCULO DE LOS DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO DE LOS SISTEMAS $\text{Cd-I}^- \text{-H}_2\text{O}$ Y $\text{Cd-Cl}^- \text{-H}_2\text{O}$ A 25°C	333
B. CALCULO DE LOS PERFILES DE CONCENTRACION EN EL INTERIOR DE UNA PICADURA UNIDIRECCIONAL DE HIERRO EN PRESENCIA DE LA SAL DE UN ANION DE ACIDO DEBIL .	343
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	349

INDICE DE LAS FIGURAS

Figura		página
1	Métodos de determinación del potencial de ruptura	15
2	Variación del tiempo de repasivación y del tiempo de inducción para la nucleación de picaduras con el potencial	15
3	Celda de polarización	81
4	Equipo utilizado en las experiencias potencioestáticas	81
5	Curvas de polarización anódica. Cinc en NaCl 1,0 M, pH=9,0	87
6	Curvas de polarización anódica. Cinc en NaCl 0,1 M, pH=9,0	87
7	Curvas de polarización anódica. Cinc en NaCl 0,01 M, pH=9,0	89
8	Curvas de polarización anódica. Cinc en Na ₂ SO ₄ 0,5 M, pH=9,0	89
9	Curvas de polarización anódica. Cinc en KI 1,0 M, pH=9,0	93
10	Curva de polarización anódica. Cinc en NaCl 1,0 M, pH=5,0	93
11	Curvas de polarización anódica. Cinc en NaCl 1,0 M, pH=7,0	95
12	Curvas de polarización anódica. Cinc en NaCl 0,1 M, pH=7,0	95
13	Ataque del cinc en NaCl 1,0 M, pH=9,0. Probeta expuesta durante 60 minutos a -0,79 V	99

Figura		página
14	Ataque del cinc en NaCl 0,1 M, pH=9,0. $E_p = -0,67$ V	99
15	Ataque del cinc en NaCl 0,1 M, pH=9,0. Probeta prepasivada y expuesta durante 40 minutos a $-0,67$ V	101
16	Curvas densidad de corriente/tiempo con y sin prepasivación de las probetas. Cinc en NaCl 0,1 M, pH=9,0. $E = -0,75$ V	101
17	Curvas densidad de corriente/tiempo. Cinc en NaCl 1,0 M, pH=9,0	103
18	Curvas densidad de corriente/tiempo. Cinc en NaCl 1,0 M, pH=7,0	103
19	Curvas densidad de corriente/tiempo. Cinc en KI 1,0 M, pH=9,0	107
20	Curvas densidad de corriente/tiempo. Cinc en NaCl 0,1 M, pH=7,0	107
21	Curvas densidad de corriente/tiempo. Cinc en NaCl 0,1 M, pH=9,0	109
22	Tiempo de repasivación/potencial. Cinc en NaCl 0,1 M, pH=9,0	113
23	Curvas corriente/tiempo luego de raspar la superficie metálica. Cinc en NaCl 0,1 M, pH=9,0	113
24	Tiempo de repasivación/potencial. Cinc en NaCl 1,0 M, pH=9,0	115
25	Curvas corriente/tiempo luego de raspar la superficie metálica. Cinc en NaCl 1,0 M, pH=9,0	115
26	Tiempo de repasivación/potencial. Cinc en NaCl 0,01 M, pH=9,0	117

Figura		página
27	Curvas corriente/tiempo luego de raspar la superficie metálica. Cinc en NaCl 0,01 M pH=9,0	117
28	Tiempo de repasivación/potencial. Cinc en Na ₂ SO ₄ 0,5 M, pH=9,0	119
29	Curvas corriente/tiempo luego de raspar la superficie metálica. Cinc en Na ₂ SO ₄ 0,5 M, pH=9,0	119
30	Tiempo de repasivación/potencial. Cinc en KI 1,0 M, pH=9,0	121
31	Curvas corriente/tiempo luego de raspar la superficie metálica. Cinc en KI 1,0 M, pH=9,0	121
32	Tiempo de repasivación/potencial. Cinc en NaCl 0,1 M, pH=7,0	125
33	Curvas corriente/tiempo luego de raspar la superficie metálica. Cinc en NaCl 0,1 M, pH=7,0	125
34	Curvas corriente/tiempo luego de raspar la superficie metálica. Cinc en NaCl 1,0 M, pH=7,0	127
35	Tiempo de repasivación/potencial. Cinc en NaCl 1,0 M + Na ₂ B ₄ O ₇ ·10 H ₂ O 0,01 M, pH=9,2 ...	131
36	Curvas corriente/tiempo luego de raspar la superficie metálica. Cinc en NaCl 1,0 M + Na ₂ B ₄ O ₇ ·10 H ₂ O 0,01 M, pH=9,2	131
37	Curva de polarización anódica. Cinc en NaNO ₃ 1,0 M, pH=9,0	135
38	Tiempo de repasivación/potencial. Cinc en NaNO ₃ 1,0 M, pH=9,0	135

Figura		página
39	Curvas corriente/tiempo luego de raspar la superficie metálica. Cinc en NaNO_3 1,0 M, pH=9,0	137
40	Picadura del cinc en NaNO_3 1,0 M, pH=9. Estéreo-par	139
41	Curva de polarización anódica. Cinc en HNO_3 1,0 M	141
42	Tiempo de repasivación/potencial. Aleación Zn-0,9% Cu en NaCl 1,0 M, pH=9,0	145
43	Curvas corriente/tiempo luego de raspar la superficie metálica. Aleación Zn-0,9% Cu en NaCl 1,0 M, pH=9,0	145
44	Picadura de la aleación Zn-0,9% Cu en NaCl 1,0 M, pH=9,0. Microsonda electrónica, imagen de electrones retrodifundidos e imagen de Rayos X Cu $K\alpha_1$	147
45	Aleación Zn-1,2% Fe. Microsonda electrónica, imagen de Rayos X Fe $K\alpha_1$	147
46	Curva de polarización anódica. Aleación Zn-1,2% Fe en NaCl 1,0 M, pH=9,0	151
47	Tiempo de repasivación/potencial. Aleación Zn-1,2% Fe en NaCl 1,0 M, pH=9,0	151
48	Curvas corriente/tiempo luego de raspar la superficie metálica. Aleación Zn-1,2% Fe en NaCl 1,0 M, pH=9,0	153
49	Ataque de la aleación Zn-1,2% Fe en NaCl 1,0 M, pH=9,0	153
50	Curva de polarización anódica. Cadmio en NaCl 1,0 M, pH=11,0	159

Figura		página
51	Curvas de polarización anódica. Cadmio en NaCl 0,1 M, pH=11,0	159
52	Tiempo de repasivación/potencial. Cadmio en NaCl 0,1 M, pH=11,0	161
53	Curvas corriente/tiempo luego de raspar la superficie metálica. Cadmio en NaCl 0,1 M, pH=11,0	161
54	Tiempo de repasivación/potencial. Cadmio en NaCl 1,0 M, pH=11,0	163
55	Curvas corriente/tiempo luego de raspar la superficie metálica. Cadmio en NaCl 1,0 M, pH=11,0	163
56	Tiempo de repasivación/potencial. Cadmio en NaCl 0,01 M, pH=11,0	165
57	Curvas corriente/tiempo luego de raspar la superficie metálica. Cadmio en NaCl 0,01 M, pH=11,0	165
58	Tiempo de repasivación/potencial. Cadmio en NaCl 1,0 M, pH=12,5	167
59	Curvas corriente/tiempo luego de raspar la superficie metálica. Cadmio en NaCl 1,0 M, pH=12,5	167
60	Curva de polarización anódica. Cadmio en NaCl 1,0 M, pH=3,0	169
61	Curva de polarización anódica. Cadmio en NaCl 1,0 M, pH=9,0	169
62	Curvas corriente/tiempo luego de raspar la superficie metálica. Cadmio en NaCl 1,0 M, pH=9,0	173

Figura		página
63	Tiempo de repasivación/potencial. Cadmio en Na_2SO_4 0,5 M, pH=11,0	173
64	Curvas corriente/tiempo luego de raspar la superficie metálica. Cadmio en Na_2SO_4 0,5 M, pH=11,0	175
65	Curvas de polarización anódica. Cadmio en Na_2SO_4 0,5 M, pH=3,0	175
66	Curvas potencial/tiempo. Cadmio en Na_2SO_4 0,5 M (pH=9,0, 10,0, 11,0 y 12,5)	179
67	Curva de polarización anódica. Cadmio en KI 1,0 M, pH=11,0	179
68	Curvas corriente/tiempo luego de raspar la superficie metálica. Cadmio en KI 1,0 M, pH=11,0	183
69	Ataque del cadmio en NaCl 1,0 M, pH=11,0	183
70	Curvas de polarización anódica. Hierro en NaCl 1,0 M, pH=10,0	189
71	Curvas densidad de corriente/tiempo. Hierro en NaCl 1,0 M, pH=10,0	189
72	Picadura del hierro en NaCl 1,0 M, pH=10,0 .	191
73	Tiempo de repasivación/potencial. Hierro en NaCl 1,0 M, pH=10,0	193
74	Curvas corriente/tiempo luego de raspar la superficie metálica. Hierro en NaCl 1,0 M, pH=10,0	193
75	Curvas potencial/tiempo. Hierro en NaCl 1,0 M, pH=10,0	197
76	Curvas potencial/tiempo. Hierro en NaCl 1,0 M, 0,1 M y 0,01 M, pH=10,0	197

Figura		página
77	Picaduras de hierro en NaCl 0,01 M, pH=10,0	199
78	Curvas potencial tiempo. Hierro en NaCl 1,0 M, pH=7,0, 9,0, 10,0, 11,0 y 12,0	199
79	Curva de polarización anódica. Hierro en NaCl 1,0 M, pH=3,0	205
80	Ataque del hierro en NaCl 1,0 M, pH=3,0	205
81	Curvas potencial/tiempo. Hierro en NaCl 1,0 M tamponado con borato de sodio	207
82	Curva potencial/tiempo. Hierro en NaCl 0,1 M + Na ₂ B ₄ O ₇ ·10 H ₂ O 0,05 M, pH=9,2	207
83	Curvas de polarización anódica. Níquel en NaCl 1,0 M, pH=10,0	211
84	Picadura del níquel en NaCl 1,0 M, pH=10,0. Estéreo-par	213
85	Picadura del níquel en NaCl 1,0 M, pH=10,0. Estéreo-par	215
86	Tiempo de repasivación/potencial. Níquel en NaCl 1,0 M, pH=10,0	219
87	Curvas corriente/tiempo luego de raspar la superficie metálica. Níquel en NaCl 1,0 M, pH=10,0	221
88	Potencial de corrosión/tiempo. Níquel en NaCl 1,0 M, pH=3,0 y en HCl 1,0 M	221
89	Curvas de polarización anódica. Níquel en NaCl 1,0 M, pH=3,0	227
90	Curvas densidad de corriente/tiempo. Níquel en NaCl 1,0 M, pH=3,0	227
91	Ataque del níquel en NaCl 1,0 M, pH=3,0	229

Figura		página
92	Curva de polarización anódica. Níquel en HCl 1,0 M	231
93	Ataque del níquel en HCl 1,0 M	231
94	Diagrama potencial-pH del sistema Zn-H ₂ O y ubicación en el mismo de los potenciales de ruptura del cinc	239
95	Potencial de ruptura/concentración de ión cloruro. Cinc en NaCl, pH=9,0	239
96	Diagrama hipotético potencial-pH	247
97	Potencial de ruptura/concentración de tampón. Cinc en NaCl 1,0 M, tamponado con borato de sodio, pH=9,2	247
98	Idem Fig.15. Picaduras formadas por planos que intersectan a 120°	257
99	Picadura del cinc en NaCl 0,1 M, pH=9,0. Probeta prepasivada y expuesta durante 40 minutos a -0,67 V	257
100	Idem Fig.99. Picadura limitada por planos que intersectan a 90°	259
101	Diagrama de equilibrio potencial-pH del sistema Cd-H ₂ O y ubicación en el mismo de los potenciales de ruptura del cadmio en Na ₂ SO ₄ 0,5 M	269
102	Diagrama de equilibrio potencial-pH del sistema Cd-I ⁻ -H ₂ O. Ubicación en el mismo del potencial de corrosión del cadmio en KI 1,0 M, pH=11,0	269
103	Diagrama de equilibrio del sistema Cd-Cl ⁻ -H ₂ O y ubicación en el mismo de los potenciales de ruptura del cadmio en NaCl 1,0 M	275

Figura		página
104	Potencial de ruptura/pH. Cadmio en Na_2SO_4 0,5 M	275
105	Potencial de ruptura/concentración de ión cloruro. Cadmio en NaCl, pH=11,0	277
106	Diagrama de equilibrio potencial-pH del sistema Fe- H_2O y ubicación en el mismo de los potenciales de ruptura del hierro en NaCl 1,0 M	285
107	Potencial de ruptura/pH. Hierro en NaCl 1,0 M	285
108	Potencial de ruptura/concentración de tampón. Hierro en NaCl 1,0 M tamponado con borato de sodio	289
109	Potencial de ruptura/concentración de ión cloruro. Hierro en NaCl, pH=10,0	289
110	Modelo unidireccional de picadura	295
111	Perfiles de concentración dentro de una picadura en cinc	295
112	Perfiles de concentración dentro de una picadura en hierro	297
113	Perfiles de concentración dentro de una picadura en cadmio. Efecto del pH externo sobre el perfil de concentración de ión hidrógeno	299
114	Efecto del pH externo sobre el perfil de concentración de ión hidrógeno dentro de una picadura en hierro	305
115	Efecto de la concentración de ión borato sobre el perfil de concentración de ión hidrógeno dentro de una picadura de cinc	305

Figura		página
116	Efecto de la concentración de ión borato sobre los perfiles de concentración dentro de una picadura de hierro	307
117	Perfiles de concentración de Fe^{+2} , Na^{+} y Cl^{-} y valores del potencial eléctrico (ϕ) dentro de una picadura unidireccional	313
118	Potenciales de ruptura y valores del potencial eléctrico (ϕ) en función de la concentración de ión agresivo	313

INDICE DE LAS TABLAS

	página
I Sistemas para los que se cumple la relación $E_p = E_p^0 - b \cdot \log C_{\text{ión-agresivo}}$ y valor de la pendiente b hallada para cada uno de ellos	29
II Valores de pH en el interior de las picaduras, fisuras o rendijas para diversos sistemas	59
III Sistemas estudiados	84
IV Potenciales de ruptura de cinc de alta pureza	123
V Potenciales de ruptura de aleaciones de cinc ..	155
VI Potenciales de ruptura de cadmio de alta pureza	181
VII Potenciales de ruptura de hierro de alta pureza	203
VIII Valores termodinámicos utilizados en la construcción de los diagramas de equilibrio de los sistemas $\text{Cd-I}^- \text{-H}_2\text{O}$ y $\text{Cd-Cl}^- \text{-H}_2\text{O}$	342

CAPITULO I

CORROSION POR PICADO

1.1. DESCRIPCION

El picado es una de las formas más frecuentes y peligrosas en que suele presentarse la corrosión de los metales y aleaciones en determinados medios corrosivos. Se caracteriza por la localización del ataque en áreas muy pequeñas de la superficie metálica en tanto que el resto de la misma permanece pasiva. El ataque se propaga hacia el interior del metal en forma de canales cónicos o cilíndricos, denominados picaduras, que a menudo aparecen cubiertos por productos de corrosión. El ataque en las picaduras es muy intenso, correspondiendo a velocidades de disolución de $3 \cdot 10^4$ a 10^6 veces más altas que en el resto de la superficie pasiva. (1,2,3).

Numerosos metales y aleaciones, tales como aluminio (4,5,6), circonio (7), titanio (8), hierro (9,10,11), níquel (12,13,14) y aceros inoxidable (15,16,17), que deben su buena resistencia a la corrosión uniforme a la presencia sobre su superficie de una capa de óxido o hidróxido pasivante que los protege de la acción del medio, son, en determinadas condiciones susceptibles al picado.

Una condición esencial para la aparición de picado es la presencia en el medio corrosivo, generalmente una solución acuosa electrolítica, de ciertos iones que suelen denominarse "agresivos", de los cuales los más comunes son los haluros: cloruro, bromuro e ioduro (18). También otros aniones producen picado,

así, por ejemplo, el aluminio presenta picado en presencia de percloratos, sulfocianuros y nitratos (6), el hierro en percloratos (9,19) y el acero inoxidable en sulfocianuros (20).

Para la aparición de picado es necesario, además, que la concentración de ión agresivo sea superior a una cierta concentración mínima. El valor de esta concentración crítica depende de la naturaleza del metal o aleación (21-25), de su tratamiento térmico y estado superficial (26) y de la composición del electrolito (9,11).

La presencia de iones agresivos es una condición necesaria pero no suficiente para la aparición de picado pues otra característica muy importante de este proceso es que el picado sólo aparece cuando el potencial del metal es superior a un cierto valor crítico denominado potencial de picado o potencial de ruptura (5,7,9,15,18,22,26-30). El valor del potencial de picado depende fuertemente de la naturaleza del metal o aleación y de la composición del medio corrosivo (16,18,28). Además, muchas veces existen importantes discrepancias entre los valores determinados utilizando diferentes métodos experimentales (30). Obviamente, en circunstancias comunes de servicio todos los sistemas se hallan al potencial de corrosión. Por consiguiente, la susceptibilidad al picado en un dado medio corrosivo puede ser determinada comparando el valor del potencial de corrosión respecto al potencial de picado. Si este último tiene un valor más alto que el potencial de corrosión es razonable suponer que el material considerado no sufrirá picado.

1.2. RELACION CON OTRAS FORMAS DE ATAQUE LOCALIZADO

Existen otras formas de corrosión localizada que presentan ciertas características comunes entre sí y con el picado. Todas ellas se presentan sólo en sistemas metal-medio corrosivo en los que la superficie metálica permanece cubierta por una película de óxido pasivante y pueden ser consideradas como las formas más peligrosas bajo las cuales se suele manifestar la corrosión, pues ocasionan daños desproporcionales a la cantidad de material disuelto.

El ataque intergranular es una forma de ataque localizado que se produce por disolución preferencial de las zonas de los límites de grano. La aparición del fenómeno está vinculada a cambios estructurales que ocurren en dichos límites y en las zonas próximas a los mismos. En el caso de aleaciones termotratables de aluminio se ha demostrado que la susceptibilidad a la corrosión intergranular está relacionada con los potenciales de picado de las fases intervinientes y, por consiguiente, sólo sufren ataque en presencia de ciertos iones agresivos y en rangos relativamente estrechos de potencial (31,32). Otros materiales, como los aceros inoxidable sensitizados, presentan ataque intergranular en diversos medios corrosivos y en un amplio rango de potenciales de electrodo (33).

En ocasiones en que un metal está sometido simultáneamente a la acción de un medio corrosivo y de esfuerzos mecánicos de tracción, aplicados o residuales, suele presentarse otra forma de corrosión localizada: la corrosión bajo tensiones (34). Se caracteriza por la aparición de fisuras que se propagan intergranular o transgranularmente a través del material hasta que se relajan las tensiones o el metal se fractura. Cuando las

tensiones mecánicas no son constantes sino cíclicas se tiene fisuración por corrosión-fatiga. Se ha encontrado que la susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones de la aleación Al-4% Cu está relacionada con el potencial de picado de la zona empobrecida en soluto presente a lo largo de los límites de grano (35). También el circonio y una de sus principales aleaciones, el Zircaloy-4, son susceptibles a la corrosión bajo tensiones en soluciones acuosas neutras de cloruros cuando son sometidas a potenciales iguales o superiores al potencial de picado (36).

Otra forma de corrosión localizada que depende de la geometría del sistema, es la corrosión en rendijas ("crevice corrosion"), que suele presentarse en recovecos, bajo arandelas, tornillos flojos, incrustaciones, etc. Se ha observado, en general, que la corrosión en rendijas se desarrolla más fácilmente que la corrosión por picado (37,38). Así, por ejemplo, la corrosión en rendijas es la forma más importante de corrosión que sufre el acero inoxidable en agua de mar (37). Según algunos autores (38,39) existe mucho en común entre los procesos de picado, de corrosión bajo tensiones y de corrosión en rendijas. Sin embargo, aún queda por aclarar si la disolución del metal en la rendija se produce por un mecanismo similar al de picado y si para su aparición es necesario superar un cierto potencial crítico (38).

Brown (40) ha propuesto agrupar estas formas de corrosión bajo el nombre de "corrosión en celdas ocluidas" (occluded cell corrosion, OCC), pues en todas ellas el ataque se localiza en cavidades (picaduras, fisuras, rendijas) donde el acceso del electrolito está restringido, haciendo que la composición del mismo dentro de dichas cavidades sea diferente a la composición

en el seno de la solución. La influencia de esta diferencia de composición es tan grande que debe tenerse en cuenta en cualquier análisis de los procesos de corrosión. Entonces, el transporte de masa (migración, difusión, convección) de las especies iónicas intervinientes en el proceso de disolución debe considerarse como un problema común a todos estos casos de corrosión localizada, debiendo tenerse en cuenta simultáneamente con el problema de distribución de potencial y de corriente. (41,42).

1.3. DISTRIBUCION DE CORRIENTE EN UNA PICADURA

La disolución del metal en el interior de una picadura en actividad origina una corriente anódica que fluye desde la superficie de la picadura al electrolito presente en el interior de la misma. En ausencia de corriente externa debe producirse una reacción catódica que compense la reacción anódica de la picadura: reducción de alguna sustancia oxidante o del oxígeno disuelto en la solución, o bien, evolución de hidrógeno. Rosenfeld y Danilov (2,3), midiendo la distribución de campo eléctrico alrededor de una picadura de acero inoxidable en actividad, demostraron que esta reacción catódica que compensa la reacción anódica en la picadura debe desarrollarse sobre el resto de la superficie metálica pasiva. En efecto, a partir de las mediciones de campo eléctrico, estos autores calcularon la densidad de corriente sobre la superficie metálica, hallando que la corriente anódica se localiza en la picadura mientras que la corriente catódica está distribuída en la superficie externa, alcanzando su mayor intensidad en las inmediaciones de la picadura.

Esto permite explicar porque en el picado de metales en condiciones naturales, sin polarización externa, las picaduras parecen ejercer influencia entre sí, de forma que una vez iniciada una picadura difícilmente se forme otra adyacente. Esto se debe a que cada picadura inicialmente generada actúa como un protector puntual que reduce esencialmente la posibilidad de que se nucleen picaduras en otro sitio. Por otra parte, la buena resistencia al picado por cloruros que presenta el aluminio puro, a pesar de ser un material potencialmente susceptible, se debe a que el óxido que recubre al metal actúa como un aislante electrónico y no permite el desarrollo de la reacción catódica necesaria. Sin embargo, el aluminio se ataca en forma muy intensa cuando se pone en contacto con materiales sobre los cuales la reacción catódica está facilitada, como cobre o grafito (ataque por pares galvánicos).

1.4. POTENCIALES CARACTERISTICOS DE PICADO

Como se mencionó en la sección 1.1. el picado sólo aparece cuando el potencial del metal es superior a un cierto valor crítico llamado potencial de picado, potencial de ruptura o potencial de nucleación (5,7,9,15,16,18,43). La existencia de un potencial crítico de picado se hizo evidente con la realización de mediciones electroquímicas aplicando técnicas potencioestáticas a sistemas que sufren picado. La curva de polarización anódica típica de un material en un medio en el que presenta susceptibilidad al picado muestra dos zonas bien definidas (Fig. 1.a). En el rango de potenciales inferiores a un cierto valor crítico, E_p , la densidad de corriente es prácticamente independiente del potencial aplicado y el metal permanece

pasivo. Cuando se alcanza el valor de potencial correspondiente al potencial de picado la velocidad de disolución aumenta bruscamente y se forman picaduras sobre la superficie metálica.

En ausencia de polarización externa el potencial de picado puede alcanzarse por la presencia en el medio corrosivo de agentes oxidantes, tales como Fe^{+3} , Cu^{+2} , H_2O_2 u oxígeno. Así, Uhlig (44) encontró que el acero inoxidable 18 Cr-8 Ni sólo presenta picado en presencia de cloruros si la solución contiene algún agente oxidante cuyo potencial de óxido-reducción sea mayor que el valor del potencial de picado correspondiente.

La situación es más compleja, pues algunos autores han observado que las picaduras, una vez formadas, pueden continuar creciendo a potenciales inferiores al de picado. Este hecho permitió postular la existencia de un segundo potencial característico de picado, denominado por Pourbaix (26,45) potencial de protección. Este es un valor de potencial tal que para potenciales más altos se produce la propagación de las picaduras ya existentes, mientras que para potenciales más bajos tiene lugar la repasivación de las mismas. El valor de ambos potenciales característicos puede obtenerse de las curvas de polarización anódicas potencioestáticas cambiando el sentido del barrido de potencial a potenciales más altos que el de picado para obtener una curva de polarización cíclica (Fig. 1.b). En estas curvas el potencial de picado, E_p , se identifica como el potencial al cual se observa un brusco aumento de la densidad de corriente debido a la iniciación de picado mientras que el potencial de protección, E'_p , corresponde a la disminución de corriente debida a la repasivación de las picaduras. Para algunos sistemas, como aleaciones Fe-Cr (46), aceros inoxidables AISI 304 y AISI 316, Hastelloy C e

Incoloy 825 (26,47), en presencia de cloruros, se obtienen ciclos de histéresis muy marcados, de manera que $E'_p \ll E_p$. Sin embargo, Hospadaruk y Petrocelli (27) encuentran que la iniciación y repasivación de picaduras de aceros inoxidables formadas en soluciones de cloruros se producen a un mismo potencial. También para el picado del aluminio en presencia de cloruros se ha obtenido, utilizando diferentes métodos de determinación, un único potencial característico de picado (48). La existencia del potencial de protección se relaciona con los cambios en la composición de la solución, disminución de pH y aumento de la concentración de ión agresivo, que se producen en el interior de las picaduras como consecuencia del proceso de disolución, y su valor estaría vinculado al potencial del metal en el interior de las picaduras (45,47). Existen resultados contradictorios respecto a la dependencia del potencial de protección, E'_p con el grado de desarrollo previo de las picaduras. Wilde y col.(37,47), estudiando acero inoxidable AISI 430 en solución de NaCl 1M, encuentran que el potencial de protección no es una propiedad única del material pues existe una marcada dependencia de los valores hallados con la cantidad de propagación previa de las picaduras, es decir, con los cambios de pH y de concentración de ión agresivo que se producen en el interior de las mismas. Sin embargo, otros autores (24,30,46), estudiando el picado del níquel puro (24) y de aleaciones Fe-Cr en mezclas de cloruros y sulfatos, han encontrado que el valor del potencial de protección es independiente de la densidad de corriente o del potencial alcanzados durante la activación previa de las picaduras, lo que implica que E'_p no depende del estado de las mismas (30).

En ocasiones se han observado oscilaciones de la densidad

de corriente a potenciales más bajos que el potencial de picado. (15,35,46,49-52). Las mismas se atribuyen a la iniciación de picaduras que se repasivan inmediatamente y cuyo crecimiento sólo se observa cuando el potencial se aumenta más allá del potencial de picado. En base a esto algunos autores (50,53) mencionan la existencia de un tercer potencial característico de picado, llamado por Herbsleb y Schwenk (50) "potencial de repasivación de picado", y que correspondería al potencial al cual se observa la primera oscilación de corriente.

1.5. METODOS UTILIZADOS PARA DETERMINAR LA RESISTENCIA AL PICADO

1.5.1. Métodos químicos vs métodos electroquímicos

Los métodos más frecuentemente utilizados para conocer la resistencia al picado de metales y aleaciones susceptibles a esta forma de corrosión son los que se basan en técnicas de polarización electroquímicas (potenciostáticas, galvanostáticas o potenciocinéticas); en particular, el valor del potencial crítico de picado ha sido usado extensivamente como un índice de la susceptibilidad al picado de las aleaciones en presencia de iones agresivos (5,7,9,18,27,28,43,54,55).

Sin embargo, muchos autores (56-58) cuestionan la validez de ese uso y consideran que los métodos más adecuados son los métodos químicos, consistentes en exponer el material a ensayar en soluciones que contienen el ión agresivo y un sistema redox cuyo potencial de óxido-reducción sea más alto que el potencial de picado correspondiente. En estas condiciones se reproducirían

más exactamente las condiciones reales de corrosión, pues los procesos anódicos y catódicos se producen simultáneamente sobre la superficie metálica, a diferencia de lo que ocurre al utilizar métodos electroquímicos, en los cuales sólo la reacción anódica tiene lugar sobre el electrodo en estudio.

Muchas veces no existe correlación entre los resultados obtenidos utilizando ensayos químicos y los obtenidos con las técnicas electroquímicas habituales. Así, Steigerwald (58), estudiando el comportamiento de las aleaciones Fe-Cr en soluciones ácidas de cloruros, encuentra que en ensayos de inmersión realizados en solución de $\text{FeCl}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ al 10%, el picado aparece a potenciales más bajos que el potencial de picado determinado con técnicas de polarización. También France y Greene (57), comparando ensayos electroquímicos con ensayos de inmersión efectuados utilizando como oxidantes Fe^{+2} u oxígeno y como anión agresivo el ión cloruro, hallan, tanto para el circonio como para aceros inoxidable ferríticos, que, aún en idénticas condiciones de concentración, temperatura y potencial, los ensayos electroquímicos producen un ataque mucho más severo que los métodos químicos. Por otra parte, Wilde y Williams (59,60) encuentran que hay una coincidencia casi cuantitativa entre ensayos químicos y electroquímicos de susceptibilidad al picado de aceros inoxidable austeníticos en presencia de haluros y demuestran que los datos de los autores previamente mencionados, si bien son correctos, fueron obtenidos en condiciones no comparables a las de los ensayos electroquímicos. También Bond y Lizlovs (49), estudiando el picado de aceros inoxidable austeníticos en presencia de cloruros, encuentran buena correlación entre los ensayos electroquímicos y los ensayos de inmersión en solución de FeCl_3 .

1.5.2. Métodos electroquímicos de determinación del potencial de picado

El potencial de picado puede ser determinado por diversos métodos electroquímicos, pero, a menudo, los valores encontrados por métodos diferentes no coinciden entre sí. Estos métodos han sido sometidos recientemente a una revisión crítica (30). Los más frecuentemente utilizados son los que se describen a continuación.

1.5.2.a. Trazado de curvas de polarización anódicas con técnicas potencioestáticas

Consiste en aplicar al metal potenciales crecientes a partir del potencial de corrosión, midiendo la correspondiente variación de la corriente. Se determina un valor de potencial, E_p , por encima del cual se produce un brusco aumento de la densidad de corriente que indica la iniciación del ataque. Por debajo de este potencial se encuentra un rango de potenciales en los que el metal permanece pasivo, como lo indica el bajo valor alcanzado por la densidad de corriente y su relativa independencia respecto al potencial. (Fig. 1.a).

El trazado de las curvas de polarización suele hacerse de distintas formas:

- i) Curvas de polarización anódicas estacionarias. Se obtienen midiendo la corriente luego que ésta haya alcanzado un valor estacionario a cada potencial. Este método fué utilizado, entre otros, por Galvele y De Micheli (6,29) para determinar el potencial de picado del aluminio en diversos electrolitos y por Hospadaruk y Petrocelli (27) para medir el potencial

de picado de distintos aceros inoxidable en soluciones de cloruros. En algunos rangos de potencial el alcanzar una corriente estacionaria requiere esperas relativamente cortas, del orden de los minutos, mientras que en otros casos, en la zona de pasivación por ejemplo, la corriente estacionaria suele ser alcanzada luego de largos tiempos de espera a cada potencial.

- ii) Otra forma de trazado de curvas de polarización es el denominado potenciocinético, que a su vez puede hacerse de dos maneras. La primera, llamada también método cuasiestacionario (30), consiste en variar el potencial en escalones de igual amplitud, esperando siempre el mismo tiempo antes de leer la corriente y la segunda, en variar el potencial a una velocidad constante, registrando simultáneamente la variación de la corriente. Ambos métodos han sido utilizados por numerosos autores (21,28,52,54,61-63).

Estos métodos no permiten, en general, localizar de manera precisa el verdadero potencial de picado pues en algunos sistemas los valores así obtenidos dependen de la velocidad de barrido del potencial. Existen diferentes opiniones en cuanto a esa dependencia. Algunos autores (24,28,55,64,65) encuentran que el valor del potencial de picado es más alto cuando mayor es la velocidad de variación de potencial y favorecen los métodos de barrido muy lentos. Por ejemplo, Leckie (28) encuentra que un aumento de tres órdenes de magnitud en la velocidad de barrido produce un corrimiento de 280 mV en el valor del potencial de picado del acero inoxidable AISI 304 en solución de NaCl 1 M mientras que a bajas velocidades de barrido, o sea en condiciones próximas a las estacionarias, el mismo alcanza un valor

límite. La causa de este comportamiento se atribuye a la existencia de un tiempo de inducción para la nucleación de picaduras (15,64,65). El tiempo de inducción depende del potencial, cumpliéndose la relación idealizada que se muestra en la Fig. 2, es decir, que el tiempo de inducción disminuye cuando aumenta el potencial (15,24,64,66,67). Consecuentemente, cuando la velocidad de variación del potencial es alta, el rápido aumento de la densidad de corriente que indica la iniciación del ataque sólo se observa a potenciales para los que el tiempo de inducción es suficientemente corto.

También se ha observado la situación inversa, pues otros autores (49,52,62,63,68) han encontrado que un barrido de potencial lento puede dar valores de potencial más altos que un barrido rápido. Esto fué hallado por Lizlovs y Bond (49,62,63) para aceros inoxidable ferríticos en presencia de cloruros y por Lotlikar y Davies (52) estudiando cinc en soluciones de cloruro de sodio tamponadas con borato de sodio. El corrimiento del potencial de picado cuando se usan velocidades de barrido de potencial bajas se atribuye a que en estas condiciones se formaría un óxido pasivante más perfecto y, por consiguiente, la iniciación de picado estará más dificultada.

Dejando de lado el problema de la variación del potencial de picado con la velocidad de variación del potencial, en algunos sistemas se ha encontrado una gran dispersión en los valores del potencial de ruptura obtenidos por este método, aún cuando las curvas de polarización sean trazadas en las mismas condiciones experimentales, es decir, con la misma velocidad de variación del potencial. Tal es el caso del cinc en soluciones de cloruro de sodio tamponadas con borato de sodio (52), de monocristales

de aleación Fe-13 Cr en mezclas de cloruros y sulfatos (46) y del acero inoxidable AISI 308L en solución de NaCl 1 M (69). Para este último sistema, Galvele y De Castro encuentran una dispersión de 150 mV-200 mV en los valores del potencial de picado obtenidos por curvas de polarización y, además, que los potenciales de picado determinados sin decaído previo de las probetas son unos 400 mV más altos que los obtenidos con probetas previamente decaídas, lo que pone de manifiesto la dependencia de los valores así obtenidos con el estado superficial del material. También en el caso de monocristales de cinc en soluciones de cloruro de sodio se encontró que el valor del potencial de picado determinado por curvas de polarización potenciocinéticas depende del estado superficial del electrodo (21).

1.5.2.b. Determinación de las curvas densidad de corriente en función del tiempo a potencial constante

Este es un método que según varios autores (30,54,55) es el único capaz de dar valores exactos del potencial de picado. Consiste en aplicar directamente el potencial de interés a partir del potencial de corrosión y determinar la variación de la densidad de corriente con el tiempo a potencial constante, usando una probeta distinta para cada curva. Se determina un valor del potencial de picado, E_p , tal que para $E \leq E_p$ la densidad de corriente disminuye con el tiempo y la superficie permanece pasiva mientras que para $E > E_p$ la densidad de corriente aumenta debido a la iniciación de picado (Fig. 1.c). Este método fué utilizado por Semino y Galvele (70) para determinar el potencial de picado del hierro en solución neutra de NaCl 0,5 M y por Koizumi y Uhlig (71) para determinar el potencial de picado de aleaciones Ni-Cu en

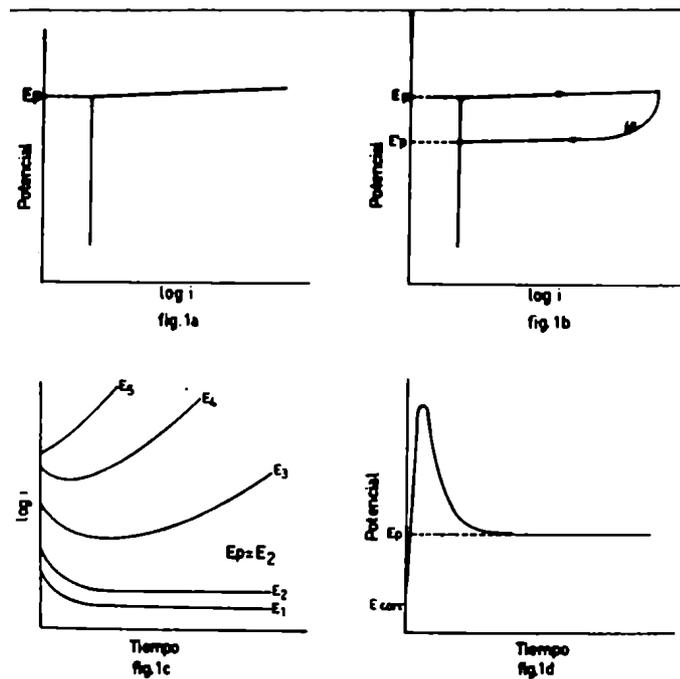


FIG.1. Métodos de determinación del Potencial de Ruptura. 1a: Curva de polarización anódica; 1b: Curva de Polarización Cíclica; 1c: Curvas densidad de corriente-tiempo a potencial constante; 1d: Curvas potencial-tiempo a densidad de corriente constante. E_p : potencial de ruptura; E'_p : potencial de protección; E_{corr} : potencial de corrosión.

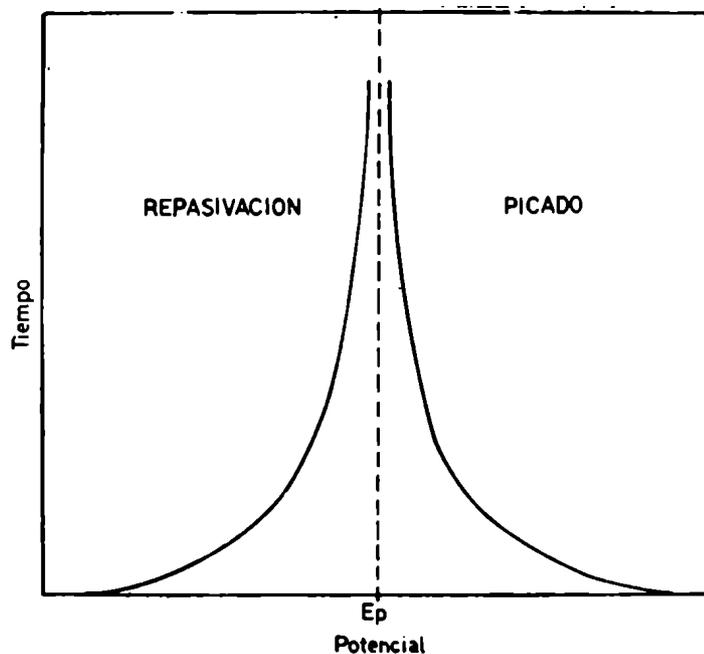
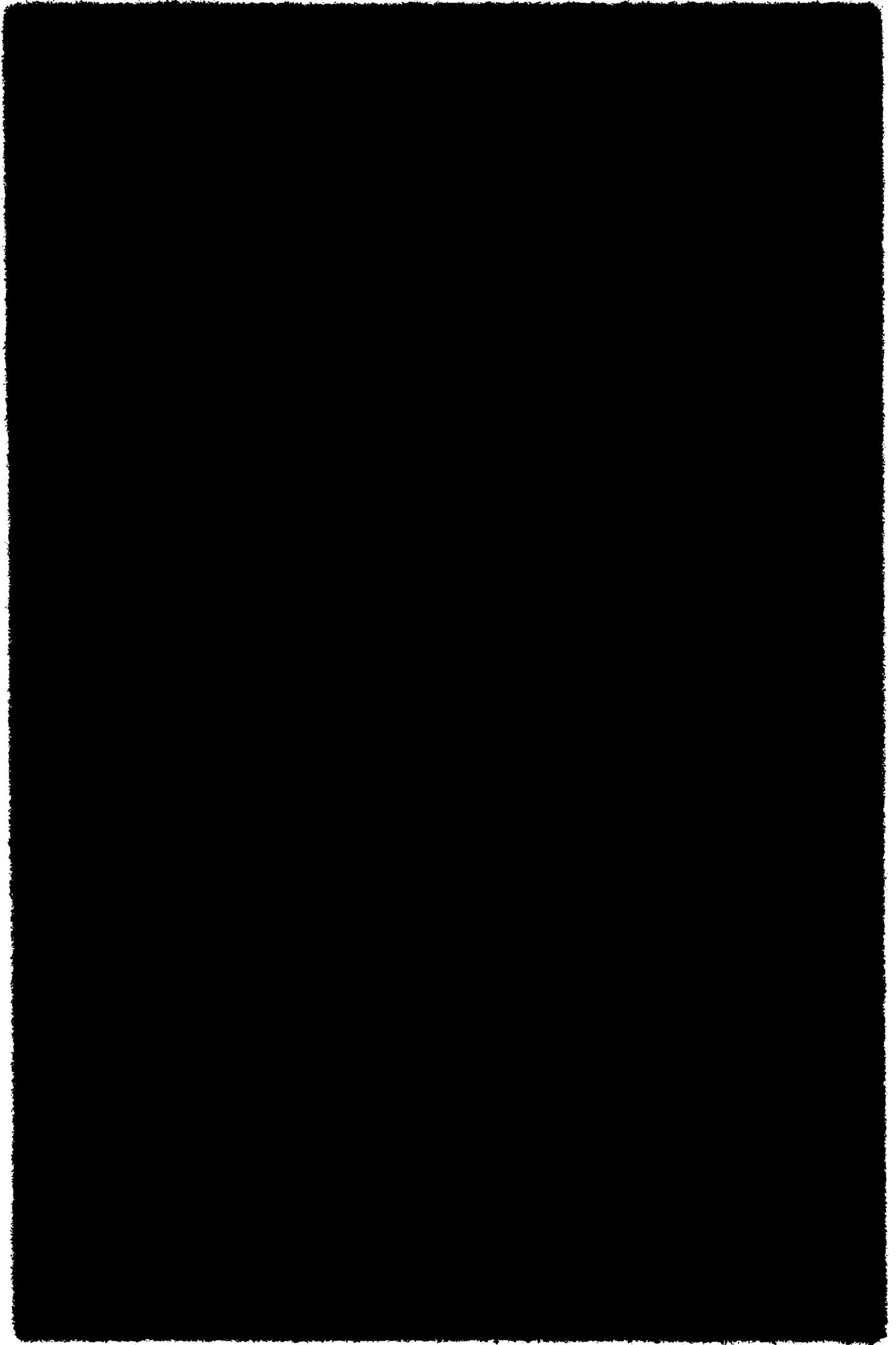


FIG.2. Variación del tiempo de repasivación y del tiempo de inducción para la nucleación de picaduras con el potencial.



soluciones de cloruros. El tiempo de exposición a cada potencial depende del sistema en estudio. Así, Leckie y Uhlig (55), quienes determinaron por este método el potencial de picado del acero inoxidable 18Cr-8Ni en solución de NaCl, utilizaron tiempos de exposición de 24 horas mientras que Böhni y Uhlig (54) determinaron el potencial de picado del Al en solución de NaCl midiendo la variación de la corriente durante 12 horas. En general, los valores de E_p determinados por este método son bastante más bajos que los obtenidos por curvas de polarización.

1.5.2.c. Medición de tiempo de repasivación

Otra variante del método potencioestático es la medición de tiempos de repasivación, propuesta por Pesall y Liu (72) para determinar el potencial de picado del acero inoxidable en agua de mar a 90°C. Consiste en raspar la superficie metálica mantenida a potencial constante, a fin de exponer a la solución una superficie de metal libre de óxido y medir el tiempo en que la corriente vuelve al valor inicial. Esta técnica se basa en la relación idealizada que se muestra en la Fig. 2 entre el tiempo de repasivación, el tiempo de inducción y el potencial.

Para potenciales inferiores al de picado el metal se repasivará en un tiempo relativamente corto, mientras que para potenciales más altos se inicia el ataque de la zona raspada. La ventaja de este método radica en que, al provocarse la ruptura del film de óxido pasivante, se pueden determinar valores del potencial de picado que son independientes de la existencia de un tiempo de inducción o del estado superficial del electrodo. Pessall y Liu encuentran que los valores de potencial de picado hallados por este método son más bajos que los correspondientes valores hallados por el método potenciocinético. En particular, para las aleaciones Fe-Cr esta diferencia alcanza 100 mV. En un

trabajo reciente Lizlovs y Bond (63) evalúan tres técnicas diferentes para determinar el potencial de picado de aceros inoxidable aleados con Mo en solución de NaCl 1 M: a) Curva de polarización con barrido de potencial moderadamente lento (260 a 300 mV/h); b) Una nueva técnica de trazado de curvas de polarización con barrido rápido de potencial (50 V/h) propuesta por Morris y Scarberry (73) y c) Medición de tiempo de repasivación. Concluyen que este último es el método más adecuado y encuentran, asimismo, que da valores de potencial de picado más bajos que los otros dos métodos.

Otro método que permite trabajar con la superficie metálica libre de la capa de óxido pasivante fué desarrollada por Galvele y col. (35). Consiste en determinar el potencial de picado con el electrodo en deformación plástica, exponiéndose el metal libre de óxido en los escalones de deslizamiento. Por debajo del potencial de picado se produce la repasivación del metal desnudo, mientras que para potenciales superiores al mismo el ataque se localiza en los escalones de deslizamiento.

1.5.2.d. Métodos galvanostáticos

Entre los métodos galvanostáticos, el más utilizado consiste en aplicar una densidad de corriente anódica constante y medir la variación del potencial con el tiempo hasta que el mismo alcance un valor estacionario. La curva obtenida se esquematiza en la Fig.1.d. En los primeros momentos de aplicación de la corriente, el potencial aumenta rápidamente a partir del potencial de corrosión, debido a la formación de una capa de óxido pasivante, pero la formación de picaduras a potenciales más altos provoca una disminución de potencial que cae finalmente a un valor estaciona-

rio correspondiente al potencial de picado. Este método fué utilizado por Vetter y Strehblow (9) para determinar el potencial de picado del hierro en diversos electrolitos, y por Davies y Lotlikar (22) y Janik-Czachor (21) para determinar el potencial de picado del cinc en soluciones de tampón borato con diversos agregados de cloruros. También fué utilizado por este último autor para determinar el potencial de picado del hierro en soluciones de cloruros tamponadas con borato de sodio, hallando coincidencia entre los valores obtenidos por este método y los obtenidos por el método potencioestático de trazado de curvas densidad de corriente vs tiempo a potencial constante.

Algunos autores (22,27) consideran que el potencial característico de picado corresponde al máximo de la curva potencial-tiempo. Sin embargo, este valor depende de la densidad de corriente aplicada (22,27) y también de las condiciones superficiales del electrodo (74,75).

La ventaja de esta técnica es que permite una determinación rápida y sencilla del potencial de picado. Sin embargo, en algunos sistemas es imposible utilizar este método debido a que el potencial no alcanza un valor estacionario sino que oscila continuamente. Así, durante la polarización galvanostática de muestras de aleaciones Fe-Cr en mezcla de sulfatos y cloruros se encuentra que para ciertas relaciones de concentraciones de los dos iones en el electrolito, se producen oscilaciones periódicas de potencial, que alcanzan varios cientos de milivolts de amplitud (46). Oscilaciones similares fueron halladas durante la polarización galvanostática del níquel en mezcla de cloruros y sulfatos (76) y del acero dulce en solución de cloruro de sodio tamponada con borato de sodio (77).

Un método que no es frecuentemente utilizado es el trazado de las curvas de polarización anódicas con técnicas galvanostáticas; consiste en aplicar densidades de corriente anódica crecientes y medir la correspondiente variación del potencial hasta que éste alcance un valor estacionario a cada densidad de corriente. Se determina así un valor de potencial, correspondiente al potencial de picado, a partir del cual grandes variaciones de la densidad de corriente no causan cambios significativos de potencial. Este método fué utilizado por Kaesche (43,78) y por Broli y col. (48), para determinar el potencial de picado del aluminio en soluciones de cloruro de sodio.

1.6. FACTORES QUE INFLUYEN SOBRE EL PICADO

Existen diversos factores, internos y externos, que pueden variar la resistencia al picado de un metal. Esto se traduce en general, como variaciones del potencial de picado: los factores que tienen efecto beneficioso aumentan el potencial de picado mientras los que tienen efecto detrimento producen corrimientos hacia valores más negativos.

1.6.1. Efecto de los aleantes

Sugimoto y col. (79) estudiaron el efecto de varios aleantes sobre el potencial de picado del aluminio puro, verificando que su valor puede subir o bajar conforme el tipo y la cantidad de aleante, pero estas variaciones sólo se observan para aleaciones que contienen más del 0,6% de aleantes. La adición de hasta un 5% de cobre aumenta sensiblemente el potencial de picado del aluminio en soluciones neutras de cloruro de sodio, así, en

soluciones de igual concentración de ión agresivo, el potencial de picado de la aleación Al-4% Cu es 100 mV más alto que el potencial de picado del aluminio puro (29,80). También en presencia de otros aniones agresivos (Br^- , I^- y ClO_4^-) el potencial de picado de la aleación es más alto que el potencial de picado del metal puro (29). La adición de hasta un 3% de cinc produce una notable disminución del potencial de picado del aluminio, pero agregados mayores de aleante afectan poco el potencial de picado de la aleación. Por último, la adición de magnesio hasta un 5% prácticamente no afecta el potencial de picado del aluminio. La adición de 3% de cobre, magnesio o cinc al aluminio produce cambios del potencial de picado en solución de NaNO_3 1 M en el mismo sentido observado en cloruro de sodio (80).

En el caso del titanio, Beck (8) encuentra que la adición de hasta un 8% de aluminio causa una dramática disminución del potencial de picado en solución de NaCl 1 M, mientras que el molibdeno tiene efecto benéfico. También el potencial de picado en solución de KBr 0,6 M disminuye con el contenido de aluminio en el rango 0%-12%.

Muchos trabajos se han dedicado a estudiar la influencia de distintos aleantes sobre la resistencia al picado del hierro y sus aleaciones. La conclusión general que se puede sacar de los mismos es que los elementos Cr, Mo, Re, V y Si aumentan la resistencia al picado en presencia de cloruros. Sobre el efecto de otros elementos la información es esporádica.

El efecto beneficioso del cromo es destacado por numerosos autores (31,58,60). El potencial de picado de las aleaciones Fe-Cr en solución de NaCl 0,1 M a 25°C aumenta cuando aumenta el contenido de Cr. El valor del mismo experimenta un sensible

corrimiento, del orden de los 700 mV, al variar el contenido de 25% Cr a 40% Cr. Así, para la aleación Fe-57,8% Cr y para el cromo puro, el potencial de picado alcanza la zona de transpasividad y la aleación se corroe uniformemente con formación de ión cromato (81). Steigerwald (58) halló un resultado similar estudiando la resistencia al picado de aleaciones Fe-Cr con contenidos de cromo en el rango 15%-40%. Este autor realiza ensayos de inmersión en solución de $\text{Cl}_3\text{Fe} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 10% y encuentra que el cromo aumenta la resistencia al picado, disminuyendo el número de picaduras y la velocidad de crecimiento de las mismas y, además, que se requiere un mínimo de 28%Cr-30%Cr para eliminar el picado de estas aleaciones a temperatura ambiente. También Wilde y Williams (60) encuentran que variando el contenido de cromo de las aleaciones Fe-Cr entre el 12% y el 28% aumenta sensiblemente la resistencia al picado en solución de NaCl 3,5%. Finalmente, el efecto beneficioso del cromo sobre la resistencia al picado de las aleaciones Fe-Cr también se pone de manifiesto en las experiencias de Hospadaruk y Petrocelli (27) y Stolica (25). Los primeros hallan que muestras de acero cromatizadas no sufren picado en soluciones de cloruro de sodio y cloruro de calcio. El segundo encuentra que la concentración mínima de ión Cl^- necesaria para producir picado de aleaciones Fe-Cr en soluciones ácidas aumenta al aumentar el contenido de Cr hasta un 25%, pero luego permanece constante.

También en el caso de las aleaciones binarias Ni-Cr se produce un corrimiento del potencial de picado hacia valores más altos al aumentar el contenido de cromo (81,82). Horvath y Uhlig (81) hallan que el potencial de picado en soluciones neutras de cloruro de sodio aumenta sensiblemente para contenidos de cromo mayores que el 18%.

La resistencia al picado de los aceros inoxidable aumenta notablemente cuando se agrega 2%-3% de molibdeno. Lizlovs y Bond (62) estudiaron el picado de aceros inoxidable ferríticos conteniendo hasta 3% Mo en soluciones de HCl 0,1 M, encontrando que el potencial de picado aumenta a medida que aumenta el contenido de molibdeno, mientras que pequeñas adiciones de níquel, hasta el 1%, no tienen efecto sobre el mismo. En el caso de aceros inoxidable austeníticos conteniendo molibdeno se hallaron resultados similares: al aumentar el contenido de molibdeno aumenta el potencial de picado en presencia de cloruros (49).

Horvath y Uhlig (81) hallan que adiciones de molibdeno de hasta 2,4% aumentan el potencial de picado de una aleación Fe-15Cr-13Ni a 25°C y que su efecto es muy superior al que se obtendría con cantidades equivalentes de níquel. Tomashov, Chernova y Marcova (83) encuentran que el potencial de picado aumenta aún más si se aumenta la cantidad de aleante hasta 5%.

Sin embargo, la acción benéfica del molibdeno varía con la temperatura (81). Mientras a 0°C la adición de molibdeno disminuye el potencial de picado de la aleación Fe-15Cr-13 Ni en solución de NaCl 0,1 M, a temperatura ambiente mejora la resistencia de la aleación. A mayores temperaturas el efecto beneficioso del molibdeno va disminuyendo hasta que por encima de los 50°C los aceros sin molibdeno son más resistentes al picado que los aleados. Contrariamente a lo que ocurre en presencia de cloruros, en soluciones de BrNa 0,1 M el agregado de molibdeno disminuye el potencial de picado de la aleación, tanto a 0°C como a 25°C.

Lizlovs y Bond (62) hallan que pequeñas adiciones de titanio tienen una marcada influencia sobre la resistencia al pica-

do en presencia de cloruros. Así, la adición de 0,91% Ti al acero inoxidable ferrítico 18Cr-2Mo lleva el potencial de picado a la zona de transpasividad. Sin embargo, concentraciones más altas de titanio, hasta 1,8%, reducen el potencial de picado en comparación con las aleaciones que contienen menos aleantes.

Tomashov y col. (83) estudiaron el efecto de varios aleantes (Mo, Si, V, Re; W, Ti, Ce, Nb, Zr y Ta) sobre la resistencia al picado del acero inoxidable 18Cr-14Ni en solución de NaCl 0,1 M a 25°C. Concluyen que el efecto benéfico más marcado lo ejercen el molibdeno, el silicio y el vanadio, especialmente a concentraciones del 5%, mientras que el titanio, el niobio y el cerio tienen efecto negativo. Estos autores encuentran que la adición de 1% Re también es altamente efectiva.

Böhni y Uhlig (84) estudiaron el efecto del renio sobre el potencial de picado del acero inoxidable 18Cr-10Ni en solución de NaCl 0,1 M. A 25°C la adición de renio aumenta la resistencia al picado de la aleación. Sin embargo, al igual que el molibdeno, este aleante produce una disminución del potencial de picado a 0°C, pero la disminución que se produce es menor que la obtenida con cantidades equivalentes de molibdeno. Por último, a diferencia del molibdeno, este aleante aumenta el potencial de picado en solución de NaBr 0,1 M a 25°C.

En cuanto al efecto de otros aleantes sobre la resistencia al picado del hierro y sus aleaciones, se ha hallado que el potencial de picado de la aleación Fe-15Cr en presencia de cloruros aumenta su valor cuando se adicionan cantidades crecientes de cobre. Sin embargo, el corrimiento no es tan grande como el producido por cantidades equivalentes de cromo (81).

J. Czachor y col. (85) hallaron que el potencial de picado

del hierro en presencia de cloruros prácticamente no varía cuando se aumenta el contenido de azufre desde 0,006% a 0,24%.

Aumentando el contenido de manganeso desde 0,03% a 5,7% disminuye el potencial de picado del acero inoxidable 18Cr-5Ni en soluciones ácidas de cloruros, pero nuevas adiciones de aleante no afectan su valor (86). El aumento del contenido de nitrógeno aumenta la resistencia al picado del acero inoxidable 18Cr-5Ni-10Mn en soluciones ácidas de cloruros (18,67). Finalmente, se ha hallado que la adición de platino, paladio y rodio disminuye la resistencia al picado de la aleación Fe-28Cr-4Mo (87).

En el caso del níquel, se ha encontrado que el potencial de picado de aleaciones Ni-Cu en soluciones neutras de cloruros aumenta al aumentar el contenido de níquel de la aleación desde el 45%, alcanzando su valor máximo, correspondiente a la máxima resistencia a la iniciación de picado, para la aleación de 85% de níquel (71).

1.6.2. Efecto del tratamiento térmico, del trabajado en frío y del tamaño de grano

No existen muchos datos que relacionen cuantitativamente el picado con el trabajado en frío y el tratamiento térmico de las aleaciones. Sin embargo, debido a las distintas estructuras resultantes de diferentes tratamientos térmicos y teniendo en cuenta la influencia que suelen tener los aleantes sobre el potencial de picado, es de esperar que éste sufra modificaciones con dicho tratamiento.

El potencial de picado de la aleación Al-4%Cu en presencia

de cloruros depende del tratamiento térmico y disminuye significativamente cuando la aleación está próxima al máximo de dureza (35).

Uhlig (88) cita que manteniendo los aceros inoxidable AISI 304 y AISI 316 a la temperatura de sensitización su resistencia al picado disminuye. Los aceros austeníticos tendrían mayor resistencia al picado cuando son solubilizados a 980°C y templados.

Tomashov y col. (83) observaron que el recocido durante dos horas a 600°C de un acero inoxidable 18Cr-14Ni conteniendo 5% de vanadio o silicio reducía considerablemente su resistencia al picado.

Semino y Galvele (70) no encontraron variaciones sensibles en el potencial de picado del acero AISI 4340 en soluciones de NaCl después de revenido a diferentes temperaturas. También en el caso del picado de níquel de alta pureza se halló que el tratamiento térmico no influye sobre el potencial de picado (71).

Smialowska y Czachor (46) hallaron que en muestras de aleación Fe-16Cr deformadas plásticamente no aumentaba el número de picaduras formadas en mezclas de cloruros y sulfatos, en comparación con muestras sin deformación. Tampoco el potencial de picado de la aleación varía con el trabajado en frío. Observaciones similares se hicieron para el picado del acero inoxidable 18Cr-5Ni con distintas adiciones de manganeso en soluciones ácidas de ión Cl^- (86).

Usando técnicas potenciostáticas y observación microscópica "in situ", Zamin e Ives (89) estudiaron el efecto del tamaño de grano y del trabajado en frío sobre el comportamiento anódico de níquel policristalino en soluciones ácidas de cloruros.

Variaciones del tamaño de grano de 0,025 mm a 0,330 mm no varían el potencial de picado ni otros parámetros de disolución como el potencial de corrosión, la densidad de corriente crítica de pasivación y la densidad de corriente pasiva. El potencial de picado tampoco es afectado por un trabajado en frío de hasta el 40% (expresado como % de reducción de espesor del material laminado) ni por la atmósfera de recocido (aire o vacío) .

1.6.3. Efecto de la composición del medio corrosivo

1.6.3.a. Efecto del ión agresivo

Como se mencionó en la sección 1.1. para la aparición de picado es necesario que la concentración de ión agresivo en el medio corrosivo sea superior a una cierta concentración mínima, dependiendo el valor de la misma de la naturaleza del metal o aleación, de su tratamiento térmico y estado superficial y de la composición del electrolito. Así, para el hierro en soluciones de H_2SO_4 se ha encontrado que no hay aparición de picado si la concentración de cloruros es menor que $3 \cdot 10^{-4}$ m/l (11) mientras que en soluciones tamponadas de $pH=5.0$ la concentración mínima hallada es $5 \cdot 10^{-4}$ m/l (9). En soluciones de tampón borato de $pH=9,2$ la concentración de cloruros debe ser superior a 0,009 N para la aparición de picado en monocristales de cinc (21), mientras que para cinc policristalino la concentración mínima hallada es 0,002 N (70 p.p.m.) (22). Para el picado del titanio en KBr, Beck (23) reporta una concentración mínima de 0,02 m/l. El mismo valor fué hallado para el ataque por cloruros del níquel en soluciones de K_2SO_4 1M (24). Para aceros inoxidable del tipo AISI 410, AISI 304 y AISI 316 los valores de la concentración

crítica de cloruros hallados para producir picado en soluciones de NaCO_3H 0,1 M varían de acuerdo al tratamiento térmico y al estado superficial del metal (26). En el caso de aleaciones Fe-Cr y Fe-Cr-Ni en H_2SO_4 1 M se ha hallado que la concentración mínima de cloruros aumenta cuando se incrementa el contenido de cromo hasta un 25% y no varía para contenidos superiores de aleante mientras que la adición de níquel no tiene efecto sobre la misma (25).

Además de ser necesaria una concentración mínima de aniones agresivos, la concentración de los mismos afecta sensiblemente el potencial de ruptura, observándose en general que a un aumento en la concentración de iones agresivos corresponde una disminución del potencial de picado.

Para numerosos sistemas se ha verificado una dependencia lineal negativa entre el potencial de picado y el logaritmo de la concentración de anión agresivo, de manera que la relación entre ambos puede describirse por una ecuación del tipo:

$$E_p = E_p^\circ - b \cdot \log C \quad (1.1)$$

El valor de la pendiente b varía de acuerdo al metal y al electrolito considerados y, en ocasiones, según el método experimental empleado para determinar el potencial de picado. En la Tabla I se reúnen una serie de sistemas para los cuales se verifica la ecuación 1.1 y el valor de la pendiente hallado para cada uno de ellos.

Para otros sistemas se ha observado una disminución del potencial de picado al aumentar la concentración de ión agresivo, sin que se verifique una relación definida entre ambos. Tal es

el caso del magnesio (18), aleaciones Fe-Cr (18) y aleaciones Zn-Al (90) en presencia de cloruros o del níquel en soluciones de sulfato conteniendo cloruro como ión agresivo (76).

TABLA I

Metal	Solución	Pendiente	Referencia
Al		73 mV	
Al-4%Cu	Solución neutra de	46 mV	(29)
Al ₂ Cu	NaCl	55 mV	
Al	Solución alcalina de NaCl	100 mV	(43)
Fe	Solución Tamponada de NaClO ₄ , pH=5	140 mV	(9), (91)
Fe	Solución Tamponada de NaCl, pH=5	80 mV	(14)
Ni	Solución Tamponada de NaCl, pH=5	222 mV	(14)
Fe	Solución Tamponada de NaCl, pH=8,4	100 mV	(61)
Ni	K ₂ SO ₄ 1N + ClK	-	(24)
Zr	Cl ⁻	58 mV	(7)
Zircaloy-4	NaCl	59 mV	(36)
Ti	BrK	110 mV	(23)
Ni puro			
Ni-17,4Cu	NaCl	75 mV	(71)
Ni-34,2Cu			
Zn	Solución tamponada de	600 mV	(21)
Monocristales {0001}	NaCl, pH=9,5		

Tabla I (cont.)

Metal	Solución	Pendiente	Referencia
Acero inox. 18Cr-8Ni	Solución neutra de NaCl	90 mV 70 mV	(55) (28)
Acero inox. AISI 434 (ferrítico)	NaCl, pH=6		(27)

1.6.3.b. Efecto del pH

Respecto a la influencia del pH de la solución, los datos experimentales existentes parecen señalar que el mayor efecto del mismo sobre la resistencia al picado se hace evidente en soluciones alcalinas, mientras que en soluciones ácidas a neutras no se producen grandes variaciones.

En el caso del acero inoxidable 18Cr-8Ni en presencia de cloruros, el potencial de picado no es afectado por el pH en el rango de pH=1 a pH=7. Sin embargo, en soluciones alcalinas, pH=7 a pH=10, el potencial de ruptura aumenta marcadamente con el pH, correspondiendo esto a un aumento en la resistencia al picado (28,55). Estos resultados coinciden con los de Hospadaruk y Petrocelli (27), quienes encontraron que el potencial de picado de una serie de aceros inoxidables austeníticos y ferríticos en soluciones de cloruro de sodio, es independiente del pH en el rango de pH=3 a pH=8. En contraste, en soluciones de cloruro de calcio, el pH tiene un marcado efecto produciendo corrimientos del potencial de ruptura hacia valores más altos.

El potencial de picado del aluminio en soluciones de cloruro de sodio no parece ser afectado por el pH, por lo menos en el rango de pH comprendido entre $\text{pH}=2$ y $\text{pH}=11$ (43). También el potencial de picado del titanio en soluciones neutras a ácidas de bromuro de potasio es independiente del pH (8,23).

El potencial de picado del hierro en soluciones de Cl^- , Br^- , I^- y ClO_4^- es independiente del pH (9,91,19), si bien en soluciones de ión ClO_4^- el pH parece tener una marcada influencia sobre la forma, densidad y dimensiones de las picaduras (49). Además, en soluciones ácidas de cloruros, $\text{pH} < 5$, la aparición de picado en el hierro no depende del potencial pues el metal se ataca directamente al sumergirse en la solución (9,11), mientras que en soluciones neutras hay un potencial de picado medible (70).

Algo similar ocurre con el níquel, que en soluciones ácidas no presenta un potencial de picado medible (12). En cambio, en soluciones neutras a alcalinas Sussek y Kesten (24) hallan un potencial de picado cuyo valor aumenta linealmente con el pH en el rango de $\text{pH}=7$ a $\text{pH}=12$. También Postlethwaite (92) encuentra que el potencial de picado del níquel en soluciones alcalinas de cloruros aumenta en el rango de $\text{pH}=11$ a $\text{pH}=14$.

En el caso del cinc, el potencial de picado en soluciones de tampón borato conteniendo cloruros o percloratos como iones agresivos, aumenta con el pH en el rango de $\text{pH}=8$ a $\text{pH}=11$ (22,74).

1.6.3.c. Efecto de los aniones

En muchos casos, el potencial de picado de un metal depende de la naturaleza del ión agresivo presente.

Galvele y De Micheli (6,29) determinaron el potencial de

picado del aluminio y de la aleación Al-4%Cu solubilizada en presencia de diversos electrolitos, hallando una apreciable variación en los valores del mismo según el anión presente, siendo la secuencia de iones de más a menos agresivos: Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , SCN^- y NO_3^- . Una secuencia similar fué hallada por Kaesche (78) para el picado del aluminio en soluciones de halogenuros. Si el medio corrosivo consiste en una mezcla de iones agresivos, el potencial de picado del aluminio en la mezcla varía gradualmente según la composición de la misma entre los valores correspondientes a los electrolitos puros. Los haluros se caracterizan de un modo particular, pues en presencia de otros aniones influyen en concentraciones relativamente pequeñas sobre el potencial de picado, disminuyendo su valor hasta valores próximos a los que se obtienen en su presencia exclusiva (6,35).

También para otros metales, tales como titanio (8,23), zirconio (7,93), talio (93) y magnesio (18), se observó un efecto similar del ión agresivo sobre el potencial de picado, si bien la secuencia de agresividades relativas puede ser diferente. Así, para el titanio en soluciones neutras de halogenuros se halló que a temperatura ambiente la agresividad de los aniones disminuye en el siguiente orden: Br^- , I^- y Cl^- (8,23) mientras que para el zirconio la secuencia es: Cl^- , Br^- , I^- (7,93).

Por otra parte, Vetter y Strehblow (9,91) hallan que el potencial de picado del hierro tiene el mismo valor para todos los haluros, a excepción del ión F^- . También para el picado de cinc, manganeso y cadmio en soluciones de diversos electrolitos, Augustynski (75) observó la ausencia de un efecto específico importante de los aniones agresivos sobre el potencial de ruptura, siendo la única excepción el ión NO_3^- que da valores del mismo más elevados.

La intensidad de la corrosión por picado depende no sólo de la naturaleza y concentración de los aniones agresivos en la solución sino también de la presencia en el electrolito de otros iones que no tienen propiedades agresivas, pues existen ciertos aniones que agregados a soluciones que contienen iones agresivos pueden aumentar mucho la resistencia al picado, llegando incluso a suprimirlo totalmente, es decir que actúan como inhibidores. Así, el picado por cloruros del acero inoxidable 18Cr-8Ni desaparece si la solución contiene también una concentración dada de ciertos iones: OH^- , CrO_4^{-2} , NO_3^- , ClO_4^- , ClO_3^- , SO_4^{-2} (2,3). También el ión MO_4^{-2} adicionado a soluciones neutras de NaCl actúa como un efectivo inhibidor del picado de aceros inoxidables austeníticos 20Cr-25Ni con y sin molibdeno (94). El picado del acero inoxidable 18Cr-8Ni en soluciones que contienen 1% a 15% de FeCl_3 es inhibido completamente por el agregado de nitratos: muestras expuestas durante 25 años en una solución de FeCl_3 10% conteniendo 3% NaNO_3 como inhibidor no presentan picado ni una pérdida de peso significativa, aunque en ausencia de ión NO_3^- el metal se pica en pocas horas (95). Sin embargo, y a diferencia de lo que ocurre con el hierro, el ión NO_3^- no actúa como inhibidor del picado por bromuros del acero inoxidable (15).

En el caso de aceros inoxidables ferríticos, Lizlovs y Bond (62) hallaron que en mezclas de $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ el picado desaparece cuando se verifica la relación $C_{\text{SO}_4^{-2}}/C_{\text{Cl}^-} = 5$. El ión SO_4^{-2} también inhibe el ataque del circonio por los iones cloruro cuando se cumple la relación de concentraciones: $C_{\text{SO}_4^{-2}}/C_{\text{Cl}^-} = 5$ (7).

El ión borato actúa como inhibidor del picado del acero dulce en soluciones de NaCl (77) y del cinc en percloratos (74).

En ambos casos se observa un aumento del potencial de picado cuando aumenta la concentración de ión borato en la solución. También se ha observado un efecto inhibitor del NaOH sobre la ruptura de la pasividad del acero dulce en soluciones de NaCl (10,96).

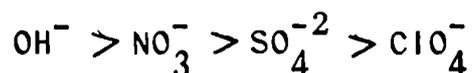
Es necesaria una concentración mínima de ión inhibitor para suprimir el picado. Esta concentración mínima depende del inhibitor considerado y, en todos los casos, aumenta cuando aumenta la concentración de ión agresivo. Uhlig y col. (54, 55,95) determinaron la mínima actividad de anión inhibitor necesaria para suprimir el picado del acero inoxidable 18Cr-8Ni y del aluminio puro en soluciones con diferentes actividades de ión cloruro, hallando que entre ambas existe una relación del tipo:

$$\log a_{Cl^-} = A \cdot \log a_{inhibidor} + B \quad (1.11)$$

En base a la actividad mínima de ión extraño necesaria para inhibir el picado se ha encontrado que la eficiencia de diferentes aniones para inhibir al picado del aluminio en cloruros decrece en el orden (54):



Para el picado del acero inoxidable en cloruros se ha hallado la siguiente secuencia de aniones que actúan como inhibidores (55):



En la mayoría de los sistemas la inhibición se manifiesta por un aumento en el valor del potencial de picado. Sin embargo, en algunos sistemas se ha observado que al continuar aumentando el potencial una vez producida la ruptura de la pasividad, se alcanza un valor límite de potencial por encima del cual el metal se pasiva nuevamente. Este valor límite de potencial ha sido llamado potencial de inhibición del picado. Por consiguiente, en estos sistemas la corrosión por picado se produce en un rango de potenciales que tiene como límite inferior el potencial de picado y como límite superior el potencial de inhibición. La existencia de un potencial de inhibición fué observada por Schwenk (15) para el picado del acero inoxidable 18Cr-10Ni en soluciones de H_2SO_4 1N conteniendo cloruro como ión agresivo y nitrato como inhibidor y por Vetter y Strehblow (9,91) para el hierro en soluciones que contienen sulfato y perclorato como iones agresivos. En el caso del hierro también se encuentran potenciales de inhibición cuando se agregan iones NO_3^- o iones ClO_4^- a soluciones que contienen cloruros, bromuros o ioduros como iones agresivos (9,91). Los potenciales de inhibición del hierro son dentro de amplios márgenes independientes del pH pero para la inhibición por nitratos y percloratos se observa una fuerte dependencia de las concentraciones de agente inhibidor y de aniones agresivos y, especialmente de la relación entre ambas. Esta dependencia se puede expresar por una relación del tipo (9,91):

$$E_{\text{inhibición}} = A + B \cdot \log \frac{(\text{ión agresivo})}{(\text{ión inhibidor})} \quad (1.111)$$

1.6.3.d. Efecto de los cationes

En general, los cationes parecen no afectar la susceptibilidad al picado a menos que se trate de especies reducibles como los iones Cu^{+2} o Fe^{+3} , en cuyo caso ejercen su efecto modificando en el sentido positivo el potencial de corrosión hasta alcanzar el valor correspondiente al potencial de picado. Así, la presencia en el medio corrosivo de pequeñas cantidades (5 p.p.m.) de los iones Cu^{+2} , Fe^{+3} o Pd^{+2} aceleran fuertemente el picado del aluminio en soluciones de NaCl (54).

Respecto a la influencia de otros cationes, Hospadaruk y Petrocelli (27) encontraron que cuando la concentración de cloruros es menor que 1,5N, el potencial de picado de los aceros inoxidables 17Cr-1Mo y 17Cr-4Ni-7,5Mn en soluciones de CaCl_2 son más altos que los valores correspondientes hallados en presencia de NaCl. Por el contrario, Böhni y Uhlig (54), quienes investigaron el efecto del ión Ca^{+2} sobre el potencial de picado del aluminio en cloruros, hallaron que en el rango de concentraciones de 0,05M a 1,0M la presencia de ión Ca^{+2} no tiene ningún efecto comparado con un ión monovalente como el ión Na^+ . También realizaron determinaciones en soluciones de KCl, RbCl, CsCl, SrCl_2 , BaCl_2 y LaCl_3 0,1N sin hallar algún efecto específico de los cationes, pues los valores del potencial de picado obtenidos fueron los correspondientes a las concentraciones de cloruro utilizadas.

1.6.4. Efecto de la temperatura

Existen relativamente pocos trabajos referentes al efecto de la temperatura sobre la resistencia al picado y en este sen-

tido sólo se conocen datos esporádicos.

En el caso del aluminio Böhni y Uhlig (54) encuentran que el potencial de picado en soluciones de NaCl no varía con la temperatura en el rango comprendido entre 0°C y 40°C. En contraste, el potencial de picado de los aceros inoxidable 18Cr-8Ni y 15Cr-13Ni en soluciones de NaCl no cambia sensiblemente para temperaturas superiores a la ambiente pero experimenta un significativo corrimiento hacia valores más altos cuando la temperatura disminuye hasta 0°C, de lo que se desprende que estos aceros serán más resistentes al picado a bajas temperaturas (55, 81).

También el potencial de picado del níquel y de la aleación Ni-15% Cu en soluciones de NaCl aumenta al disminuir la temperatura desde temperatura ambiente a 0°C, y no varía significativamente en el rango comprendido entre 25°C y 40°C. En ambos casos el efecto observado es menos marcado que para los aceros inoxidables (71).

El potencial de picado del titanio en soluciones de haluros guarda una complicada relación con la temperatura (8,23). En soluciones de KBr 0,6M el potencial de picado no varía con la temperatura en el rango comprendido entre temperatura ambiente y 150°C, pero su valor aumenta abruptamente para temperaturas inferiores a la ambiente, no observándose picado por debajo de 15°C. En soluciones de KI 0,6M es muy difícil iniciar el picado a temperaturas superiores a la ambiente pues en el rango comprendido entre 0°C y 50°C el potencial de picado experimenta un aumento de aproximadamente 9V, luego se invierte esta tendencia y en el rango comprendido entre 50°C y 100°C el potencial de picado disminuye. Finalmente, en presencia de

cloruros, el potencial de picado disminuye con la temperatura desde temperatura ambiente hasta 200°C.

Postlethwaite y col. (92,97) estudiaron el picado del níquel en soluciones alcalinas de NaCl en el rango de temperaturas comprendido entre 25°C y 225°C. Encuentran que el potencial de picado del níquel disminuye cuando aumenta la temperatura hasta 175°C pero luego esta tendencia se invierte y sus valores se hacen más positivos hasta 225°C. Esta resistencia a alta temperatura es acompañada por un cambio en la naturaleza del ataque, desde el picado profundo, característico de una ruptura localizada de la pasividad, a un proceso por el cual se remueve una fina capa del metal (10 μ a 20 μ de espesor) en una extensa área de la superficie. También en el caso del hierro y del acero inoxidable 18Cr-8Ni estabilizado con titanio estos autores hallan resultados que indican que luego de un aumento de la susceptibilidad a la ruptura con el incremento de la temperatura, a elevadas temperaturas estos metales son más resistentes a la corrosión por picado, lo que estaría relacionado con la formación a altas temperaturas de óxidos más gruesos.

1.6.5. Otros factores

Teniendo en cuenta que el agua es uno de los componentes de la capa pasivante algunos autores han estudiado la influencia del contenido de agua sobre la ruptura de la pasividad en medios no acuosos. Para el titanio y la aleación Ti-8Al-1Mo-IV se ha hallado que en soluciones de metanol conteniendo haluros el potencial de picado aumenta con contenidos crecientes de agua (98,99,100), mientras que Bianchi y col. (56) encontraron que el agua tiene una acción inhibidora sobre el picado del a-

cero inoxidable en soluciones de $\text{FeCl}_3 + \text{AlCl}_3 + \text{LiCl}$ en glicerol-etanol.

La corrosión por picado es un fenómeno altamente localizado en el cual tiene gran influencia las variaciones locales de la composición de la solución que se producen sobre la superficie metálica por el proceso de disolución. Sin embargo, hay muy pocos trabajos que estudien la influencia del flujo de electro-lito sobre la resistencia al picado. La mayor parte de los mismos fueron realizados utilizando electrodos rotatorios y, en general, se halla que la resistencia al picado parece ser menor en electrolitos estacionarios. Así, tanto para el hierro como para el acero inoxidable 18Cr-10Ni, Freiman y col. (101) han encontrado que se produce un desplazamiento del potencial de picado en soluciones de KBr y NaCl hacia valores más altos al aumentar la velocidad de rotación. También el potencial de picado del aluminio en soluciones neutras de NaCl 0,1 M aumenta al aumentar la velocidad de rotación (102). Por el contrario, Sato y col. (103,104) encuentran que en el caso del acero inoxidable 18Cr-8Ni en soluciones ácidas de NaCl 0,2 M + Na_2SO_4 0,1 M, el potencial de picado y el tiempo de inducción para la iniciación de picado no son afectados por la velocidad de rotación en el rango de 450 rpm a 4750 rpm. En el caso del titanio, Beck (8) observó que es posible detener el picado de este metal en presencia de cloruros disminuyendo el espesor de la capa de difusión por flujo del electrolito.

1.7. MORFOLOGIA DEL PICADO

Respecto a la morfología del picado, este puede presentarse bajo diferentes formas, dependiendo del metal o aleación considerados y del medio corrosivo.

Engell y Stolica (11) encontraron que el picado del hierro en soluciones ácidas de sulfato conteniendo iones cloruro tomaba la forma de semiesferas de fondo brillante. Por el contrario Janik-Czachor (61) utilizando una solución de tampón borato (pH=8,4) con diferentes concentraciones de ión cloruro observó que, independientemente del potencial y de la concentración de ión agresivo, las picaduras formadas sobre monocristales de hierro tomaban formas poliédricas limitadas por los planos más densos $\{110\}$. La formación de picaduras claramente geométricas también fué observada por Butler y col. (105) para el hierro en soluciones neutras de cloruros.

En el caso del aluminio se ha encontrado que en solución de nitrato de sodio 1 M el picado se presenta bajo la forma de semiesferas de fondo pulido (6,35). La misma morfología fué hallada por Kaesche en soluciones alcalinas de cloruro de sodio 4 M (43). Sin embargo, tanto en soluciones neutras de cloruro de sodio 1 M como en presencia de los iones Br^- , I^- y ClO_4^- el picado del aluminio presenta una forma geométrica definida y la disolución en el interior del metal se desarrolla según ciertos planos cristalográficos que fueron identificados como planos $\{111\}$. En mezclas de cloruros y nitratos se observa una transición desde el picado geométrico para las soluciones más ricas en cloruros hasta formas no cristalográficas para las menos concentradas (6,35).

Estudiando el picado de monocristales de cinc en solucio-

nes de tampón borato, $\text{pH}=9,5$, conteniendo diferentes cantidades de ión cloruro, Janik-Czachor (21) encuentra que en un amplio rango de concentración de ión cloruro y de potenciales, el picado es claramente cristalográfico. Las paredes de la picadura están formadas por los planos más densos $\{0001\}$.

No se conoce claramente cuales son las condiciones que determinan la morfología del ataque, aunque parece evidente que depende de las condiciones existentes en el interior de la picadura y, en consecuencia, de la composición del medio corrosivo y de las propiedades del metal.

Frankenthal y Pickering (106,39) quienes realizaron un estudio sobre la morfología del picado del hierro en diversos electrolitos, concluyen que la misma es controlada primariamente por la composición de la solución. Encuentran que en soluciones que contienen iones sulfato las picaduras son inicialmente cristalográficas, pero que luego desaparece la estructura inicial facetada dando lugar a la formación de picaduras con fondo pulido, mientras que en soluciones que no contienen ión sulfato (solución de ácido perclórico) las picaduras son siempre cristalográficas.

Vetter y Strehblow (9,107) estudiando el picado del hierro en soluciones tampón de ftalato ($\text{pH}=5$), conteniendo ión cloruro con y sin el agregado de iones sulfato, observaron que la morfología de las picaduras depende del tamaño de las mismas y de la composición del electrolito. Las picaduras grandes (diámetro $> > 10\mu$) tienen, en presencia de halogenuros, formas aproximadamente circulares, pero la superficie interna es irregular. Con la adición de iones sulfato al electrolito se forman picaduras de fondo pulido, pero las picaduras perfectamente hemisféricas de fondo brillante sólo se observan en soluciones que contienen

únicamente ión sulfato. Las picaduras pequeñas (diámetro 1 a 10μ) toman formas poligonales con 4, 6 u 8 lados, limitadas por los planos compactos $\{100\}$ y $\{110\}$. En cada grano las picaduras anisotrópicas presentan la misma geometría y orientación pero varían de un grano a otro. Cuando las picaduras se forman en un límite de grano toman la geometría correspondiente a cada uno de los granos y se extienden en cada grano a diferente velocidad (91,105,107). Este efecto del límite de grano sobre la velocidad de propagación de las picaduras fué observado también en aleaciones Fe-13Cr, tanto en picaduras geométricas como hemisféricas (66).

Zamin e Ives (108) encuentran que el ataque del níquel en soluciones de ácido sulfúrico 1 M con diferentes agregados de cloruros depende de la concentración de ión agresivo, pasando de un picado nucleado en borde de grano a un ataque generalizado que se extiende hacia el interior de los granos al aumentar la concentración de ión cloruro.

Por otra parte, Garz, Worch y Schatt (109) estudiaron el picado de monocristales de níquel en solución de cloruro de níquel, encontrando en todos los casos picaduras de formas geométricas definidas. La formación de picaduras de formas geométricas regulares (triangulares, cuadradas o hexagonales) también fué observada en muestras policristalinas de níquel en mezcla de cloruros y sulfatos cuando se aplican potenciales anódicos muy elevados. Sin embargo, para potenciales próximos al de picado, especialmente cuando la relación de concentraciones es pequeña $(Cl^-)/(SO_4^-) = 0,077$, se observó la formación de picaduras casi completamente cerradas, cubiertas por una capa de óxido o hidróxido, cuyas verdaderas dimensiones sólo se hacen evidentes

cuando se destruye mecánicamente la capa de recubrimiento (76). También Kesten (110) observó la formación de picaduras cubiertas en níquel a potenciales cercanos al potencial de picado en soluciones de sulfato de potasio 1 M y perclorato de sodio 1 M con el agregado de cloruros. En cuanto a la capa de recubrimiento, no está claro si está formada por la capa pasiva o por algún producto de corrosión. Yahalom y Weiss Haus (111) analizaron por difracción de electrones la estructura de la capa de óxido presente sobre picaduras de níquel formadas en soluciones de tampón fosfato (pH=6,8) conteniendo cloruros como ión agresivo, concluyendo que se trata de óxido de níquel.

En el caso de aceros inoxidable austeníticos es una regla general, en la etapa inicial de crecimiento de las picaduras, la formación de picaduras cubiertas por una delgada película de óxido, que a menudo presenta un sólo orificio central como única comunicación del electrolito presente en el interior de la misma con el resto de la solución. Cuando la picadura crece la capa de recubrimiento puede desaparecer. Al igual que en el caso del níquel, no se conoce si esa capa de recubrimiento está formada por la capa pasiva o por algún producto de corrosión (2,3,15).

Los resultados obtenidos por Richardson y Wood (112) para el picado del aluminio en soluciones neutras de cloruro de sodio muestran que la morfología de la picadura está relacionada con el potencial aplicado, variando desde la forma puramente cristalográfica, a valores de potencial próximos al de picado, a picaduras hemiesféricas y de fondo brillante cuando se aplican potenciales muy elevados. También para el picado del titanio en soluciones de halogenuros, Beck (113) halla que la microestructura del metal en el área corroída varía con el potencial, desde una estructura esponjosa a una superficie electropulida,

pasando por un facetado cristalográfico.

La formación de picaduras cristalográficas a potenciales próximos al potencial de picado también fué observada en aceros inoxidables austeníticos y en aleaciones ferríticas Fe-Cr (15, 114). Para el acero inoxidable austenítico 18Cr-10Ni en soluciones que contienen ión Cl^- , Schwenk (15) encuentra que, a bajos potenciales y a baja densidad de corriente en el interior de las picaduras, se forman picaduras geométricas (hexagonales o cuadradas) limitadas por los planos $\{111\}$, es decir, los planos más densos en el caso de la austenita. A potenciales elevados y alta densidad de corriente, el ataque es isotrópico y se crean en el interior de la picadura condiciones similares a las del electropulido. Las picaduras formadas en monocristales de la aleación Fe-16Cr en soluciones acuosas de cloruros a potenciales cercanos al potencial de picado tienen la forma de poliedros regulares limitados por los planos más densos $\{110\}$ y los planos algo menos densos $\{100\}$ (114).

1.8. SITIOS DE NUCLEACION DE PICADURAS

Cuando la superficie del metal presenta ciertos defectos, tales como rayaduras, pozos o inhomogeneidades químicas, se observa que en general el picado se nuclea en estos sitios durante las primeras etapas del ataque.

A menudo los sitios más susceptibles al picado son los límites de grano, que pueden considerarse como inhomogeneidades físico-químicas, pues en los mismos se produce la precipitación de impurezas.

Tomashov y col. (83) estudiando el picado de acero inoxidable-

ble 18Cr-14Ni, encuentran que para esta aleación el ataque se inicia preferencialmente en la zona periférica de los granos. Cuando se adiciona Mo, V o Si es más probable que las picaduras se inicien en los límites de grano debido probablemente a la precipitación en los mismos de carburos complejos, creándose así zonas empobrecidas en cromo y en otros aleantes.

Smialowska y Czachor (66) observaron que en el caso de las aleación Fe-13Cr el picado aparece en los límites de grano, pero a altos potenciales o luego de períodos prolongados de ataque hay aparición de picado en el interior de los granos. Estos mismos autores encuentran que en monocristales de aleación Fe-16Cr la nucleación de las picaduras se produce en los sublímites de grano, en los puntos donde se inicia la formación de burbujas de O_2 o bien, en el límite entre las tres fases, gas-metal-solución (114). En aceros inoxidables 18Cr-5Ni-Mn las zonas más susceptibles para la nucleación de picado son los límites entre la matriz austenítica y partículas de carburos, presumiblemente $Me_{23}C_6$ (67,86).

Utilizando la técnica de Berg-Barret y el ataque de dislocaciones, Schatt y Worch (115) encuentran que en monocristales de níquel los sitios más favorecidos para la nucleación de picado son los puntos de ramificación de sublímites y, en menor grado, el interior de los subgranos; estos sitios activos son asignados a puntos de emergencia de dislocaciones. Si el ataque es muy intenso, las picaduras se distribuyen en toda la superficie metálica.

Bond y col. (4) estudiaron el picado de monocristales de aluminio crecidos en condiciones controladas para obtener una distribución homogénea de soluto o bien, una microsegregación

de las impurezas dominantes: Fe, Cu y Si. Exponiendo las muestras a una solución de NaCl 0,5 M + H₂O₂ 3% se observa un fino picado en las muestras segregadas mientras que las homogéneas permanecen inalteradas. Las medidas de polarización indican que el principal efecto de la segregación es producir una disminución del sobrepotencial catódico que lleva el potencial de corrosión al rango de picado. Los autores concluyen que la distribución de las impurezas es más importante que la cantidad total de las mismas para producir susceptibilidad al picado.

Para el picado de aleaciones Al-Cu envejecidas en presencia de NaCl se halló que el ataque se nuclea preferentemente siguiendo líneas paralelas que corresponden a la intersección de los planos $\{111\}$ con la superficie, es decir que los sitios de nucleación preferencial de los precipitados de fase θ' (80).

Varios autores (39,61,105,106) hallan que para el hierro puro la nucleación de picado se produce al azar. Vetter y Strehblow (91,107) también hallaron una nucleación al azar en hierro puro, pero si se raspa mecánicamente la superficie metálica las picaduras se nuclean en la zona raspada. La nucleación es drásticamente disminuída por un buen pulido y una prepasivación larga. También la composición del electrolito influye sobre la nucleación del picado, pues en mezclas de cloruros y sulfatos la velocidad de nucleación disminuye al aumentar la concentración de ión sulfato.

Numerosos autores han estudiado la influencia de las inclusiones no metálicas en el picado de aleaciones de hierro y aceros inoxidable. Muchos de ellos (85,116-119) concluyen que los sitios más susceptibles para la nucleación de picaduras en estos materiales son las inclusiones de sulfuros mixtos de manganeso

y de hierro S_x (Mn,Fe). J. Czachor y col. (85) estudiaron el efecto del azufre y del manganeso sobre la nucleación de picado de hierro de alta pureza, hallando que las inclusiones de sulfuros mixtos de manganeso y hierro son los sitios más susceptibles de nucleación. Si bien observaron nucleación preferencial de picaduras en inclusiones mixtas de sulfuro de manganeso-óxido de aluminio, no pueden concluir que las picaduras se formen solamente en inclusiones asociadas a partículas de óxido.

Utilizando análisis por microsonda electrónica Szummer y col. (120) hallan que las inclusiones de Cr_2O_3 son sitios preferenciales para la formación de picaduras en la superficie de monocristales de aleación Fe-16Cr. Sin embargo, en un trabajo posterior (121) estos autores encuentran que tanto en esta aleación como en la aleación Fe-13Cr, las picaduras se nuclean en inclusiones de sulfuros que rodean partículas de óxido de cromo. Estos sulfuros son de tamaño tan pequeño que sólo pueden observarse utilizando técnicas especiales. En aceros inoxidable comerciales deoxidados con aluminio las picaduras se nuclean en sulfuros vecinos a partículas de óxido de aluminio. Los sulfuros no asociados a partículas de óxido se disuelven pero no nuclean picaduras.

Estudios similares realizados en aceros comerciales 18Cr-9Ni mostraron que las picaduras se forman en las partículas de sulfuros mixtos S_x (Mn,Fe) presentes como partículas individuales o asociadas a partículas de óxido (122).

También en el caso del níquel las inclusiones de sulfuros son los sitios preferenciales de nucleación de picaduras. Schatt y Worch (123), quienes estudiaron la formación de picaduras a potencial constante en $NiCl_2$ 0,5 M usando una técnica

especial de ataque y microanálisis, encuentran que los puntos de iniciación de picado son dislocaciones con precipitación de Ni_3S_2 . Las mismas están localizadas preferentemente en los sublímites de grano.

1.9. TIEMPO DE INDUCCION PARA LA NUCLEACION DE PICADURAS

Muchos autores postulan la existencia de un período de inducción para la nucleación de picaduras que separa el proceso de ruptura de la pasividad en dos etapas: en la primera de ellas se originan las condiciones que conducen a la ruptura mientras que la segunda corresponde a la iniciación del ataque por picado. Este período de inducción ha recibido diversas interpretaciones de acuerdo a la teoría o modelo de picado adoptado por los diferentes autores. Por ejemplo, se ha interpretado como el tiempo necesario para que la concentración de ión agresivo en la superficie alcance el valor crítico necesario para poder desplazar los iones pasivantes de oxígeno adsorbidos sobre la superficie metálica (18), o como el tiempo necesario para la formación de un complejo de transición entre un ión metálico y tres o cuatro iones haluro adsorbidos sobre la superficie de la película de óxido (124), o bien, como el tiempo necesario para la migración de los aniones agresivos a través de la película de óxido pasivante (125,126-129). Por otra parte, Wood y col. (130) concluyen que para el picado del aluminio y sus aleaciones el tiempo de inducción no tiene una significación especial pues el picado se iniciaría tan pronto se expone el metal en el medio corrosivo, por disolución activa del metal desnudo en la base de fallas en el óxido. A su vez, Galvele y col. (29,35) demostraron, mediante ensayos de ciclado de poten-

cial entre un valor superior y otro inferior al potencial de picado y trazando las curvas densidad de corriente-tiempo a potencial constante, que si existe un período de inducción para el picado del aluminio en cloruros, éste será tan pequeño que carece de cualquier significado práctico. En un medio corrosivo diferente Bogar y Foley (131) encontraron distintos resultados, pues observaron la existencia de un período de inducción para el picado del aluminio en soluciones de ácido sulfúrico conteniendo cloruro como ión agresivo.

Generalmente el tiempo de inducción se determina en ensayos potencioestáticos a partir de las curvas densidad de corriente-tiempo aplicando potenciales superiores al potencial de picado. El tiempo de inducción está dado por el período que transcurre desde el momento en que se aplica el potencial de interés hasta que se produce el aumento de la densidad de corriente que indica la iniciación del ataque (13,15,110,132). Otra forma de determinar el tiempo de inducción consiste en mantener la probeta a potencial constante en un medio en el cual el metal permanece pasivo y medir el tiempo de inducción a partir del momento en que se introducen iones agresivos en la solución (11,12,131).

El tiempo de inducción varía con la concentración de ión agresivo en la solución. Para hierro, aceros inoxidable y una serie de aleaciones Fe-Cr en mezclas de sulfatos y cloruros se ha hallado que el tiempo de inducción disminuye al aumentar la concentración de cloruros (11,15,66,124,133,134). Engell y Stolica (11,133) y otros autores (15,134) encuentran que el tiempo de inducción disminuye linealmente cuando aumenta la concentración de cloruros. Sus resultados difieren de los obtenidos por Hoar y Jacob (124), quienes midieron el tiempo de

inducción para el acero inoxidable 18Cr-8Ni hallando que el tiempo de inducción varía con la enésima potencia de la concentración de cloruros y que el exponente n varía entre 2,5 y 4,5, y por Ashworth y col. (132), quienes encuentran que el tiempo de inducción para la nucleación de picado de acero dulce en soluciones alcalinas de NaCl es inversamente proporcional al logaritmo de la concentración de cloruros.

También para el picado del níquel en mezclas de sulfatos y cloruros se encontró que el tiempo de inducción disminuye cuando aumenta la concentración de cloruros (12,13) pero aumenta si aumenta la concentración de sulfato (13).

Schwenk (15,64) encuentra que para el acero inoxidable en soluciones neutras o ácidas de cloruros el tiempo de inducción disminuye con el potencial. Observaciones similares respecto a la variación del tiempo de inducción con el potencial fueron realizadas por muchos otros autores para el picado de aleaciones Fe-Cr (66,134), aleaciones Fe-Cr-Ni (25,67) y del níquel (12,13,111) en presencia de cloruros.

Se ha encontrado que la relación entre el tiempo de inducción del acero inoxidable y el potencial es diferente si el medio corrosivo contiene también iones nitrato, que actúan como inhibidores del picado. En estas condiciones el tiempo de inducción alcanza un valor mínimo a medida que se aumenta el potencial y luego comienza a aumentar nuevamente (15,64).

El tiempo de inducción varía con el estado superficial del electrodo. Así, Schwenk (15) encuentra que el tiempo de inducción para el acero inoxidable en presencia de cloruros varía según el grado de pasivación previa del electrodo. Para el picado del hierro puro Vetter (107) comprobó que varia-

ciones bruscas de potencial previas al agregado de ión agresivo disminuyen el tiempo de inducción y Kesten (110) halló que el tiempo de inducción para el picado del níquel en soluciones de cloruros es menor para muestras pulidas mecánicamente que para muestras pulidas electrolíticamente.

1.10. CINÉTICA DE CRECIMIENTO DE LAS PICADURAS

El estudio de la cinética de desarrollo de las picaduras fué iniciado por Engell y Stolica (11,133) quienes estudiaron el picado del hierro en soluciones ácidas de cloruros, encontrando que en condiciones potencioestáticas las curvas densidad de corriente-tiempo pueden dividirse en dos zonas bien definidas: un tiempo de inducción para la nucleación de picado y una segunda zona en la cual la densidad de corriente asciende con el tiempo. La velocidad de crecimiento de las picaduras a potencial constante en esta última zona puede expresarse por la ecuación:

$$i = k \cdot t^b \quad (1.1V)$$

donde i es la corriente de picado por unidad de área de las muestras correspondiente a la totalidad de las picaduras, t es el tiempo y k es una constante que depende de la concentración de cloruros. Cuando el número de picaduras no varía con el tiempo es $b=2$ pero si el número de picaduras aumenta linealmente con el tiempo (velocidad de nucleación constante) b es igual a 3. En la deducción de esta ecuación se supone que las picaduras son hemisféricas y que la densidad de corriente en el interior de las picaduras es constante. En estas condi-

ciones el radio de las picaduras aumenta linealmente con el tiempo.

Numerosos trabajos han confirmado la validez de esta ecuación para expresar la velocidad de crecimiento de las picaduras. Sin embargo el valor del exponente b no es siempre igual a 2 ó 3. Así, estudiando el picado del níquel y diversos aceros muchos autores encontraron valores de b mayores que 3 y menores que 2.

Una ley temporal cuadrática para el crecimiento de las picaduras fué hallada por Schwenk (15) para el picado de acero inoxidable austeníticos en soluciones ácidas de ión cloruro y por Kesten (110) para el picado del níquel en soluciones de K_2SO_4 1N y $NaClO_4$ 1N con el agregado de iones cloruro.

La ecuación 1.IV con un exponente $b=3$ fué encontrada válida para el crecimiento de picaduras de aluminio en solución alcalina de $NaCl$ 4 M (43) y en solución neutra de $NaNO_3$ 1 M (35). En ambos casos se forman picaduras hemisféricas, satisfaciendo la condición establecida por Engell y Stolica. El valor de $b=3$ también fué hallado por Gressman (13) estudiando el picado del níquel en H_2SO_4 1N con la adición de iones cloruro.

Ashworth y col. (132), estudiando el picado del acero dulce en soluciones alcalinas de cloruros, encuentran diferentes etapas de la relación corriente-tiempo. En la primera etapa, considerada como un período de inducción, la densidad de corriente aumenta linealmente con el tiempo, interpretándose el proceso que ocurre en este período como la formación de un número creciente de pequeñas picaduras de igual tamaño. En el segundo período se cumple la relación $i=k.t^2$ y sobre la superficie metálica aparece un número relativamente grande de picadu-

ras que se suponen provenientes de la coalescencia de pequeñas picaduras formadas en la etapa anterior. En la tercera etapa no se puede precisar una relación densidad de corriente-tiempo pero hay una reducción de la velocidad de crecimiento comparada con el período anterior, y se observa un intenso ataque con formación de abundantes productos de corrosión que en muchos casos forman una especie de bóveda sobre el área atacada.

Smialowska y Czachor (66) estudiando el picado de aleaciones Fe-Cr en mezclas de cloruros y sulfatos confirman que b es independiente del potencial pero hallan que su valor depende del tratamiento térmico y de la concentración de ión cloruro en solución, variando entre 2 y 6 según las condiciones experimentales. En un trabajo posterior estos autores (46) encuentran que si el número de picaduras aumenta con el cuadrado del tiempo, el aumento de la densidad de corriente es proporcional a t^4 , mientras que si el número de picaduras aumenta con t^3 , el aumento de la densidad de corriente es proporcional a t^5 . Los valores de b mayores que 3 se obtienen si el número de picaduras aumenta proporcionalmente a t^2 o t^3 . Además, la velocidad de nucleación es más alta cuanto más baja es la relación $C_{Cl^-} / C_{SO_4^{2-}}$.

Stolica (25) también halla valores del exponente b mayores que 2 ó 3 para aleaciones Fe-Cr en soluciones de SO_4H_2 1 M conteniendo diferentes concentraciones de ión cloruro.

El valor de b también puede ser inferior a 2. Garz, Worch y Schatt (109) estudiando el picado de monocristales de níquel en soluciones de Cl_2Ni encuentran que el aumento de la densidad de corriente durante el picado sigue la ecuación I.IV, pero el valor del coeficiente b es menor que 2 y depende de la

orientación cristalográfica. Para planos de orientación $\{100\}$ y $\{110\}$ obtienen valores de b de 0,6 y 0,3 respectivamente, mientras que para planos $\{111\}$ el valor de b es 1 si las picaduras son triangulares y 1,5 si las picaduras son hexagonales. Encuentran siempre picaduras cristalográficas, por consiguiente no se satisface la condición de picaduras hemisféricas propuesta por Engell y Stolica. También en muestras policristalinas de níquel la relación densidad de corriente-tiempo durante el picado en mezclas de cloruros y sulfatos coincide con la ecuación 1.IV. El exponente b es independiente del pH pero, dependiendo de la relación de concentraciones $C_{Cl^-} / C_{SO_4^{2-}}$, su valor varía entre 0,15 y 0,25; cuando más alta es dicha relación, más bajo es el valor de b (76).

El valor de b es afectado no sólo por la concentración de ión cloruro sino también por la temperatura y el estado superficial del metal. Smialowska y Mankowski (135) estudiaron el efecto de la temperatura sobre la cinética de crecimiento de las picaduras de acero inoxidable en solución de H_2SO_4 0,1N + NaCl 0,5N, encontrando que en el rango estudiado (20°C a 50°C) el coeficiente exponencial de aumento de la corriente disminuye al aumentar la temperatura.

Vetter y Strehblow (107) establecieron que el grado de pasivación previa tenía un considerable efecto sobre el picado del hierro puro en soluciones de tampón ftalato, pH=5, que contienen cloruros. Estos autores encuentran que se cumple la ecuación 1.IV pero que el valor del coeficiente exponencial depende del tratamiento previo, variando desde $b=3$ para tiempos de prepasivación cortos (0,5 minutos) hasta $b=2$ para largos períodos de prepasivación (60 minutos). Para tiempos de

prepasivación intermedios las curvas de densidad de corriente-tiempo muestran dos segmentos, uno con pendiente $b=3$ y el segundo con pendiente $b=2$.

Finalmente, existen sistemas para los cuales la ecuación 1.IV no es aplicable. Así, para el picado del cinc en soluciones de tampón borato, $\text{pH}=9,5$, conteniendo diversas cantidades de cloruros se observa que cuando se aplican potenciales superiores al de picado se forman grupos de pequeñas picaduras cuyo desarrollo es rápidamente inhibido por la formación de un precipitado blanco de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ sobre la superficie metálica. En estas condiciones, la densidad de corriente no aumenta con el tiempo sino que se observan picos de corriente correspondientes a la formación y posterior inhibición de una de esas áreas corroídas (21).

1.11. COMPOSICION DE LA SOLUCION EN EL INTERIOR DE LAS PICADURAS

Una consecuencia de la localización del ataque en cavidades de acceso relativamente restringido es que la composición de la solución en el interior de las picaduras es muy diferente a la composición en el seno de la solución original. Muchos de los primeros trabajos sobre picado de metales se concentraron en el estudio de la posible composición de la solución en el interior de una picadura en actividad. Edeleanu y Evans (136) señalaron que en las zonas activas de corrosión se produce una disminución del pH de la solución y midieron para picaduras de aluminio en soluciones de cloruros un pH de 5,3 y en soluciones de sulfatos de 4,7. Hagyard y Santhiapillai (137) simularon picaduras de aluminio con probetas perforadas y acopladas a gra-

fito, observando que el pH en el interior de la picadura varía al comenzar el ataque, pasando de 6,2 a 3,2-3,8, pero si se interrumpe el picado el pH vuelve al valor original. Además, midieron concentraciones de cloruro en el interior de las picaduras del orden de diez veces mayores que la concentración en el seno de la solución original. Finalmente, observaron que los productos de corrosión, consistentes en una solución concentrada de cloruro de aluminio, pueden activar otras zonas del aluminio al ponerse en contacto con ellas. Esto probaría que la disolución activa del metal en las picaduras sería el resultado de la composición de la solución en el interior de las mismas.

Numerosos trabajos posteriores han demostrado que la composición del electrolito en el interior de las picaduras es apreciablemente diferente de la del electrolito externo, caracterizándose por una alta concentración de ión agresivo y un pH notablemente más bajo que la solución original. Así, utilizando análisis por microsonda electrónica y microanálisis por rayos X varios autores (91,101,138) hallaron enriquecimiento de ión agresivo en el interior de picaduras de hierro crecidas en diferentes medios. Susuki y col. (139), activando galvanostáticamente picaduras artificiales de aceros inoxidables en solución de NaCl, 0,5 M, analizaron la solución que se formaba en el interior de dichas picaduras, encontrando una intensa acidificación (pH entre -0,13 y 0,80) y un aumento sustancial en la concentración de ión cloruro (entre 3,8 m/l y 6,5 m/l). Mankowski y Smialowska (140) estudiaron la acumulación de iones cloruros dentro de picaduras crecidas potencioestáticamente en un electrodo de acero inoxidable 18Cr-12Ni-2Mo-Ti en una solución de NaCl 0,5N + H₂SO₄ 0,1N a 20°C, hallando que la concentración

de cloruros aumenta durante el desarrollo de las picaduras, alcanzando valores máximos de hasta 12N, y luego disminuye gradualmente hasta alrededor de 2N. Esta disminución la atribuyen a una menor adherencia de la película que cubre las picaduras, lo que favorecería la difusión y convección.

En cuanto al pH, en la Tabla II se han reunido numerosos ejemplos que muestran que en el interior de una picadura, al igual que dentro de una rendija y de una fisura de corrosión bajo tensiones, se produce una sensible disminución del mismo. Esta disminución de pH se atribuye, en general, a la hidrólisis de las sales formadas como consecuencia del proceso de disolución anódica del metal. En ocasiones el pH calculado en base a las reacciones de hidrólisis es apreciablemente más alto que el observado, por lo cual se han propuesto otras interpretaciones de este fenómeno. Wilde y Williams (47) consideran que el factor que causa la disminución del pH del electrolito en el interior de picaduras de aceros austeníticos es la hidrólisis del ión Cr^{+3} . Sin embargo, debido al bajo contenido de cromo de los aceros por ellos estudiados, concluyen que la reacción de hidrólisis responsable de la disminución de pH involucra hierro bivalente. Susuki y col. (139) consideran la formación de hidroxí-cloro complejos como un proceso adicional que lleva a la disminución de pH. También se ha tenido en cuenta el aumento de la actividad de ión hidrógeno debido a la alta concentración de cloruros existente en la solución como otra de las causas de los bajos valores de pH observados (139,140).

En ocasiones se ha observado desprendimiento gaseoso en el interior de las picaduras. Pickering y Frankenthal (39,141), estudiando el picado del hierro, identificaron el gas formado

en el interior de las picaduras como hidrógeno. También se verificó desprendimiento de hidrógeno en picaduras de aluminio (43), titanio (113) y acero inoxidable 18Cr-12Ni-2Mo-Ti (140) formadas en presencia de haluros. En todos estos casos se consideró como probable que la reacción de desprendimiento de hidrógeno sólo se inicie al alcanzarse un pH suficientemente bajo dentro de las picaduras. Durante el picado del aluminio en soluciones neutras de NaNO_3 1N también se observó el desprendimiento de un gas cuyo principal componente es nitrógeno (142).

TABLA II

Metal	Electrolito	pH externo	Anodo Local	pH local	Ref.
Al 7075	NaCl 3,5%	6,5	Fisura	3,5	(143)
Al 7075	KCl 4,46%	2-10	Fisura	3,7-4,5	(144)
Al 6061	NaCl 3,5%	7	Rendija Artificial	3,0	(145)
Cu	Agua de mar	8	Picadura	5,0	(146)
Fe-0,45% C	NaCl 3,5%	6,5	Fisura	3,8	(143)
Acero Inox. AISI 304	Agua de mar	8,2	Rendija	1,2-2,0	(147)
Acero Inox. AISI 304	MgCl ₂ a ebullición	4,5	Fisura	1,0	(148)
Acero Inox. AISI 304	NaCl 1 M	6,3	Picadura Artificial	0	(47)
AISI 4340	NaCl 0,6 M	2-10	Fisura	3,5-3,9	(149)
AISI 4340	NaCl 3,5%	1-10	Fisura	3,7	(150)
Aceros aleados	NaCl 3,5%	6	Fisura	3,6-3,8	(150)
Hierro puro	100 p.p.m. NaCl	8	Picadura	2	(105)
Acero Inox.	Agua de mar	8,3	Rendija	2,3	(151)
Acero Inox. AISI 316	NaCl 3,5%	7	Rendija Artificial	4,75	(145)
Acero Inox. AISI 304L Acero Inox. AISI 316L Acero Inox. 18Cr-16Ni-5Mo	NaCl 0,5N 70°C	5,4	Picadura Artificial	0,60-0,80 0,06-0,17 -0,13-0,08	(139)
Ti-8Al-1Mo-IV	NaCl 3,5%	6,5	Fisura	1,7	(143)
Ti Ti-2Al Ti-5Al Ti-7,5Al	NaCl 3,5%	6,5	Fisura Simulada	1,89 1,96 2,09 1,90	(152)

1.12. DENSIDAD DE CORRIENTE EN EL INTERIOR DE LAS PICADURAS

La velocidad de disolución en el interior de una picadura en actividad es muy alta respecto al ataque despreciable que sufre el resto de la superficie pasiva. El valor de la densidad de corriente real que circula por el interior de las picaduras puede calcularse conociendo la velocidad de nucleación de las picaduras y su dependencia con el tiempo, obteniéndose así un valor medio de la densidad de corriente para picaduras de distinto tamaño o en diferentes etapas de desarrollo (43), o bien puede deducirse del crecimiento del radio de las picaduras con el tiempo (14). También se han realizado mediciones directas de la misma en casos especiales en los cuales se forma una sola picadura sobre la superficie metálica pasiva (103,104).

Respecto a los valores de la densidad de corriente, para el aluminio Kaesche (43) encuentra que la densidad de corriente mínima en el interior de la picadura corresponde al potencial de picado y su valor es $0,3 \text{ A/cm}^2$. Para potenciales más altos su valor aumenta con el potencial siguiendo una ley logarítmica. En el caso del acero inoxidable austenítico 18Cr-10Ni, Schwenk (15) halla que al potencial de picado la densidad de corriente en el interior de las picaduras es de alrededor de $0,5 \text{ A/cm}^2$ y su valor aumenta con el potencial. Sato y col. (103,104) encuentran que para potenciales superiores a 0,60 V la densidad de corriente de disolución del acero inoxidable austenítico es igual a 8 A/cm^2 e independiente del potencial. Para el picado del hierro en soluciones de cloruros, Vetter y Strehblow (107) hallan que la densidad de corriente de iniciación de las picaduras varía entre 9 A/cm^2 y $0,9 \text{ A/cm}^2$ según el contenido de sulfatos en la solución. Strehblow y Wenners (14) reportan para picaduras de níquel y de hierro valores de densidad de corriente del orden

de 10 A/cm^2 .

1.13. MODELOS DE PICADO

Han sido propuestos numerosos modelos que intentan explicar el fenómeno de picado y su relación con un potencial determinado. Los diferentes modelos se han ido modificando y mejorando a medida que aumenta el conocimiento sobre las condiciones y las variables que conducen a la ruptura de la pasividad. En particular, el potencial crítico de picado ha recibido interpretaciones muy diversas, tales como potencial de carga cero, potencial de equilibrio de formación de productos salinos, potencial necesario para alcanzar una concentración crítica de ión agresivo sobre la superficie del electrodo, etc. (153); sin embargo la naturaleza del mismo es aún incierta. A continuación, se hará una breve descripción de los principales modelos conocidos hasta el presente.

1.13.1. Mecanismo autocatalítico

Una de las primeras teorías formuladas para explicar el fenómeno de picado fué propuesta por Hoar (154,155) en 1937 y describía el proceso como autocatalítico; este autor observó que el picado estaba siempre relacionado con aniones de ácido fuerte, postulando que la corrosión por picado es causada por cambios de pH que ocurren en las áreas anódicas. Al disolverse un metal se producen cationes que deberán encontrarse en la solución con una cantidad equivalente de aniones a fin de mantener la electroneutralidad, obteniéndose así una solución de la sal metálica. Si los aniones corresponden a un ácido fuerte,

se produce una hidrólisis de los iones metálicos que lleva a un aumento localizado de la concentración de protones; si el pH es suficientemente bajo se producirá una disolución localizada del óxido y el metal se disolverá como una sal soluble. En cambio, si los aniones corresponden a un ácido débil (fosfato, carbonato), que por hidrólisis pueden aumentar el pH, el metal precipitará como óxido o hidróxido. Este es un mecanismo autocatalítico pues la acumulación de los productos de corrosión aumenta la acidez en las áreas anódicas y acelera el proceso de disolución. En base a esta teoría Hoar predijo que el ión ClO_4^- debía ser similar al ión Cl^- en cuanto a su tendencia a provocar picado; los resultados experimentales demostraron que su predicción fué correcta pues en determinadas condiciones los iones Cl^- y ClO_4^- muestran la misma agresividad.

Durante muchos años esta teoría tuvo aceptación general, sin embargo, al iniciarse el uso de técnicas potencioestáticas y conocerse la existencia de un potencial de picado, el mecanismo de Hoar se abandonó por no encontrarse dentro del mismo una explicación para dicho potencial. Además, como apuntó Kolotyrkin (18), esta teoría, si bien es adecuada para explicar como se propaga una picadura una vez iniciada, no sirve para explicar la iniciación de la misma.

1.13.2. Caída de potencial en el interior de la picadura

Los modelos agrupados bajo este título suponen que el potencial de la superficie metálica en el interior de la picadura es más bajo que el potencial de pasivación (potencial de Flade) y corresponde a la zona de disolución activa de la curva de polarización mientras que el potencial externo corresponde a

la zona pasiva, y explican la diferencia de potencial existente por una caída óhmica de tensión en la picadura.

Suponiendo que las picaduras se presentan siempre como semiesferas de fondo pulido y que en el interior de la misma se produce la disolución activa del metal, Frank (1) propuso su teoría de la "resistencia de polarización". Según este modelo en el fondo de la picadura se forma una capa de electropulido, consistente en una solución supersaturada, viscosa y de alta resistencia óhmica, de manera que mientras el potencial impuesto por el potencióstato o medido corresponde a la zona pasiva, la diferencia de potencial a través de la capa de electropulido es tal que el potencial en la interfase de la picadura corresponde a la región de disolución activa del metal. Según Kolotyrkin (18) este modelo no permite explicar la repasivación de las picaduras cuando el potencial externo es llevado a valores ligeramente inferiores al potencial crítico de picado. Además, tampoco es real que las picaduras se propaguen siempre como semiesferas de fondo pulido.

En base a mediciones de potencial en el interior de picaduras de hierro y acero inoxidable y al desprendimiento de hidrógeno observado dentro de las mismas Pickering y Frankenthal (39, 141) concluyen que el potencial en la interfase de una picadura o una rendija corresponde a la zona de disolución activa del metal y proponen un modelo de picado que considera el crecimiento por disolución activa y que incluye un camino de alta resistencia al paso de la corriente. Este camino es originado por las burbujas de gas hidrógeno, las cuales por contracción de la trayectoria de la corriente entre la superficie interior de las picaduras y las burbujas de gas posibilitan una caída de potencial suficientemente alta.

1.13.3. Transporte competitivo

Kaesche (5,43,156) dejando de lado el problema de la formación de los primeros embriones de picaduras y a partir de datos obtenidos para el picado del aluminio en cloruros, propone un modelo según el cual la condición necesaria para la estabilidad de las picaduras es la existencia en el interior de las mismas de una solución saturada de AlCl_3 , la cual por hidrólisis provoca una disminución de pH suficiente para que la película protectora de $\text{Al}(\text{OH})_3$ sea inestable. Formulando las ecuaciones de transporte de los distintos iones entre el electrolito de la picadura y el electrolito externo calcula la densidad de corriente mínima que debe fluir de la picadura para mantener el electrolito dentro de la misma saturado en AlCl_3 y compensar la difusión de cloruro de aluminio hacia el exterior. El potencial de picado será el valor de potencial correspondiente a esa densidad de corriente en una curva de polarización del aluminio en contacto con una solución saturada de cloruro de aluminio.

1.13.4. Formación de sustancias sólidas

En diversos trabajos Vetter y Strehblow (91,107,14) cuestionan todos los mecanismos que proponen la disolución activa del metal en el interior de las picaduras basándose en variaciones locales de composición o de potencial. Estos autores sugieren que las causas que originan el picado deben estar presentes en todos los estadios de crecimiento de las picaduras, aún en las picaduras más pequeñas, y encuentran que la estabilidad de las mismas no puede ser atribuída a variaciones de pH, potencial o concentración iónica pues estos cambios son despreciables en las etapas iniciales de picado. Puesto que la super-

ficie interna de las picaduras no puede consistir en el metal desnudo sometido a disolución activa, proponen la existencia de una capa delgada (de 10 \AA a 100 \AA) y compacta de la sal del metal y del ión agresivo cuya velocidad de disolución determinaría la velocidad de corrosión dentro de la picadura. Analizando con la microsonda electrónica la composición de la superficie interna de picaduras de hierro obtenidas en soluciones de cloruros encuentran que aún en picaduras de diámetro menor que 10μ , en las cuales debe excluirse la posibilidad de precipitación de productos de corrosión, hay un enriquecimiento en ión agresivo que correspondería a una capa salina de 10 \AA a 75 \AA de espesor (91). Según este modelo el potencial de picado estaría dado por la condición termodinámica de estabilidad de la capa salina en presencia del óxido pasivante. Sin embargo, según Kolotyrkin (18) no se ha encontrado ningún caso de potencial de picado cuyo valor no sea algunas centenas de milivoltios más alto que los potenciales termodinámicos de formación de la sal. Por otra parte, el modelo no puede considerarse muy realista pues según el mismo, el pH dentro de las picaduras aumenta durante el crecimiento de las mismas.

Respecto a la nucleación de picado, estos autores encuentran que debe existir una relación entre la velocidad de nucleación de picaduras y el grado de desorden de la capa pasiva. Así, la existencia de tensiones mecánicas en la película pasivante puede provocar la frecuente ruptura de la misma en zonas localizadas y, dependiendo de la presencia de iones agresivos y del potencial, puede comenzar a crecer una picadura.

Un mecanismo relacionado con el propuesto por Vetter y col. (91,107,14) pero que fundamenta el reemplazo de la sal por el óxido en el transporte de masa y no en consideraciones termodi-

námicas, es el sugerido por Beck (23,113) para explicar el picado del titanio en soluciones de halogenuros. Este autor encuentra que sólo una pequeña parte de la diferencia existente entre el potencial aplicado y el de la superficie metálica en la interfase de la picadura puede ser atribuido a una caída de potencial en el electrolito presente dentro de la misma. Para justificar esa diferencia propone un modelo que combina la existencia de una capa salina (tetrahaluro u oxihaluro de titanio) en el fondo de la picadura con las reacciones que ocurren en una capa de difusión electrolítica situada frente a la primera.

1.13.5. Adsorción competitiva

Este modelo, propuesto por Kolotyrykin (7,18) y Uhlig (54, 55), considera que la película pasivante consiste en una capa, probablemente una monocapa, de oxígeno adsorbido y relaciona el potencial de picado con el mínimo valor de potencial de electrodo para el cual los aniones agresivos podrían adsorberse preferencialmente sobre la superficie metálica, desplazando a los iones pasivantes de oxígeno. Los puntos de la superficie donde este desplazamiento ocurre corresponderían a sitios donde el enriquecimiento en iones agresivos, debido al transporte de corriente por los mismos, hubiese alcanzado una concentración crítica. Kolotyrykin (7,18) muestra para el caso del circonio que la existencia de un tiempo de inducción para el picado y su dependencia con la concentración de ión cloruro en el electrolito y con la densidad de corriente estaría relacionada con la necesidad de alcanzar una concentración crítica de ión agresivo sobre la superficie del electrodo. Cuando hay otros aniones presentes pue-

den competir con el ión agresivo actuando como inhibidores (54, 55). Si bien esta teoría sería plausible para los casos en que la capa pasivante consta únicamente de oxígeno adsorbido no se puede aplicar a los muchos casos en los que el óxido que recubre al metal es nítidamente tridimensional, a menos que se adaptara a la idea de disolución dentro de posibles fallas en el óxido. (125).

1.13.6. Penetración del óxido

Los modelos agrupados bajo este título requieren la penetración de los iones agresivos a través de la capa de óxido, produciéndose la ruptura de la pasividad cuando el anión alcanza la interfase metal-óxido. En general, estos modelos consideran que la capa pasiva es tridimensional.

Por un lado están los modelos que involucran la migración de los iones agresivos a través de la red del óxido. Hoar, Mears y Rothwell (125) propusieron un mecanismo según el cual los aniones agresivos, deshidratados y adsorbidos sobre la superficie de la capa de óxido, comenzarían a penetrar en puntos singulares del mismo, es decir en aquellos puntos en que el óxido es más irregular, bajo la influencia del campo eléctrico creado en la interfase óxido-solución. Esta penetración comienza cuando el campo alcanza un valor crítico correspondiente al potencial de picado. La entrada de los aniones daría origen a un óxido contaminado cuya conductividad iónica será mucho mayor que la de la película original, permitiendo una disolución acelerada del metal.

Utilizando mediciones de impedancia, Pryor y col. (126-

129,157) estudiaron la migración de iones cloruro en el óxido de aluminio, hallando que la contaminación de la película es un paso muy importante en la iniciación de picado. Esta contaminación origina una disminución de la resistividad iónica de la misma pero no altera la resistividad electrónica, lo que es atribuido a que iones oxígeno de la red del óxido son sustituidos por iones cloruro de la solución, creándose en ese intercambio vacancias catiónicas adicionales que facilitan la salida de los iones aluminio a través de la película de óxido. Existen sitios preferenciales de la superficie metálica para la sustitución por los iones cloruro (límites de grano, puntos de emergencia de dislocaciones, sitios de alta concentración de impurezas, etc.) que lleva a una distribución no uniforme de las vacancias catiónicas adicionales; explicándose así el carácter localizado del ataque.

McBee y Kruger (158) aplicaron las técnicas elipsométricas para detectar los posibles cambios producidos en la película pasivante crecida potencioestáticamente sobre hierro en un electrolito no agresivo al adicionar al mismo cloruro de sodio hasta una concentración final de 0,005N. Hallaron que para potenciales inferiores al potencial de picado, los cambios en las propiedades ópticas correspondían únicamente a un aumento de espesor de la película mientras que a potenciales superiores al de picado las variaciones observadas en estas propiedades corresponderían a la contaminación de la película por la penetración de iones cloruro. El tiempo necesario para que se produzca la ruptura de la pasividad aumenta cuando aumenta el espesor del óxido, explicándose así la existencia de un tiempo de inducción para el picado que sería el tiempo requerido para la migración del ión agresivo a través de la capa pasiva. Estos autores concluyen que el mecanismo de migración en la red del óxido propuesto por Pryor y col.

(126-129,157) para el aluminio tiene aplicabilidad en el caso del hierro pero que la naturaleza de los defectos puede ser diferente pues aparte de las vacancias catiónicas adicionales, se crearían también vacancias aniónicas que facilitarían aún más la migración de los iones agresivos a la interfase metal-óxido.

Vetter y Strehblow (91,107) encuentran que las teorías de penetración a través de la capa pasivante son difícilmente aceptables en el caso de iones agresivos de gran tamaño, como perclorato, nitrato o sulfato, que también producen picado.

En el otro extremo de las teorías que involucran la migración de los iones agresivos a través de la capa de óxido y la formación de una película contaminada se halla el modelo propuesto por Richardson y col. (112,130), quienes afirman que siempre existen poros o fallas en el óxido, cuya evidencia es presentada en forma de micrografías electrónicas y de resultados de técnicas de decoración, en la base de las cuales se produce la disolución anódica del metal. El picado se iniciaría tan pronto se sumerge el metal en el medio corrosivo, cuando la fina película de óxido en la base de las fallas es sometida a un proceso de ruptura y reformación que permite la exposición momentánea del metal desnudo a la solución. El óxido tiene un papel relativamente inerte en el proceso de picado, actuando como aislante. Este mecanismo no otorga un significado especial al tiempo de inducción, que simplemente representa el tiempo durante el cual las picaduras son demasiado pequeñas para ser visibles o para dar una cierta corriente de disolución total medible. Tampoco el potencial de picado sería un criterio determinante del fenómeno, sino una función de la geometría y de la polarización externa.

Zahavi y Metzger (159-161), observando el crecimiento de óxido sobre el aluminio por microscopía electrónica, encontra-

ron que aún en soluciones de ácido sulfúrico, donde no se presenta picado para este metal, se forman continuamente microfisuras en la interfase metal-óxido, en las que el metal se disuelve originando micropicaduras; por consiguiente, la ruptura está siempre presente como una característica intrínseca de la película sin ser necesaria la presencia de iones agresivos. Según estos autores el hecho de que fenómenos de "micropicado" tengan lugar simultáneamente con el crecimiento de la película, aún en ausencia de iones agresivos, indica que la iniciación del ataque localizado depende de una competencia dinámica entre ruptura y repasivación de la película. El papel de los iones cloruro, por ejemplo, no es provocar la ruptura sino dificultar el proceso de reformación de la película, estabilizando el crecimiento de los embriones de picadura. Estas conclusiones son consistentes con el modelo de Richardson y col. pero no son reconciliables con las ideas que involucran una variación de las propiedades del óxido a potenciales superiores al potencial de ruptura debido a alguna forma de penetración de los iones agresivos.

Sin embargo, Galvele y col. (35,69,142,162), utilizando la técnica de electrodos en deformación, mostraron que aún con la exposición continua de metal libre de óxido a la solución no se produce picado si el potencial es menor que el potencial de picado. Wexler y Galvele (142), traccionando aluminio a potencial constante, observaron que por debajo del potencial de picado no se producía ningún ataque en los escalones de deslizamiento y que en esas condiciones la única reacción que tiene lugar es la reformación de la película pasivante. Observaciones similares se realizaron traccionando aleaciones de circonio en soluciones de NaCl (162) y traccionando acero inoxidable en soluciones de $H_2SO_4 + NaCl$ (69). Estos resultados indican que de existir fa-

llas en el óxido, éstas desaparecerán rápidamente por debajo del potencial de picado debido a la repasivación del metal desnudo. Además, los ensayos de tracción muestran que la película de óxido actúa solamente como una barrera mecánica pues aún en su ausencia no hay picado si el potencial aplicado no es suficientemente alto, de manera que procesos como la contaminación del óxido, si bien pueden ser importantes respecto a la mayor o menor dificultad para nuclear el picado, no son una condición necesaria para la iniciación del mismo.

1.13.7. Ruptura mecánica del óxido

Hoar (68) propone un proceso mecánico de ruptura de la pasividad. Supone que al aumentar el potencial los aniones agresivos se irán adsorbiendo sobre la superficie del óxido pasivante, desplazando las moléculas de agua. Esta adsorción irá disminuyendo la tensión superficial debido a la repulsión mutua entre los aniones hasta llegar a un punto en el cual el óxido se desintegra por un proceso de "peptización": los aniones adsorbidos se empujan mutuamente entre sí arrastrando al óxido al que están firmemente unidos, originando fisuras que serán el núcleo de las picaduras.

Otro modelo que involucra la ruptura mecánica del óxido es el propuesto por Sato (163). Según este autor la presión de electroestricción debida a un campo eléctrico elevado, del orden de 10^6 V/cm, produce una tensión de compresión que puede exceder la tensión de ruptura de la película de óxido. Existe un espesor crítico por encima del cual se puede producir la ruptura de la película y es posible que el efecto de la adsorción de los aniones considerados agresivos sea disminuir dicho espesor crí-

tico por disminución de la tensión superficial. Según este modelo, el potencial de picado es el potencial por encima del cual la presión de la película excede la tensión de ruptura de la misma.

1.13.8. Formación de un complejo de transición de alta energía

Hoar y Jacob (124) proponen un modelo que tiene elementos en común con los mecanismos de peptización, penetración del óxido y adsorción competitiva. Según este modelo un pequeño número (3 ó 4) de iones haluro son adsorbidos simultáneamente sobre la película de óxido superficial, rodeando a un catión de la red y formando un complejo de transición. La probabilidad de formación de este complejo es muy baja, por consiguiente su formación requiere una alta energía de activación. Sin embargo, una vez formado el complejo, el catión pasa rápidamente a la solución. A potencial constante, el campo eléctrico en el punto de la película cuyo espesor ha disminuído aumenta y por efecto del mismo un nuevo catión puede venir a reemplazar al anteriormente separado. Al llegar a la interfase película-solución, el nuevo catión encuentra muchos iones haluro, se forma un nuevo complejo y pasa a solución, de manera que el proceso de disolución, una vez iniciado, tiene gran probabilidad de repetirse debido al campo eléctrico cada vez más alto.

CAPITULO 2

METODO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

2.1. DESCRIPCION DE LAS PROBETAS. TRATAMIENTO SUPERFICIAL

2.1.1. Cinc de alta pureza

Se utilizó cinc de alta pureza, 99,9995%, en forma de barras de 8 mm de diámetro, producido por Leico Industries Inc., Inglaterra, El material fué laminado en caliente hasta un espesor de 1 mm. Con el objeto de minimizar la contaminación del metal, en la secuencia de laminación se realizaron decapados intermedios con HNO_3 25% (v/v). El material laminado se cortó en piezas de aproximadamente 20 x 10 mm, las que, previo desengrasado con tetracloruro de carbono, fueron decapadas con HNO_3 25% (v/v). El pulido mecánico se efectuó desbastando una de las caras de las piezas hasta papel de lija malla 600. A continuación, el material fué recocido durante 2 horas a 370°C en atmósfera de argón y se dejó enfriar en el horno con el objeto de evitar las tensiones que un enfriamiento rápido puede provocar en el mismo.

El contacto eléctrico se realizó mediante un alambre de cobre soldado en un extremo de la probeta. Esta última fué fijada al extremo de un tubo de vidrio Pyrex de 5 mm de diámetro mediante resina epoxy (poxiglass), haciendo pasar el alambre de cobre por el interior del mismo.

La cara no pulida de la probeta, los bordes y el contacto eléctrico fueron cubiertos con laca de protección de bordes marca Struers, inerte frente a los reactivos de pulido, dejando al descubierto un ~~area~~ ^{área} metálica de aproximadamente 1 cm². Antes

de ser introducidas en la celda las probetas fueron pulidas químicamente durante 2 ó 3 minutos a temperatura ambiente y lavadas con agua destilada.

Las soluciones de pulido químico que resultaron más convenientes, fueron las que tenían la siguiente composición:

SOLUCION 1		SOLUCION 2		ENJUAGUE	
CrO ₃	200 gr	CrO ₃	320 gr	CrO ₃	200 gr
Na ₂ SO ₄ anh.	15 gr	Na ₂ SO ₄ anh.	8,8 gr	H ₂ O	1000 cm ³
HNO ₃	50 cm ³	H ₂ O dest.		dest.	
H ₂ O dest.		hasta	1000 cm ³		
hasta	1000 cm ³				

2.1.2. Cadmio de alta pureza

Se utilizó cadmio de alta pureza, 99,999%, provisto por Colnbrook-Buck, Inglaterra, en forma de barras de 8 mm de diámetro. El material fué laminado en caliente, con decapados intermedios, hasta un espesor de 1 mm. Del material laminado se cortaron piezas de aproximadamente 20 mm x 10 mm, las que, luego de ser desengrasadas con tetracloruro de carbono y decapadas con HNO₃ 10% (v/v), fueron recocidas durante 2 horas a 270°C en atmósfera de argón y enfriadas en el horno. El contacto eléctrico y el montaje de las probetas se realizó de la misma forma que en el caso anterior.

Finalmente, las probetas se pulieron químicamente durante 1 minuto a temperatura ambiente con la siguiente solución:

HNO ₃	5 cm ³
H ₂ O ₂ (100 vol.)	5 cm ³
Alcohol	30 cm ³

2.1.3. Hierro de alta pureza

Se utilizó hierro de alta pureza, 99,999%, producido por Gallard-Schlesinger, Inglaterra, en forma de barras de sección circular de 5 mm de diámetro. Las barras fueron cortadas en piezas de aproximadamente 14 mm de longitud, las que, previo desengrasado con tetracloruro de carbono y decapado con HNO₃ 10% (v/v), fueron recocidas durante 30 minutos a 950°C en atmósfera de argón y enfriadas en el horno.

El contacto eléctrico se realizó mediante un alambre de cobre soldado en una de las caras de sección circular, Las probetas se montaron en un tubo de vidrio Pyrex, en la forma ya explicada, cubriéndose el contacto eléctrico y la superficie lateral de las mismas con resina epoxy (poxiglass curado). El curado de la resina se efectuó durante 4 horas a 70°C. A continuación las probetas fueron desbastadas hasta papel de lija malla 600 y pulidas electrofíticamente con una solución de la siguiente composición:

Acido perclórico	10% (v/v)
Acido acético	90% (v/v)

El pulido se efectuó durante 1 minuto a temperatura ambiente con agitación rápida, utilizando una tensión de 40 V, que correspondió a una densidad de corriente de 0,1 A/cm². Fi-

nalmente, los bordes de las probetas se recubrieron con resina epoxy, dejando libre un área circular de aproximadamente $0,13 \text{ cm}^2$.

2.1.4. Níquel de alta pureza

Se utilizó níquel de alta pureza, 99,995%, producido por Gallard-Schlesinger, Inglaterra, en forma de barras de sección circular de 5 mm de diámetro. Las barras fueron cortadas en piezas de aproximadamente 15 mm de longitud, las que, previo desengrasado con tetracloruro de carbono y decapado con ácido nítrico concentrado, fueron recocidas durante 1 hora a 900°C en atmósfera de argón y enfriadas en el horno.

El contacto eléctrico y el montaje de las probetas se realizó en la forma descrita para las probetas de hierro. Para lograr una buena adherencia en la superficie de contacto resina-metal y evitar la formación de rendijas, la resina fué curada durante 12 horas a 70°C sin el período previo de endurecimiento a temperatura ambiente. Finalmente, antes de introducir las en la celda, las probetas se desbastaron hasta papel de lija malla 600 y se enjuagaron con agua bidestilada. Cada probeta se utilizó en varios ensayos mediante el simple repulido de las mismas.

En algunos ensayos, que se indicarán oportunamente, las probetas fueron sometidas a una pasivación previa en el electrolito a ensayar, manteniéndolas durante 15 horas a un potencial correspondiente a la zona pasiva de la curva de polarización ($-0,06 \text{ V e.n.h.}$). Luego de esta prepasivación se cubrió el borde de las probetas con resina epoxy curada a 70°C , lográndose mediante este procedimiento la total ausencia de corrosión en rendijas.

2.1.5. Aleaciones de cinc

Las aleaciones de Zn-Cu y Zn-Fe utilizadas en este trabajo fueron obtenidas a partir de Zn 99,9995%, Cu 99,999% y Fe 99,999%.

La aleación Zn-Cu, cuya composición según análisis químico fué Zn-0,9% Cu, fué preparada fundiendo alrededor de 40 gr. de material en una ampolla de cuarzo en atmósfera de argón. Se usó una presión de argón de 350 mm Hg a fin de minimizar la pérdida de cinc por sublimación. La temperatura de fusión, alrededor de 1050°C, se midió con una termocupla de Pt/Pt-Rhodio adyacente a la ampolla de cuarzo. El material fundido se homogeneizó retirando periódicamente del horno la ampolla de cuarzo, agitándola cuidadosamente e introduciéndola nuevamente en el horno antes que se iniciara la solidificación del material. Finalmente la aleación se templó en agua. El lingote así obtenido sufrió un tratamiento de homogeneización de 8 horas a 380°C en atmósfera de argón. Análisis realizados en la microsonda electrónica mostraron que la pequeña cantidad de cobre introducida en el cinc se hallaba uniformemente distribuída. Los lingotes fueron laminados en caliente, con decapados intermedios, hasta un espesor de 1 mm. Del material laminado se cortaron probetas rectangulares de 2 cm x 1 cm.

Las probetas, desengrasadas con tetracloruro de carbono y decapadas con HNO₃ 25% (v/v), fueron solubilizadas por 2 horas a 380°C en atmósfera de argón y templadas en agua a temperatura ambiente. Varias probetas sufrieron un posterior envejecido durante 24 horas a 200°C en atmósfera de argón.

El tratamiento superficial de las probetas y el montaje de las mismas se realizó en la forma descripta para cinc puro.

La aleación Zn-Fe, de composición Zn-1,2% Fe, se preparó fundiendo 40 gr. de material a 800°C en una ampolla de cuarzo con atmósfera de argón. La presión de argón utilizada para evitar la sublimación de cinc fué 280 mm Hg. Se comprobó que a 800°C la velocidad de difusión de cinc en hierro es suficientemente alta como para permitir una rápida fusión de todo el material. El material fundido y homogeneizado por agitación en la forma ya descrita, se templó en agua a temperatura ambiente. La parte central del lingote, obtenido en forma de barra de sección circular de 13 mm de diámetro, se cortó longitudinalmente según uno de sus diámetros. De cada una de estas partes, a su vez, se cortaron rodajas de 1 cm de longitud, las que previo desengrasado con tetracloruro de carbono, fueron decapadas con HNO_3 25% (v/v), luego tratadas térmicamente a 380°C durante 2 horas en atmósfera de argón y templadas en agua. La cara plana de las rodajas se desbastó hasta papel de lija malla 600 y se pulieron metalográficamente hasta diamante fino. En uno de los extremos de la probeta se soldó un alambre de cobre a modo de contacto eléctrico y se montó en un tubo de vidrio en la forma ya descrita. La superficie no pulida de las probetas, los bordes y el contacto eléctrico se cubrieron con resina epoxy curada a 70°C durante 4 horas, dejando libre un área de aproximadamente $0,5 \text{ cm}^2$.

2.2. EQUIPO Y TECNICA EXPERIMENTAL

La composición de las soluciones acuosas empleadas en el estudio de los diferentes metales está dada en la Tabla III. Las mismas fueron preparadas con reactivos de pureza analítica y agua bidestilada, ajustándose el pH mediante el agregado del

ácido o la base correspondiente, no utilizándose soluciones tampón salvo en los casos en que se indica explícitamente.

Todas las experiencias se realizaron en una celda de vidrio Pyrex (Fig. 3), de paredes dobles para permitir la circulación de agua termostatzada a $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$, mediante un equipo Haake, modelo FS. Se utilizó un arrollamiento helicoidal de platino como contraelectrodo y la medición de potenciales se realizó a través de un capilar de Luggin, usando un electrodo de referencia de sulfato mercurioso para las determinaciones en sulfato de sodio y un electrodo de calomel saturado en las demás soluciones. Para evitar la contaminación de la solución cuando el anión de la misma era distinto al anión de la sal del electrodo de referencia, se colocaba éste último en un tubo provisto de una placa porosa y lleno de la solución en estudio. Todos los valores de potencial están referidos a la escala normal de hidrógeno (e.n.h.).

Antes de iniciar las mediciones las soluciones contenidas en la celda se deairearon durante 2 horas con nitrógeno 99,99% purificado según el método de Gilroy y Mayne (164), manteniéndose el burbujeo de nitrógeno durante los ensayos.

En las determinaciones potencioestáticas el potencial se controló mediante un potencioestado Tacussel PRT 40-IX y se midió con un milivoltímetro electrónico Tacussel S6ZR2. Para la medición de corriente se utilizó un registrador Sefram BS. En los ensayos intensioestáticos se utilizó un potencioestado Lyp, de fabricación nacional. En la Fig. 4 se ve el conjunto de equipos utilizados para las experiencias potencioestáticas.

En todos los casos las probetas ensayadas fueron observadas mediante microscopio óptico y, en muchos casos, las super-

ficies atacadas se examinaron con el microscopio electrónico de barrido JSM-V3.

Algunas picaduras fueron observadas con una microsonda CAMECA M.S.46 para analizar la variación localizada del contenido de aleantes.

En las experiencias realizadas se utilizaron tres métodos potencioestáticos diferentes: trazado de curvas de polarización, determinación de las curvas de densidad de corriente en función del tiempo a potencial constante y medición de tiempos de repasivación. También se realizaron determinaciones del potencial de picado utilizando la técnica galvanostática. Todas las mediciones se efectuaron por duplicado o triplicado hasta obtener buena reproducibilidad.

Antes de iniciar los ensayos las probetas eran sometidas a una reducción catódica dentro de la misma celda con el objeto de eliminar cualquier óxido presente en la superficie del metal. Para esto se las polarizaba catódicamente hasta que la corriente catódica alcanzara un valor estacionario, aguardándose luego la estabilización del potencial de corrosión.

Para el trazado de las curvas de polarización potencioestática se utilizó el método cuasiestacionario, variando el potencial a partir del potencial de corrosión en escalones de 10 mV o 20 mV y midiendo la corriente luego de un tiempo de espera de 10 minutos en cada potencial.

Las curvas de densidad de corriente-tiempo, a potencial constante, fueron obtenidas mediante la aplicación directa del potencial elegido a partir del potencial de corrosión y registrando la variación de la corriente durante un tiempo no menor que 4 horas. En estas experiencias se utilizó una probeta dis-

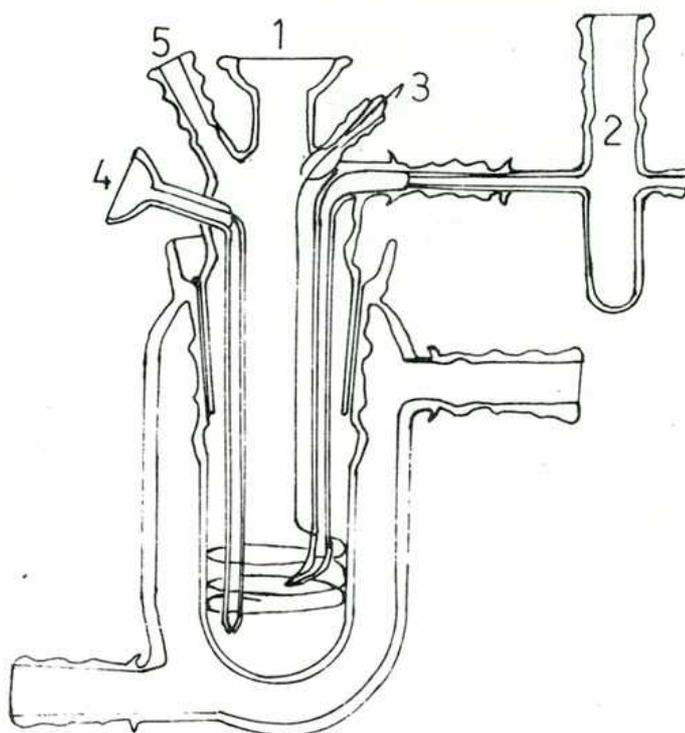


FIG.3. Celda de Polarización. 1: entrada de porta-probeta, 2: electrodo de referencia y Luggin, 3: contraelectrodo, 4: entrada de nitrógeno, 5: salida de nitrógeno.

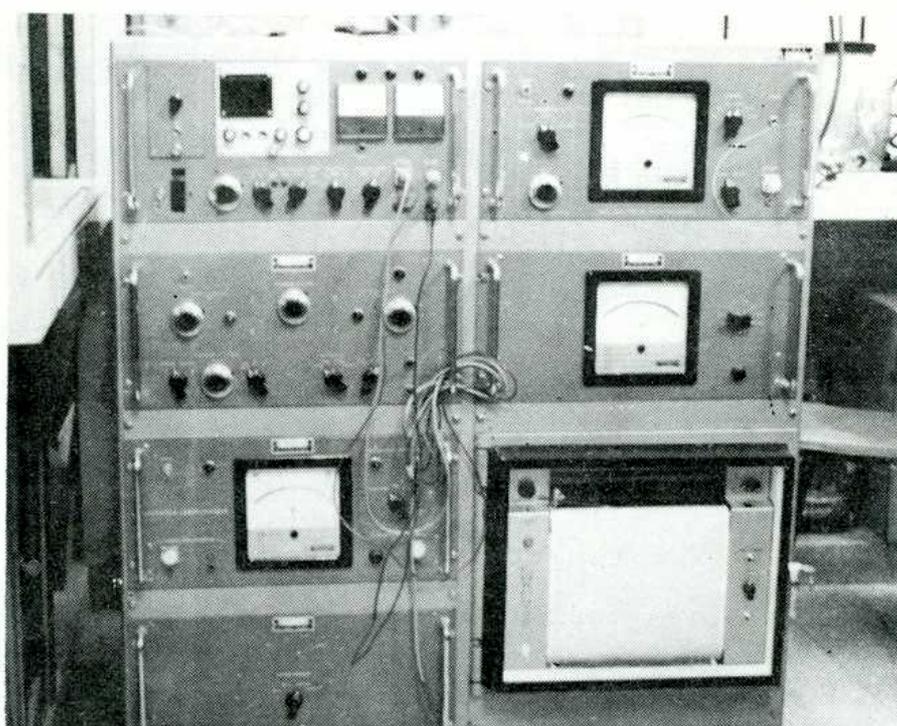
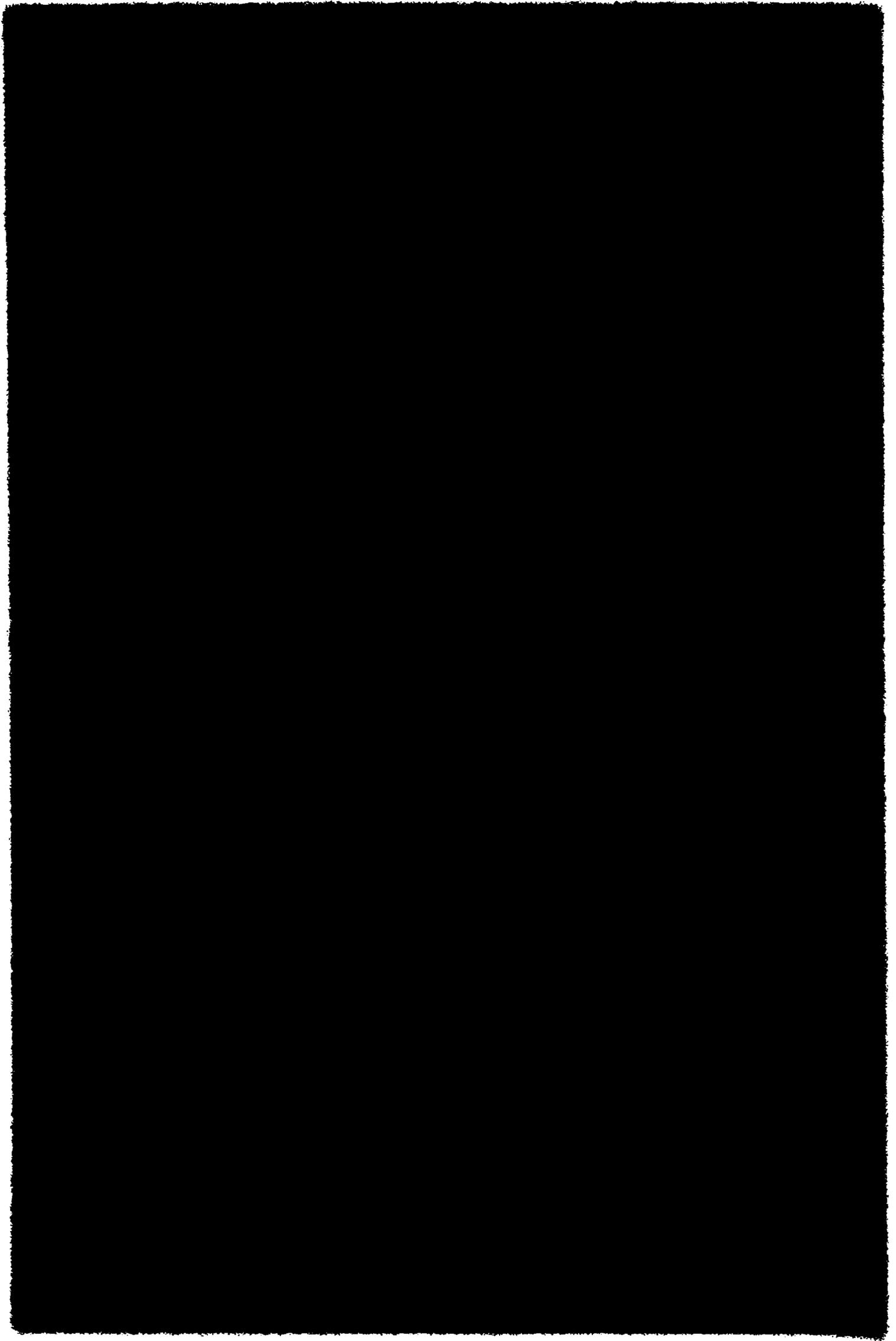


FIG.4. Equipo potenciostático utilizado en el presente trabajo.



tinta para cada curva.

La medición de tiempos de repasivación se realizó en la forma propuesta por Pessall y Liu (72). La superficie de la probeta, mantenida a potencial constante, se raspó con una punta de carburo de silicio pegada en el extremo del capilar de Luggin y se midió el tiempo necesario para que la corriente volviera al valor inicial. A partir del potencial de corrosión, se aplicaron potenciales crecientes en escalones de 10 mV o 20 mV, manteniendo el potencial constante en cada valor durante 10 minutos para permitir a la corriente alcanzar un valor próximo al estacionario antes de raspar la superficie metálica.

Para las determinaciones galvanostáticas del potencial de picado se aplicó a las probetas una densidad de corriente anódica constante y se midió el potencial durante el tiempo necesario para que el mismo alcanzara un valor estacionario, usándose en cada experiencia una probeta diferente. En estas determinaciones la reducción previa del óxido superficial se realizó aplicando a las probetas una densidad de corriente catódica constante.

TABLA III
SISTEMAS ESTUDIADOS

METAL	SOLUCION
Zn 99,9995%	<p>NaCl 1,0 M (pH=9,0; pH=7,0 y pH=5,0)</p> <p>NaCl 0,1 M (pH=9,0 y pH=7,0)</p> <p>NaCl 0,01 M (pH=9,0)</p> <p>Na₂SO₄ 0,5 M (pH=9,0)</p> <p>KI 1,0 M (pH=9,0)</p> <p>NaNO₃ 1,0 M (pH=9,0)</p> <p>HNO₃ 1,0 M</p> <p>NaCl 1,0 M + tampón Na₂B₄O₇·10 H₂O 0,005 M (pH=9,2)</p> <p>NaCl 1,0 M + tampón Na₂B₄O₇·10 H₂O 0,01 M (pH=9,2)</p> <p>NaCl 1,0 M + tampón Na₂B₄O₇·10 H₂O 0,05 M (pH=9,2)</p> <p>NaCl 0,1 M + tampón Na₂B₄O₇·10 H₂O 0,05 M (pH=9,2)</p>
Zn-0,9% Cu	<p>NaCl 1,0 M (pH=9,0)</p> <p>NaCl 1,0 M + tampón Na₂B₄O₇·10 H₂O 0,01 M (pH=9,2)</p>
Zn-1,2% Fe	NaCl 1,0 M (pH=9,0)
Cd 99,999%	<p>NaCl 1,0 M (pH=12,5; pH=11,0; pH=9,0 y pH=3,0)</p> <p>NaCl 2,5 M, 0,25 M, 0,1 M, 0,025 M y 0,01 M (pH=11,0)</p> <p>Na₂SO₄ 0,5 M (pH=12,5; pH=11,0; pH=10,0; pH=9,0 y pH=3,0)</p> <p>KI 1,0 M (pH=11,0)</p>

Tabla III (cont.)

METAL	SOLUCION
Fe 99,999%	<p>NaCl 1,0 M (pH=12,0; pH=11,0; pH=10,0; pH=9,0; pH=7,0 y pH=3,0)</p> <p>NaCl 0,1 M y NaCl 0,01 M (pH=10,0)</p> <p>NaCl 1,0 M + tampón $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ 0,005 M (pH=9,2)</p> <p>NaCl 1,0 M + tampón $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ 0,01 M (pH=9,2)</p> <p>NaCl 1,0 M + tampón $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ 0,05 M (pH=9,2)</p> <p>NaCl 0,1 M + tampón $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ 0,05 M (pH=9,2)</p>
Ni 99,995%	<p>NaCl 1,0 M (pH=10,0 y pH=3,0)</p> <p>HCl 1,0 M</p>

2.3. COMPORTAMIENTO ANODICO Y PICADO DEL CINC DE ALTA PUREZA

En el estudio del comportamiento anódico y la determinación del potencial de ruptura, E_p , del cinc puro en las soluciones dadas en la Tabla III se utilizaron las siguientes técnicas: trazado de curvas de polarización, determinación de las curvas densidad de corriente-tiempo a potencial constante y medición de tiempos de repasivación. Antes de iniciar las mediciones, las probetas se polarizaron catódicamente durante 20 minutos a -1,20 V, aguardándose luego la estabilización del potencial de corrosión durante un período de aproximadamente 15 minutos.

2.3.1. Curvas de polarización

Las curvas de polarización anódica del cinc de alta pureza fueron determinadas en todas las soluciones mencionadas en la Tabla III.

La Fig. 5 en la que se han representado las curvas de polarización del cinc en soluciones deaireadas de NaCl 1,0 M, pH=9,0, muestra un ejemplo típico del comportamiento del metal en soluciones alcalinas. Se observa la existencia de un amplio rango de potenciales, comprendido entre -0,96 V y -0,79 V, donde no se produce ninguna variación significativa de la densidad de corriente, manteniéndose su valor inferior a 10^{-6} A/cm². En estas condiciones el metal permanece pasivo, por lo que esta región de la curva suele llamarse, en la terminología corriente, zona pasiva.

Sin embargo, cuando se alcanzan potenciales superiores a un cierto valor crítico, -0,79 V, se produce un brusco aumento de la densidad de corriente asociado a la ruptura de la pasividad y a la aparición de picado, lo que fué confirmado por observaciones realizadas con el microscopio óptico.

En soluciones de NaCl 1,0 M, pH=9,0, los resultados son bastante reproducibles: ensayos hechos por triplicado dan un valor de potencial de ruptura con una dispersión menor que 10 mV (Fig. 5). Sin embargo, en soluciones menos concentradas, los valores del potencial de ruptura obtenidos por este método presentan una gran dispersión. La Fig. 6 muestra la gran dispersión observada en experiencias realizadas en solución de NaCl 0,1 M, pH=9,0, a pesar que todas las curvas fueron determinadas en las mismas condiciones experimentales. Una dispersión similar fué observada en soluciones de NaCl 0,01 M, pH=9,0 (Fig. 7).

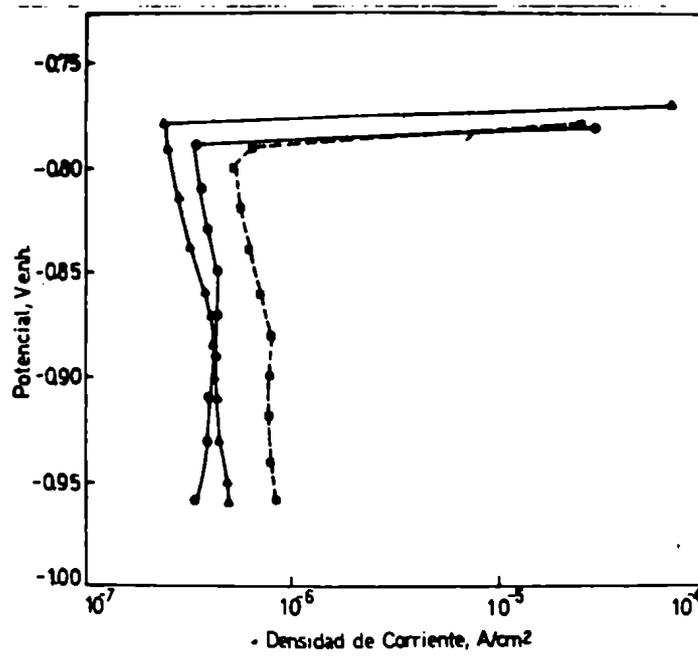


FIG. 5. Curvas de polarización anódica de cinc de alta pureza en solución deaireada de NaCl 1,0 M, pH=9,0.

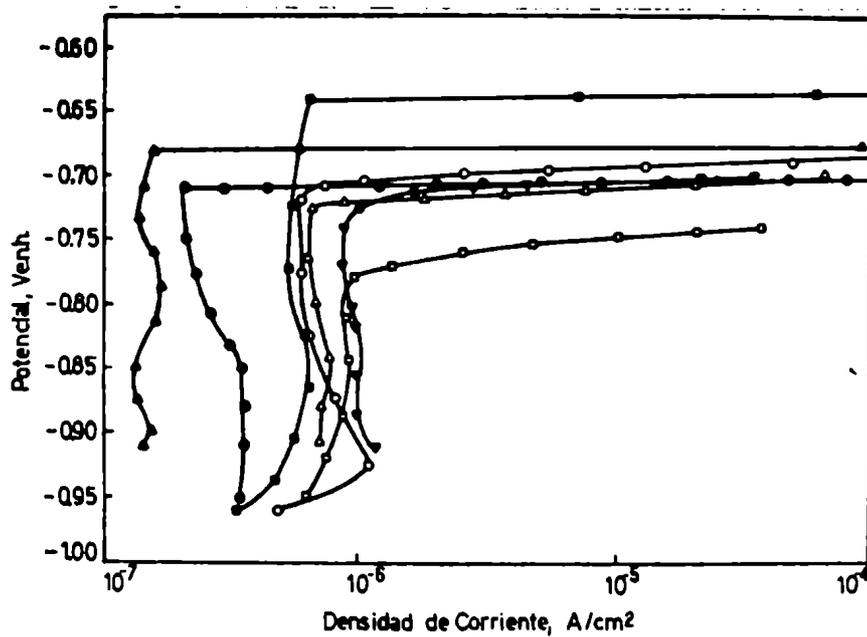
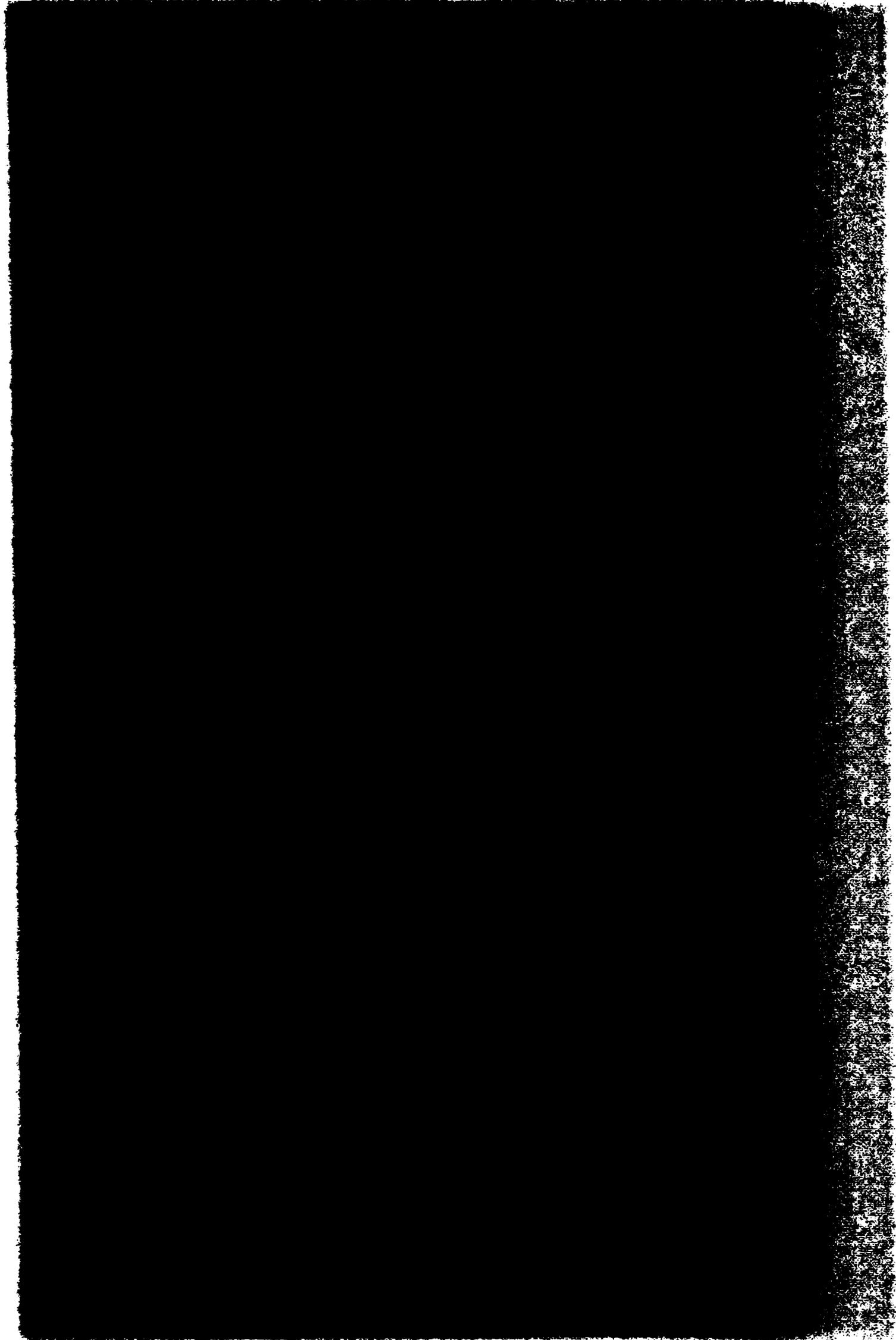


FIG. 6. Curvas de polarización anódica de cinc de alta pureza en solución deaireada de NaCl 0,1 M, pH=9,0.



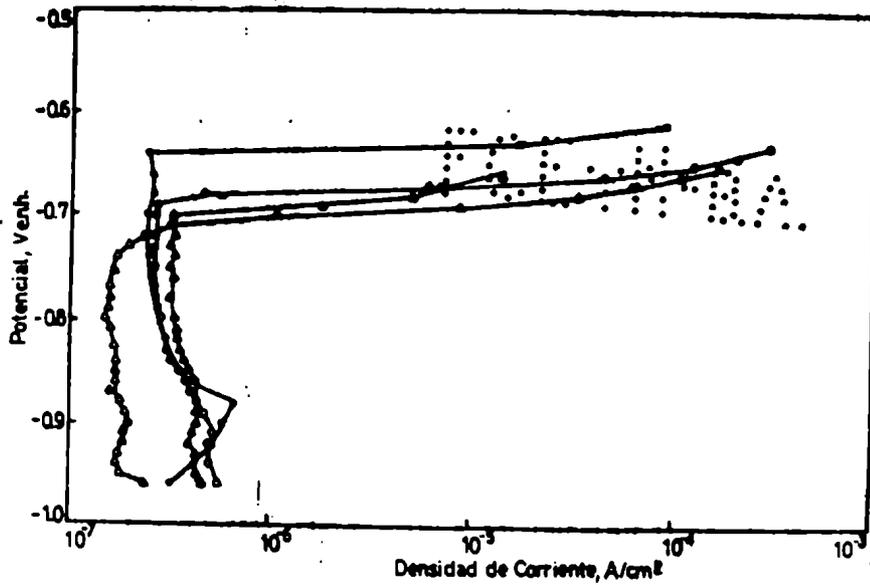


FIG.7. Curvas de polarización anódica del cinc de alta pureza en solución deaireada de NaCl 0,01 M, pH=9,0.

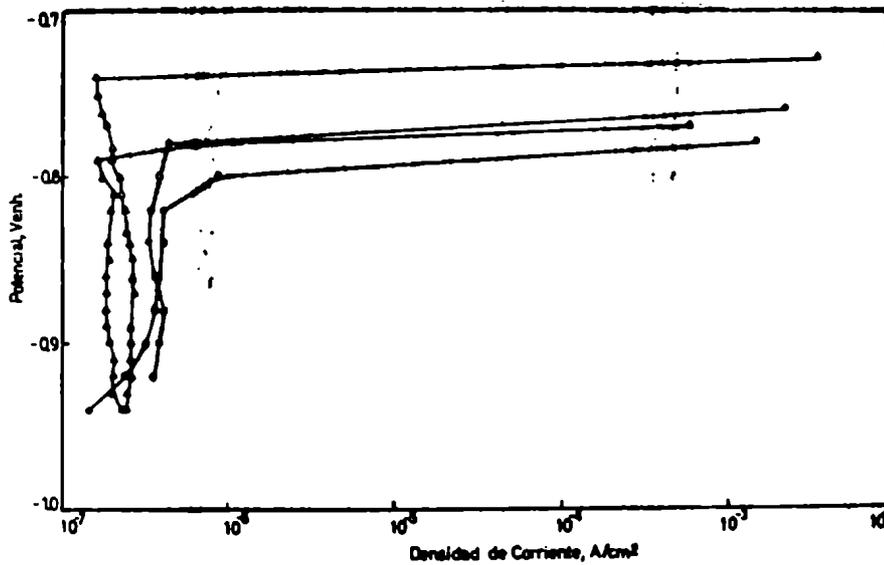
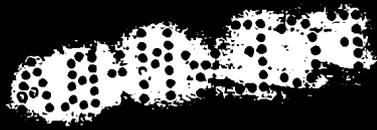


FIG.8. Curvas de polarización anódica del cinc de alta pureza en solución deaireada de Na₂SO₄ 0,5 M, pH=9,0.



Las Figs. 8 y 9 muestran las curvas de polarización obtenidas en soluciones de Na_2SO_4 0,5 M, pH=9,0 y KI 1,0 M, pH=9,0. Se puede apreciar que el comportamiento del metal es similar al observado en soluciones de cloruros; se encontró asimismo una significativa dispersión en los valores del potencial de picado.

Los valores del potencial de ruptura, E_p , obtenidos en las diferentes soluciones ensayadas figuran en la Tabla IV.

La Fig. 10 muestra la curva de polarización anódica del cinc en soluciones ácidas (NaCl 1,0 M, pH=5,0). No se encontró en este medio la existencia de una zona pasiva. Cuando se aplican valores de potencial más altos que el potencial de corrosión, la densidad de corriente aumenta rápidamente, produciéndose la disolución generalizada del metal. En la región comprendida aproximadamente entre 5×10^{-4} y 5×10^{-2} A/cm² se encontró una relación lineal de Tafel, con una pendiente de 20 mV/década. El valor del potencial de corrosión fué de -0,80 V a -0,82 V.

En soluciones neutras se encontró que el cinc de alta pureza presenta un comportamiento de transición entre el observado en soluciones ácidas y en soluciones alcalinas.

La curva de polarización obtenida en soluciones neutras de NaCl 1,0 M, pH=7,0, permite distinguir una zona pasiva, que se extiende hasta -0,83 V, y una zona de picado para potenciales más elevados (Fig. 11). Comparando las Figs. 5 y 11 se ve que la densidad de corriente en la zona pasiva es más alta y el aumento de corriente que indica la iniciación del ataque es menos brusco que en soluciones alcalinas. La curva de polarización obtenida en soluciones neutras de NaCl 0,1 M muestran un comportamiento similar (Fig. 12), encontrándose, asimismo, una marcada dispersión en los valores del potencial de ruptura.

La morfología del ataque encontrada en cinc de alta pureza para potenciales superiores al potencial de ruptura, no muestra la localización característica del picado sino que el ataque, una vez iniciado, se extiende rápidamente a toda la superficie metálica. A medida que el ataque avanza se observa una abundante acumulación de productos de corrosión blancos sobre la superficie metálica, especialmente en soluciones alcalinas. Eliminando estos productos mediante inmersión de las probetas en solución saturada de acetato de amonio a temperatura ambiente durante 10 minutos (165) se observó que el ataque se propaga según ciertos planos cristalinicos, dando la apariencia de un facetado cristalográfico (Fig. 13).

Sin embargo, en aquellas soluciones diluidas para las cuales se encuentra una gran dispersión en los valores del potencial de ruptura, se observó que a un valor del potencial de picado muy elevado correspondió generalmente una alta localización del ataque (Fig. 14). Esta observación indica la presencia de un film de óxido que actuaría como una barrera inerte, obstruyendo la propagación del ataque. Para confirmar ésto, se verificó el efecto del pretratamiento de las probetas sobre la propagación del ataque mediante una serie de experiencias potencioestáticas realizadas en solución de NaCl 0,1 M, pH=9,0.

Algunas probetas de cinc fueron sometidas a una pasivación previa, manteniéndolas durante 18 horas a un potencial de -0,91 V. Si luego de esta prepasivación, se lleva el potencial a -0,75 V, la densidad de corriente alcanza valores estacionarios bajos, del orden de 10^{-6} A/cm², sin que se produzcan variaciones significativas de la misma durante más de 2 horas de exposición. La observación microscópica de las muestras reveló que las mismas no presentaban señal de ataque. Si luego del pretra-

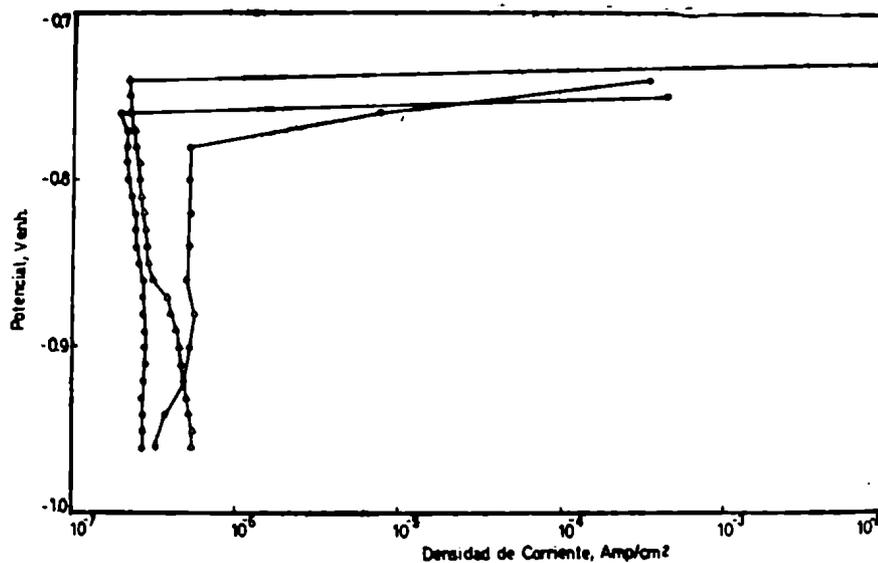


FIG.9. Curvas de polarización anódica del cinc de alta pureza en solución deaireada de KI 1,0 M, pH=9,0.

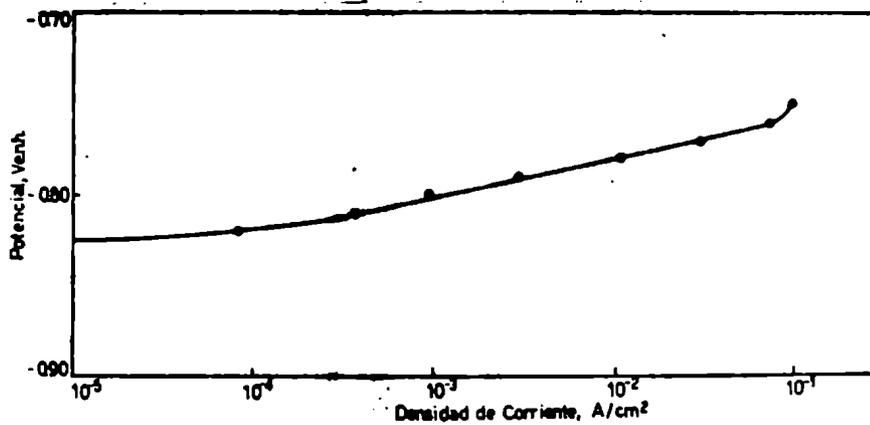
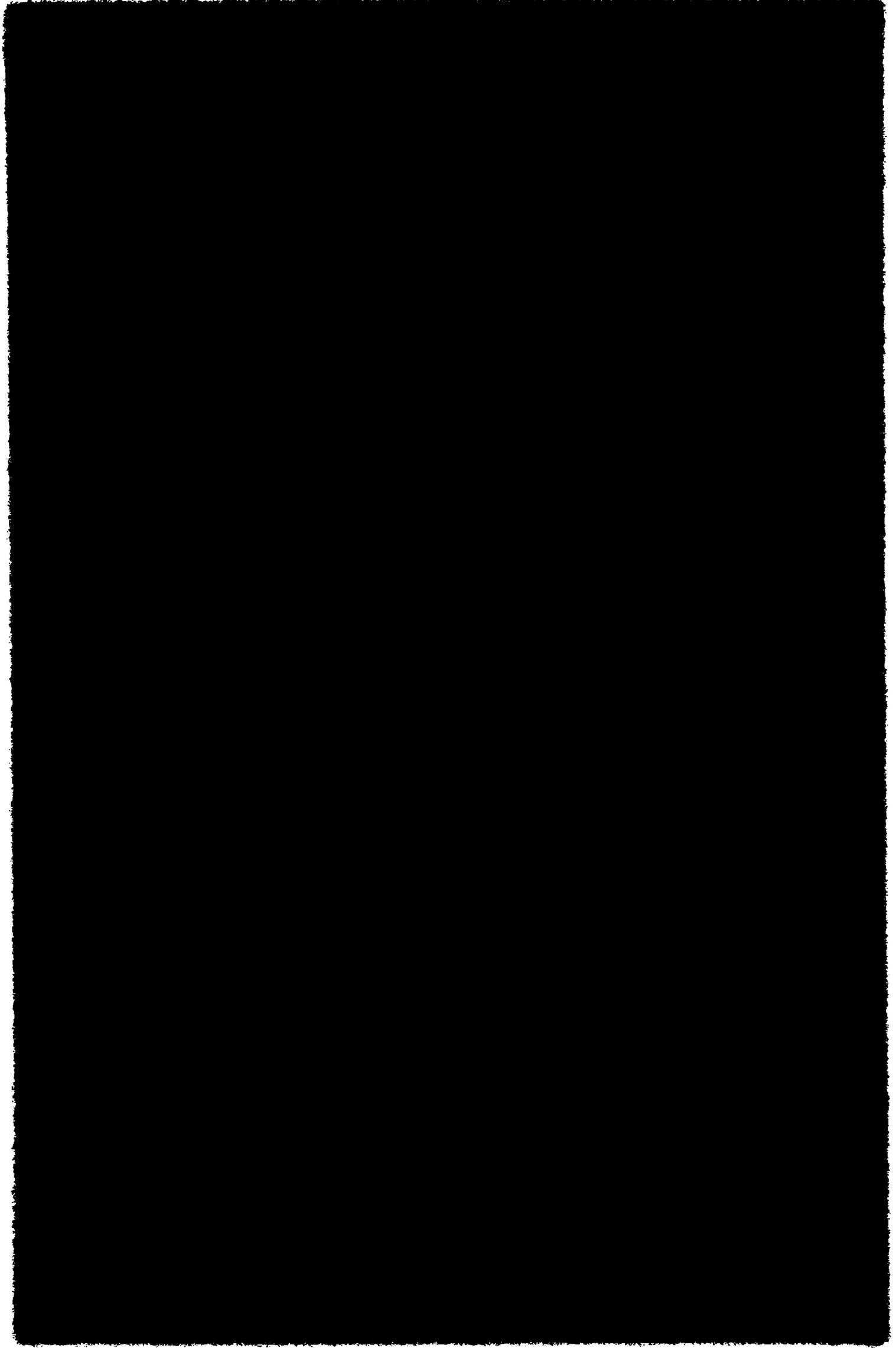


FIG.10. Curva de polarización anódica de cinc de alta pureza en solución deaireada de NaCl 1,0 M, pH=5,0.



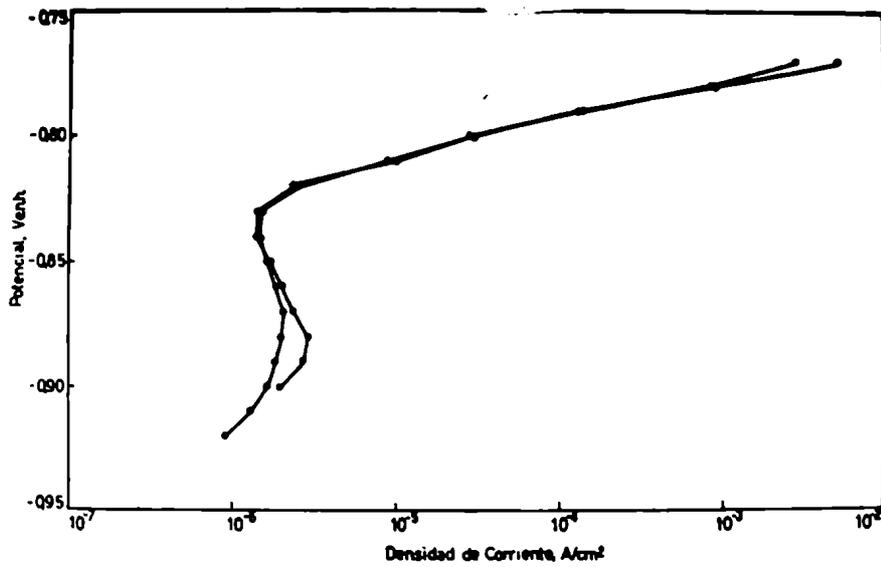


FIG.11. Curvas de polarización anódica del cinc de alta pureza en solución neutra deaireada de NaCl 1,0 M.

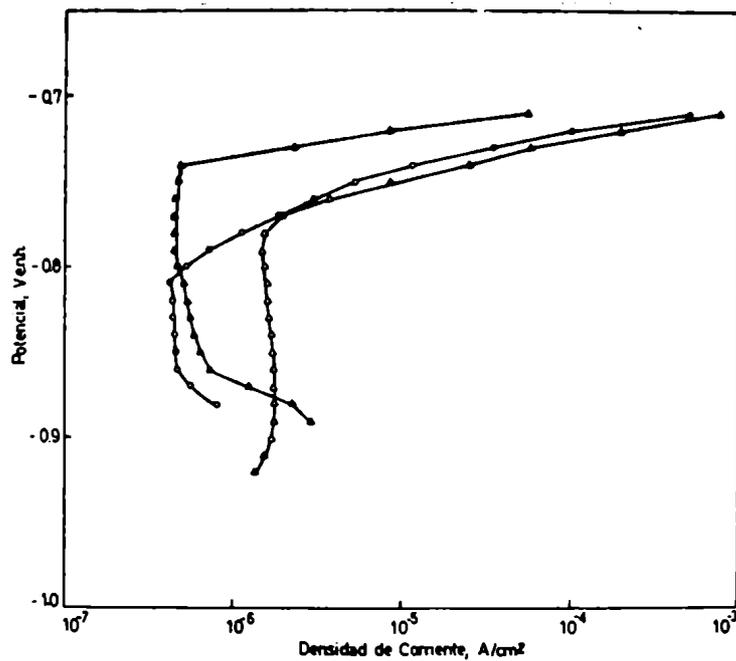


FIG.12. Curvas de polarización anódica del cinc de alta pureza en solución neutra deaireada de NaCl 0,1 M.



tamiento de 18 horas en la zona pasiva se aplica a las probetas un potencial más elevado, $-0,67$ V, se encuentra que, luego de aproximadamente 20 minutos de exposición, la densidad de corriente, del orden de 10^{-6} A/cm², experimenta un brusco aumento, alcanzando rápidamente valores del orden de 10^{-3} A/cm². En estas condiciones el ataque se localiza en picaduras bien definidas, limitadas por planos cristalográficos, tal como muestra la Fig. 15.

Por otra parte, si en vez de permitir el crecimiento del film de óxido se aplica directamente un potencial de $-0,75$ V a partir del potencial de corrosión, el comportamiento es marcadamente diferente: la corriente comienza a aumentar luego de unos pocos minutos de exposición, alcanzando valores estacionarios relativamente altos, del orden de 5×10^{-4} A/cm² y el ataque se extiende rápidamente a toda la superficie del metal, en la forma ya descrita (Fig. 13). La Fig. 16 muestra las curvas densidad de corriente-tiempo típicas observadas con y sin pretratamiento de las probetas.

2.3.2. Curvas densidad de corriente en función del tiempo a potencial constante

Las dificultades encontradas para obtener valores reproducibles del potencial de ruptura del cinc mediante el trazado de curvas de polarización condujo a efectuar la determinación del mismo mediante las curvas densidad de corriente-tiempo a potencial constante. Se efectuaron ensayos en soluciones de NaCl 1,0 M, pH=9,0; NaCl 1,0 M, pH=7,0; KI 1,0 M, pH=9,0; NaCl 0,1 M, pH=9,0 y NaCl 0,1 M, pH=7,0. Para ello se aplicó el potencial deseado a partir del potencial de co-

rosión, previa reducción catódica del óxido superficial, y se registró la variación de la corriente durante un tiempo no menor que 4 horas, usándose en cada experiencia una probeta diferente. Se tomó como potencial de ruptura el valor de potencial más anódico para el que la densidad de corriente estacionaria alcanzada es baja (aproximadamente 10^{-6} A/cm²) y por encima del cual se produce un aumento significativo de la misma (10^{-4} A/cm² o más). Los valores del potencial de ruptura encontrados están dados en la Tabla IV.

La Fig. 17 muestra los resultados obtenidos en solución de NaCl 1,0 M, pH=9,0. Cuando se aplican potenciales inferiores a -0,80 V, la densidad de corriente alcanza valores estacionarios bajos y la observación microscópica de las probetas indicó que, luego de 5 horas de exposición, las mismas no presentaban ningún indicio de ataque. Estos resultados indican que en ese rango de potenciales el metal permanece pasivo. Durante la exposición a -0,80 V la densidad de corriente promedio es baja, si bien se observan algunas oscilaciones hacia valores más altos. La observación microscópica de las probetas mostró la existencia de pequeñas zonas atacadas, cubiertas por productos de corrosión. Finalmente, a -0,79 V la densidad de corriente experimenta un marcado aumento, alcanzando, luego de pocos minutos de exposición, un valor tres órdenes de magnitud más alto que el observado a un potencial sólo 10 mV más bajo. En estas condiciones, las probetas presentan la superficie casi totalmente atacada.

Cuando se exponen probetas de cinc en solución neutra de NaCl 1,0 M a un valor de potencial de -0,84 V o potenciales más bajos, la densidad de corriente estacionaria alcanzada es baja (Fig. 18) y la superficie de las probetas no presenta e-

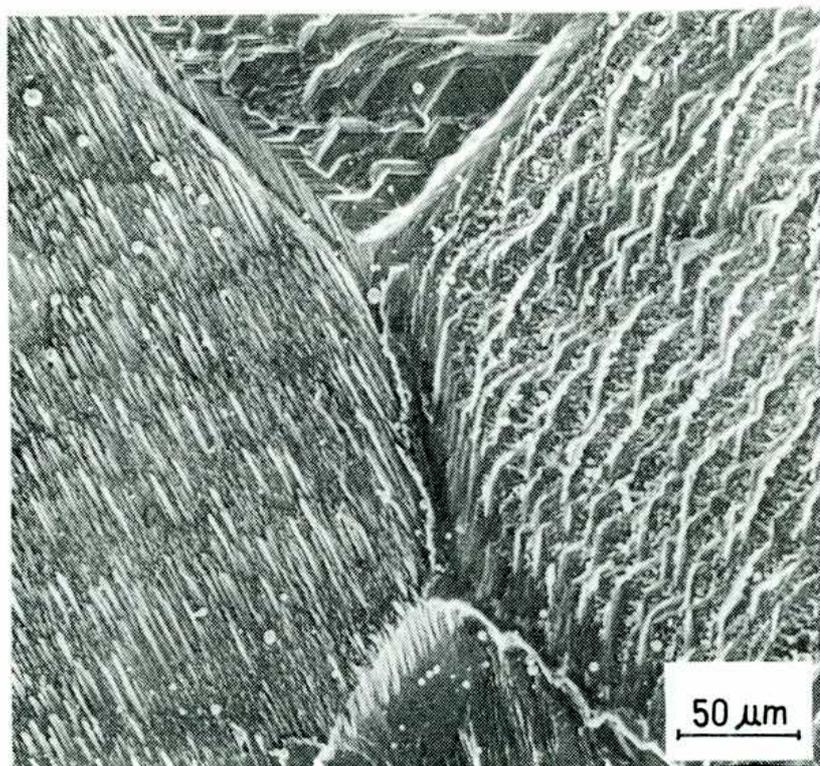


FIG.13. Ataque del cinc en solución de NaCl 1,0 M, pH=9,0, luego de una exposición de 60 minutos a $-0,79$ V.

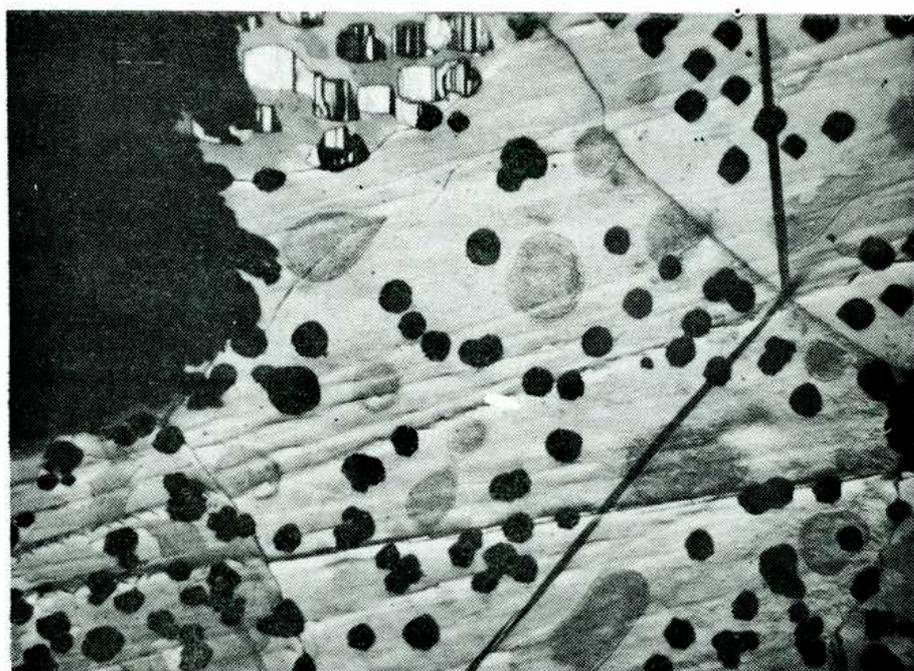
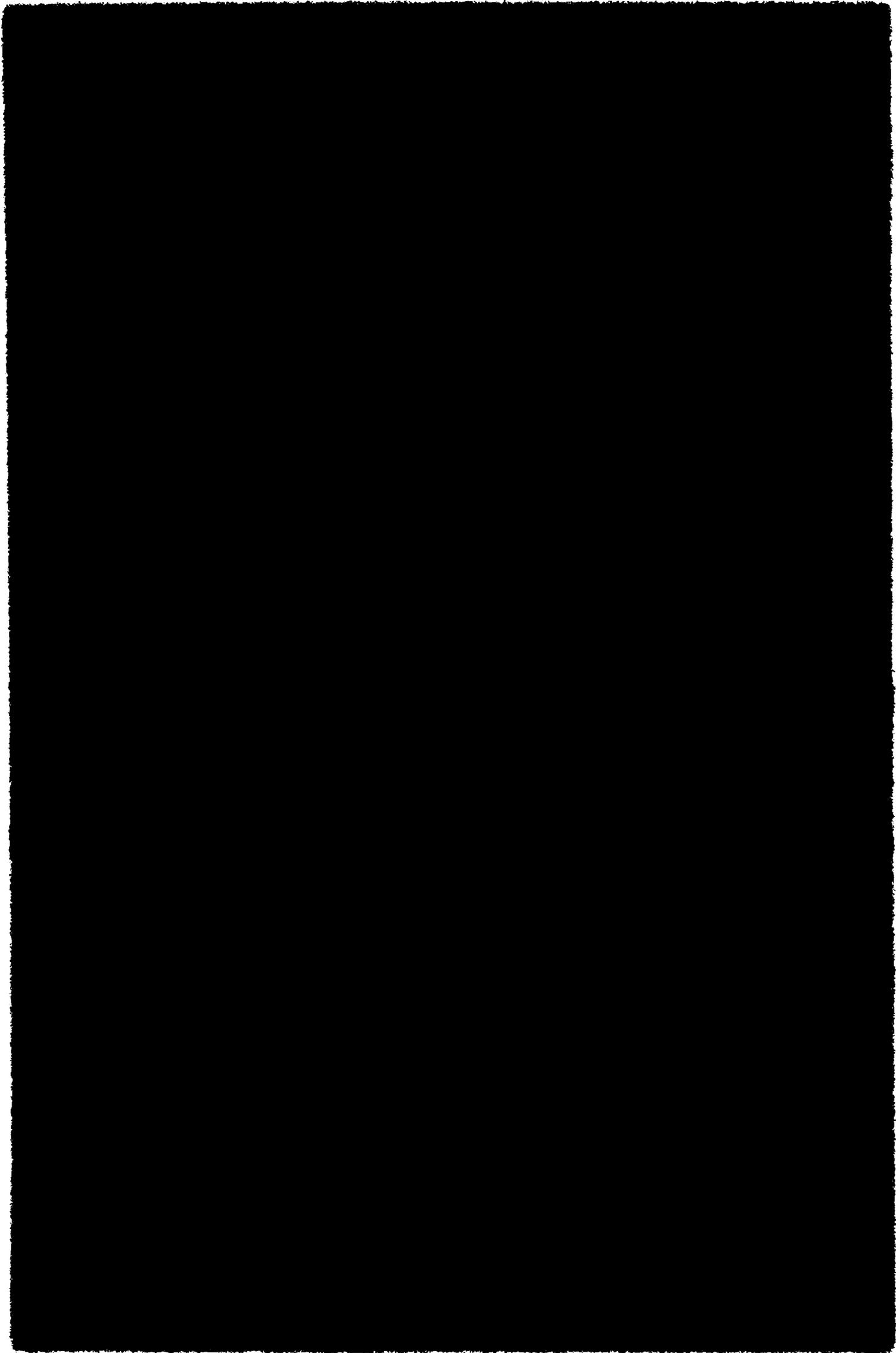


FIG.14. Ataque del cinc en solución de NaCl 0,1 M, pH=9,0, observado luego de trazar la curva de polarización anódica. $E_p = -0,67$ V. 96X.



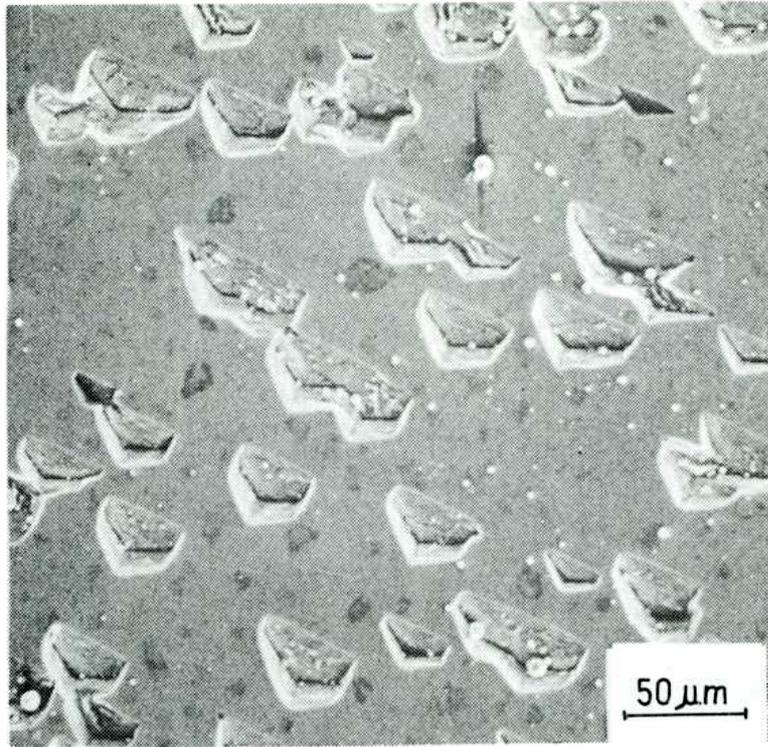
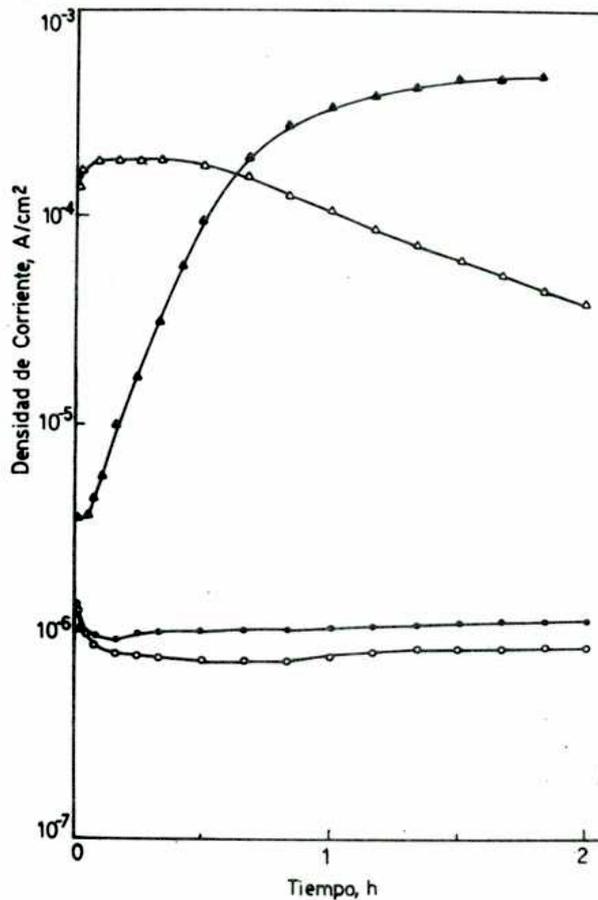
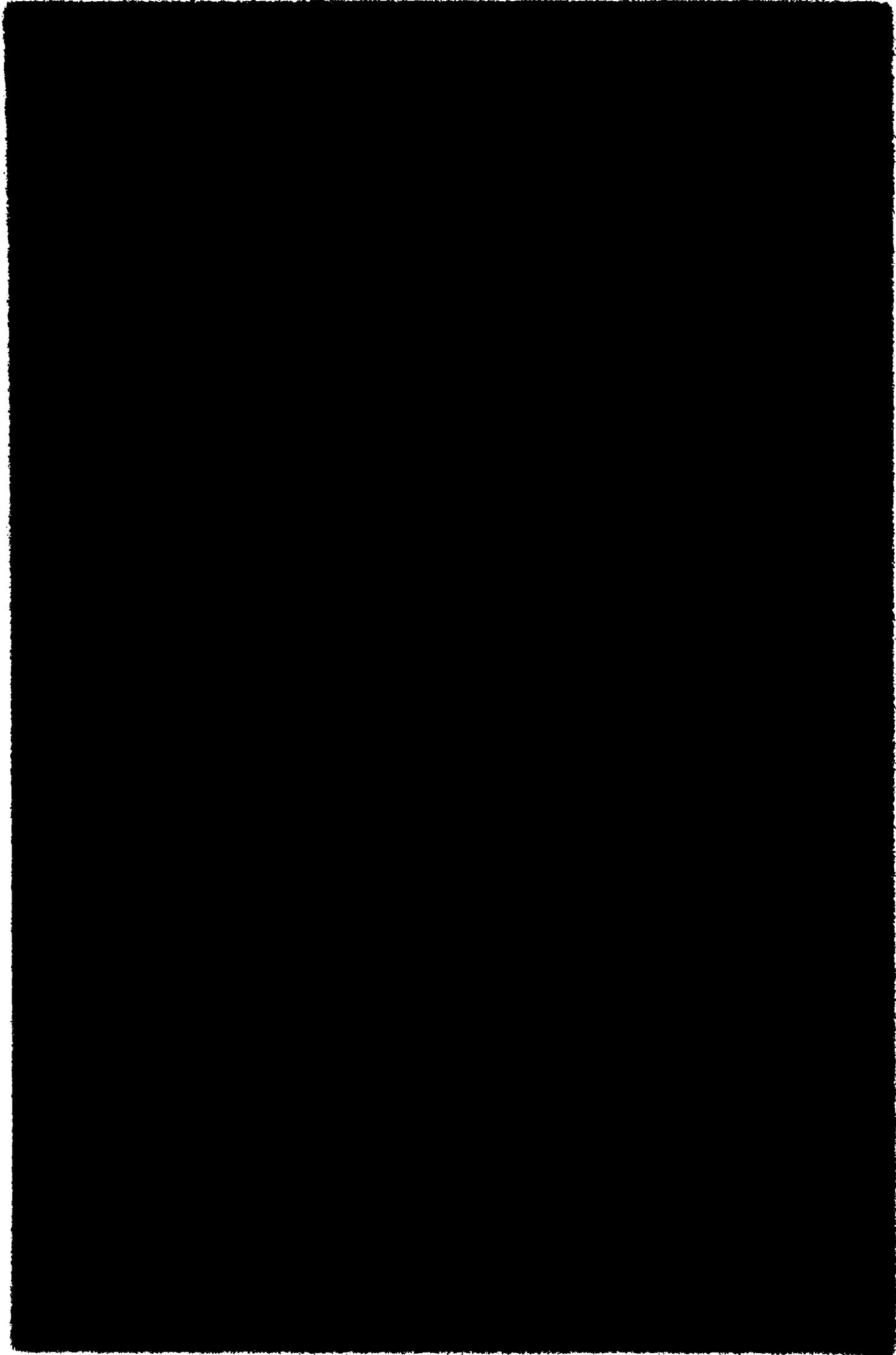


FIG.15. Picaduras de cinc de alta pureza formadas en solución deaireada de NaCl 0,1 M, pH=9,0. Probeta prepasivada durante 18 h a $-0,91$ V y luego expuesta durante 40 minutos a $-0,67$ V.



Fl.16. Curvas densidad de corriente-tiempo a potencial constante para cinc de alta pureza en solución deaireada de NaCl 0,1 M, pH=9,0, con (○, ●) y sin (△, ▲) pasivación previa de las probetas. $E = -0,75$ V.



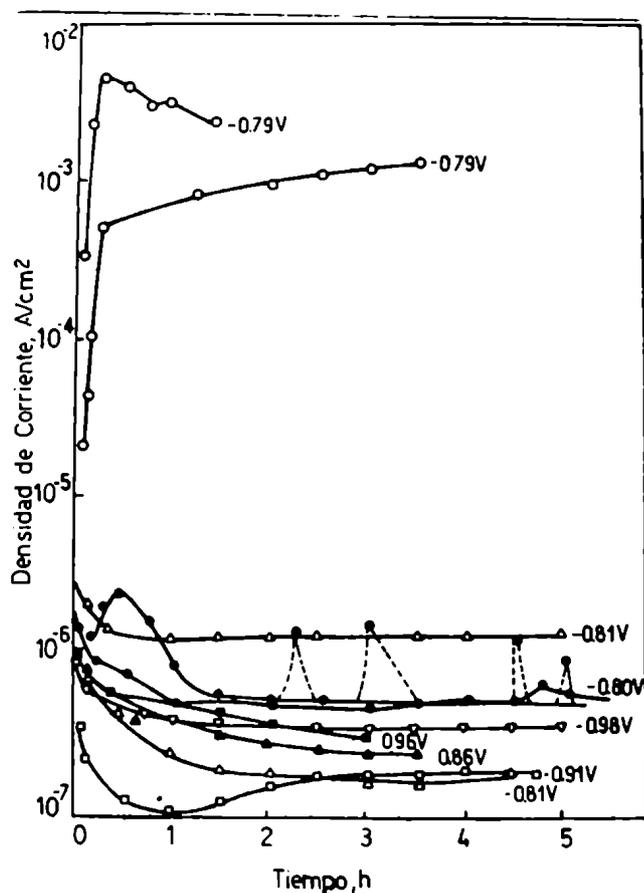


FIG.17. Curvas densidad de corriente-tiempo a potencial constante para cinc de alta pureza en solución deaireada de NaCl 1,0 M, pH=9,0.

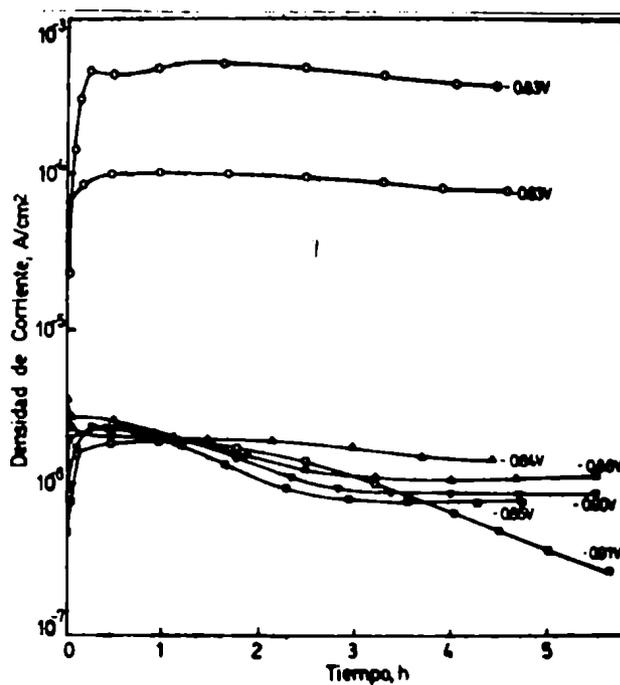
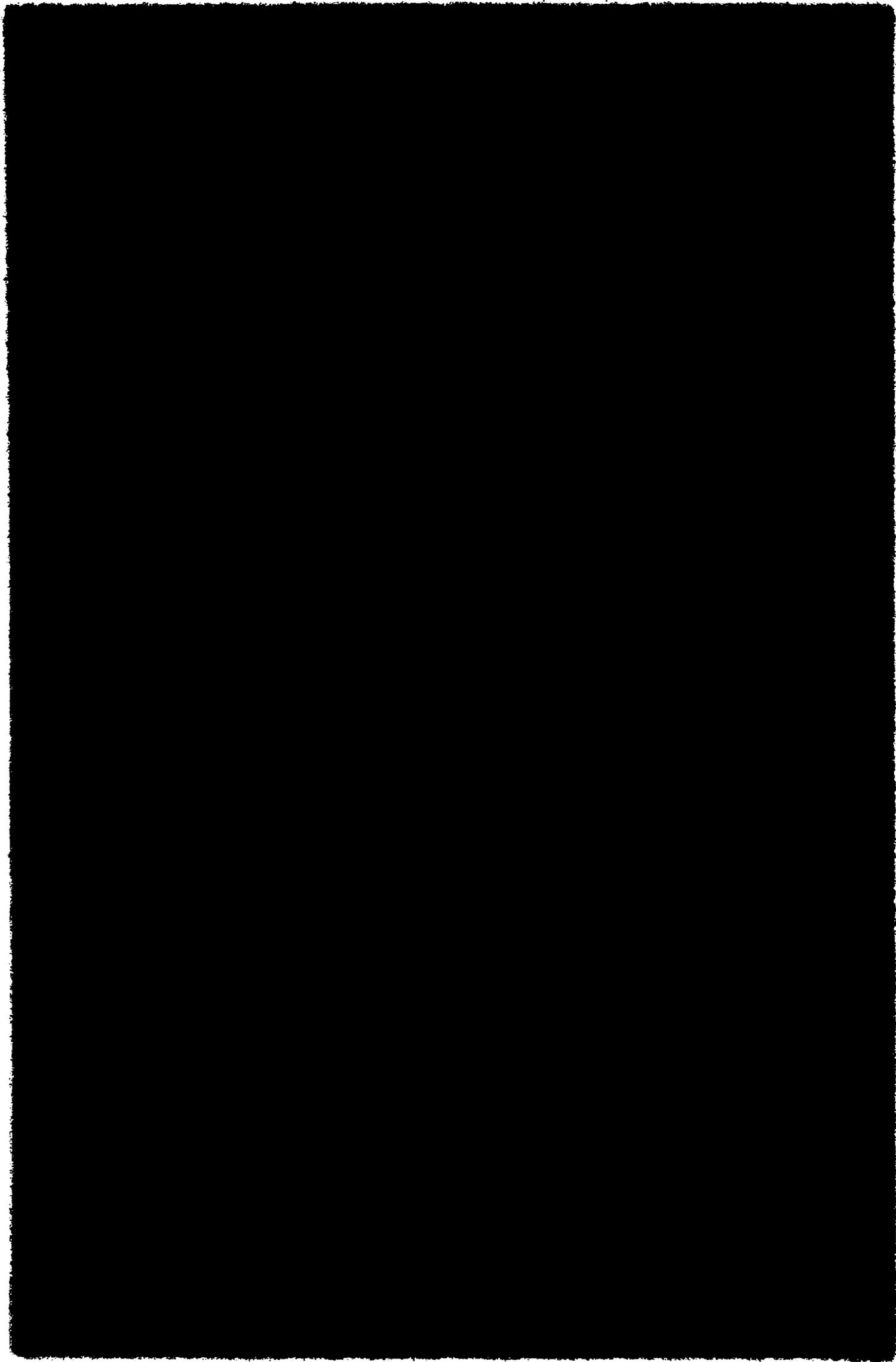


FIG.18. Curvas densidad de corriente-tiempo a potencial constante para cinc de alta pureza en solución neutra deaireada de NaCl 1,0 M.



videncias de ataque. Por otra parte, cuando se aplica un potencial sólo 10 mV más alto, la densidad de corriente alcanza en pocos minutos un valor 2 órdenes de magnitud más alto y las probetas presentan extensas áreas atacadas, cubiertas por productos de corrosión.

En soluciones deaireadas de KI 1,0 M, pH=9,0, los resultados son similares (Fig. 19). Para potenciales inferiores a -0,83 V los valores alcanzados por la densidad de corriente estacionaria son bajos y no se observa ataque sobre la superficie metálica. Para potenciales más altos se produce un marcado aumento inicial de la densidad de corriente y se observa ataque sobre la superficie de las probetas. Luego la densidad de corriente comienza a descender, si bien permanece elevada aún después de 4 horas de exposición, y se observa la formación de un precipitado blanco de productos de corrosión que cubre gran parte de la superficie de la muestra, inhibiendo probablemente el desarrollo del ataque.

Estas experiencias permitieron determinar que el potencial de ruptura del cinc de alta pureza tiene el mismo valor en soluciones de NaCl 1,0 M, pH=9,0 y KI 1,0 M, pH=9,0.

Cuando se aplicó esta técnica de medición del potencial de ruptura en soluciones más diluídas, los resultados fueron menos satisfactorios, pues tanto en soluciones alcalinas como neutras de NaCl 0,1 M se detectó iniciación de ataque en las probetas antes que las curvas de densidad de corriente-tiempo muestren un cambio importante. La Fig. 20 muestra los resultados obtenidos en solución deaireada de NaCl 0,1 M, pH=7,0. Cuando se aplicaron potenciales inferiores a -0,81 V los valores alcanzados por la densidad de corriente estacionaria son bajos y

no se observó ataque sobre la superficie de las probetas. Entre $-0,80$ V y $-0,77$ V se observa un pequeño aumento de la densidad de corriente, aunque no se produce ningún cambio definido en la forma de las curvas. Sin embargo, la observación microscópica de las muestras reveló que se había producido la ruptura de la pasividad. Las probetas presentaban pequeñas áreas atacadas, siendo estas áreas de mayor tamaño cuanto más alto era el potencial aplicado. Sólo cuando se aplica un potencial de $-0,77$ V la densidad de corriente experimenta un aumento significativo, acompañado por un intenso ataque de las probetas.

Dificultades similares se encontraron en soluciones de aireadas de NaCl 0,1 M, pH=9,0 (Fig. 21). Se verificó que a $-0,78$ V la densidad de corriente toma un valor estacionario bajo y no se pudo detectar aparición de picado sobre las probetas mientras que a $-0,77$ V y $-0,76$ V presentan pequeñas áreas atacadas aún cuando luego de 4 horas de exposición la densidad de corriente es baja.

2.3.3. Medición del tiempo de repasivación

El tercer método ensayado para la determinación del potencial de ruptura fué la medición de tiempos de repasivación a distintos potenciales.

El comportamiento típico del cinc de alta pureza en medio alcalino puede verse en la Fig. 22, donde se han representado los valores de tiempos de repasivación encontrados en solución de NaCl 0,1 M, pH=9,0. Se encuentra que existe un valor crítico de potencial, $-0,81$ V, por encima del cual hay un marcado aumento del tiempo de repasivación, siendo ese valor de

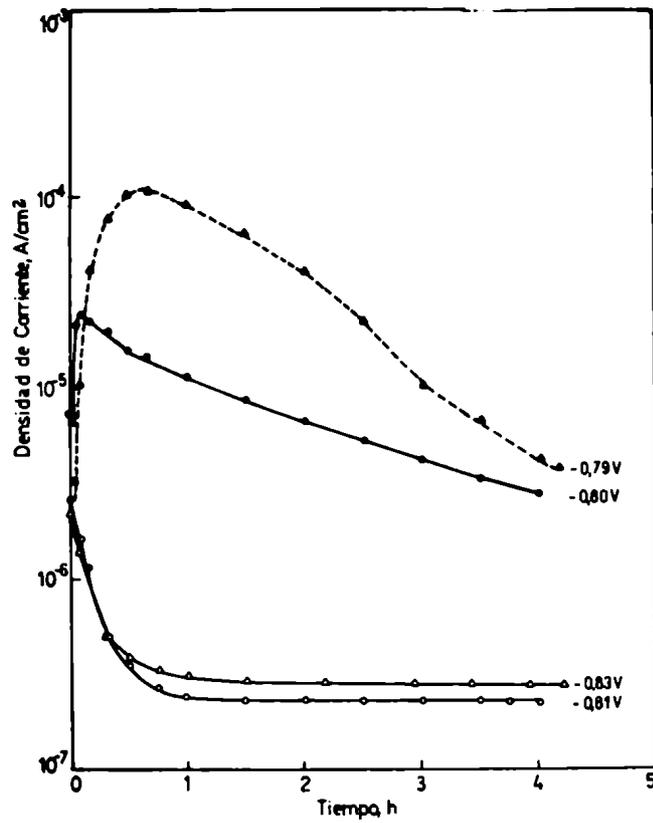


FIG.19. Curvas densidad de corriente-tiempo a potencial constante para cinc de alta pureza en solución deaireada de KI 1,0 M, pH=9,0.

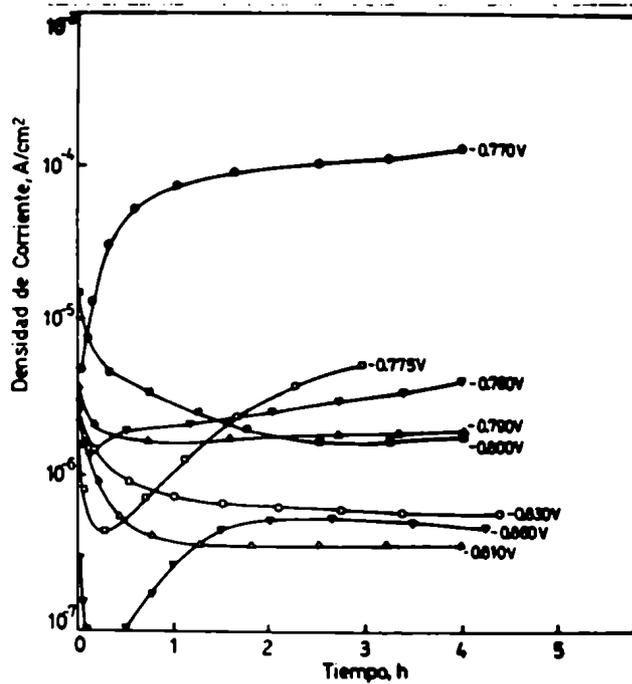
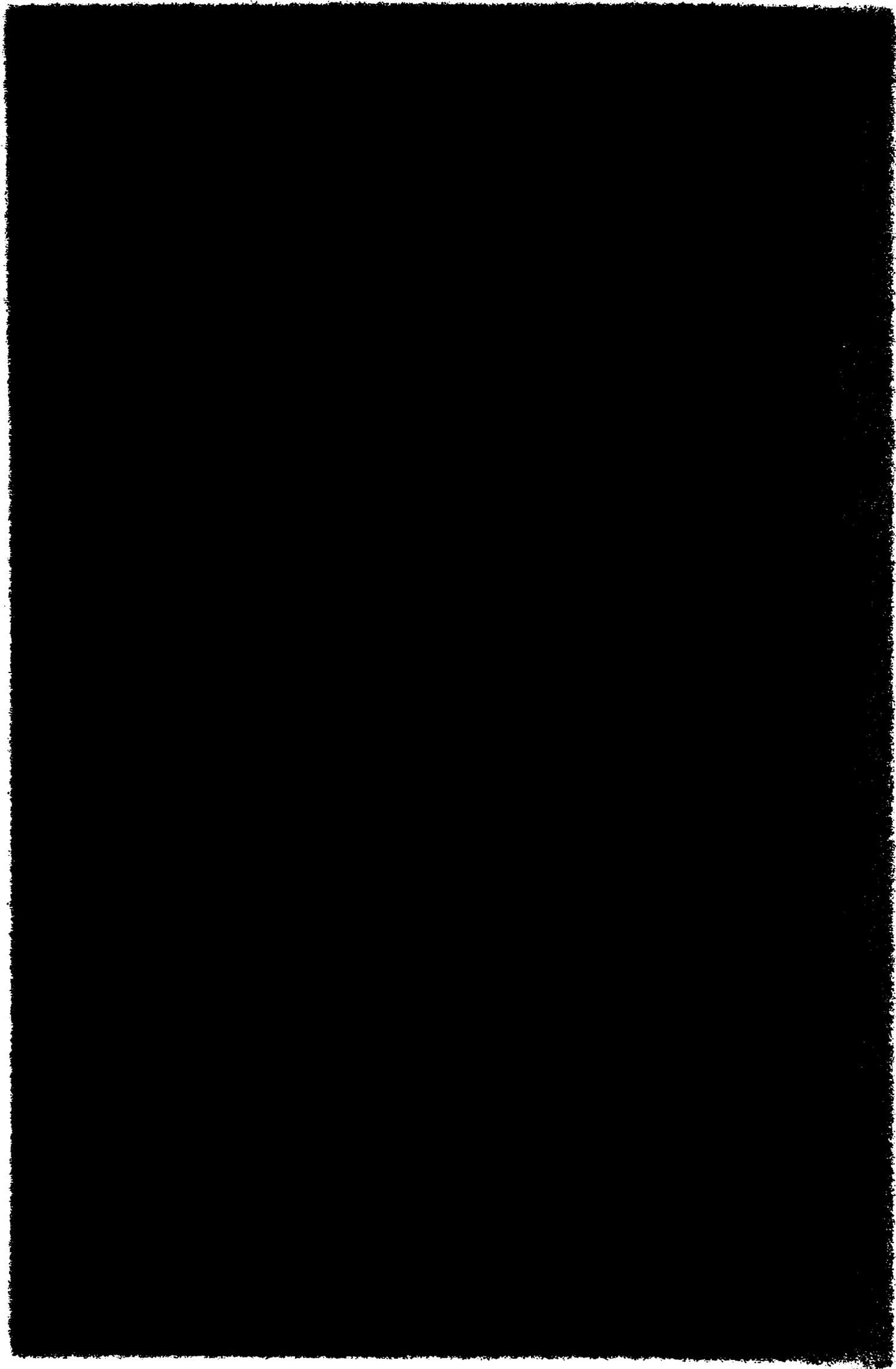


FIG.20. Curvas densidad de corriente-tiempo a potencial constante para cinc de alta pureza en solución neutra deaireada de NaCl 0,1 M.



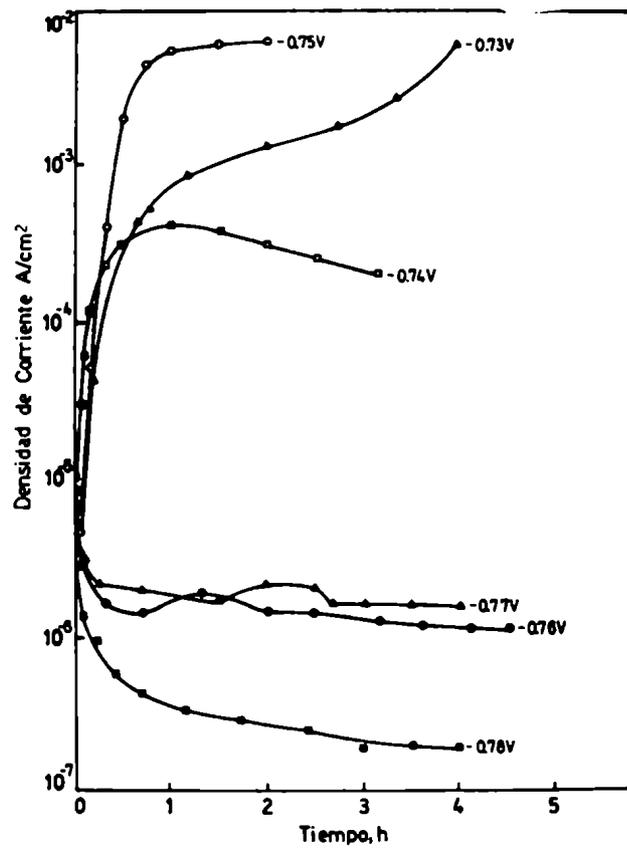
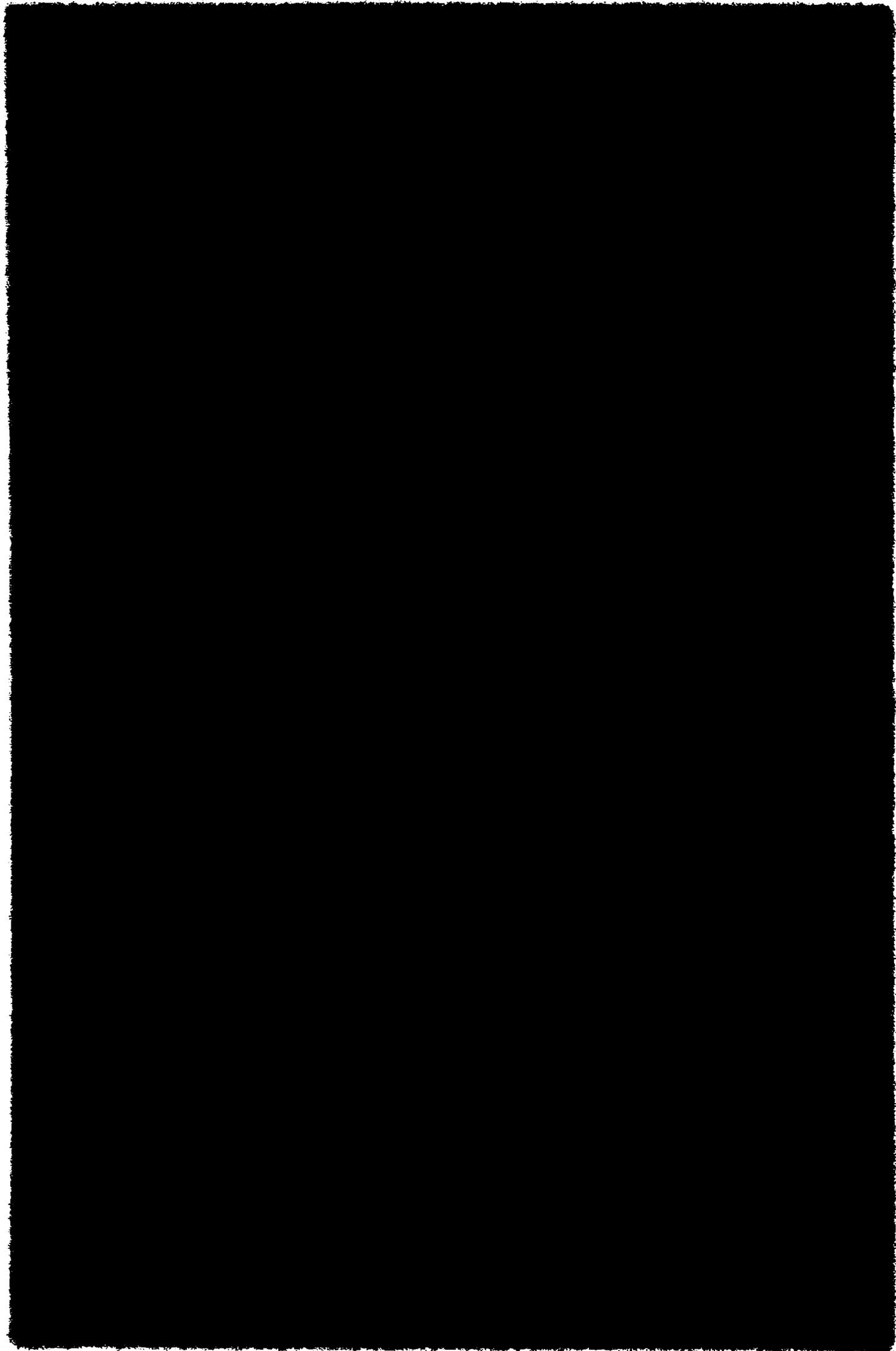


FIG.21. Curvas densidad de corriente-tiempo a potencial constante para cinc de alta pureza en solución deaireada de NaCl 0,1 M, pH=9,0.



potencial el que corresponde al potencial de picado del metal en la solución ensayada. En la Fig. 22 se han representado los resultados de tres experiencias independientes, pudiéndose observar la buena reproducibilidad del método.

El criterio adoptado para determinar el valor del potencial de ruptura se eligió en base a las curvas de la Fig. 23, correspondientes a una de las experiencias, en las que se muestra la variación de la corriente con el tiempo luego de raspar la superficie del metal a distintos potenciales. Se encuentra que el aumento del tiempo de repasivación coincide con un cambio en la forma de las curvas corriente-tiempo. Existe un rango de potenciales, más bajos que el potencial de ruptura, para los que la corriente experimenta un brusco aumento cuando se raspa la superficie metálica, pero disminuye rápidamente a valores correspondientes a la zona pasiva, alcanzando en pocos segundos el valor inicial. Cuando el raspado de la superficie metálica se realiza para un valor de potencial sólo 10 mV más alto que el potencial de picado, la corriente aumenta y se mantiene casi un orden de magnitud más alta que el valor inicial durante tiempos prolongados. Luego de unos 500 segundos la corriente comienza a disminuir y sólo en 4.700 segundos alcanza valores comparables a la corriente inicial. Simultáneamente, se observó una gran acumulación de productos de corrosión en la zona raspada, por lo tanto, la disminución final de la corriente no es el resultado de la formación de una capa pasivante invisible, sino la consecuencia de la obstrucción producida por los productos de corrosión en la zona atacada.

Las Figs. 24-31 muestran resultados similares obtenidos en soluciones alcalinas de NaCl 1,0 M, NaCl 0,01 M, Na₂SO₄ 0,05 M y KI 1,0 M. Los valores del potencial de ruptura co-

respondientes figuran en la Tabla IV. Este es el método que dió valores más reproducibles del potencial de ruptura: determinaciones efectuadas por duplicado o triplicado dieron resultados con una dispersión menor que 10 mV. Se observó una dispersión en los valores de tiempo de repasivación obtenidos, especialmente a potenciales más bajos que el potencial crítico. Esto se atribuyó a diferencias en la profundidad y extensión de los raspados producidos a cada potencial, dado que el método utilizado no permite controlar la severidad del mismo. La observación microscópica de las probetas después de aplicado este método reveló, en todas las soluciones ensayadas, una localización preferencial del ataque sobre la raya ocasionada por el estilete. Sólo en algunas probetas se observó una extensión del ataque a otras zonas de la superficie metálica, pero siempre a partir del área raspada.

El método de raspado y repasivación se aplicó también en soluciones neutras de cloruro de sodio, verificándose que en este medio el comportamiento del cinc de alta pureza es diferente al hallado en soluciones alcalinas. En solución de NaCl 0,1 M, pH=7,0, se encontró que el tiempo de repasivación aumenta continuamente con el potencial (Fig. 32). Comparando las Figs. 22 y 32 se ve que los valores de tiempo de repasivación medidos en esta solución son más altos que los obtenidos en medio alcalino. Por otra parte, las curvas corriente-tiempo (Fig. 33), indican que no existe ningún rango de potenciales para los que se produzca un verdadero proceso de repasivación; si bien la corriente vuelve al valor inicial, la forma de las curvas es semejante a las encontradas en soluciones alcalinas para valores de potencial más altos que el potencial crítico. En soluciones neutras de NaCl 1 M no fué posible obtener tiempos de repasivación medibles. Las curvas corriente-tiempo de la Fig. 34, muestran cla-

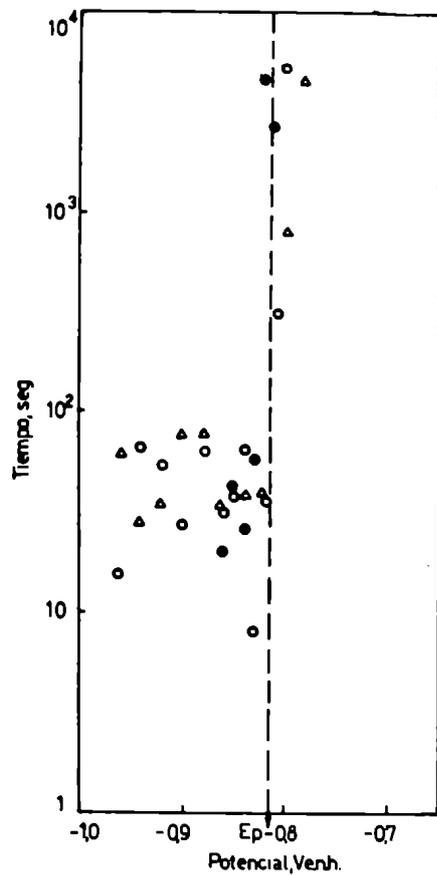


FIG.22. Variación del tiempo de repasivación con el potencial para cinc de alta pureza en solución de aireada de NaCl 0,1 M, pH=9,0.

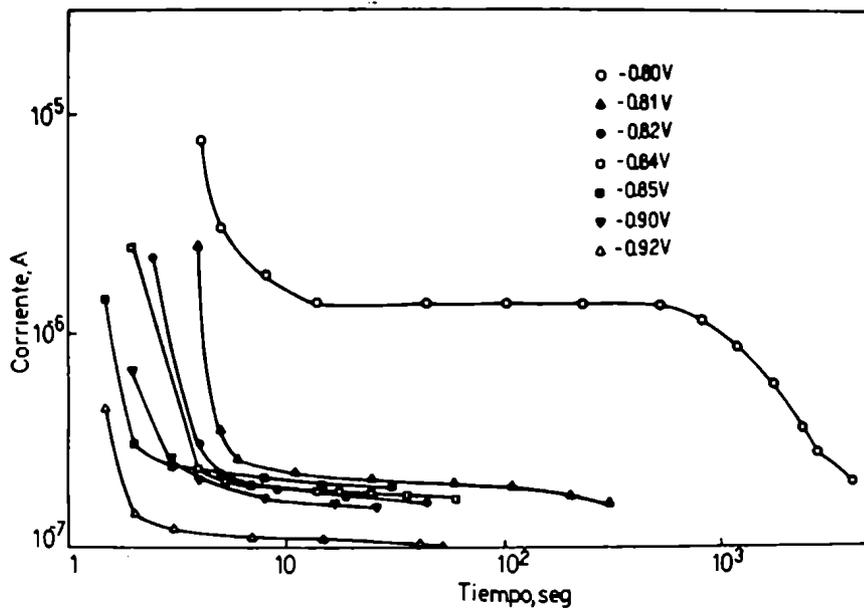
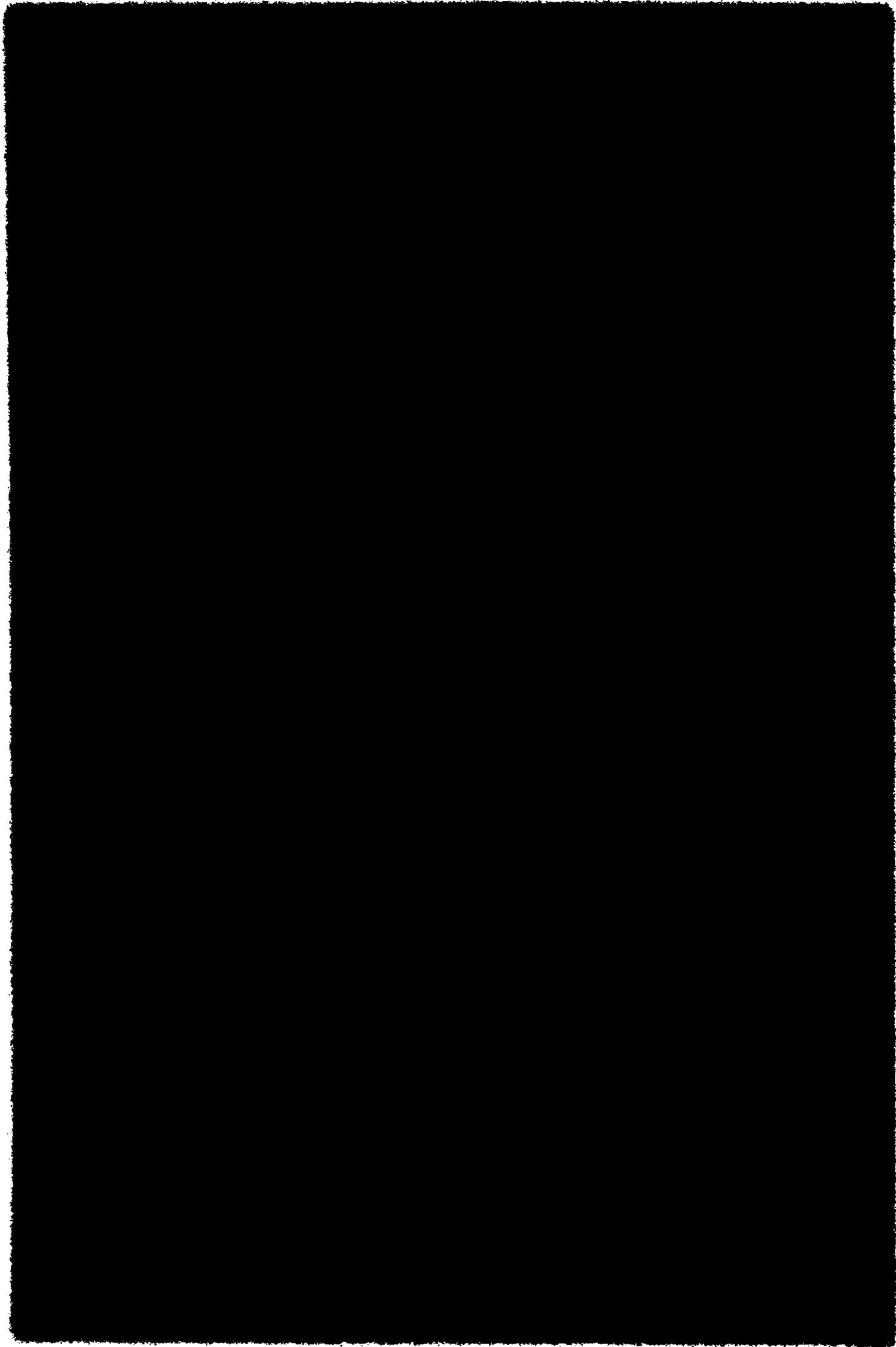


FIG.23. Curvas corriente-tiempo a potencial constante luego de raspar la superficie metálica para cinc de alta pureza en solución de aireada de NaCl 0,1 M, pH=9,0.



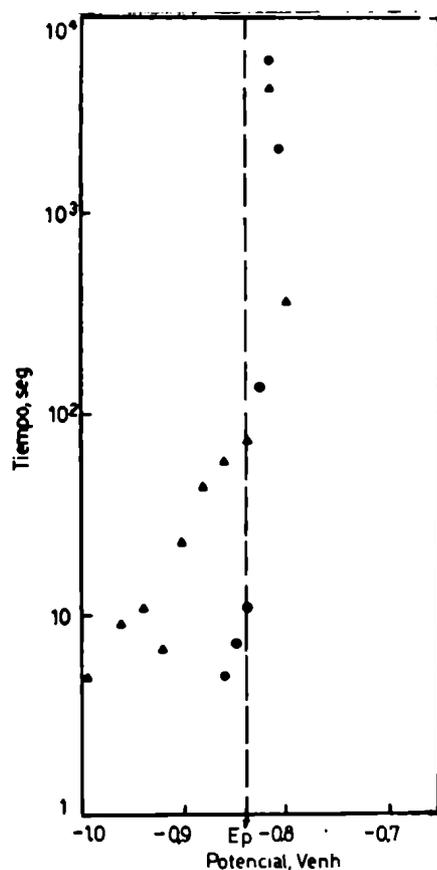


FIG.24. Variación del tiempo de repasivación con el potencial para cinc de alta pureza en solución deaireada de NaCl 1,0 M, pH=9,0.

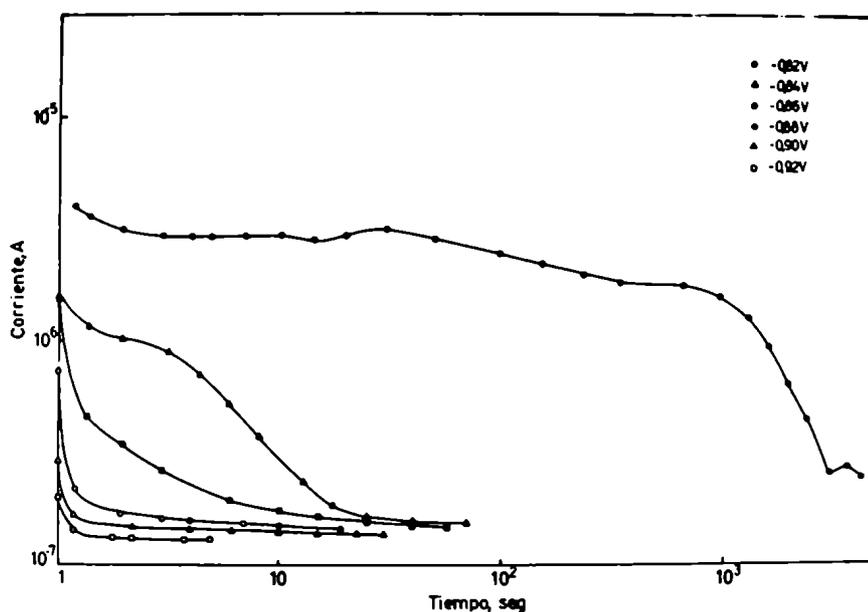
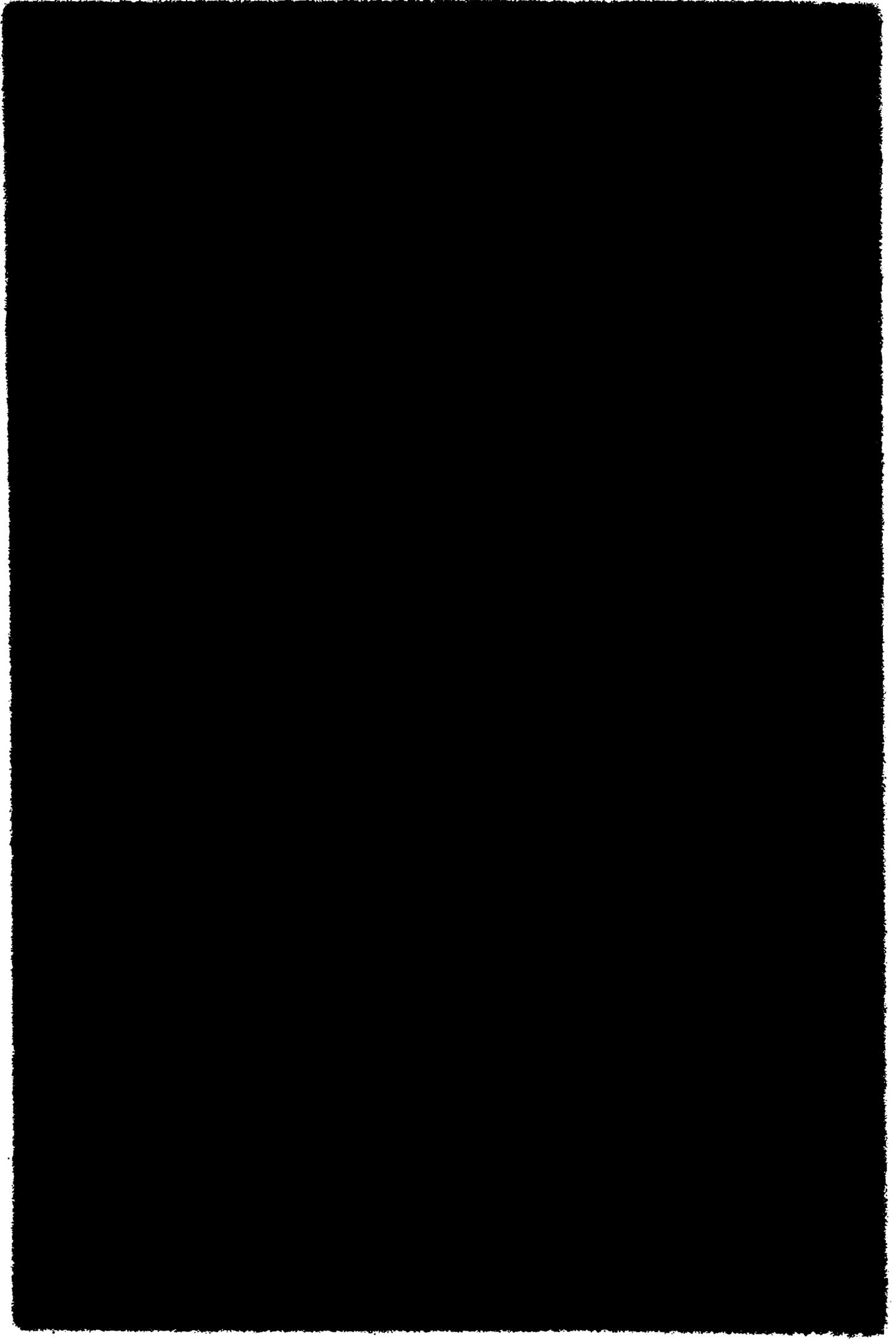


FIG.25. Curvas corriente-tiempo a potencial constante luego de raspar la superficie metálica para cinc de alta pureza en solución deaireada de NaCl 1,0 M, pH=9,0.



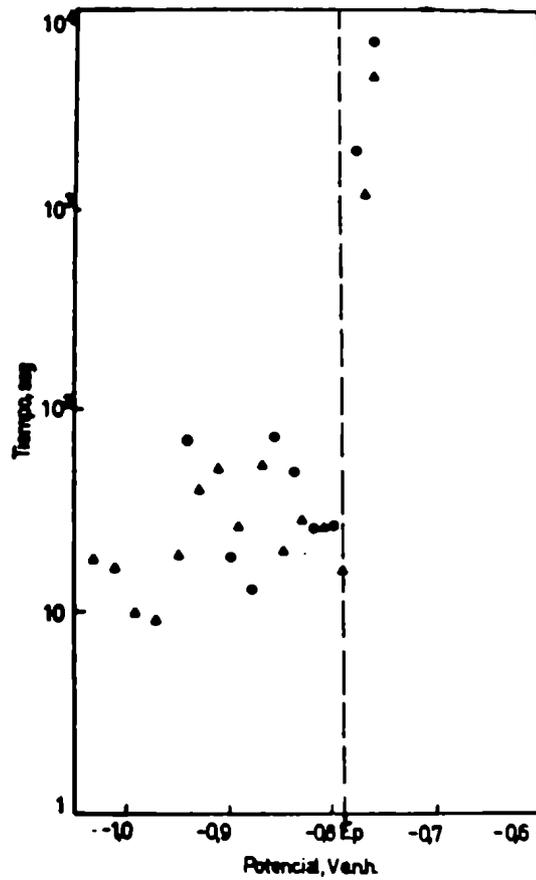


FIG.26. Variación del tiempo de repasivación con el potencial para cinc de alta pureza en solución deaerada de NaCl 0,01 M, pH=9,0.

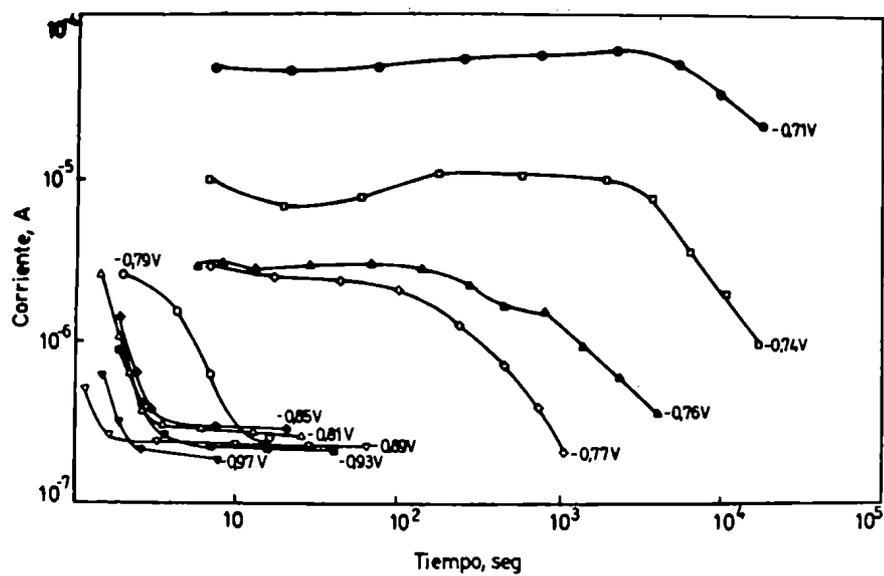
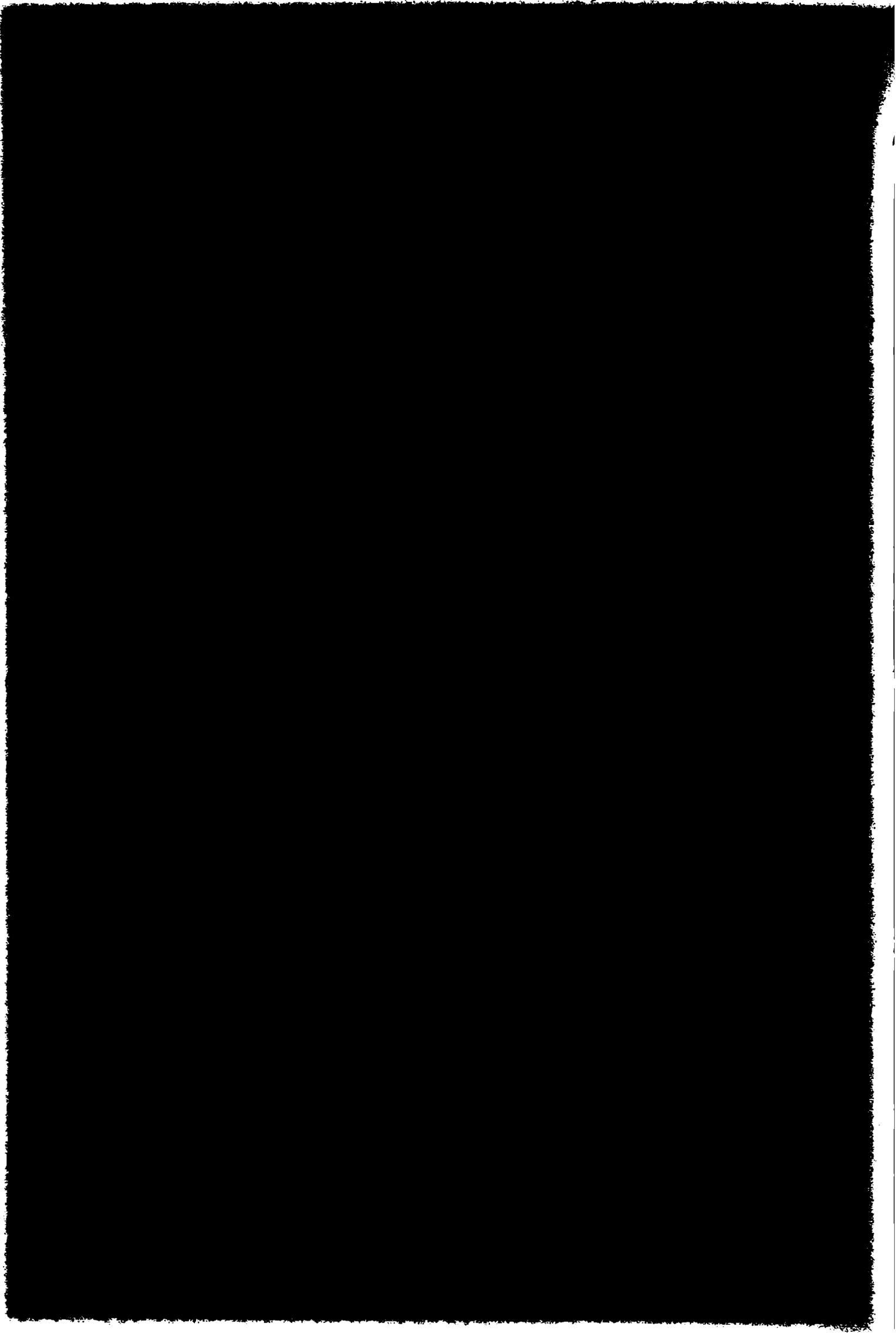


FIG.27. Curvas corriente-tiempo a potencial constante luego de raspar la superficie metálica para cinc de alta pureza en solución deaerada de NaCl 0,01 M, pH=9,0.



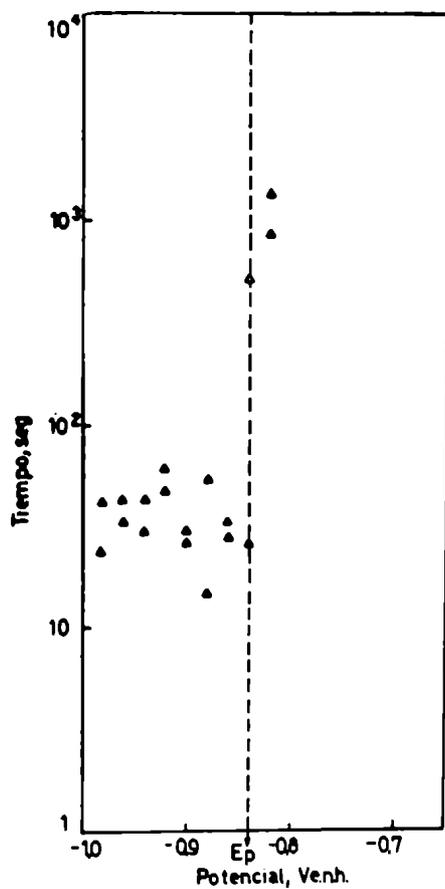


FIG.28. Variación del tiempo de repasivación con el potencial para cinc de alta pureza en solución deaireada de Na_2SO_4 0,5 M, pH=9,0.

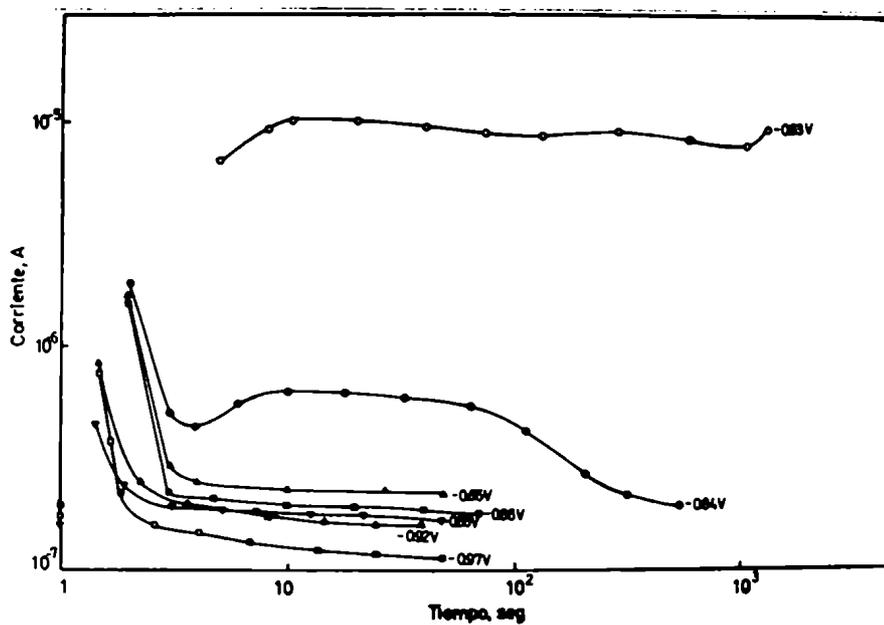
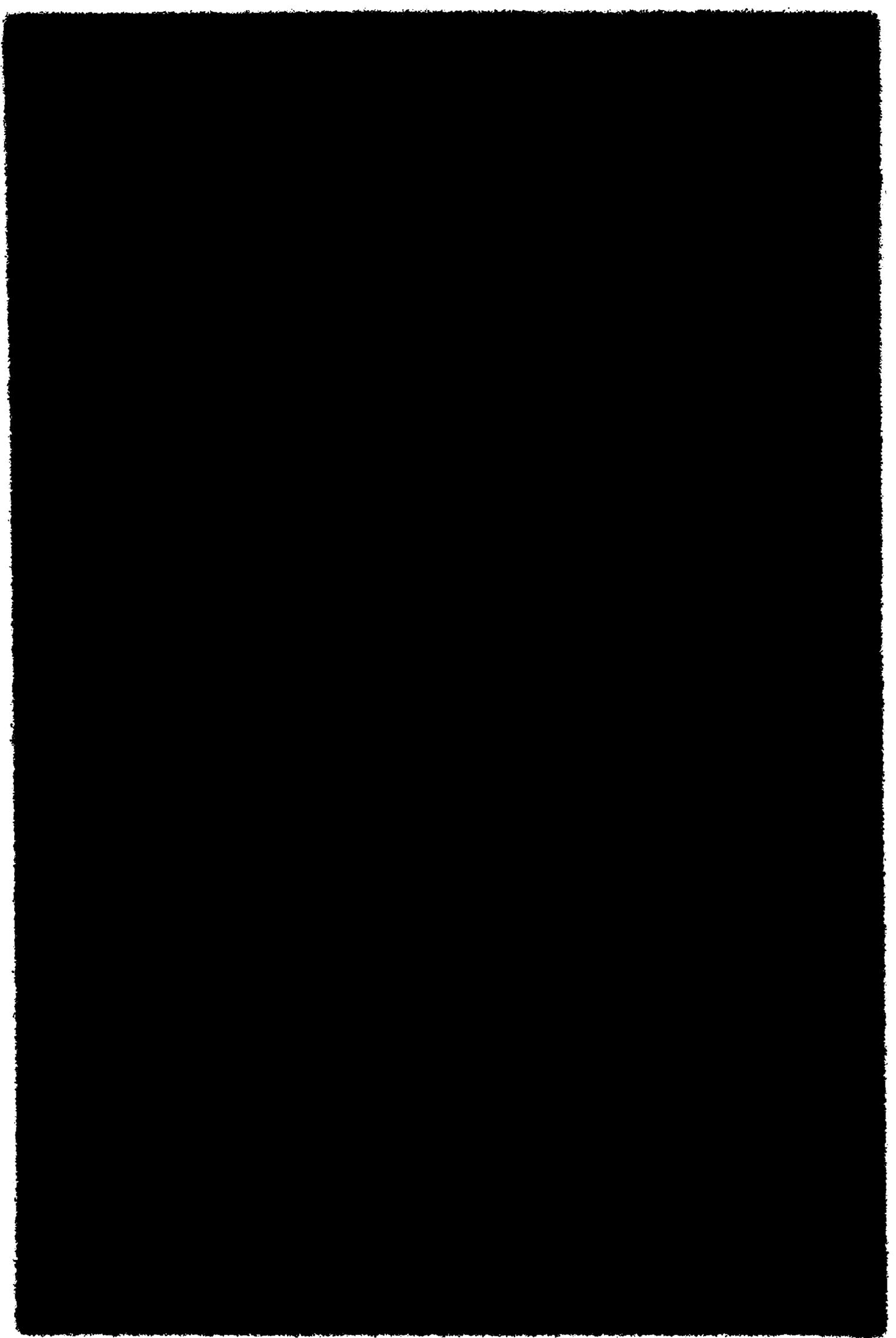


FIG.29. Curvas corriente-tiempo a potencial constante para cinc de alta pureza en solución deaireada de Na_2SO_4 0,5 M, pH=9,0.



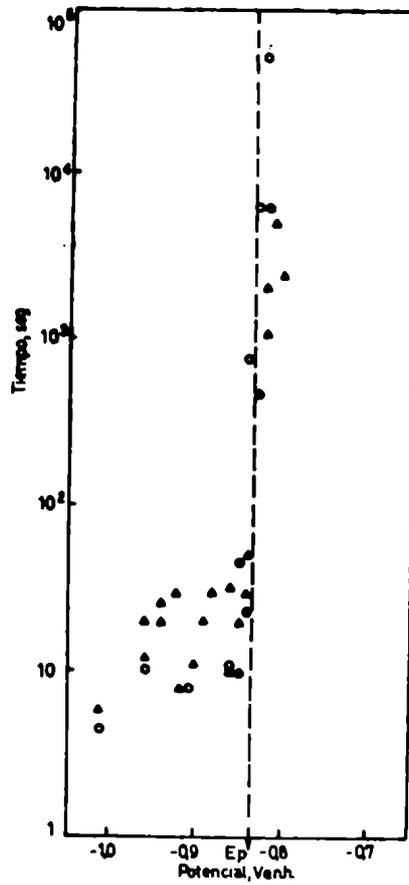


FIG.30. Variación del tiempo de repasivación con el potencial para cinc de alta pureza en solución deaireada de KI 1,0 M, $pH=9,0$.

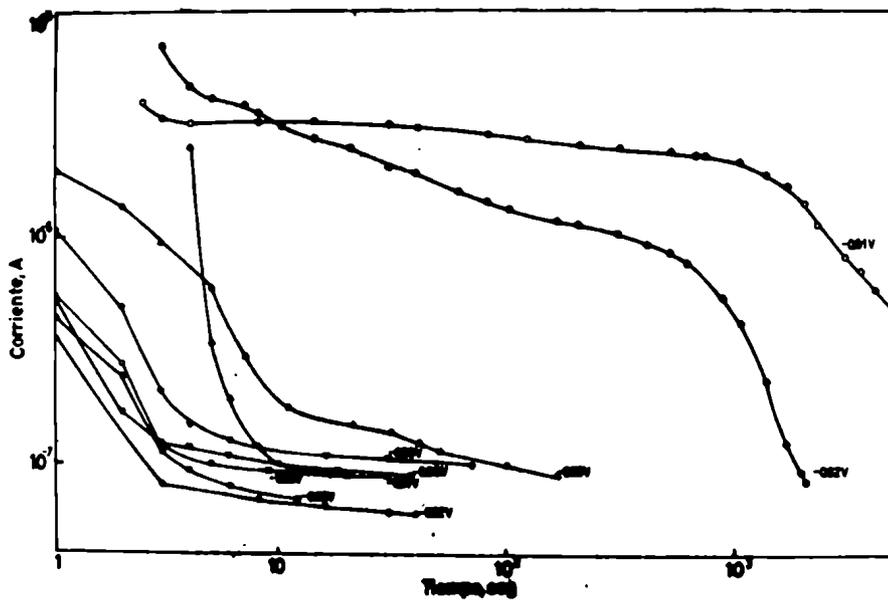


FIG.31. Curvas corriente-tiempo a potencial constante luego de raspar la superficie metálica para cinc de alta pureza en solución deaireada de KI 1,0 M, $pH=9,0$.

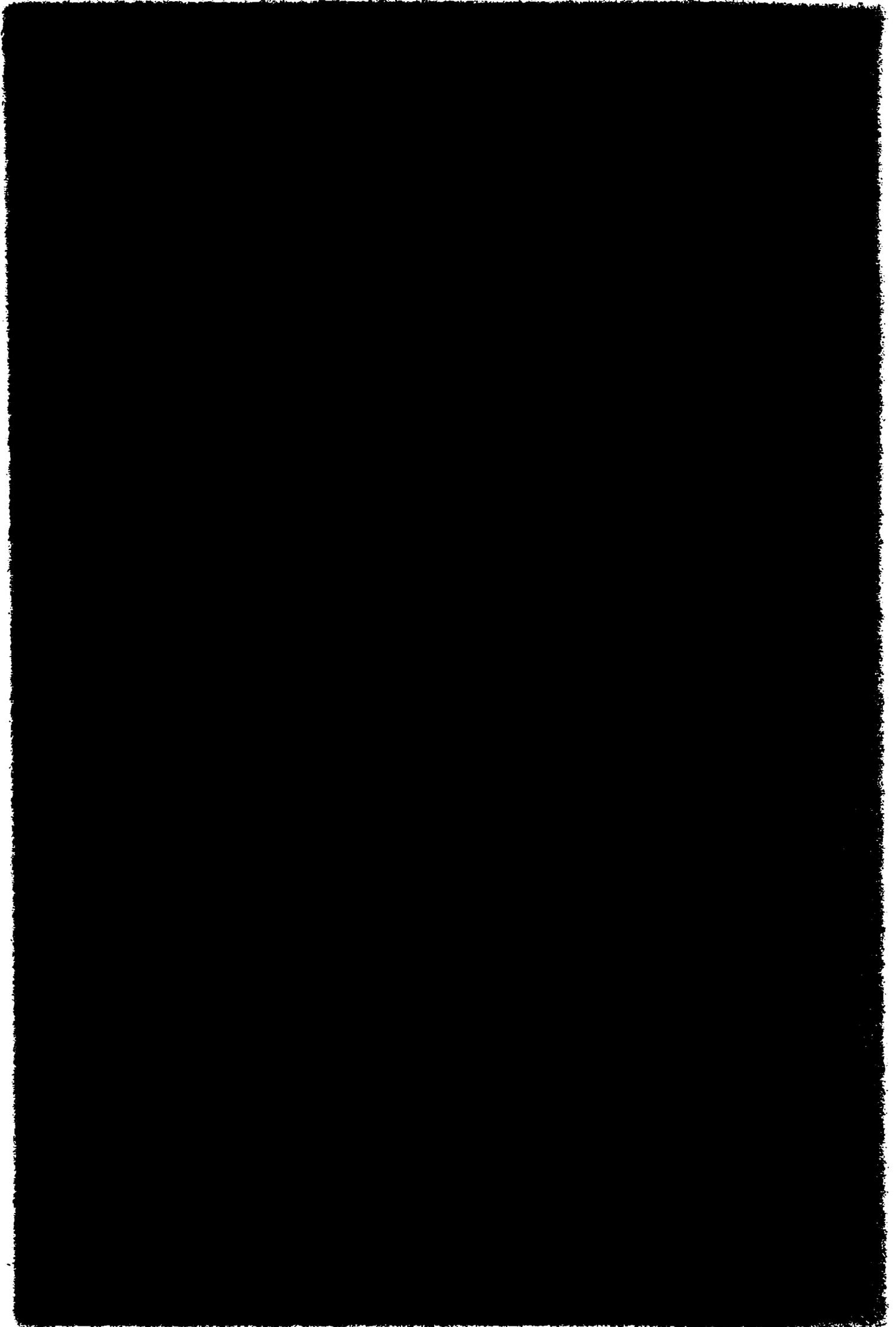


TABLA IV. POTENCIALES DE RUPTURA DE CINCO DE ALTA PUREZA

TECNICA SOLUCION	CURVAS DE POLARIZACION ANODICA	CURVAS <i>i</i> vs <i>t</i>	MEDICION DE TIEMPOS DE REPASIVACION
NaCl 1,0 M pH=9,0	-0,79 V	-0,81 V	-0,83 V a -0,84 V
NaCl 0,1 M pH=9,0	-0,78 V a -0,64 V	-0,78 V	-0,80 V a -0,82 V
NaCl 0,01 M pH=9,0	-0,72 V a -0,66 V		-0,79 V
Na ₂ SO ₄ 0,5 M pH=9,0	-0,79 V a -0,74 V		-0,84 V a -0,85 V
KI 1,0 M pH=9,0	-0,78 V a -0,74 V	-0,81 V	-0,83 V a -0,84 V
NaCl 1,0 M pH=7,0	-0,83 V	-0,84 V	No repasiva
NaCl 0,1 M pH=7,0	-0,74 V a -0,81 V	-0,81 V (?)	No repasiva
NaNO ₃ 1,0 M pH=9,0	-0,52 V		-0,66 V
NaCl 1,0 M			
Na ₂ B ₄ O ₇ · 10 H ₂ O 0,01 M pH=9,2	-0,76 V		-0,80 V

TABLA IV (cont.)

SOLUCION	CURVAS DE POLARIZACION ANODICA	CURVAS i vs t	MEDICION DE TIEMPOS DE REPASIVACION
TECNICA NaCl 1,0 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ 0,05 M pH=9,2			-0,78 V
NaCl 1,0 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ 0,005 M pH=9,2			-0,80 V a -0,81 V
NaCl 0,1 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ 0,05 M pH=9,2			-0,70 V a -0,66 V

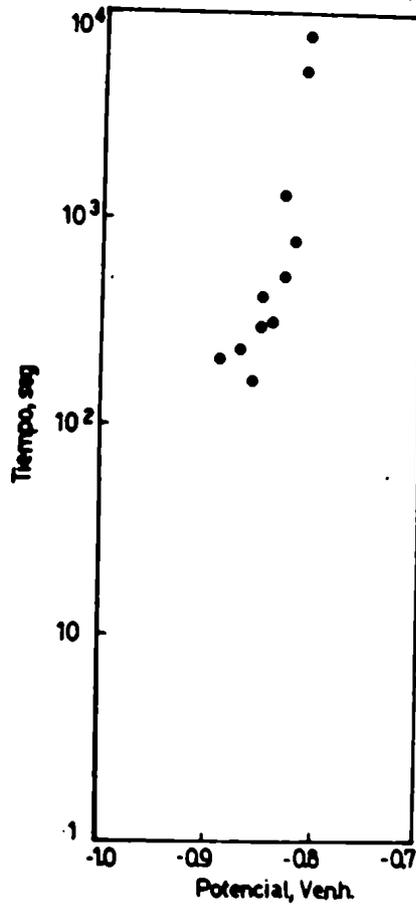


FIG.32. Variación del tiempo de repasivación con el potencial para cinc de alta pureza en solución neutra deaireada de NaCl 0,1 M.

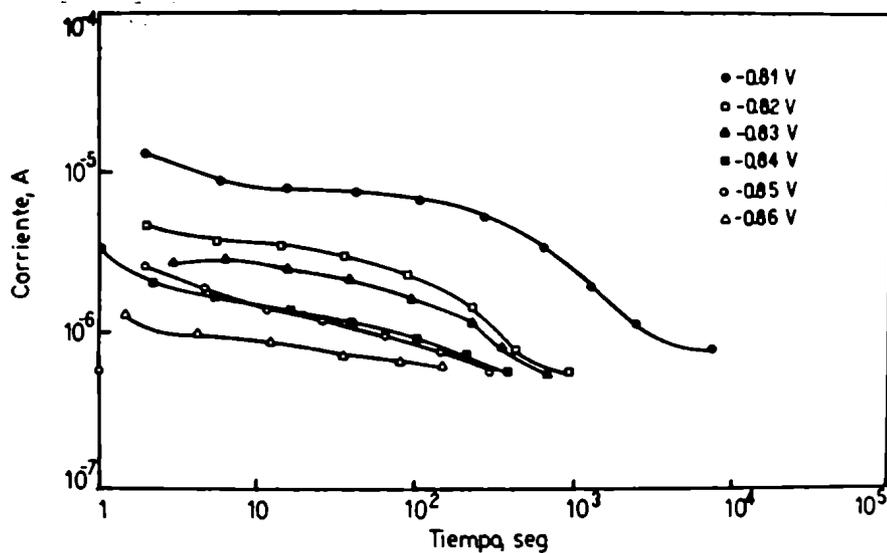
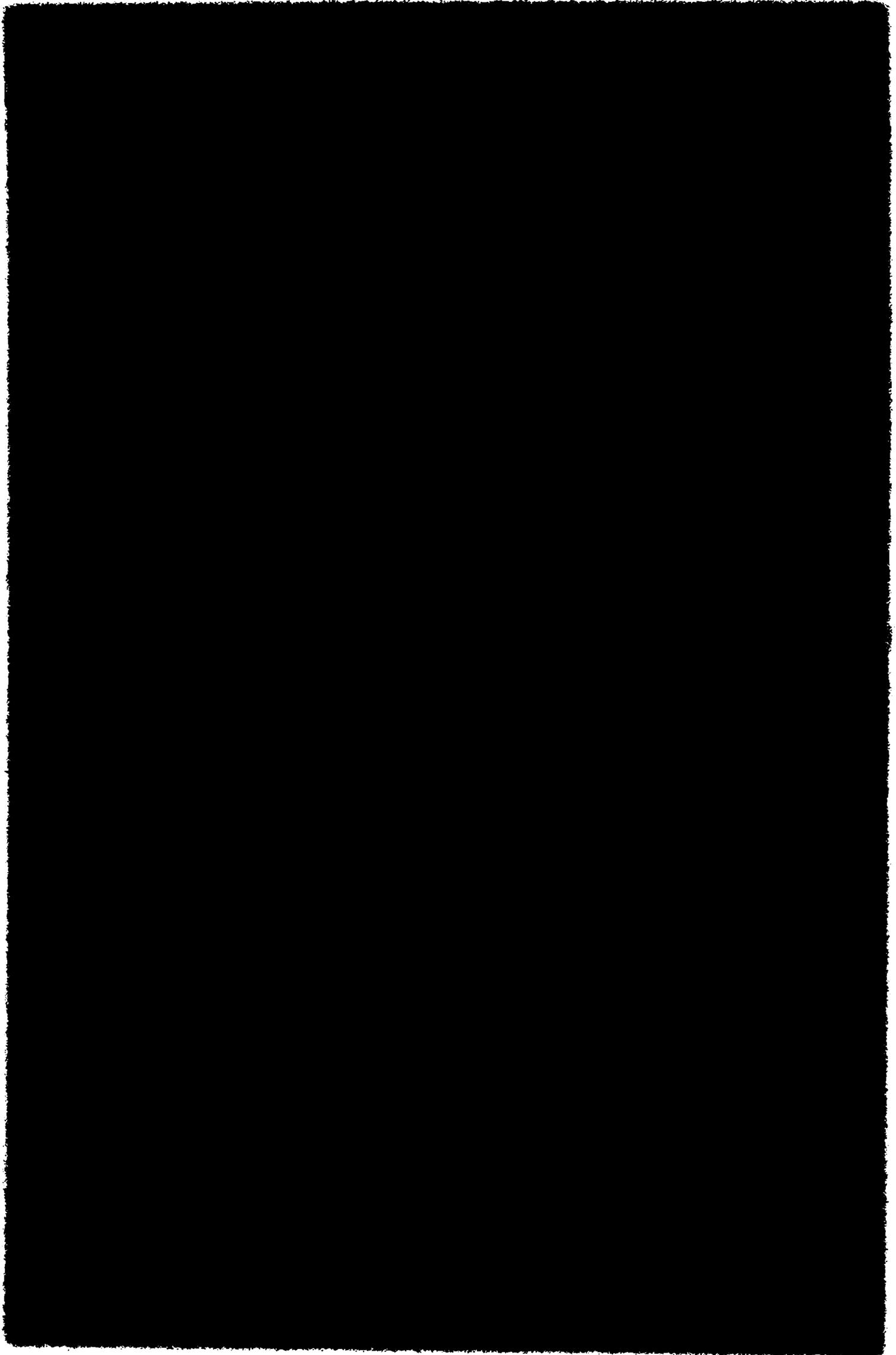


FIG.33. Curvas corriente-tiempo a potencial constante luego de raspar la superficie metálica para cinc de alta pureza en solución neutra deaireada de NaCl 0,1 M. .



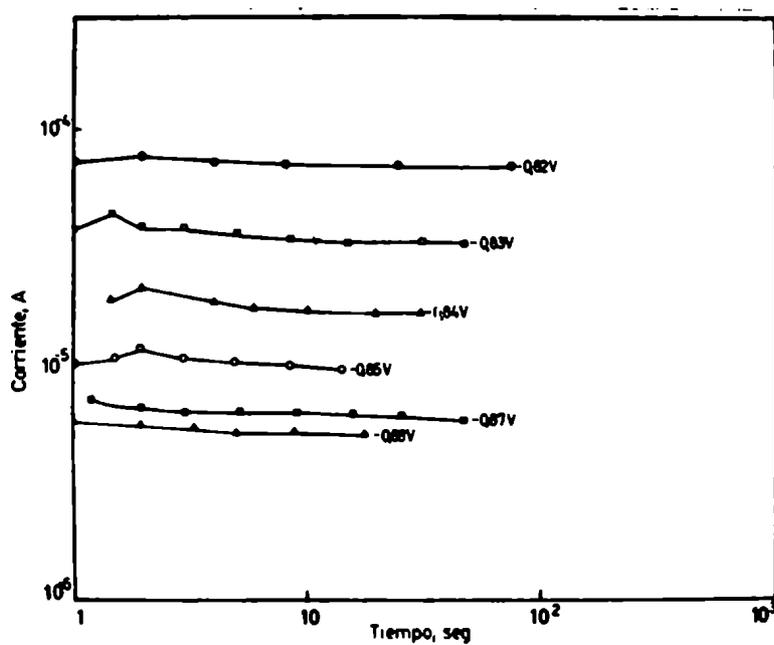
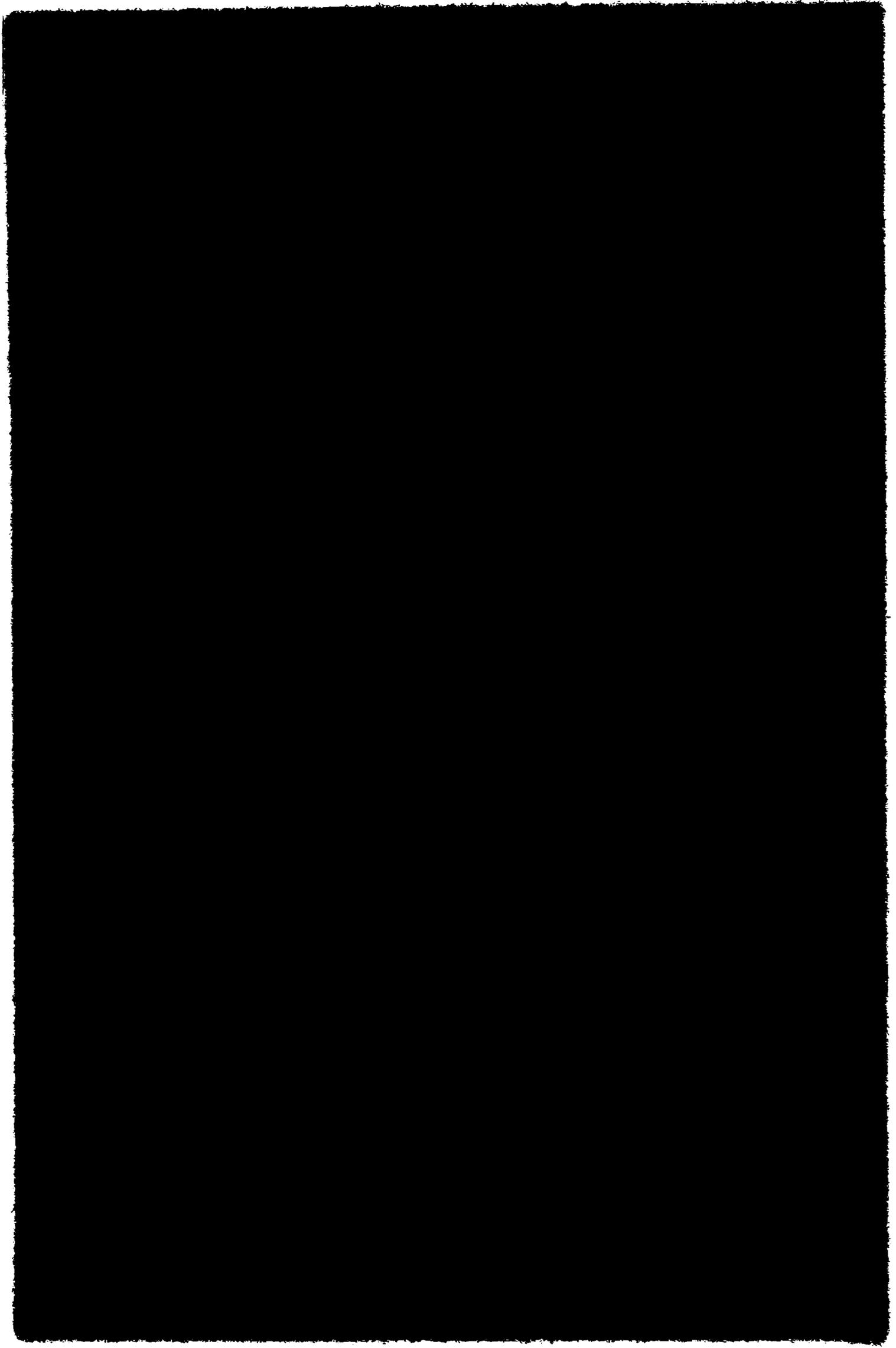


FIG.34. Curvas corriente-tiempo a potencial constante luego de raspar la superficie metálica para cinc puro en solución neutra deaireada de NaCl 1,0 M.



ramente el comportamiento del metal en este medio. Se encontró que la corriente no experimenta un aumento significativo cuando se raspa la superficie metálica y, si bien alcanza en pocos segundos la corriente inicial, su valor aumenta en forma continua con el potencial, indicando la disolución del metal. En estas experiencias no se encontró una localización preferencial del ataque en la zona raspada, sino que se extiende en grandes áreas de la superficie metálica.

2.3.4. Mediciones electroquímicas en soluciones de NaCl tamponadas con borato de sodio, pH=9,2

La curva de polarización del cinc de alta pureza en soluciones deaireadas de NaCl 1,0 M tamponadas con borato de sodio ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ 0,01 M, pH=9,2) es semejante a la encontrada en ausencia de borato, con la existencia de un potencial crítico que separa la zona pasiva de la zona donde se produce el picado. El único cambio importante es un aumento de alrededor de 30 mV en el valor del potencial de ruptura. También cuando se aplica el método de medición de tiempos de repasivación el comportamiento del metal es semejante al observado en ausencia de borato, mostrando la existencia de un potencial de ruptura por encima del cual se produce un marcado aumento del tiempo de repasivación y una sensible modificación del comportamiento de la corriente luego de raspar la superficie metálica (Figs. 35 y 36). También el potencial de ruptura determinado por este método es unos 30 mV-40 mV más alto que el obtenido en ausencia de borato (Tabla IV). Otra diferencia observada fué que la tendencia a acumular productos de corrosión en la zona raspada para valores de potencial superiores al potencial de picado es, en

este medio, mucho más marcada que en soluciones sin tamponar.

En soluciones de NaCl 1,0 M + Na₂B₄O₇·10 H₂O 0,05 M y NaCl 1,0 M + Na₂B₄O₇·10 H₂O 0,005 M la aplicación del método de medición de tiempos de repasivación también dió resultados comparables a los obtenidos en ausencia de borato. En ambos electrolitos el potencial de ruptura es más alto que el obtenido por el mismo método en soluciones sin tamponar, aumentando su valor cuando aumenta la concentración de tampón de la solución (Tabla IV).

Disminuyendo aún más la relación entre concentración de ión agresivo y concentración de tampón (NaCl 0,1 M + Na₂B₄O₇·10 H₂O 0,05 M, pH=9,2) se encontró un efecto más marcado de este último sobre el comportamiento anódico del cinc. Cuando se aplica el método de raspado y repasivación no se producen variaciones apreciables de la corriente cuando se raspa la superficie metálica por debajo del potencial de ruptura. Cuando el potencial aplicado se aumenta hasta valores comprendidos entre -0,70 V y -0,67 V la corriente experimenta bruscas fluctuaciones, alcanzando valores que se apartan más de un orden de magnitud de los valores correspondientes a la zona pasiva, para volver luego con algunas oscilaciones a la corriente inicial. Estas fluctuaciones de la corriente son independientes del raspado de la superficie metálica. Simultáneamente con las fluctuaciones de corriente se observó sobre la superficie de la probeta la aparición de zonas atacadas cubiertas por voluminosos precipitados de productos de corrosión, lo cual evidencia que se ha producido la ruptura de la pasividad. Para potenciales más altos la corriente aumenta en forma decidida. Aún cuando no fué posible obtener un valor preciso del potencial de picado en este medio, se encontró que la ruptura de la pasividad se produce en un rango de potenciales

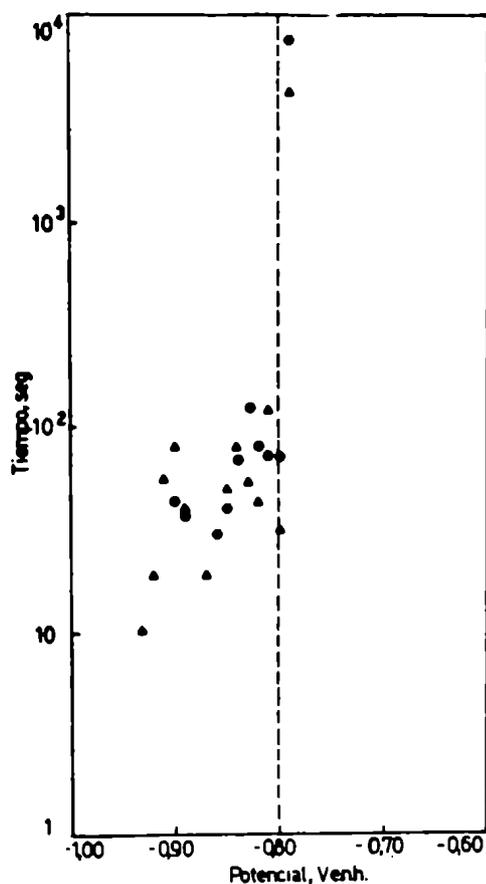


FIG.35. Variación del tiempo de repasivación con el potencial para cinc de alta pureza en solución deaireada de NaCl 1,0 M + $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 0,01 M. ($\text{pH}=9,2$).

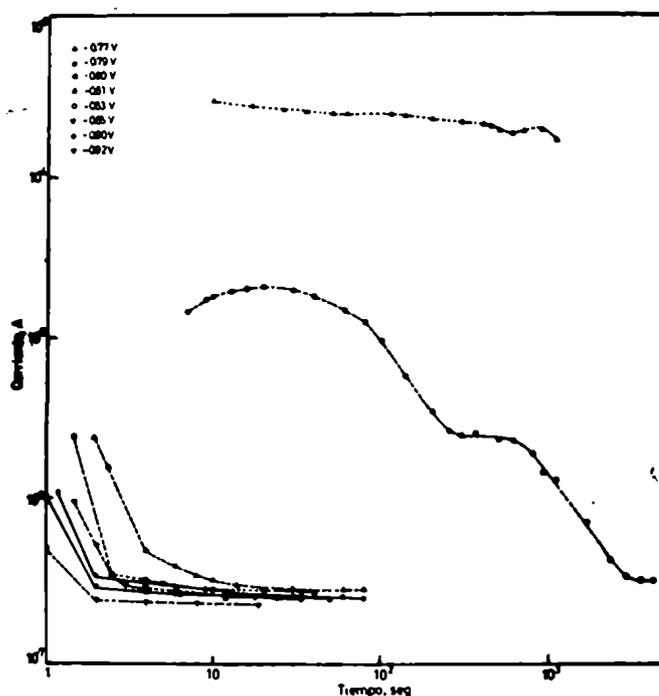
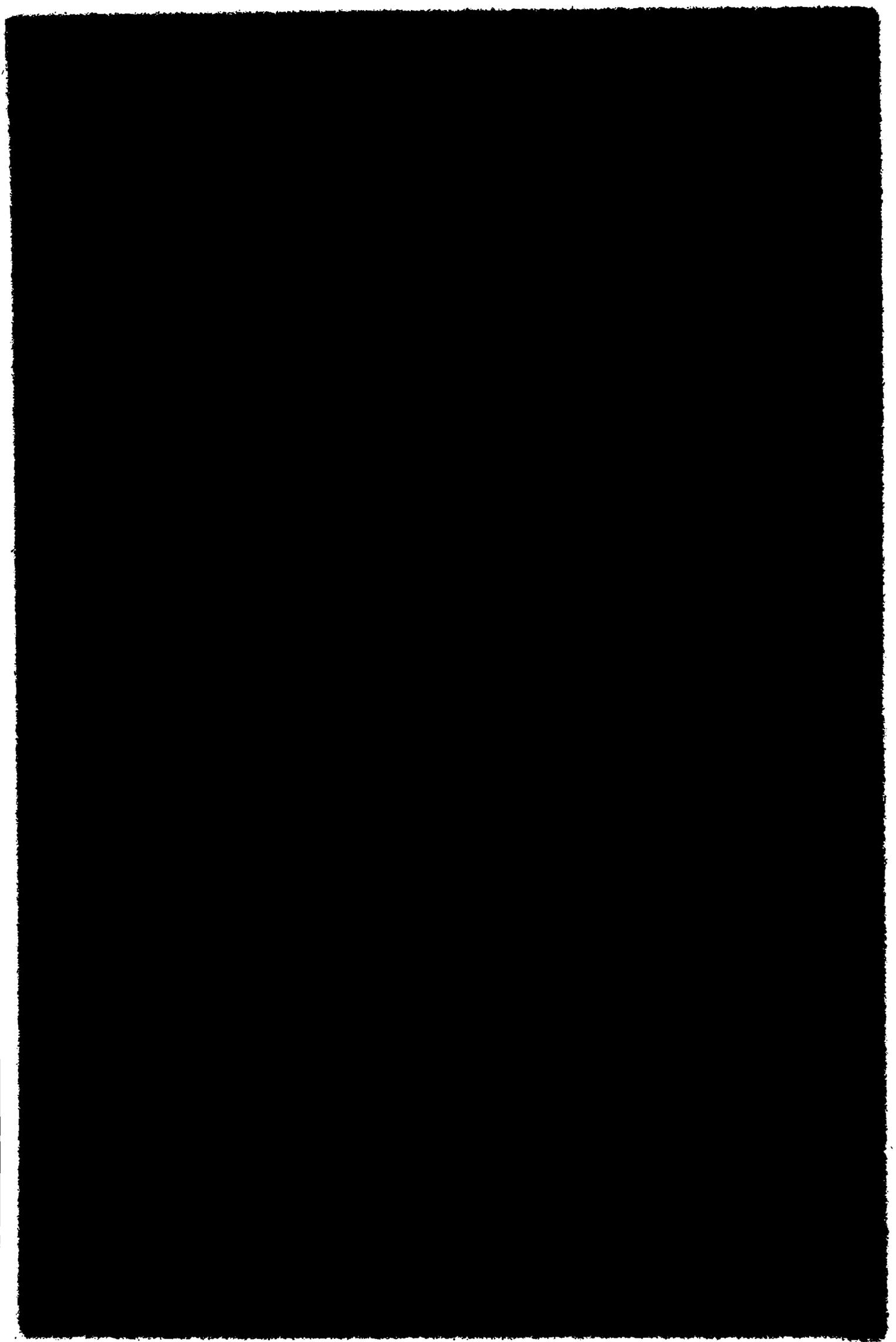


FIG.36. Curvas corriente-tiempo a potencial constante luego de raspar la superficie metálica para cinc de alta pureza en solución deaireada de NaCl 1,0 M + $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 0,01 M ($\text{pH}=9,2$).



más de 100 mV superiores al potencial de ruptura en solución de NaCl 0,1 M sin tamponar. A diferencia de lo observado en las demás soluciones ensayadas no se observó un ataque preferencial en la raya producida por el estilete sino que el mismo se presenta también en otras zonas de la superficie metálica.

2.3.5. Mediciones electroquímicas en solución de NaNO_3 1 M, pH=9,0

Las mediciones electroquímicas realizadas en soluciones deaireadas de nitrato de sodio se describen por separado debido a que los resultados obtenidos difieren considerablemente de los encontrados en las demás soluciones ensayadas.

La reducción catódica previa no se pudo aplicar al cinc en soluciones de NaNO_3 en la forma descrita para las demás soluciones ensayadas pues al aplicar un potencial de -1,20 V la densidad de corriente catódica resultante era muy alta, del orden de $0,2 \text{ A/cm}^2$, observándose una clara alteración de la superficie de las probetas. Esta dificultad condujo a efectuar el pretratamiento catódico en forma galvanostática, aplicando a las probetas una densidad de corriente catódica de $5,5 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ durante 15 minutos. Durante este pretratamiento el potencial de las probetas se estabiliza en alrededor de -1,08 V.

Las curvas de polarización potencioestáticas cuasiestacionarias del cinc en solución de NaNO_3 1,0 M son semejantes a las ya descritas, mostrando la existencia de una zona pasiva y un potencial de ruptura (Fig. 37). Sin embargo, tanto el valor del potencial de corrosión, -0,86 V, como el valor del potencial de ruptura, -0,52 V, son marcadamente superiores a los valores obtenidos por este método en las otras soluciones ensayadas.

La existencia de un potencial de ruptura del cinc en soluciones de NaNO_3 1,0 M, $\text{pH}=9,0$, se confirmó aplicando la técnica de medición de tiempos de repasivación (Figs. 38 y 39). Se encontró que a partir de un valor de potencial de $-0,66$ V hay un marcado aumento del tiempo de repasivación y la corriente, si bien tiende a volver al valor inicial, lo hace muy lentamente y con algunas oscilaciones. También en este medio se observó que para potenciales más altos que el potencial de ruptura la disminución de la corriente era acompañada por la acumulación de abundantes productos de corrosión sobre la raya resultante del raspado.

El ataque del cinc en soluciones de nitrato de sodio se presenta bajo la forma de picaduras individuales y bien diferenciadas (Fig. 40). Sólo cuando la densidad de corriente alcanza valores relativamente elevados, del orden de $0,1 \text{ A/cm}^2$, se encontraron algunas zonas de las probetas en las que el ataque es más extendido. En las picaduras se observó una cierta tendencia al desarrollo de planos cristalográficos, aunque ésto es poco distinguible debido a la gran acumulación de productos de corrosión en el interior de las mismas, los cuales no pudieron ser eliminados por lavado de las probetas con solución saturada de acetato de amonio.

Para completar el estudio del comportamiento del cinc en soluciones de nitrato, se hicieron mediciones electroquímicas en solución de HNO_3 1,0 M. Se encontró que en soluciones de aireadas de ácido nítrico el potencial de corrosión del cinc alcanza valores comprendidos entre $-0,66$ V y $-0,65$ V, permaneciendo estable en ese valor durante más de 24 horas. Las curvas de polarización determinadas en este medio mostraron que cualquier pequeña polarización, ya fuera positiva o negativa, era acompañada por un gran aumento de la densidad de corriente anódica o

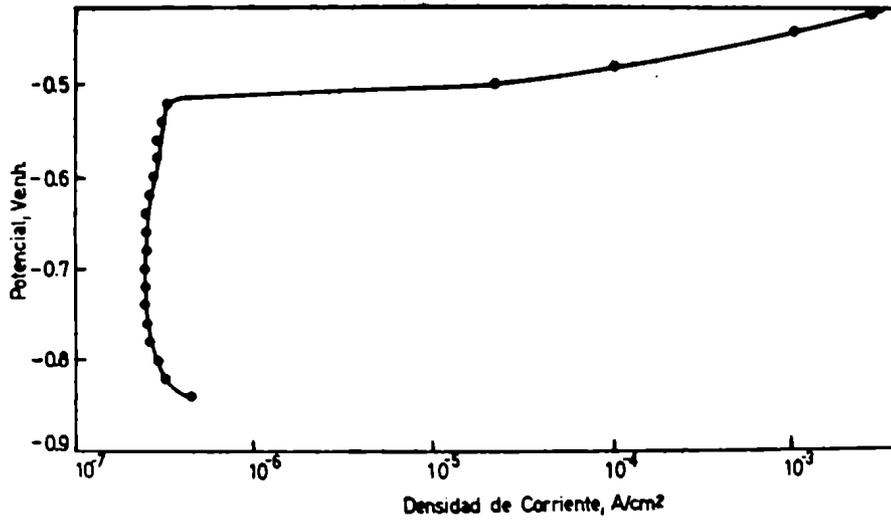


FIG.37. Curva de polarización anódica del cinc de alta pureza en solución deaireada de NaNO_3 1,0 M, $\text{pH}=9,0$.

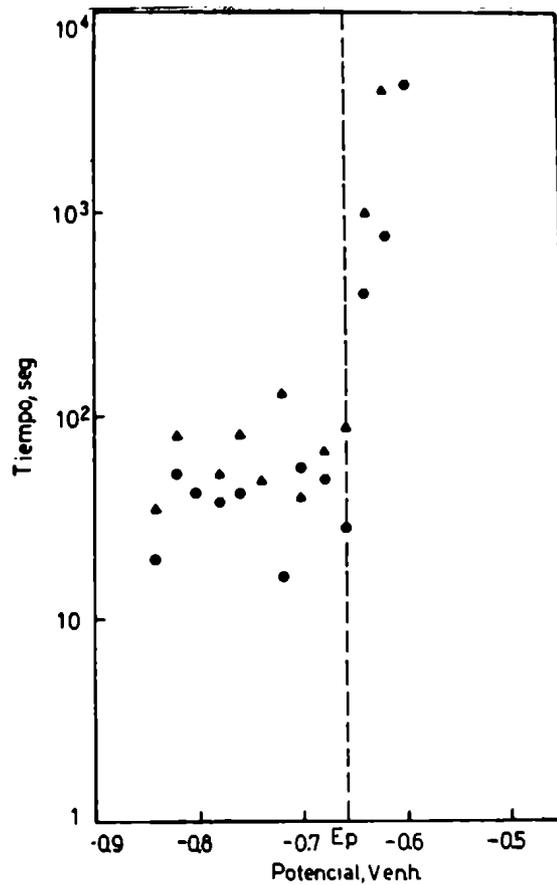
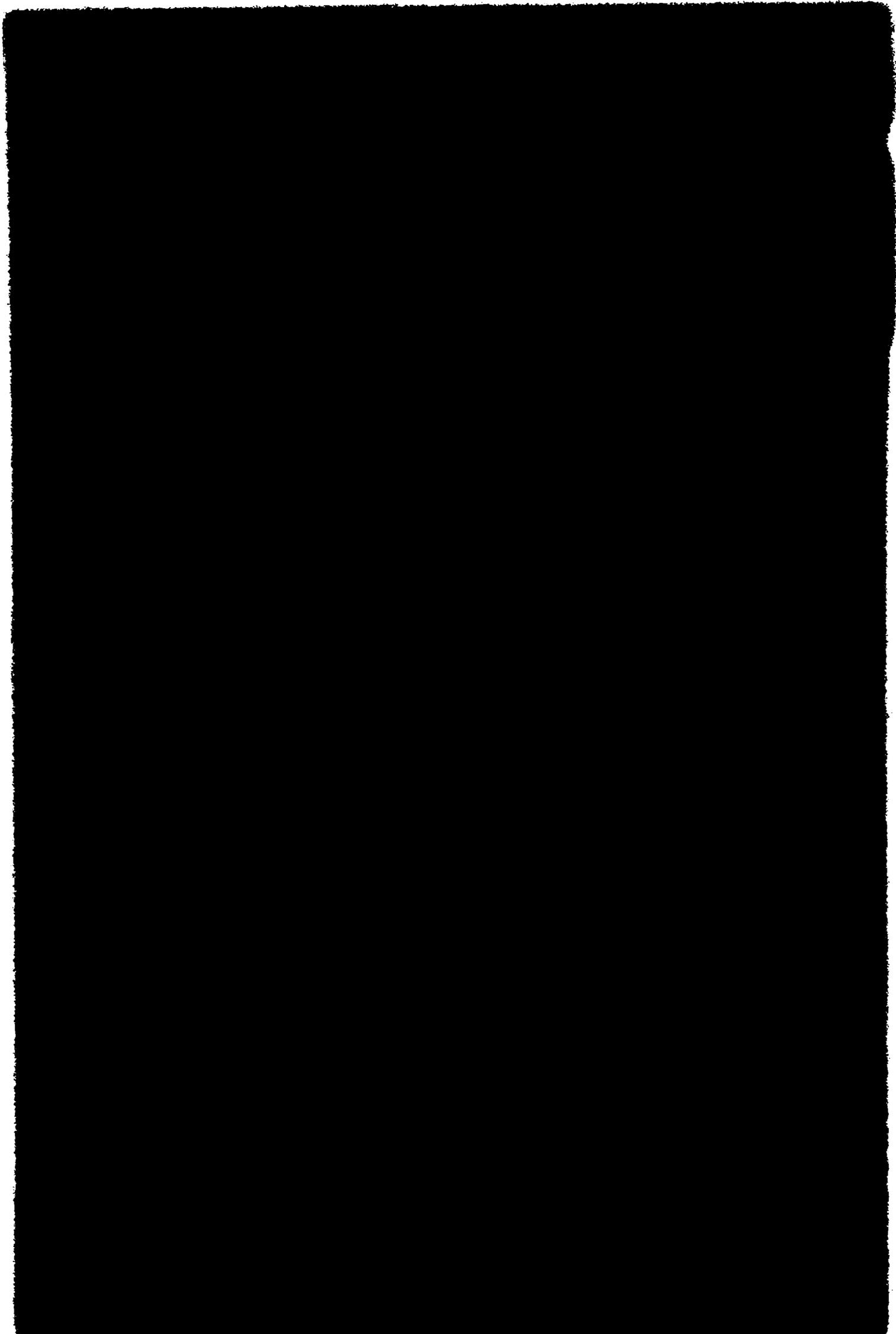


FIG.38. Variación del tiempo de repasivación con el potencial para cinc de alta pureza en solución deaireada de NaNO_3 1,0 M, $\text{pH}=9,0$.



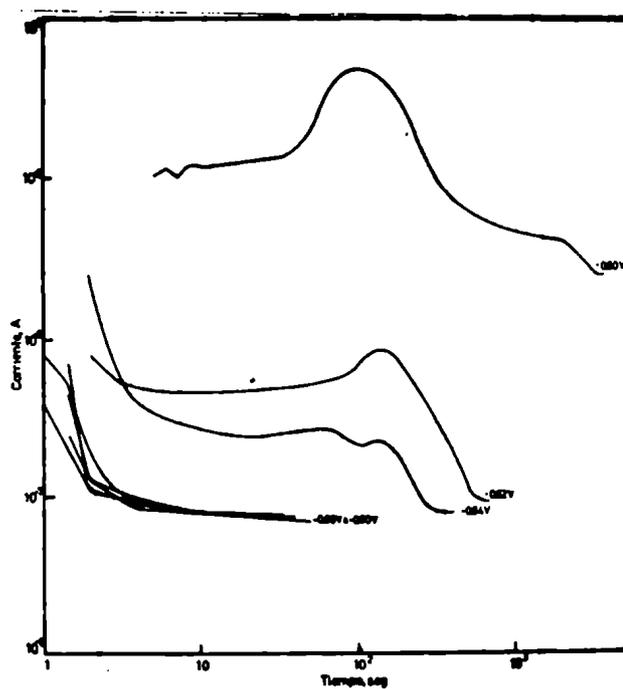
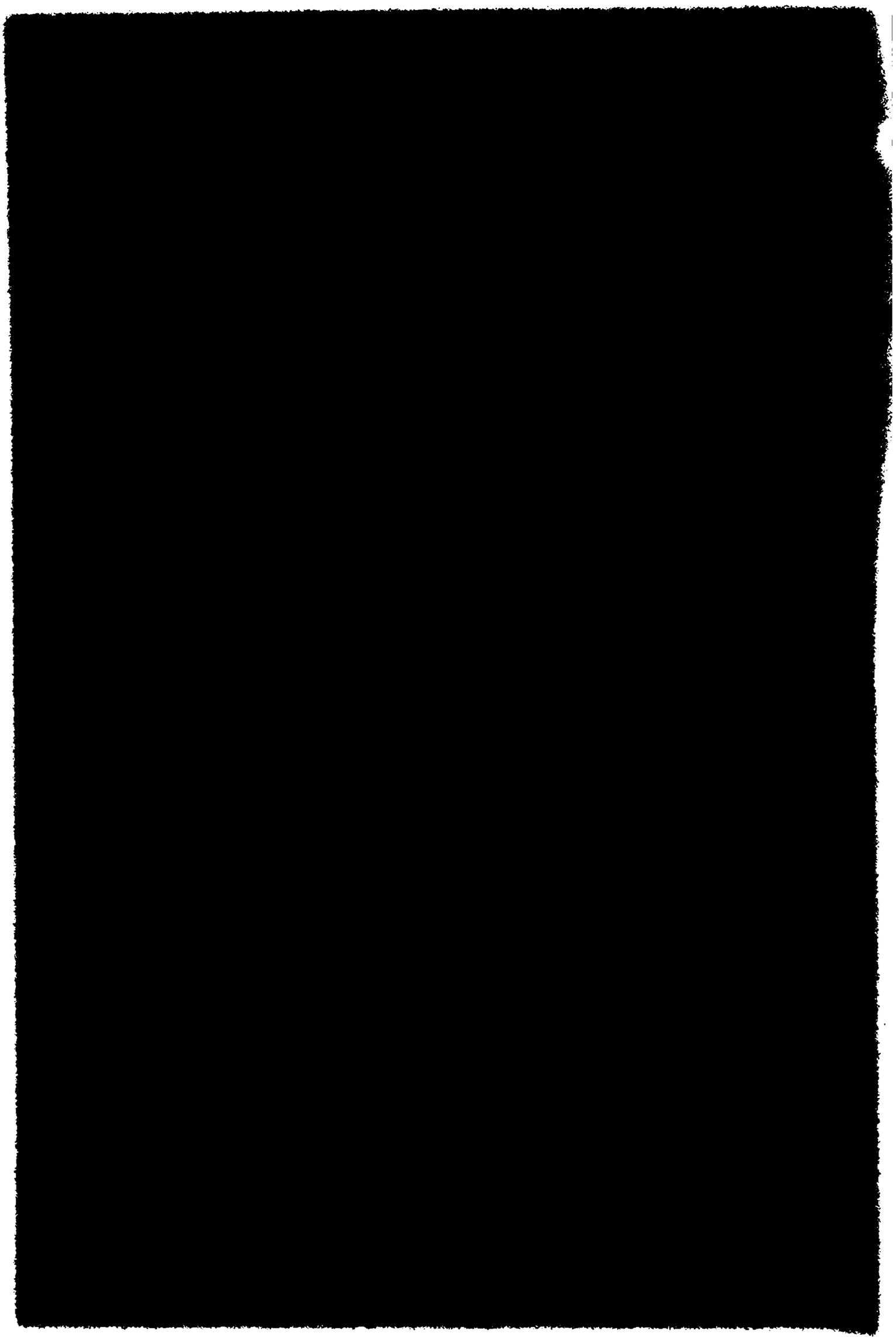


FIG.39. Curvas corriente-tiempo a potencial constante luego de raspar la superficie metálica para cinc de alta pureza en solución deaireada de NaNO_3 1,0 M, $\text{pH}=9,0$.



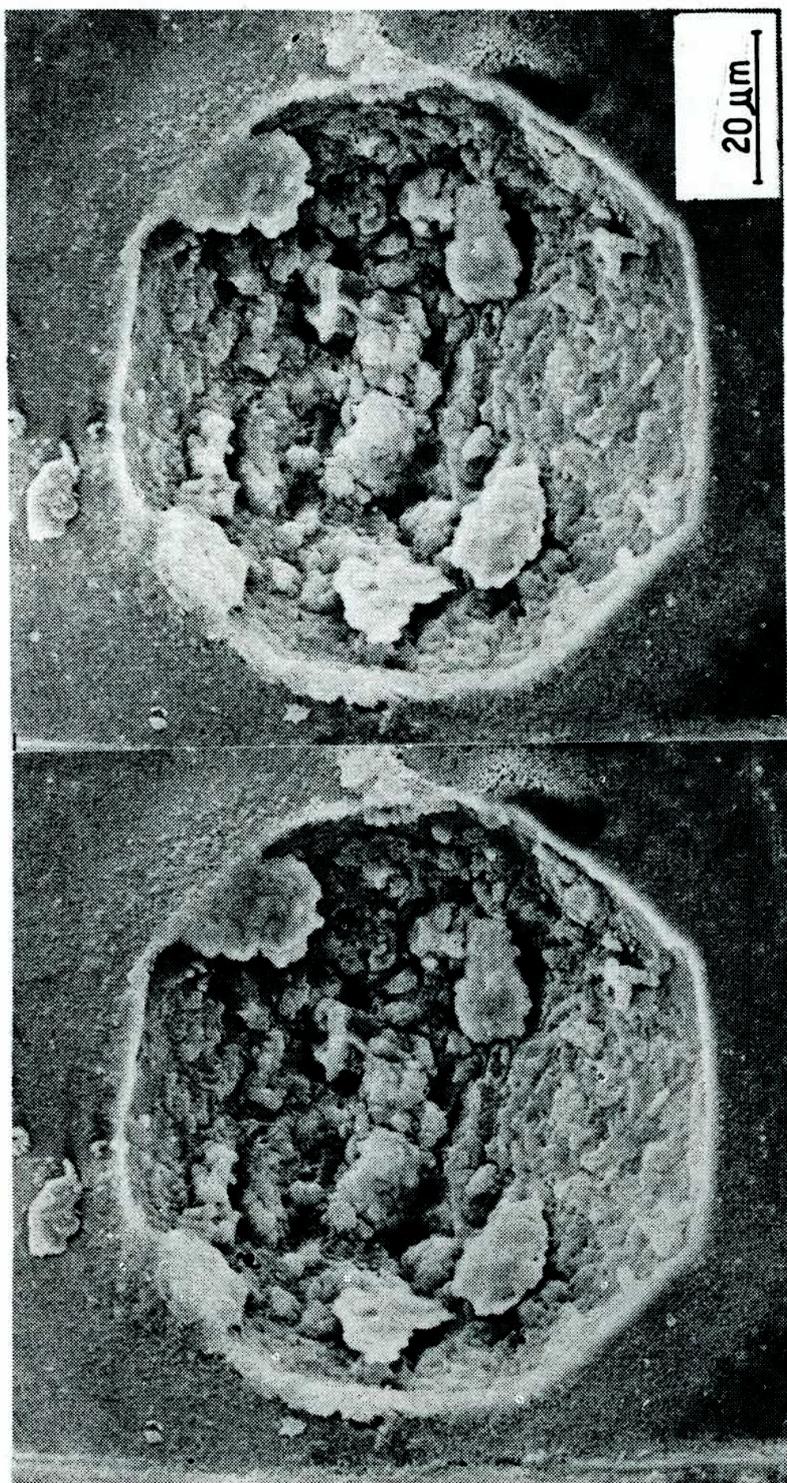
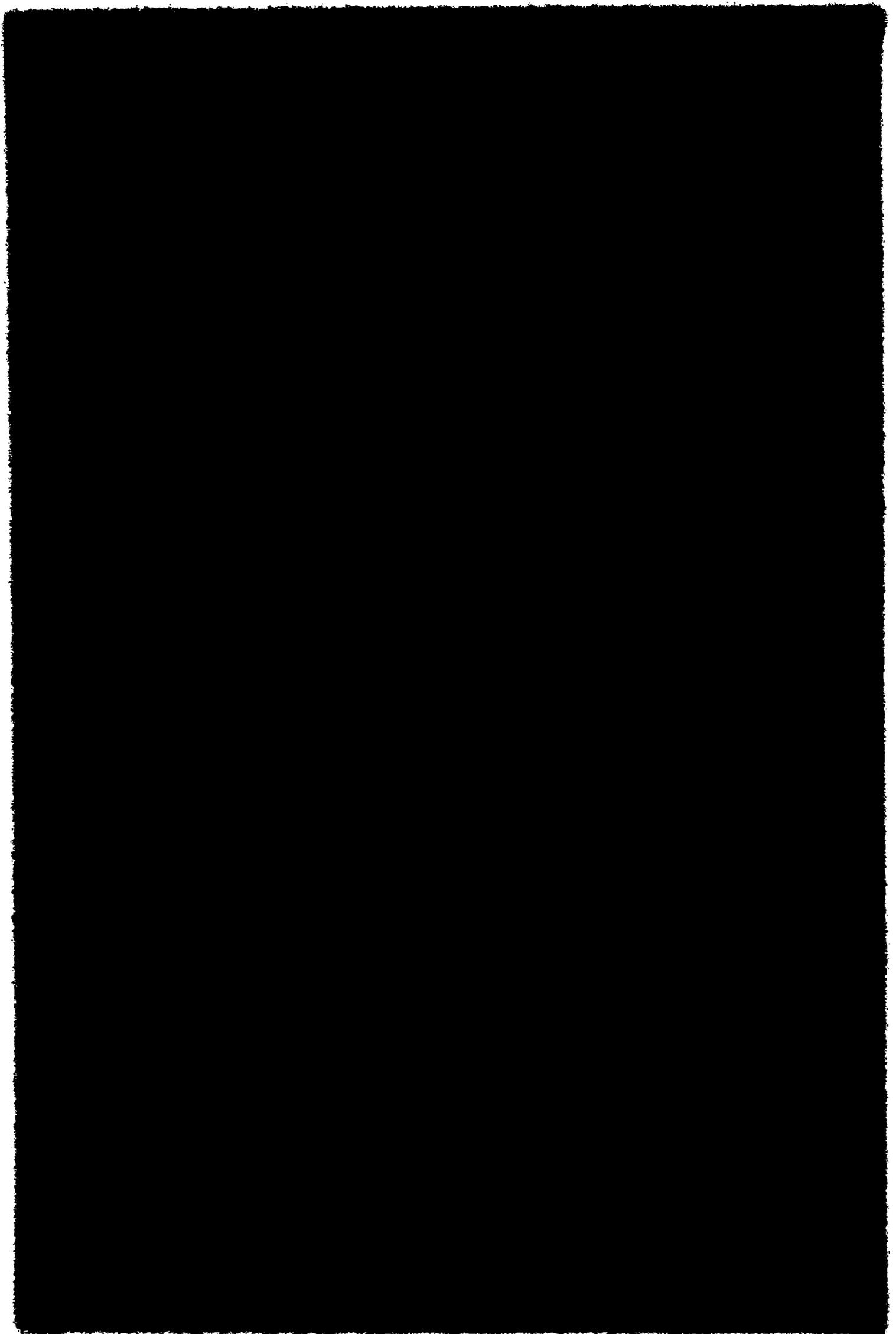


FIG.40. Picadura de cinc de alta pureza formada en solución de NaNO_3 1,0 M, pH=9,0. Estéreo-par obtenido con MEB.



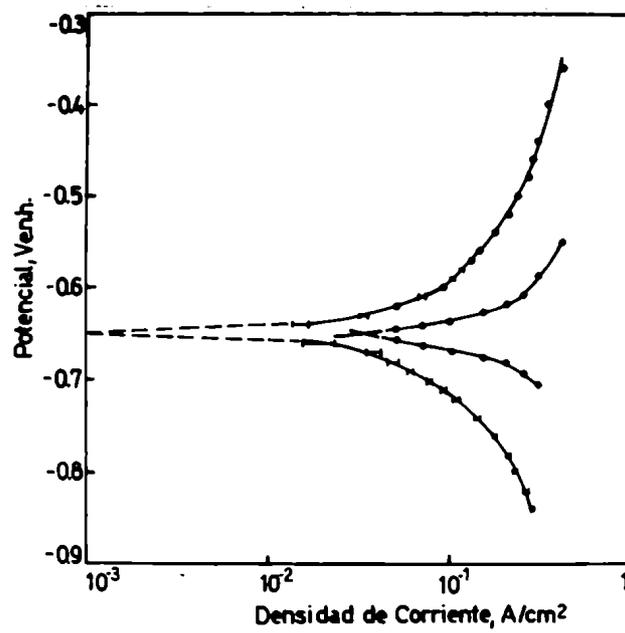
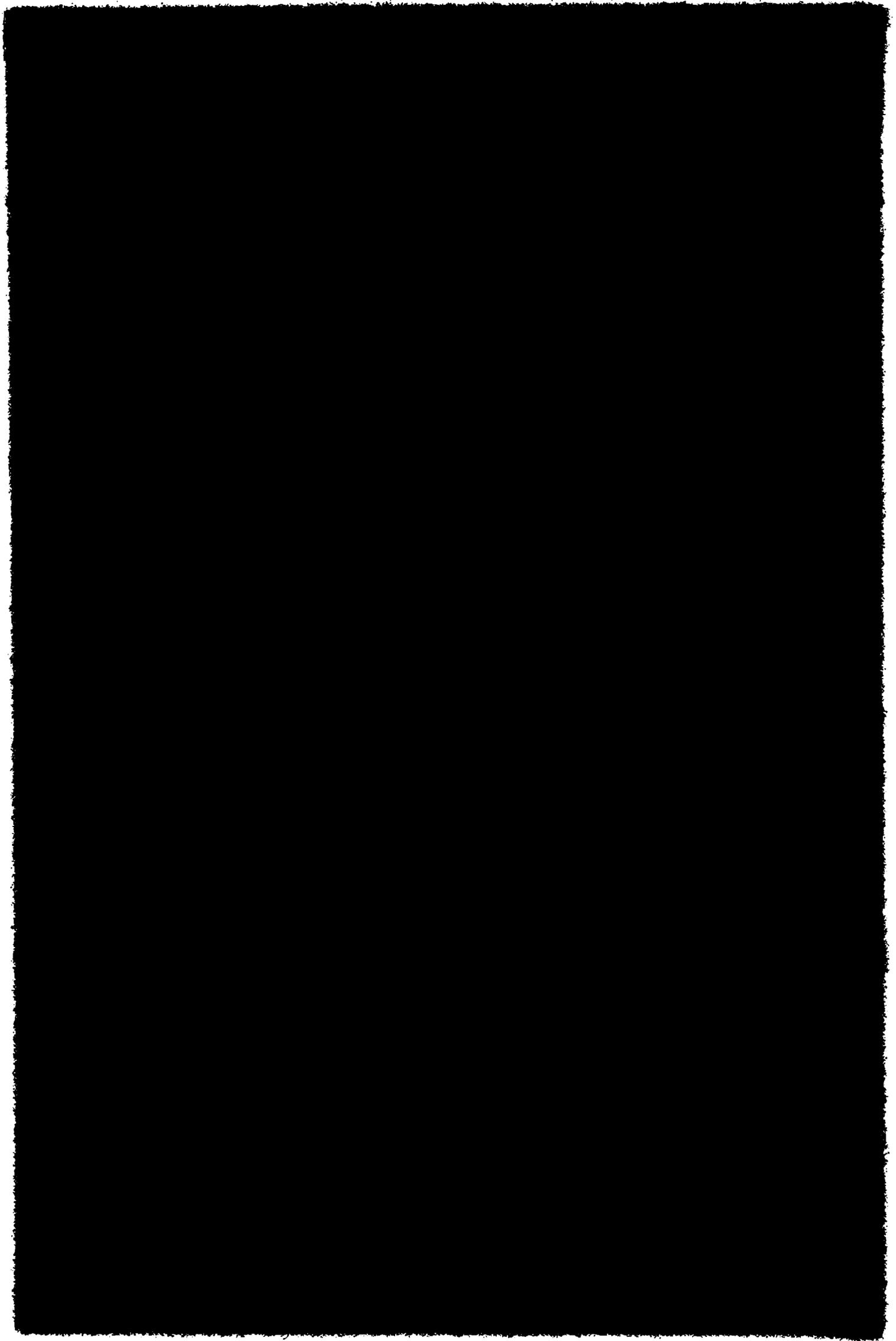


FIG.41. Curva de polarización anódica del cinc de alta pureza en solución de HNO_3 1,0 M (●) Curva experimental, (○) Curva corregida por caída óhmica.



catódica, respectivamente (Fig. 41).

2.4. COMPORTAMIENTO ANODICO Y PICADO DE ALEACIONES DE CINC

2.4.1. Aleación Zn-0,9% Cu

La determinación del potencial de picado de la aleación Zn-0,9% Cu solubilizada y envejecida en solución deaireada de NaCl 1,0 M, pH=9,0 se realizó por medición de tiempos de repasivación. Los resultados obtenidos mostraron que la adición de pequeñas cantidades de cobre no modifican sensiblemente el comportamiento anódico del cinc, verificándose la existencia de un potencial crítico por encima del cual se produce un aumento del tiempo de repasivación y un cambio importante en el comportamiento de la corriente luego de raspar la superficie metálica (Figs. 42 y 43).

La única diferencia importante encontrada fué que el valor de potencial de ruptura experimenta un aumento de 30 mV a 40 mV respecto al valor obtenido por el mismo método para el metal puro. También en soluciones tamponadas de NaCl 1 M (NaCl 1,0 M + $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ 0,01 M) la aplicación del método de raspado y repasivación dió resultados comparables a los obtenidos para el metal puro y un valor del potencial de ruptura 30 mV más alto que el obtenido para cinc de alta pureza. En la Tabla V están dados los resultados comparados con el valor del potencial de picado obtenido por el mismo método para el metal puro.

Experiencias realizadas en solución de NaCl 1,0 M, pH=9,0, con aleación Zn-0,9% Cu envejecida, para la cual mediante un análisis previo con microsonda electrónica se verificó una segregación no continua de cobre en los límites de grano,

dieron resultados similares, si bien el valor del potencial de ruptura obtenido por medición de tiempos de repasivación es 10 mV más bajo que el de la aleación solubilizada (Tabla V).

En todas las experiencias se observó que la iniciación del ataque era acompañada por una progresiva acumulación de productos de corrosión en las zonas atacadas. El ataque en las aleaciones cinc-cobre no se localiza preferencialmente en la raya producida por el estilete sino que se nuclea también en otras zonas de la superficie metálica. Por otra parte, en la aleación envejecida no se encontró un ataque preferencial de las zonas segregadas. Eliminando los productos de corrosión se observó que las zonas atacadas aparecían cubiertas por una capa negra. El análisis de las mismas por microsonda electrónica reveló un enriquecimiento de cobre en las picaduras en relación con el contenido de cobre en la matriz no atacada. En la Fig. 44 se ve la distribución de cobre en una picadura obtenida por el empleo de la radiación $\text{CuK}\alpha_1$.

2.4.2. Aleación Zn-1,2% Fe

La observación microscópica y el análisis por microsonda electrónica de las probetas de aleación Zn-1,2% Fe revelaron que la distribución de hierro no era homogénea, presentando dos fases bien diferenciadas. La Fig. 45 muestra la distribución de hierro obtenida por microsonda electrónica mediante el empleo de la radiación $\text{Fe K}\alpha_1$. El análisis cuantitativo de hierro en ambas fases dió como resultado que la fase empobrecida en hierro, de mayor extensión que la otra, tenía una composición Zn-0,04% Fe y la segunda fase una composición Zn-6,8% Fe.

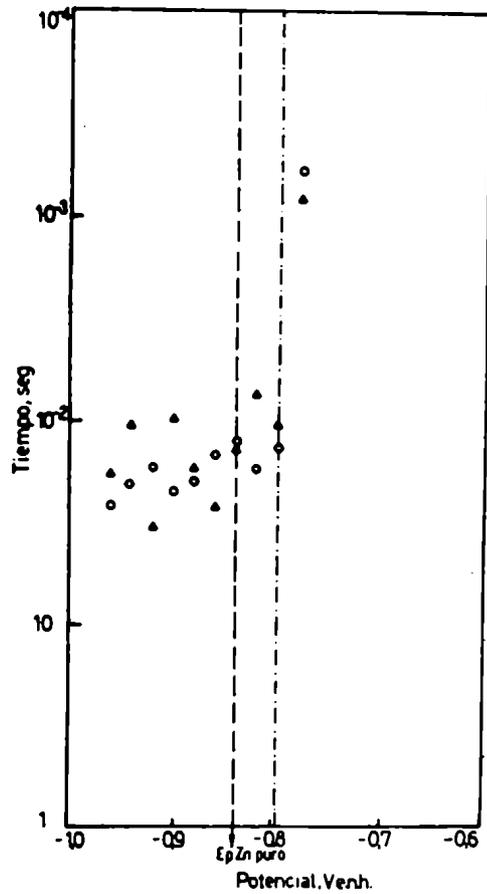


FIG.42. Variación del tiempo de repasivación con el potencial para la aleación Zn-0,9% Cu solubilizado en solución deaireada de NaCl 1,0 M, pH=9,0.

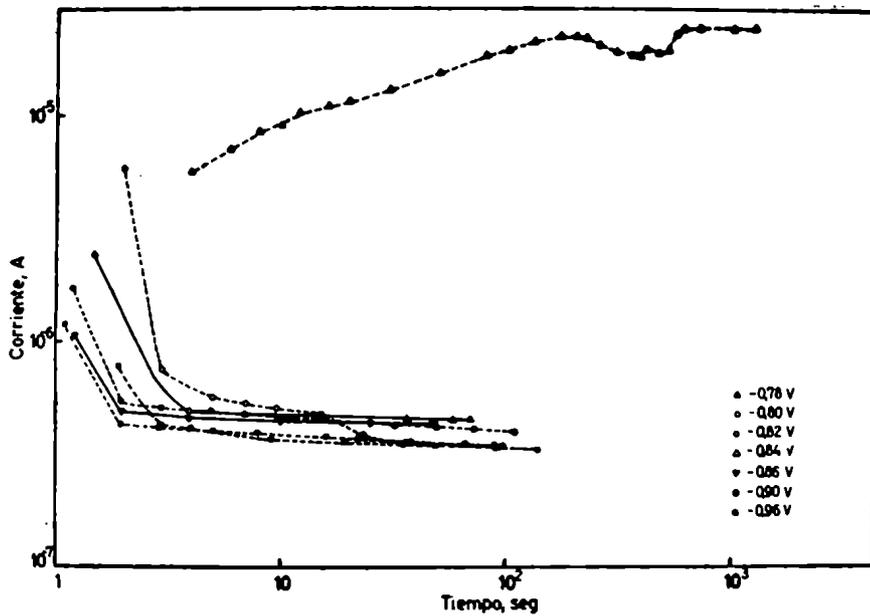
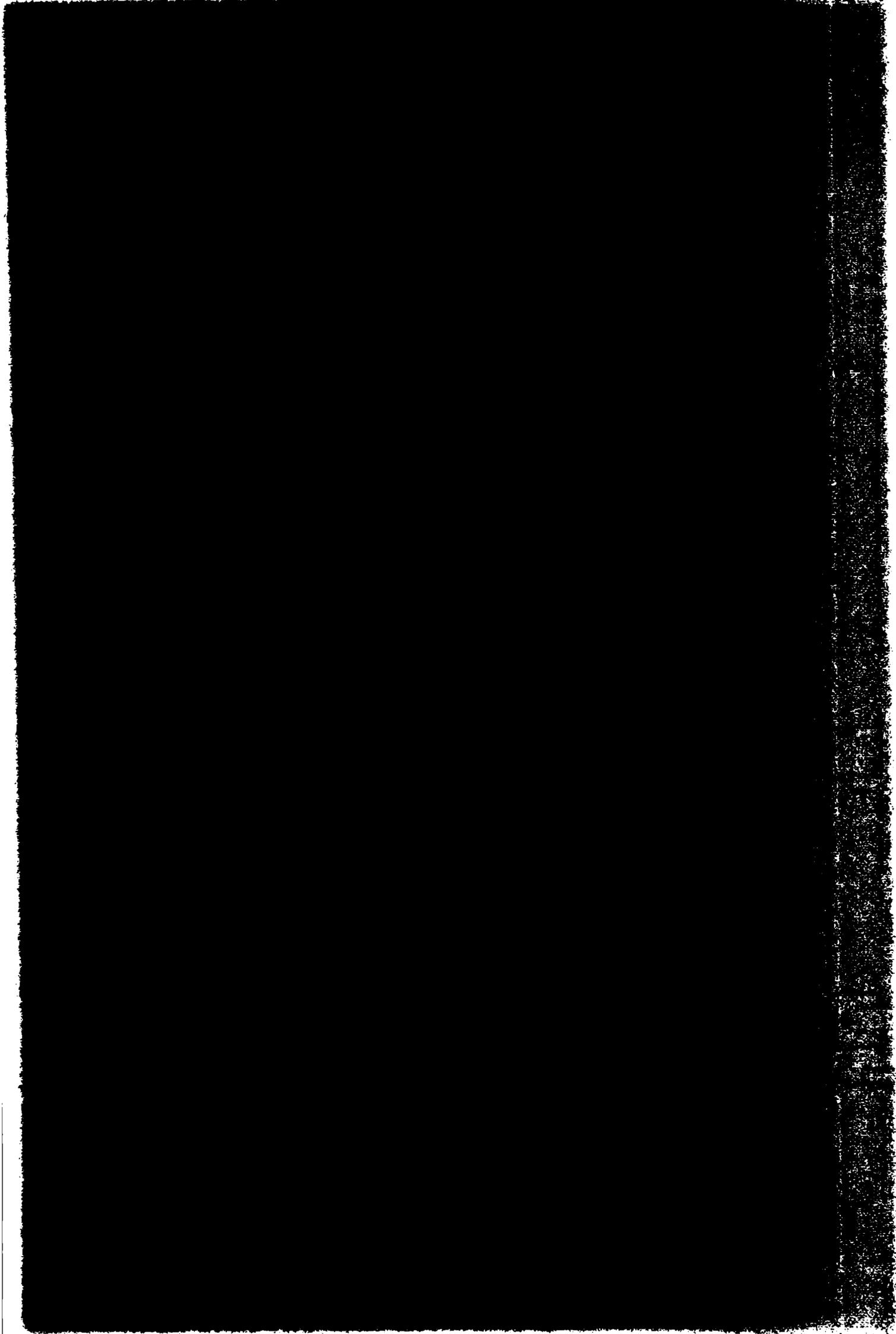


FIG.43. Curvas corriente-tiempo a potencial constante luego de raspar la superficie metálica para la aleación Zn-0,9% Cu solubilizada en solución deaireada de NaCl 1,0 M, pH=9,0.



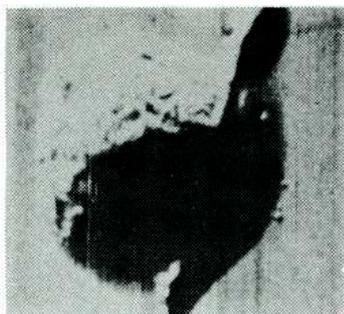


Fig.1.- Imagen electrónica (+)
E. retrodifundidos. 200 x 200

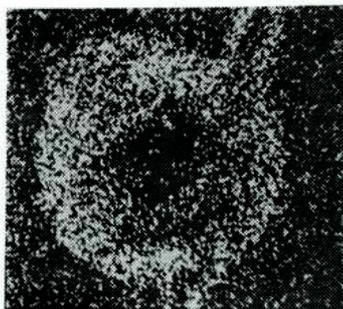


Fig.2.- Misma zona. Imagen "X"
Cu K α 1. 200 x 200

FIG.44. Imagen de electrones retrodifundidos y Rayos X de una picadura de la aleación 0,9% Cu formada en solución de aireada de NaCl 1,0 M, pH=9,0, obtenida en la microsonda electrónica.

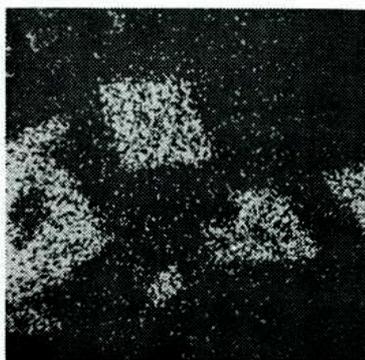
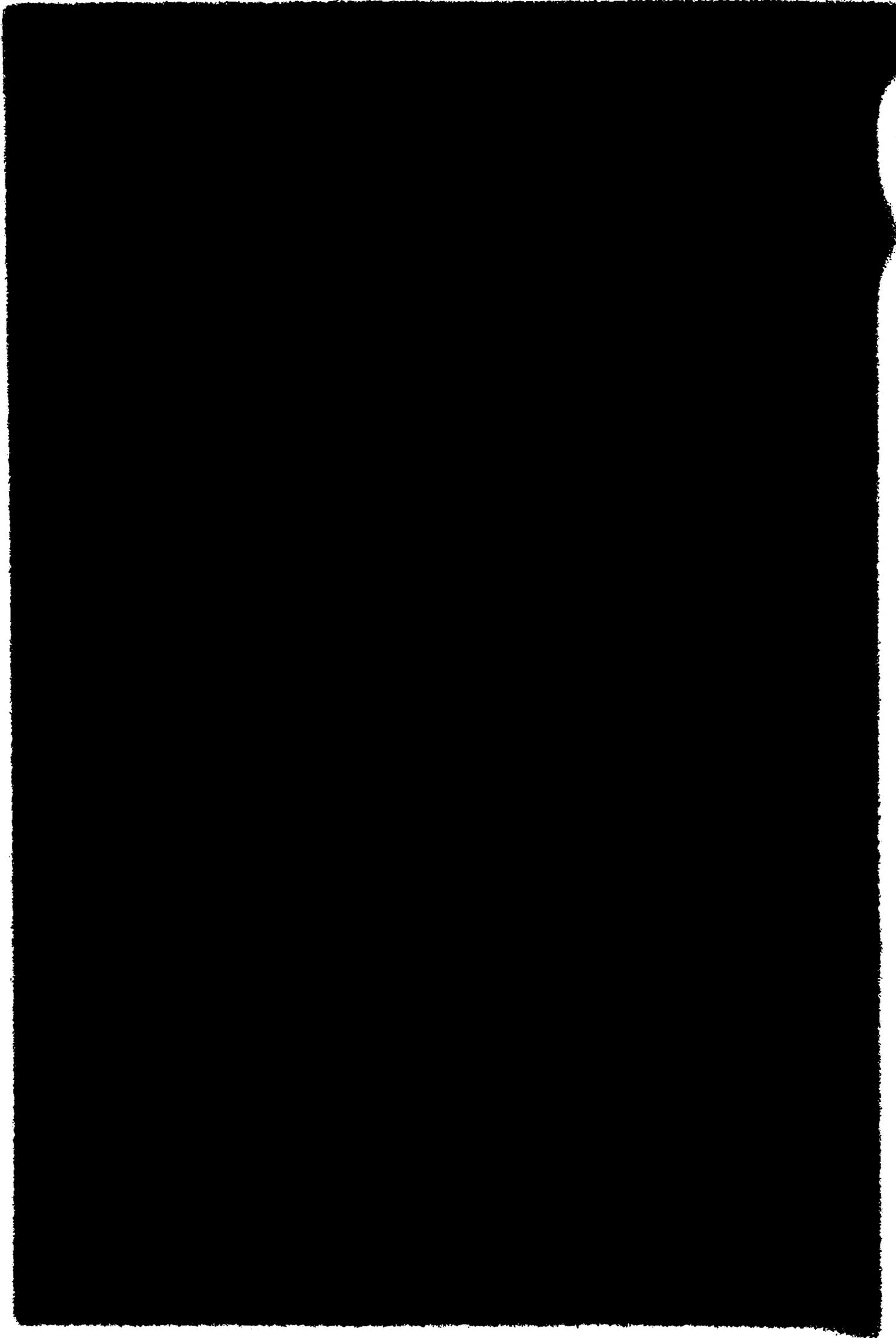


Fig.1.- Zona N°1.-Imagen Rayos"X"
Fe K α 1. 300 x 300 micrones.



Fig. 2.- Zona N°2. Imagen "X"
Fe K α 1. 300 x 300 micrones.

FIG.45. Imagen de Rayos X de Fe en la aleación Zn-1,2% Fe obtenida en la microsonda electrónica.



Trazando la curva de polarización anódica de la aleación Zn-1,2% Fe en solución de aireada de NaCl 1,0 M, pH=9,0, se encontró, de manera análoga al caso del cinc de alta pureza, la existencia de un potencial crítico por encima del cual se produce la ruptura de la pasividad (Fig. 46). Sin embargo, el valor del potencial de ruptura es 30 mV más bajo que el obtenido por el mismo método para el metal puro (Tabla V).

La aplicación del método de medición de tiempos de repasivación también dió resultados comparables a los del metal puro (Figs. 47 y 48). El valor del potencial de ruptura de la aleación Zn-1,2% Fe obtenido por este método, -0,83 V, no difiere significativamente del obtenido por trazado de curvas de polarización ni del encontrado para cinc puro en las mismas condiciones.

La observación microscópica de las probetas reveló que el picado de la aleación Zn-1,2% Fe en soluciones de NaCl 1,0 M, pH=9,0, toma la forma de un ataque cristalográfico que se extiende por la matriz, empobrecida en hierro, mientras que la segunda fase, rica en hierro, permanece sin atacar (Fig. 49).

2.5. COMPORTAMIENTO ANODICO Y PICADO DE CADMIO DE ALTA PUREZA

Las técnicas utilizadas para estudiar el comportamiento anódico del cadmio de alta pureza en soluciones de diferentes iones agresivos fueron trazado cuasiestacionario de curvas de polarización y medición de tiempos de repasivación. Sólo en algunas experiencias se utilizó el método galvanostático.

Antes de iniciar las mediciones potencioestáticas se realizaba una reducción catódica de los posibles óxidos superficiales.

Para ello se aplicaba a las probetas un potencial de $-0,86$ V durante 20 minutos, luego se esperaba la estabilización del potencial de corrosión durante aproximadamente 15 minutos. En las determinaciones galvanostáticas la reducción catódica se efectuó haciendo circular una densidad de corriente catódica constante de 10^{-6} A/cm².

2.5.1. Mediciones electroquímicas en soluciones de cloruro de sodio

La Fig. 50 muestra la curva de polarización anódica típica del cadmio de alta pureza en soluciones deaireadas de NaCl 1,0 M, pH=11,0, a 25°C. Se observó la existencia de un amplio rango de potenciales, comprendido entre $-0,62$ V y $-0,45$ V, para los cuales el metal permanece pasivo. La densidad de corriente en la zona pasiva es baja, menor que 10^{-6} A/cm², y su valor no varía significativamente con el potencial. Para un valor de potencial determinado se produce un decidido aumento de la densidad de corriente, produciéndose la aparición de picado sobre la superficie metálica.

Las curvas de polarización anódica del cadmio en soluciones más diluídas de cloruros muestran también la existencia de una zona pasiva y un potencial de ruptura, pero, de manera análoga al caso del cinc, se encontró que los valores del potencial de picado obtenidos por este método eran muy irreproducibles. La Fig. 51 muestra la gran dispersión de los resultados encontrados en solución de NaCl 0,1 M, pH=11,0. Una dispersión similar se observó en soluciones de NaCl 0,01 M, pH=11,0 (Tabla VI).

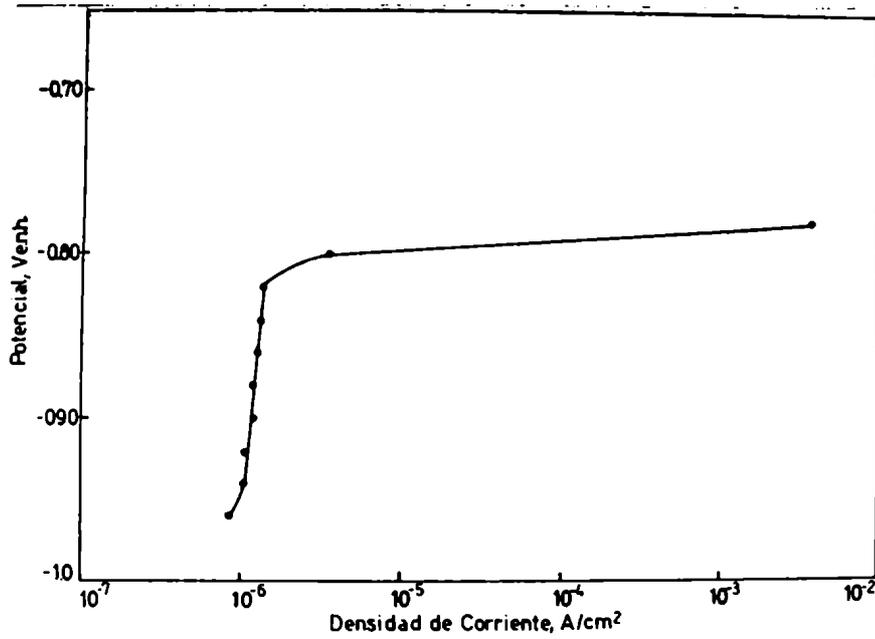


FIG.46. Curva de polarización anódica de la aleación Zn-1,2% Fe en solución deaireada de NaCl 1,0 M pH=9,0.

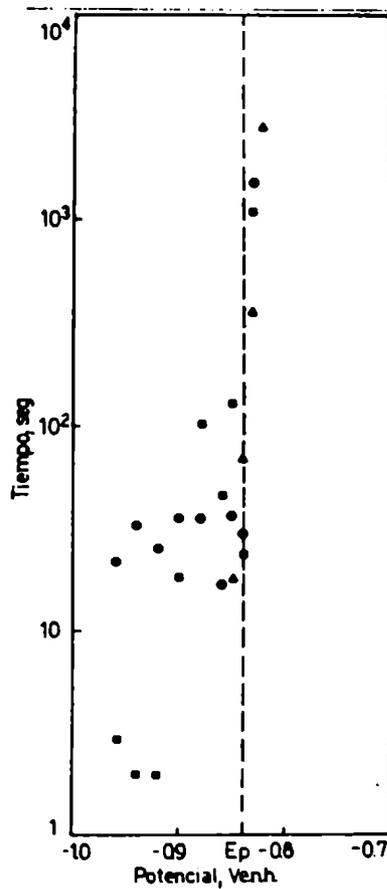
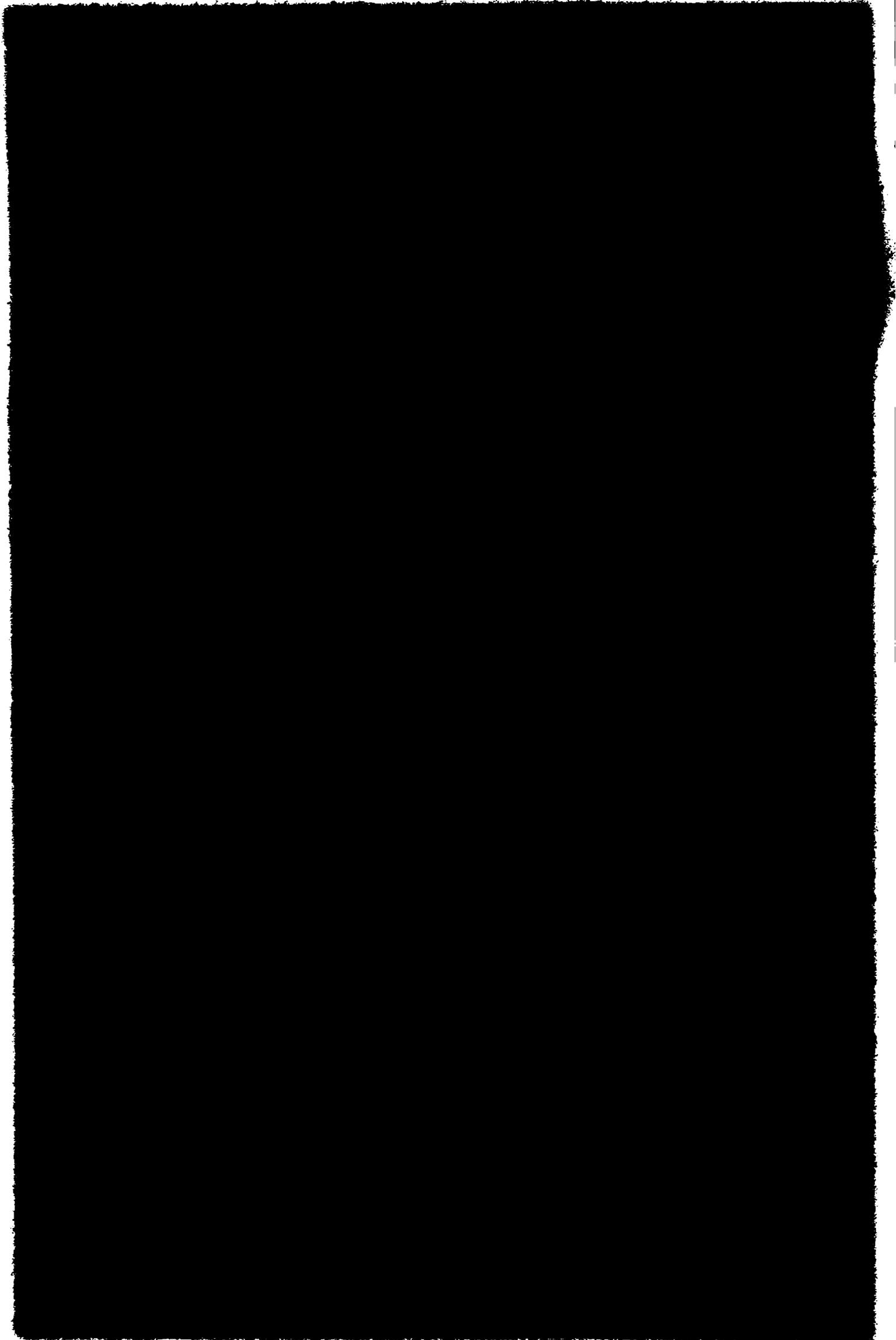


FIG.47. Variación del tiempo de repasivación con el potencial para la aleación Zn-1,2% Fe en solución deaireada de NaCl 1,0 M, pH=9,0.



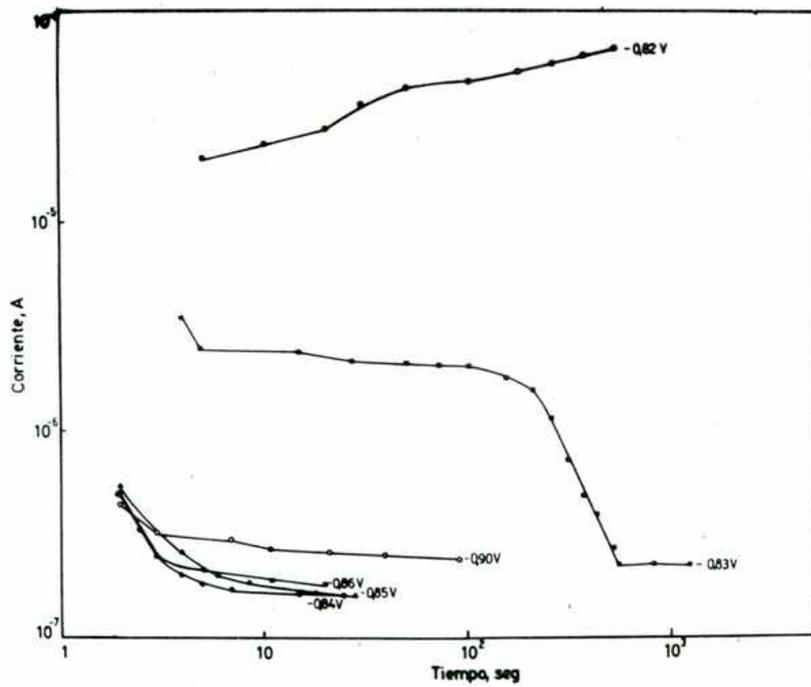


FIG.48. Curvas corriente-tiempo a potencial constante luego de raspar la superficie metálica para la aleación Zn-1,2% Fe en solución deaireada de NaCl 1,0 M, pH=9,0.

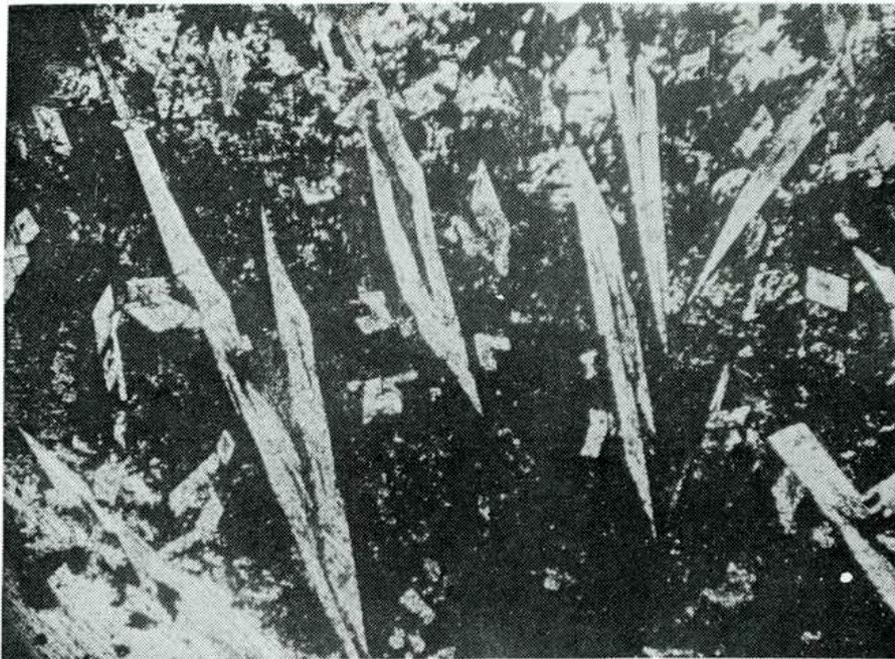


FIG.49. Ataque de la aleación Zn-1,2% Fe en solución deaireada de NaCl 1,0 M, pH=9,0, luego de trazar la curva de polarización anódica.

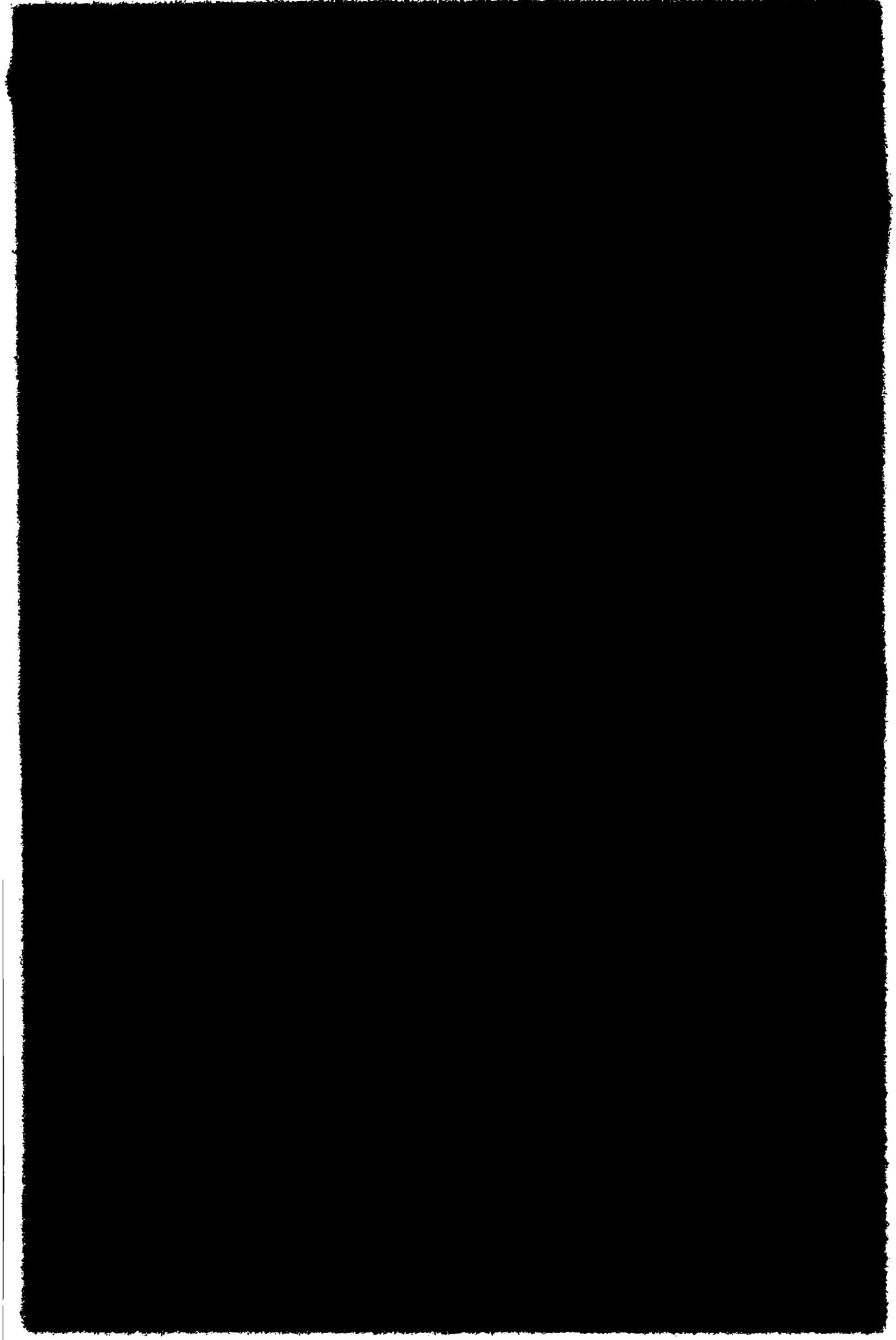
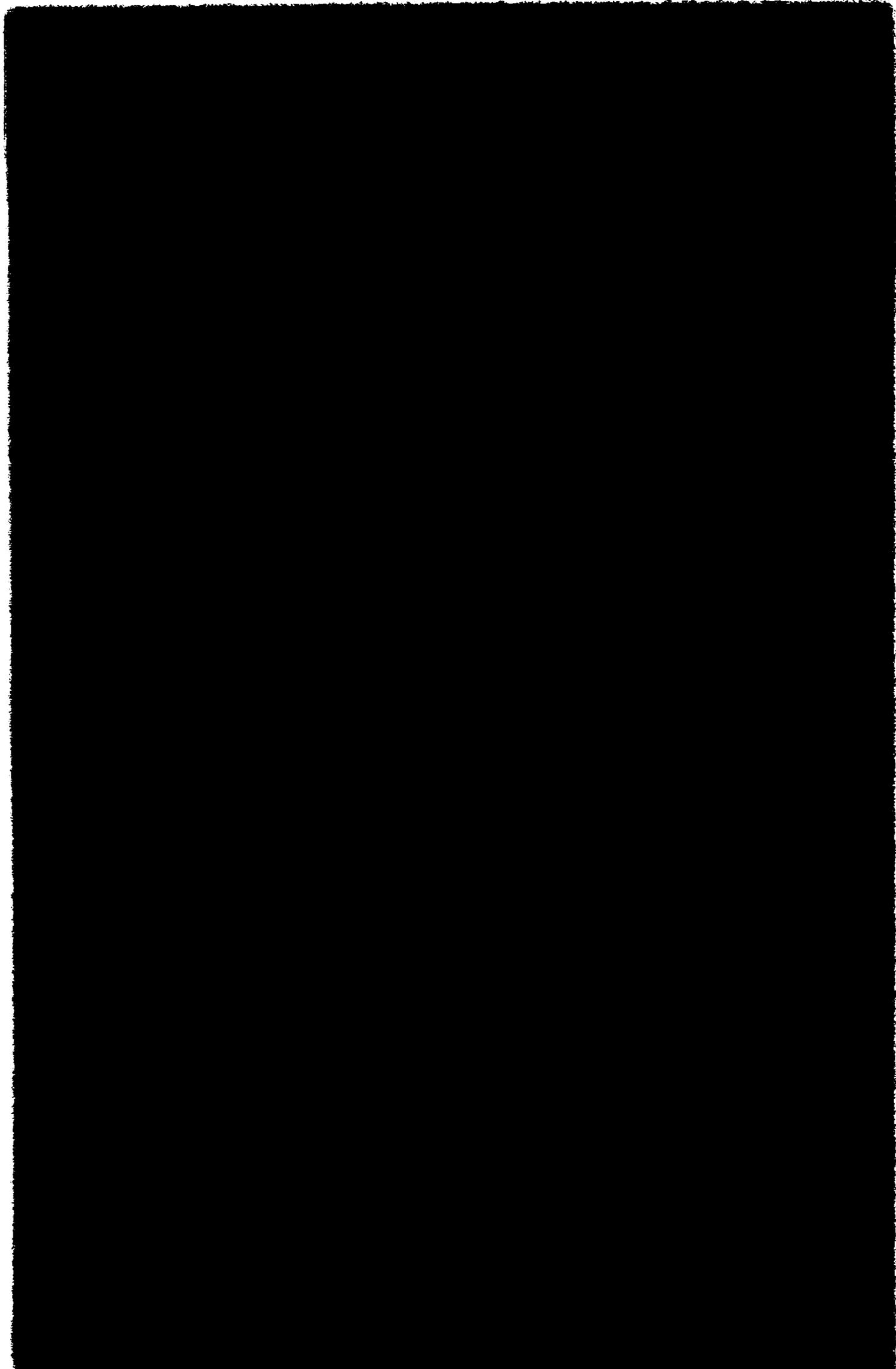


TABLA V. POTENCIALES DE RUPTURA DE ALEACIONES DE CINC

SOLUCION	MATERIAL	POTENCIAL DE RUPTURA	
		CURVAS DE POLARIZACION ANODICA	MEDICION DE TIEMPOS DE REPASIVACION
NaCl 1,0 M, pH=9,0	Zn puro	-0,79 V	-0,83 V a -0,84 V
	Zn-0,9% Cu sol.		-0,80 V
	Zn-0,9% Cu env.		-0,81 V
	Zn-1,2% Fe	-0,82 V	-0,83 V
NaCl 1,0 M Na ₂ B ₄ O ₇ ·10 H ₂ O 0,01 M pH=9,2	Zn puro		-0,80 V
	Zn-0,9% Cu sol.		-0,77 V



Esta dificultad condujo, al igual que en el caso del cinc, a realizar las determinaciones del potencial de ruptura por medición de tiempos de repasivación. La Fig. 52 muestra los valores de tiempo de repasivación obtenidos en solución de NaCl 0,1 M, pH=11,0. Se han representado los valores de tres experiencias independientes, verificándose la buena reproducibilidad del método. Se observa que a partir de un valor de potencial de -0,48 V el tiempo de repasivación aumenta un orden de magnitud respecto a los potenciales inferiores. Análogamente, representando para una de estas experiencias la variación de la corriente con el tiempo luego de raspar la superficie metálica para cada valor de potencia), (Fig. 53), se encontró que para potenciales inferiores a -0,48 V la corriente experimenta un brusco aumento inicial pero vuelve en pocos segundos a valores correspondientes a la zona pasiva. Cuando se raspa la superficie metálica a un valor de potencial 10 mV más alto, el aumento inicial de corriente es más marcado y la misma desciende con frecuentes oscilaciones, alcanzando la corriente inicial sólo en 4000 segundos. Simultáneamente se observó una progresiva acumulación de productos de corrosión sobre la raya producida por el raspado. Esto indica que la disminución de corriente no es el resultado de un verdadero proceso de repasivación sino que es debida a la obstrucción producida por los productos de corrosión en la zona atacada. Finalmente, cuando se aplica un potencial de -0,46 V, la corriente no disminuye luego de raspar la superficie metálica, alcanzando valores dos órdenes de magnitud más altos que los correspondientes al rango pasivo.

Las Figs. 54-57 muestran resultados similares obtenidos en soluciones de NaCl 1,0 M, pH=11,0 y NaCl 0,01 M, pH=11,0. Al

igual que en el caso del cinc, la dispersión observada en los valores de tiempo de repasivación, sobre todo para potenciales inferiores al potencial de ruptura, se atribuyó a que el sistema de raspado utilizado no permite controlar la intensidad del mismo. Se utilizó el mismo método para determinar el potencial de ruptura en soluciones de NaCl 2,5 M, pH=11,0, NaCl 0,25 M, pH=11,0 y NaCl 0,025 M, pH=11,0. Los valores correspondientes figuran en la Tabla VI.

El efecto del pH sobre el comportamiento anódico del cadmio en soluciones de cloruros fué verificado mediante experiencias realizadas en soluciones de NaCl 1,0 M, pH=12,5, NaCl 1,0 M, pH=3,0 y NaCl 1,0 M, pH=9,0.

La curva de polarización anódica cuasiestacionaria del cadmio en solución de NaCl 1,0 M, pH=12,5, es semejante a las ya descritas, con la existencia de una zona pasiva y un potencial de ruptura por encima del cual se produce la iniciación de picado. Las Figs. 58 y 59 muestran que la aplicación del método de raspado y repasivación también dió resultados comparables a los observados en soluciones de menor pH. Los resultados obtenidos con ambos métodos determinaron valores del potencial de ruptura algunas decenas de milivoltios más altos que los obtenidos en soluciones de NaCl 1,0 M, pH=11,0 (Tabla VI).

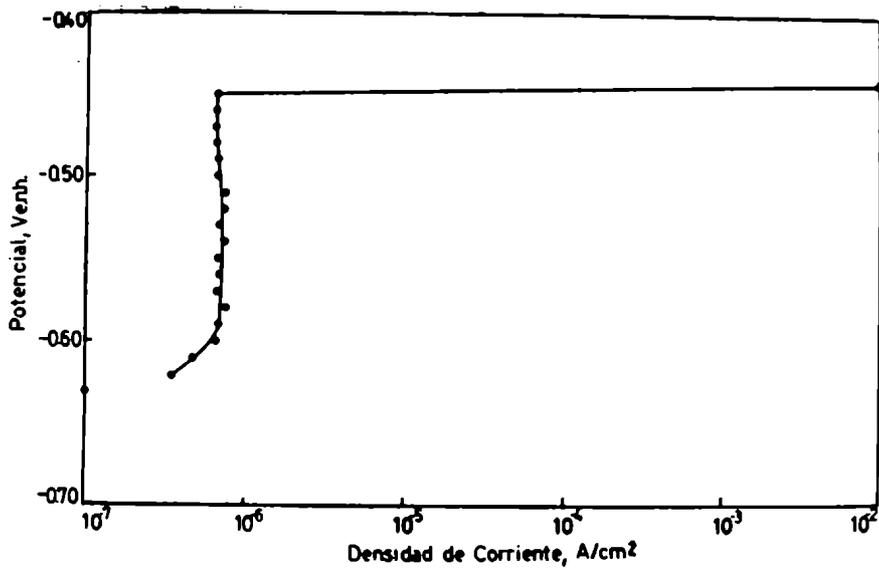


FIG.50. Curva de polarización anódica de cadmio en solución deaireada de NaCl 1,0 M, pH=11,0.

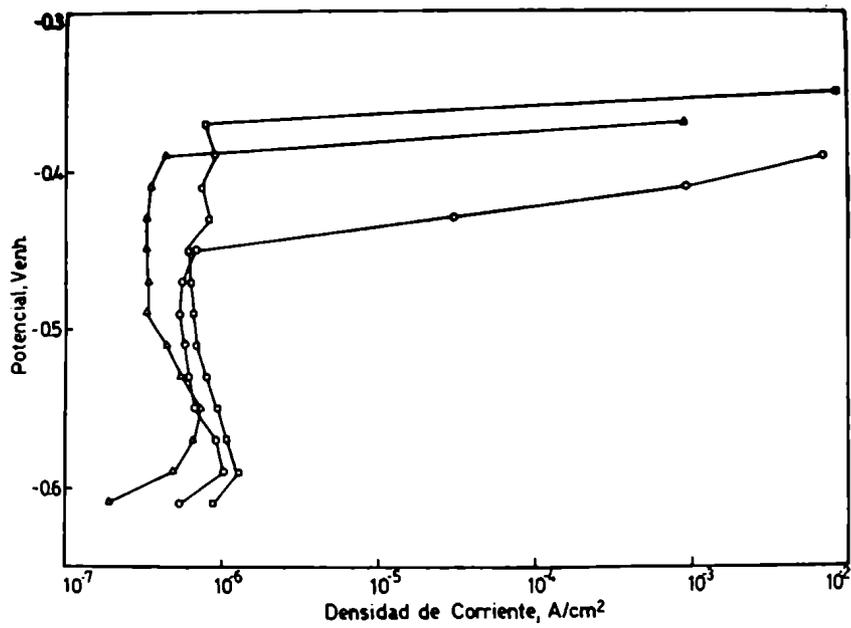
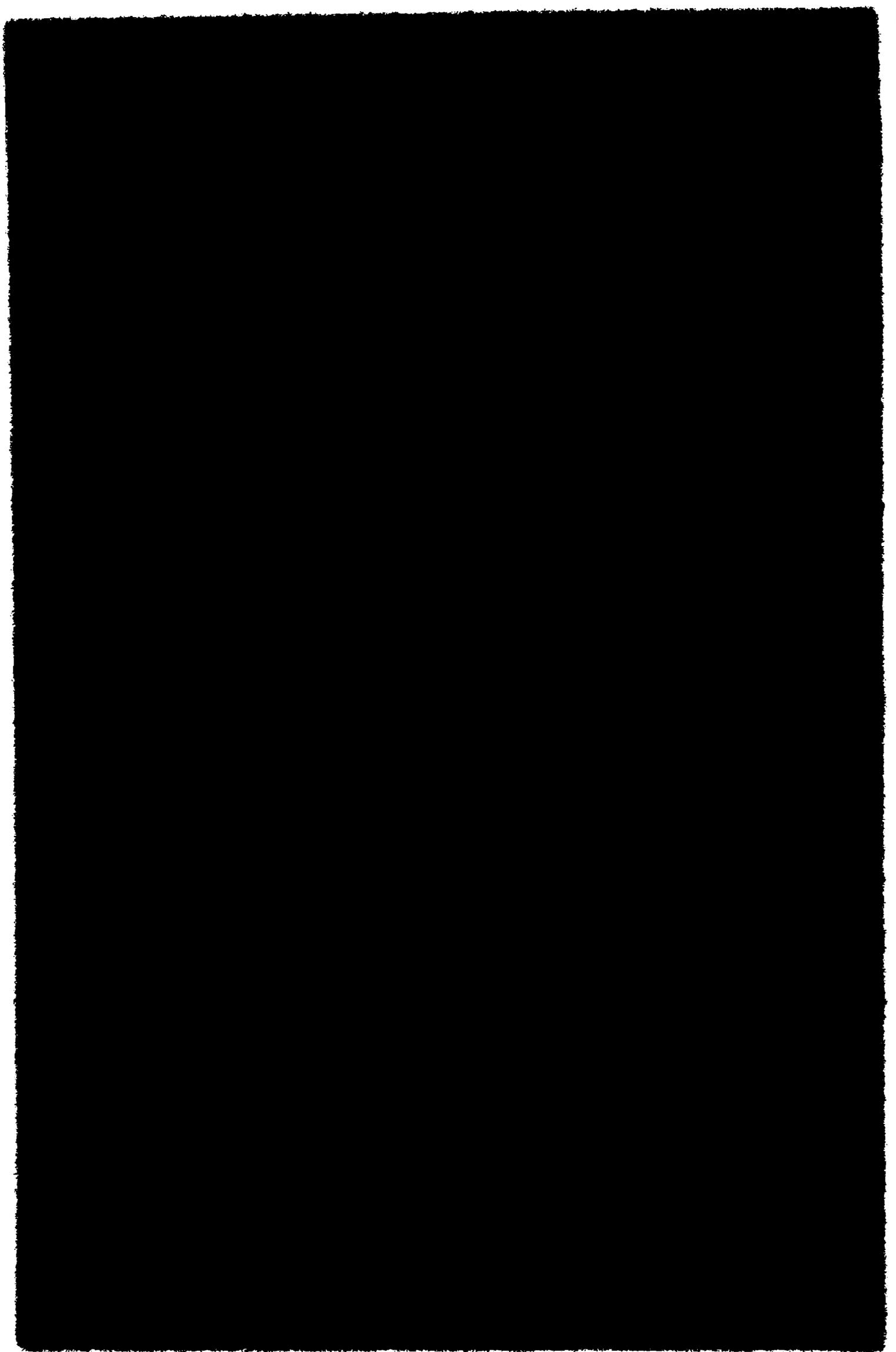


FIG.51. Curvas de polarización anódica del cadmio en solución deaireada de NaCl 0,1 M, pH=11,0.



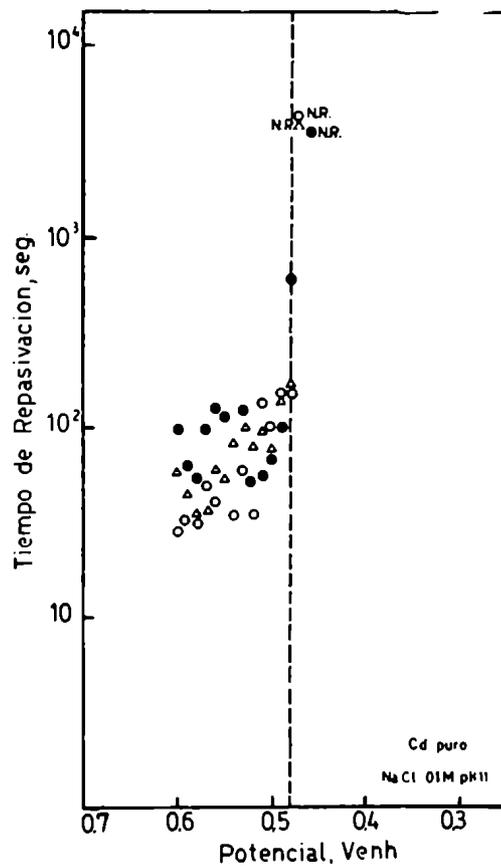


FIG.52. Variación del tiempo de repasivación con el potencial para cadmio en solución de NaCl 0,1 M, pH=11,0.

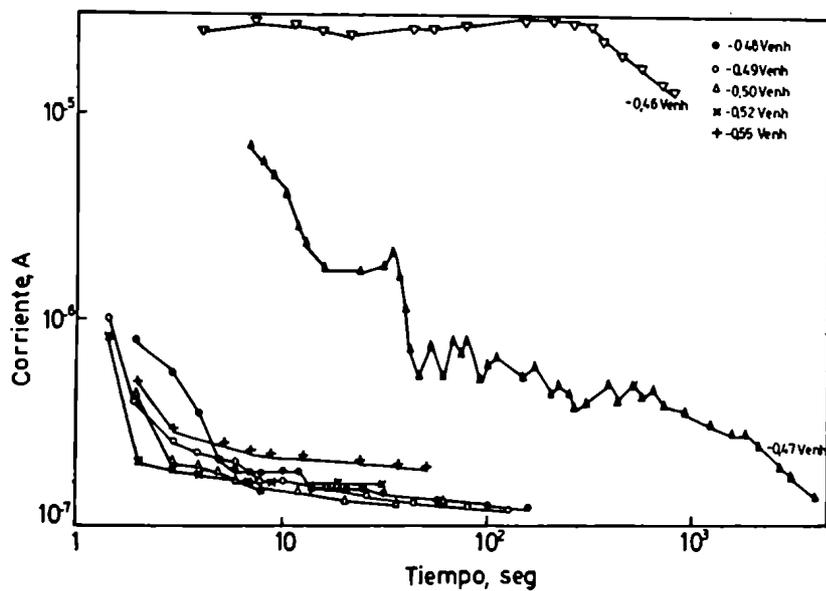
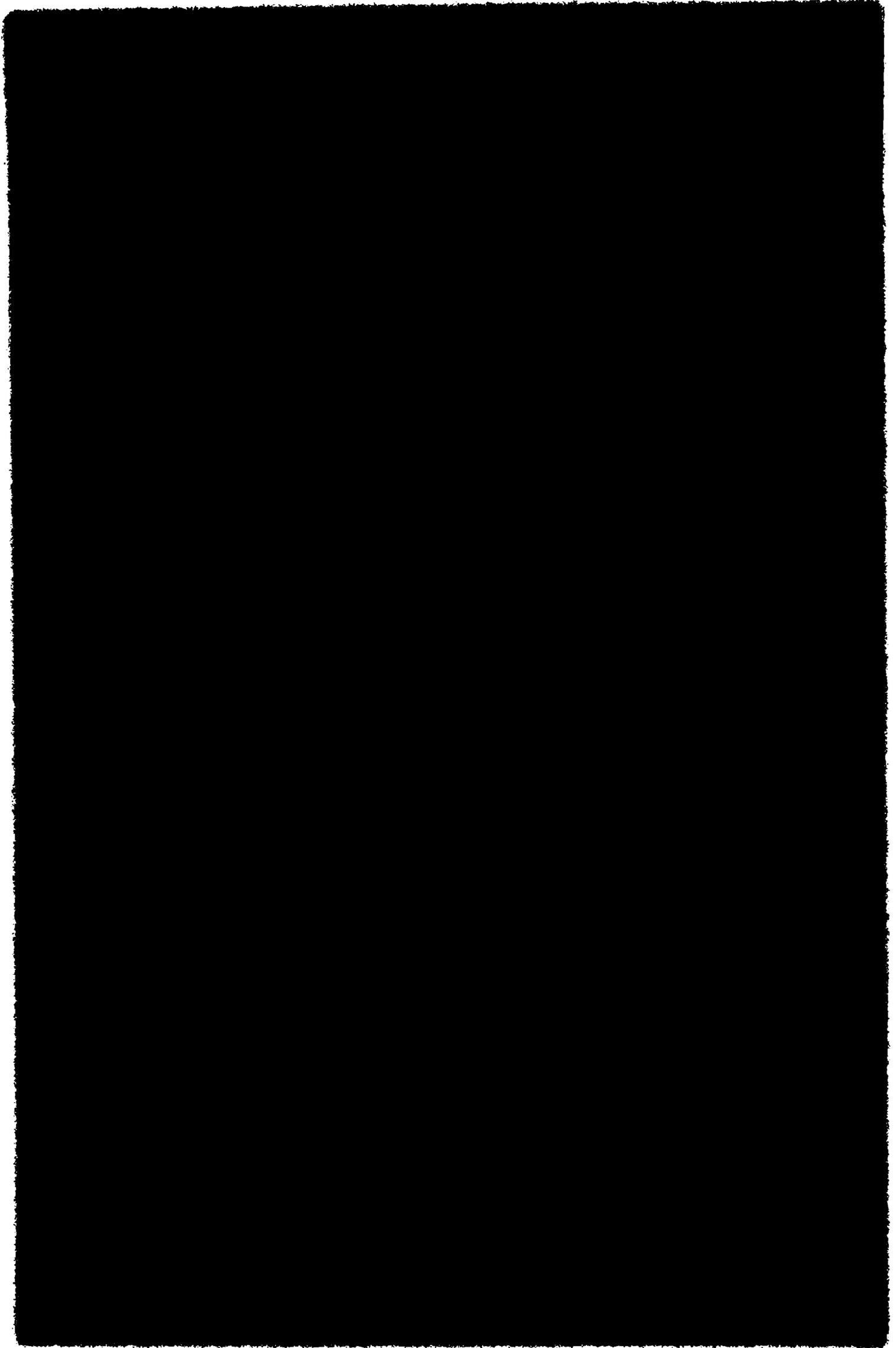


FIG.53. Curvas corriente-tiempo a potencial constante luego de raspar la superficie metálica para cadmio en solución de aireada de NaCl 0,1 M, pH=11,0.



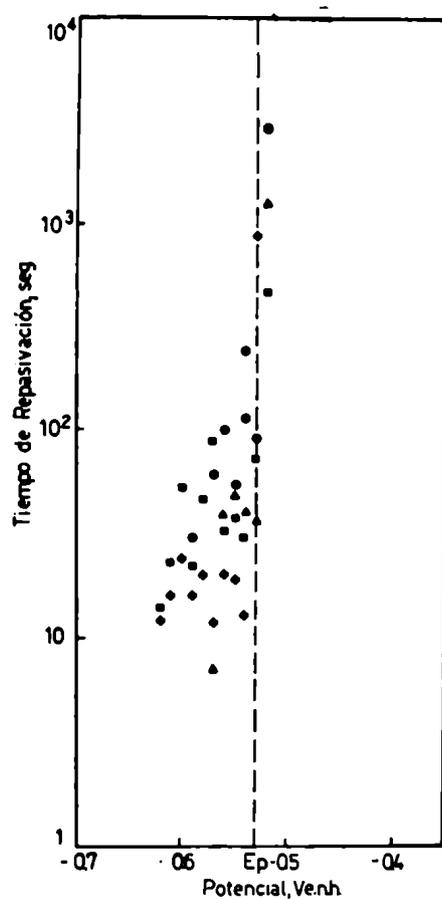


FIG.54. Variación del tiempo de repasivación con el potencial para cadmio en solución deaireada de NaCl 1,0 M, pH=11,0.

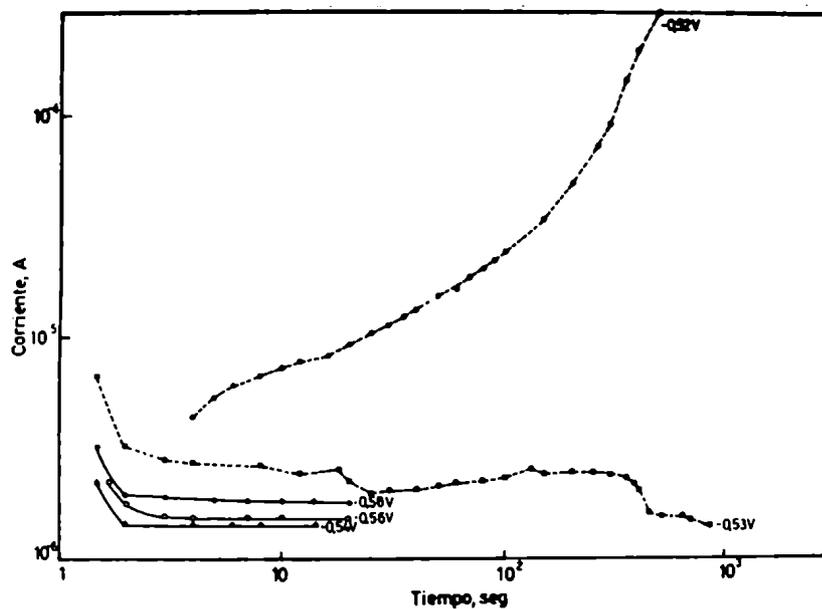
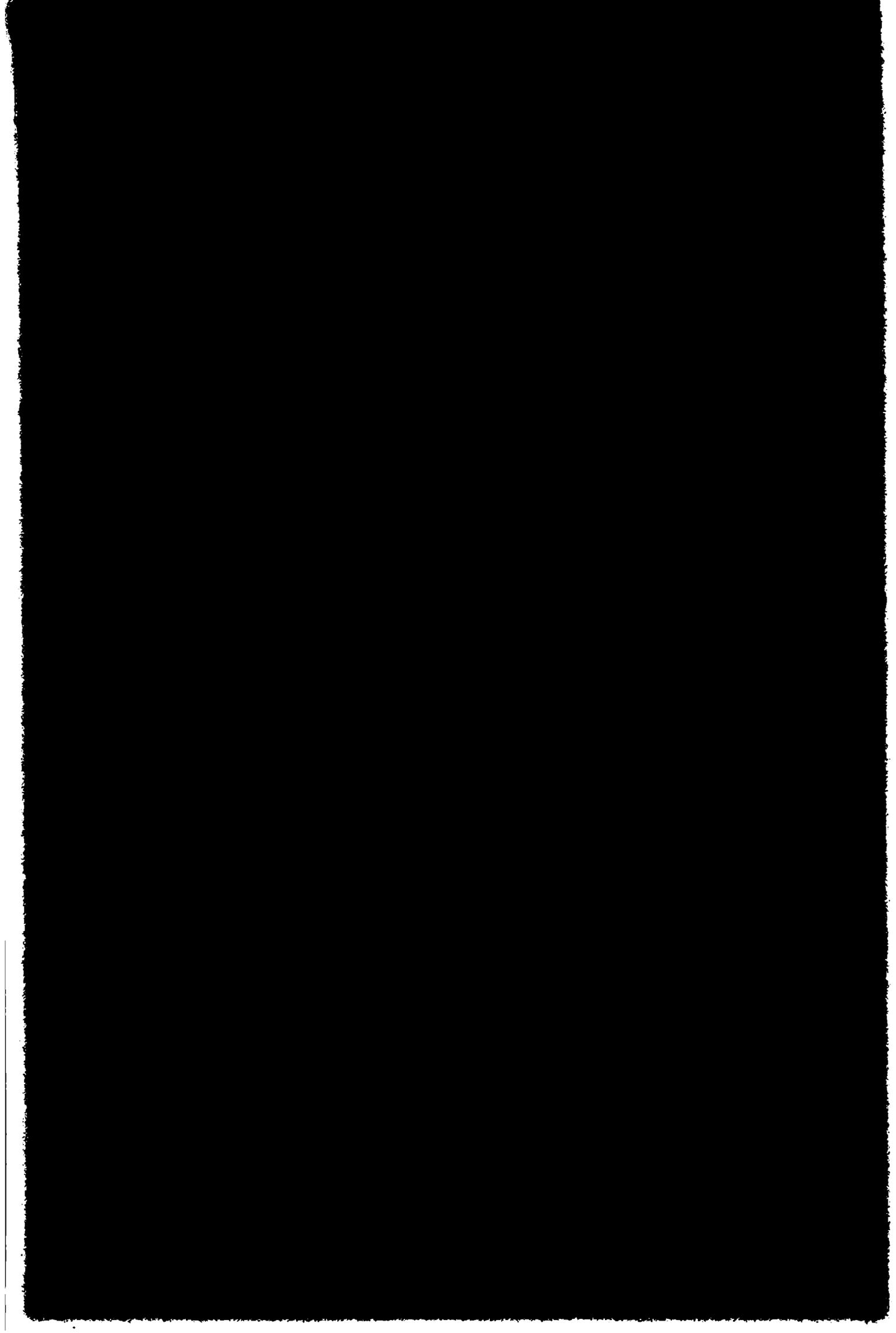


FIG.55. Curvas corriente-tiempo a potencial constante luego de raspar la superficie metálica para cadmio en solución deaireada de NaCl 1,0 M, pH=11,0.



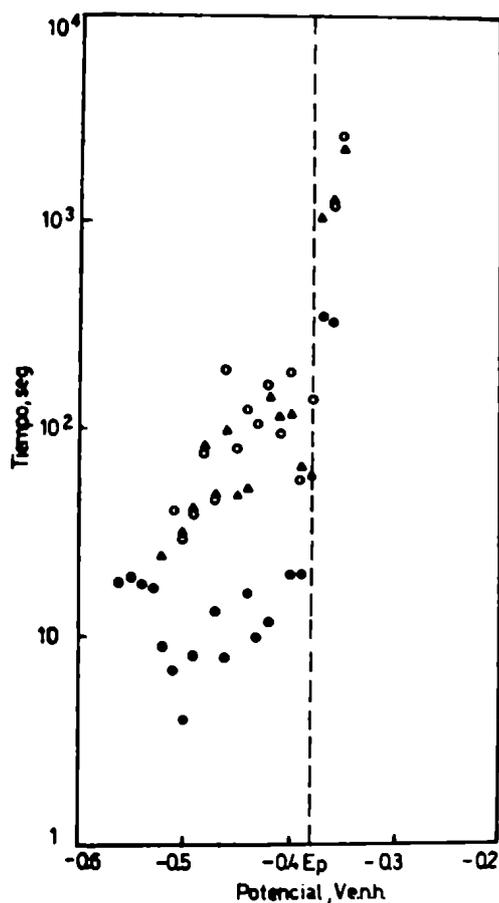


FIG.56. Variación del tiempo de repasivación con el potencial para cadmio en solución de aireada de NaCl 0,01 M, pH=11,0.

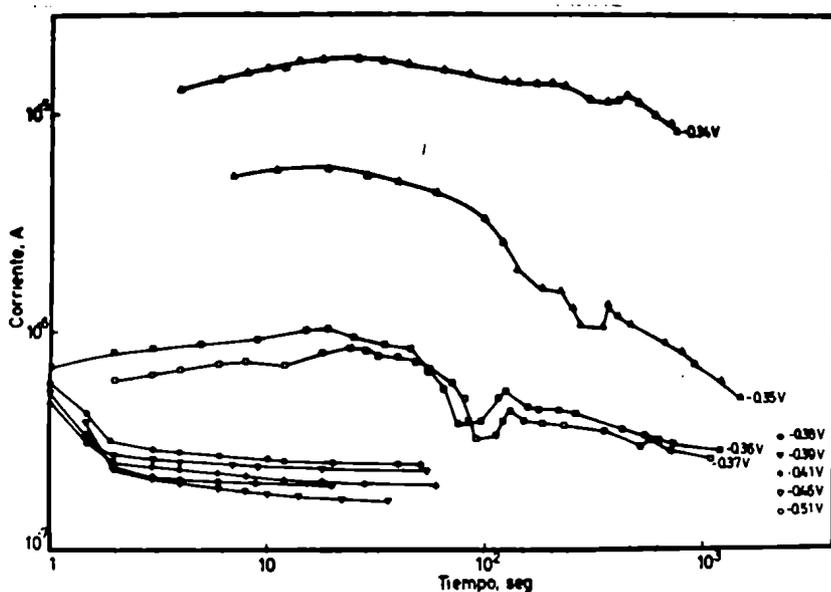
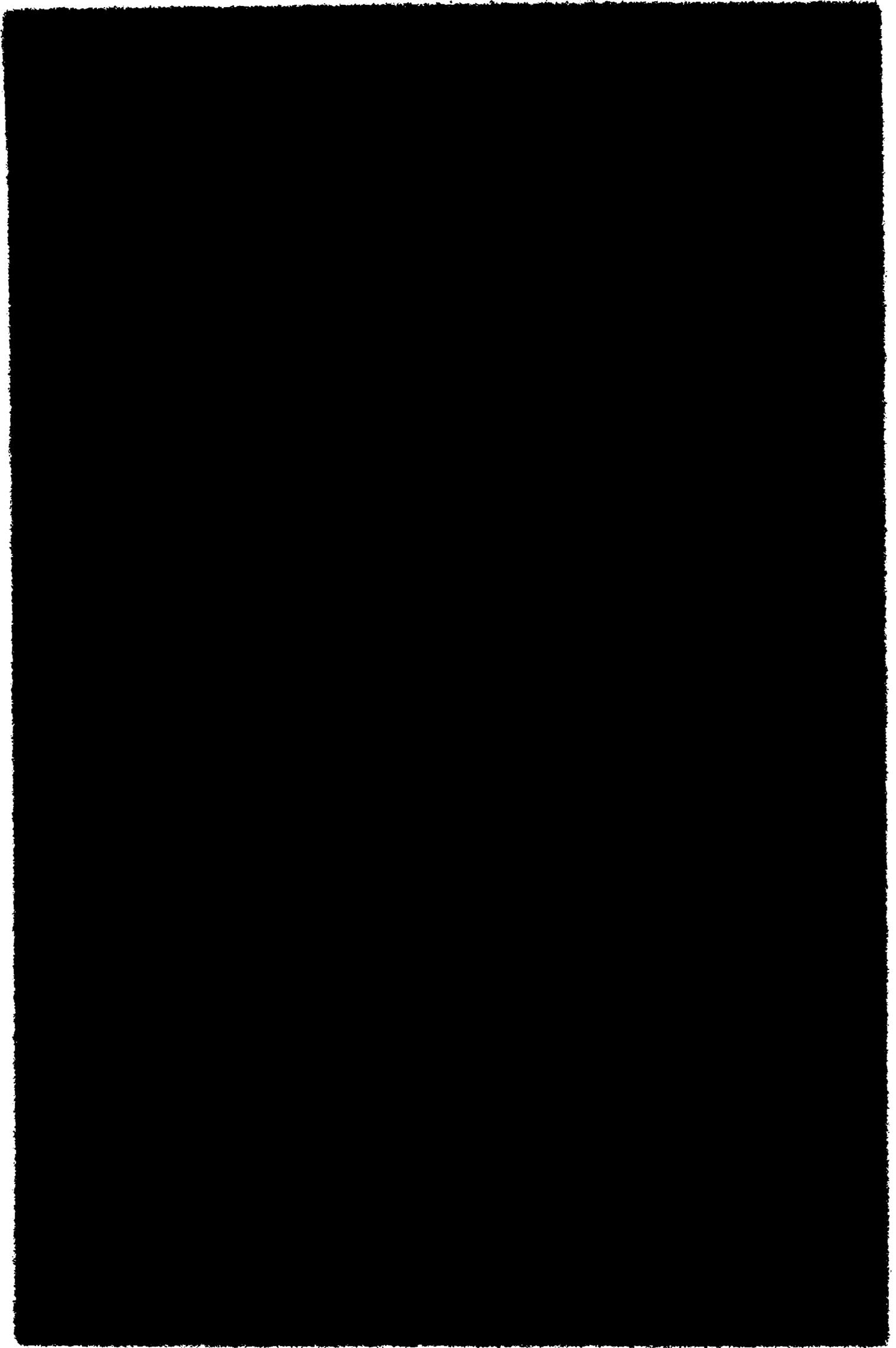


FIG.57. Curvas corriente-tiempo a potencial constante luego de raspar la superficie metálica del cadmio en solución de aireada de NaCl 0,01 M, pH=11,0.



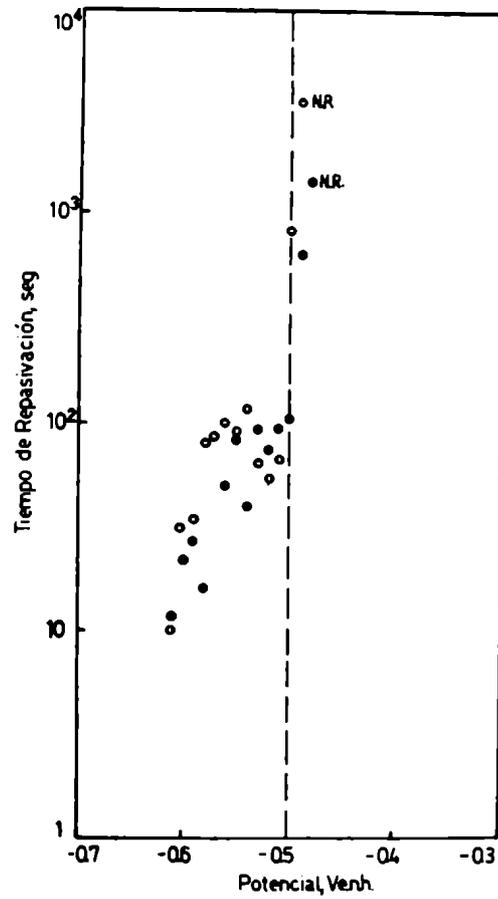


FIG.58. Variación del tiempo de repasivación con el potencial para cadmio en solución deaireada de NaCl 1,0 M, pH=12,5.

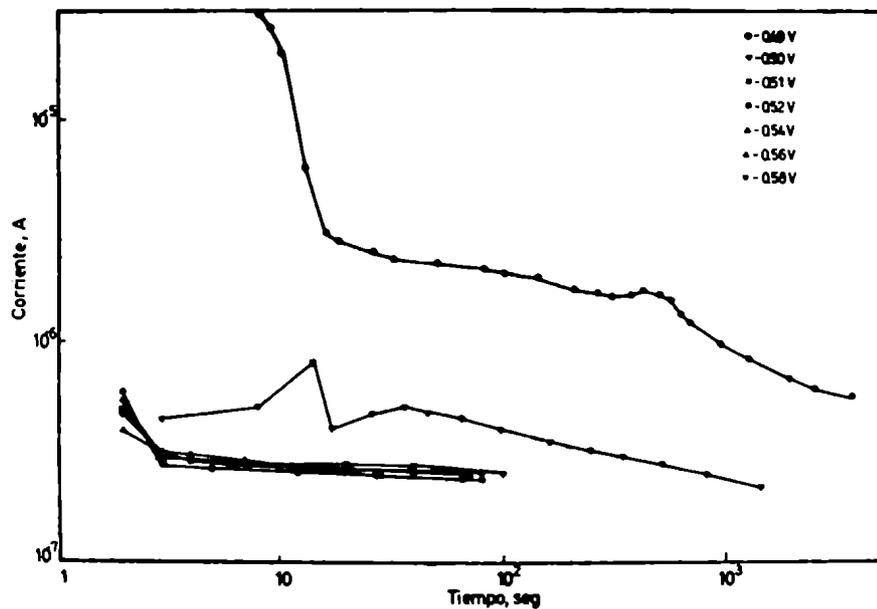
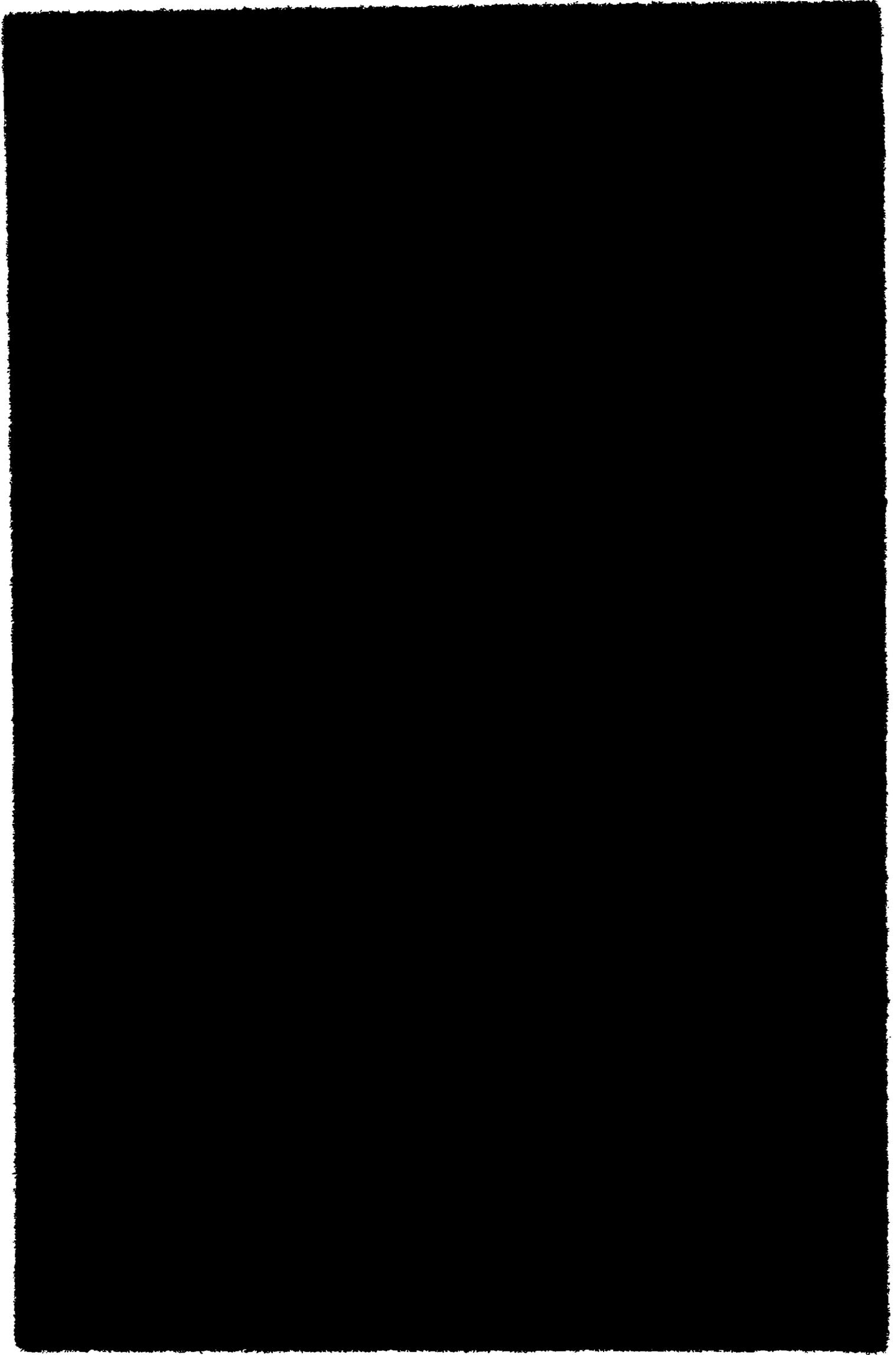


FIG.59. Curvas corriente-tiempo a potencial constante luego de raspar la superficie metálica para cadmio en solución deaireada de NaCl 1,0 M, pH=12,5.



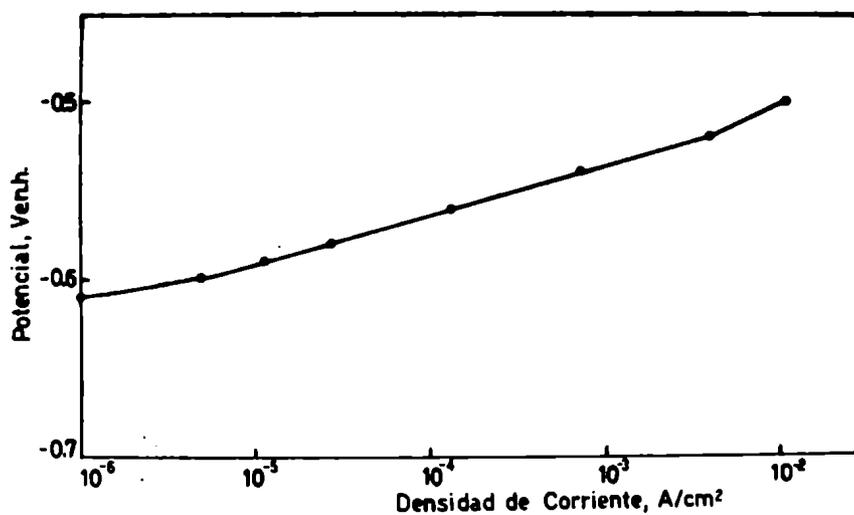


FIG.60. Curva de polarización anódica del cadmio en solución deaireada de NaCl 1,0 M, pH=3,0.

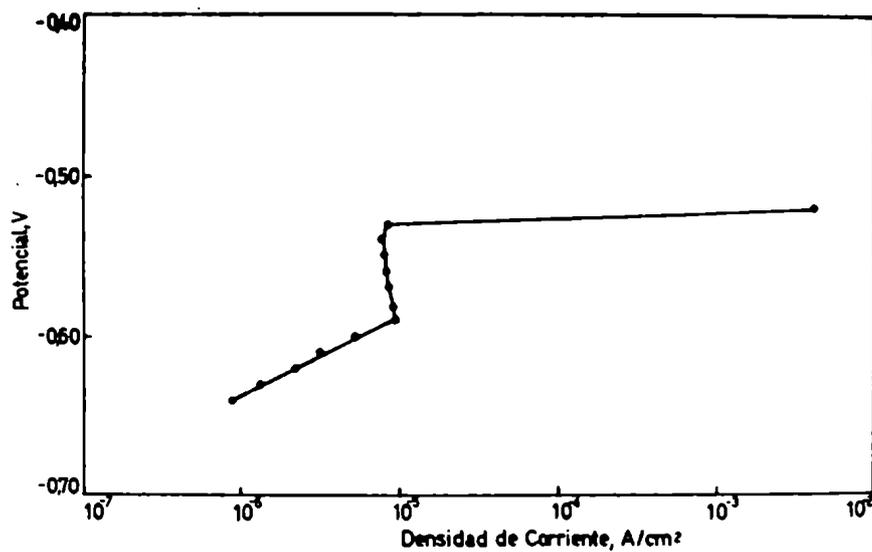
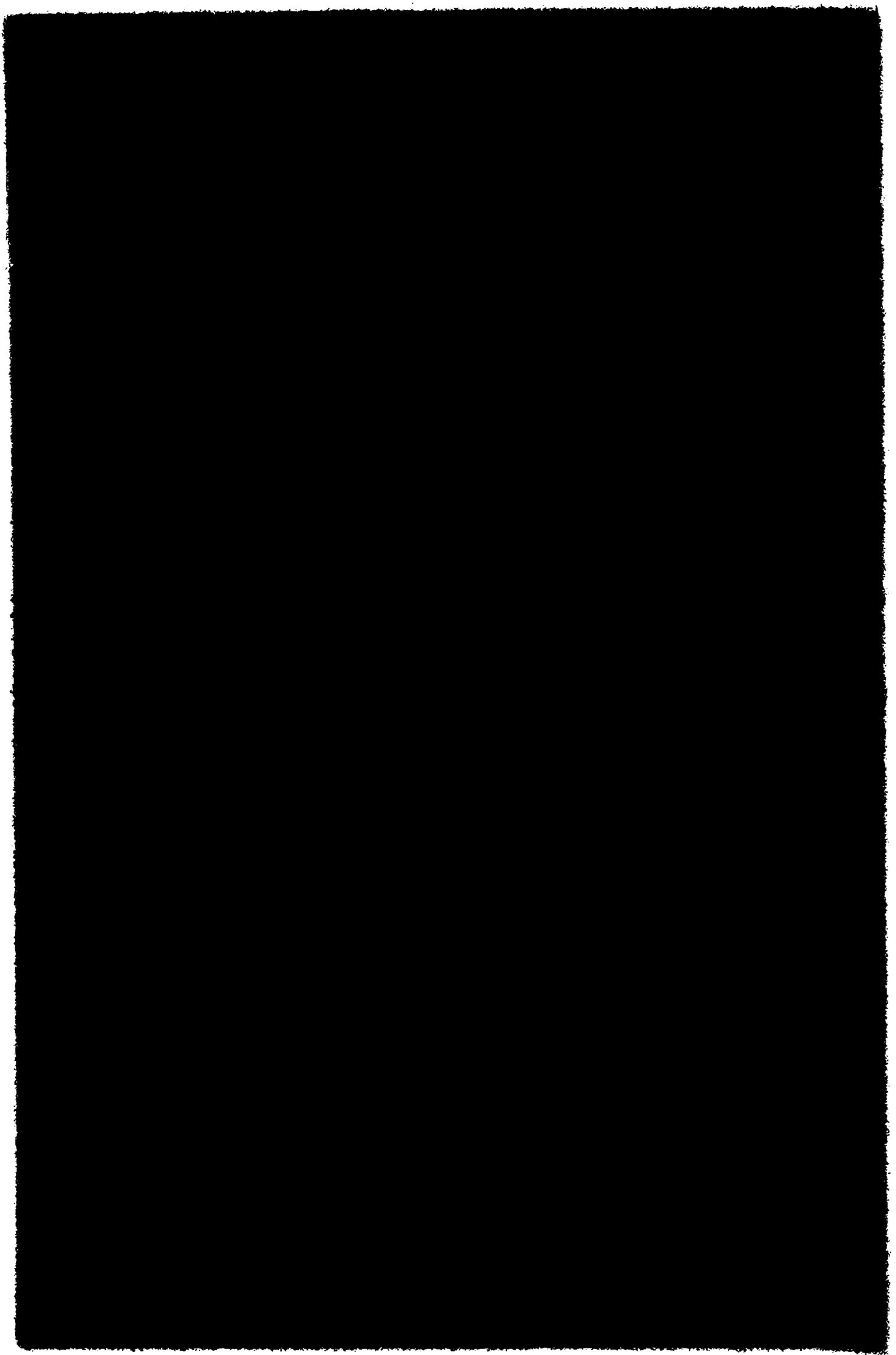


FIG.61. Curva de polarización anódica del cadmio en solución deaireada de NaCl 1,0 M, pH=9,0.



La Fig. 60 muestra la curva de polarización anódica del cadmio en soluciones de NaCl 1,0 M, pH=3,0. En este medio no se encontró una zona pasiva, produciéndose la disolución generalizada del metal a partir del potencial de corrosión. En la región comprendida entre 10^{-5} A/cm² y 10^{-3} A/cm² se cumple una relación lineal de Tafel, con una pendiente de aproximadamente 27 mV. El valor del potencial de corrosión, medido durante 4 horas, se estabiliza en -0,61 V.

En soluciones de NaCl 1,0 M, pH=9,0, se encontró que el comportamiento del cadmio es intermedio entre el observado en soluciones ácidas y en soluciones de mayor pH. La curva de polarización en este medio (Fig. 61) muestra la existencia de tres zonas. En la primera zona la densidad de corriente aumenta en forma prácticamente lineal con el potencial. Existe luego un estrecho rango de potenciales, comprendido entre -0,59 V y -0,53 V, para el cual la densidad de corriente no varía significativamente con el potencial. La densidad de corriente en esta zona, que puede llamarse pasiva, es un orden de magnitud más alta que la densidad de corriente pasiva encontrada en soluciones de mayor pH. Finalmente, cuando se aplica un potencial 10 mV más alto, se produce un decidido aumento de la corriente, observándose simultáneamente claras señales de ataque sobre la superficie de las probetas. La aplicación del método de medición

de tiempos de repasivación demostró que en este medio no se produce un verdadero proceso de ruptura de la pasividad. Como muestran las curvas corriente-tiempo de la Fig. 62, obtenidas en una de estas experiencias, se encontró que el comportamiento de la corriente es similar para todos los potenciales ensayados. No se producen variaciones significativas de la densidad de corriente cuando se raspa la superficie metálica, pero su valor aumenta prácticamente en forma continua a medida que aumenta el potencial, indicando la disolución del metal. Por otra parte, en estos ensayos se observó que aún para los potenciales más bajos la superficie de las probetas presentaban evidencias de ataque.

2.5.2. Mediciones electroquímicas en soluciones de sulfato de sodio

El cadmio de alta pureza presenta en soluciones deaireadas de Na_2SO_4 0,5 M, pH=11,0, una curva de polarización similar a la encontrada en presencia de cloruros, con la existencia de una zona pasiva y un potencial de ruptura de la pasividad. Se observó, asimismo, una marcada dispersión en los valores de potencial para los que se produce la ruptura de la pasividad (Tabla VI).

Cuando se aplica el método de raspado y repasivación el comportamiento del metal es también semejante al observado en presencia de cloruros (Figs. 63 y 64). Se encontró que el valor más probable del potencial de ruptura en ese medio era -0,45 V, pues si bien a potenciales más bajos se observaron algunas pequeñas fluctuaciones de la corriente aún antes de raspar la superficie metálica, sólo cuando se aplican potenciales superiores

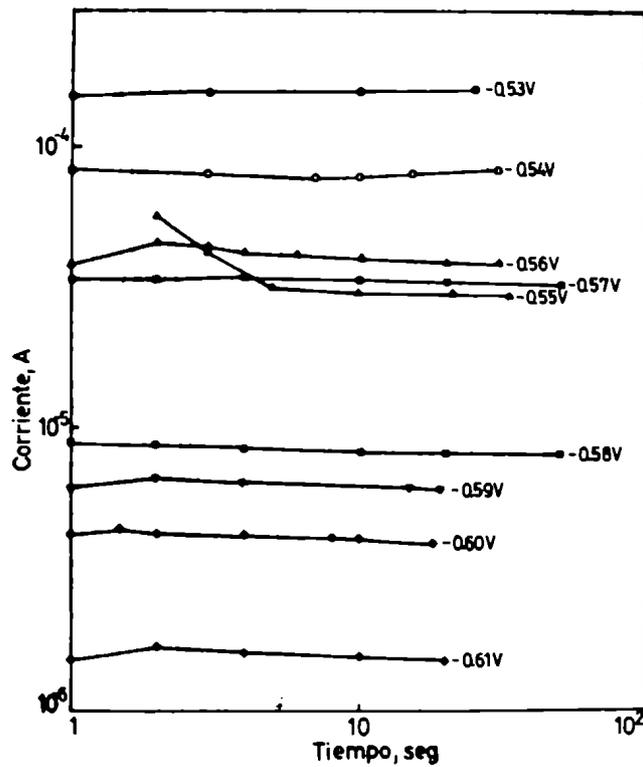


FIG.62. Curvas corriente-tiempo a potencial constante luego de raspar la superficie metálica para cadmio en solución deaireada de NaCl 1,0 M pH=9,0.

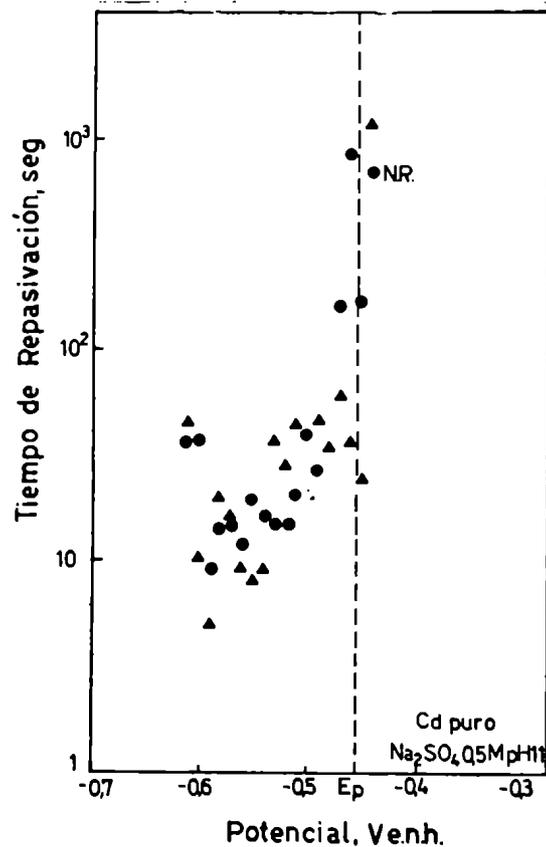
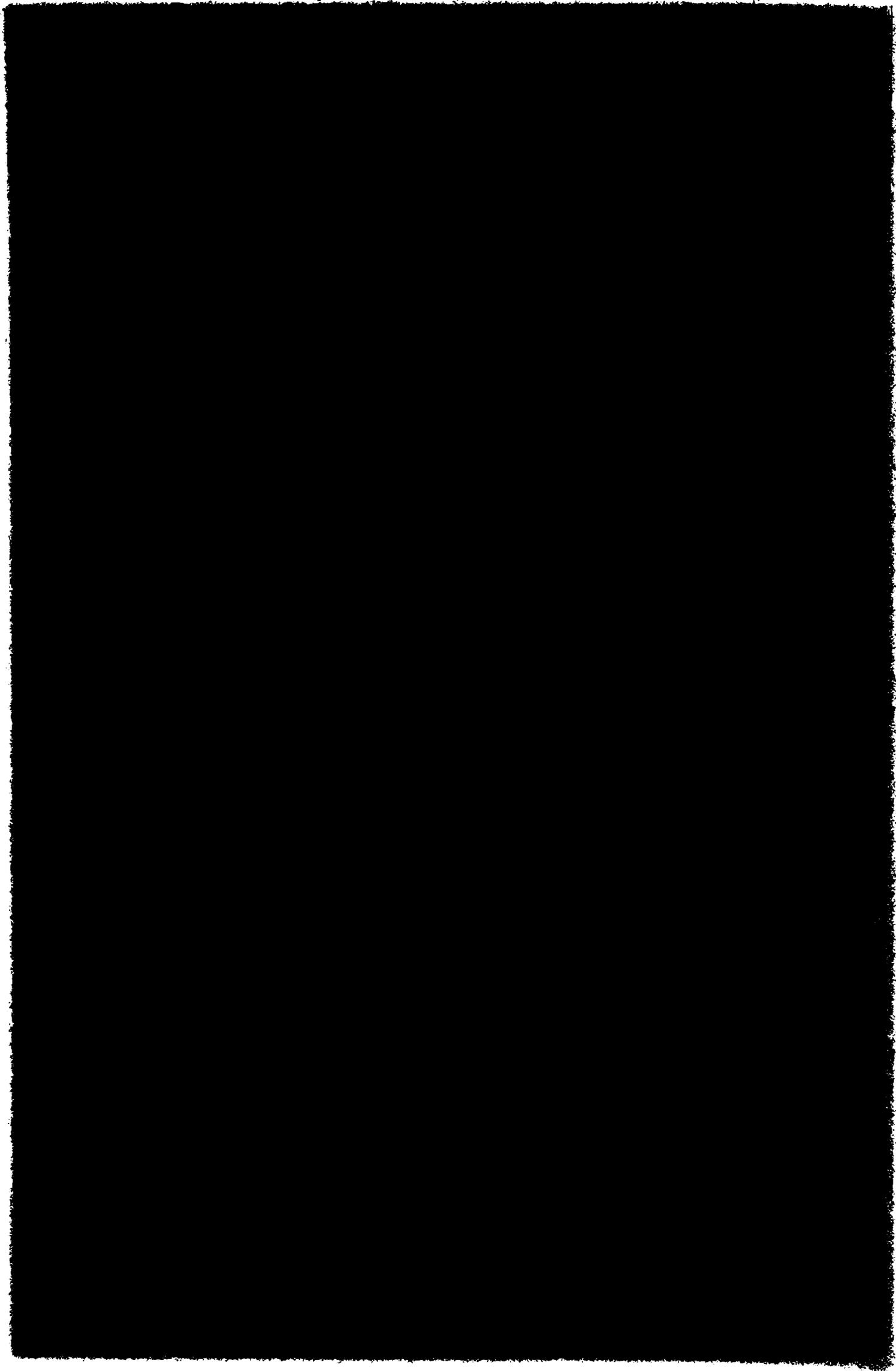


FIG.63. Variación del tiempo de repasivación con el potencial para cadmio en solución deaireada de Na₂SO₄ 0,5 M, pH=11,0.



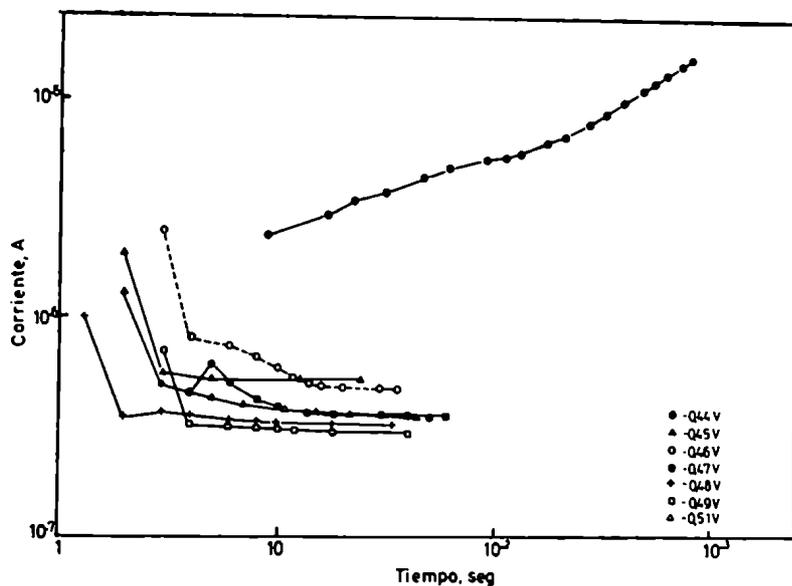


FIG.64. Curvas corriente-tiempo a potencial constante luego de raspar la superficie metálica para cadmio en solución deaireada de Na_2SO_4 0,5 M, $\text{pH}=11,0$.

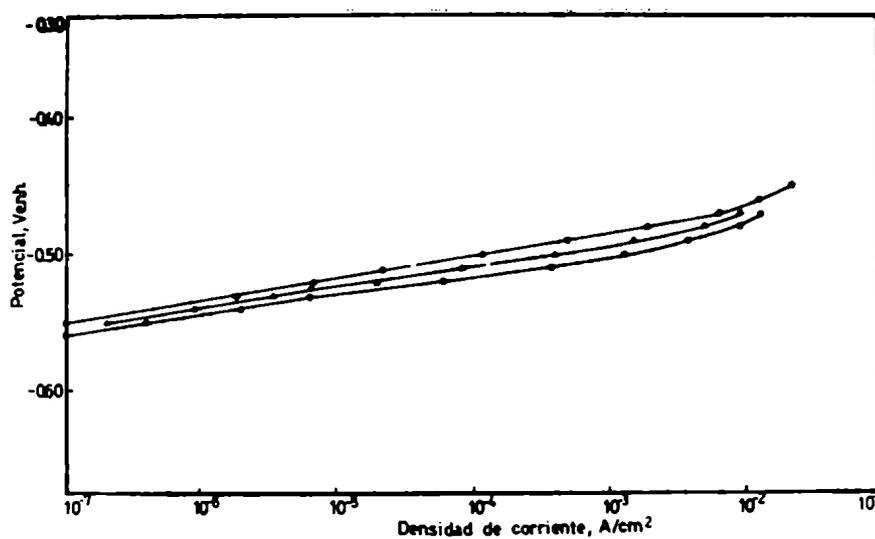
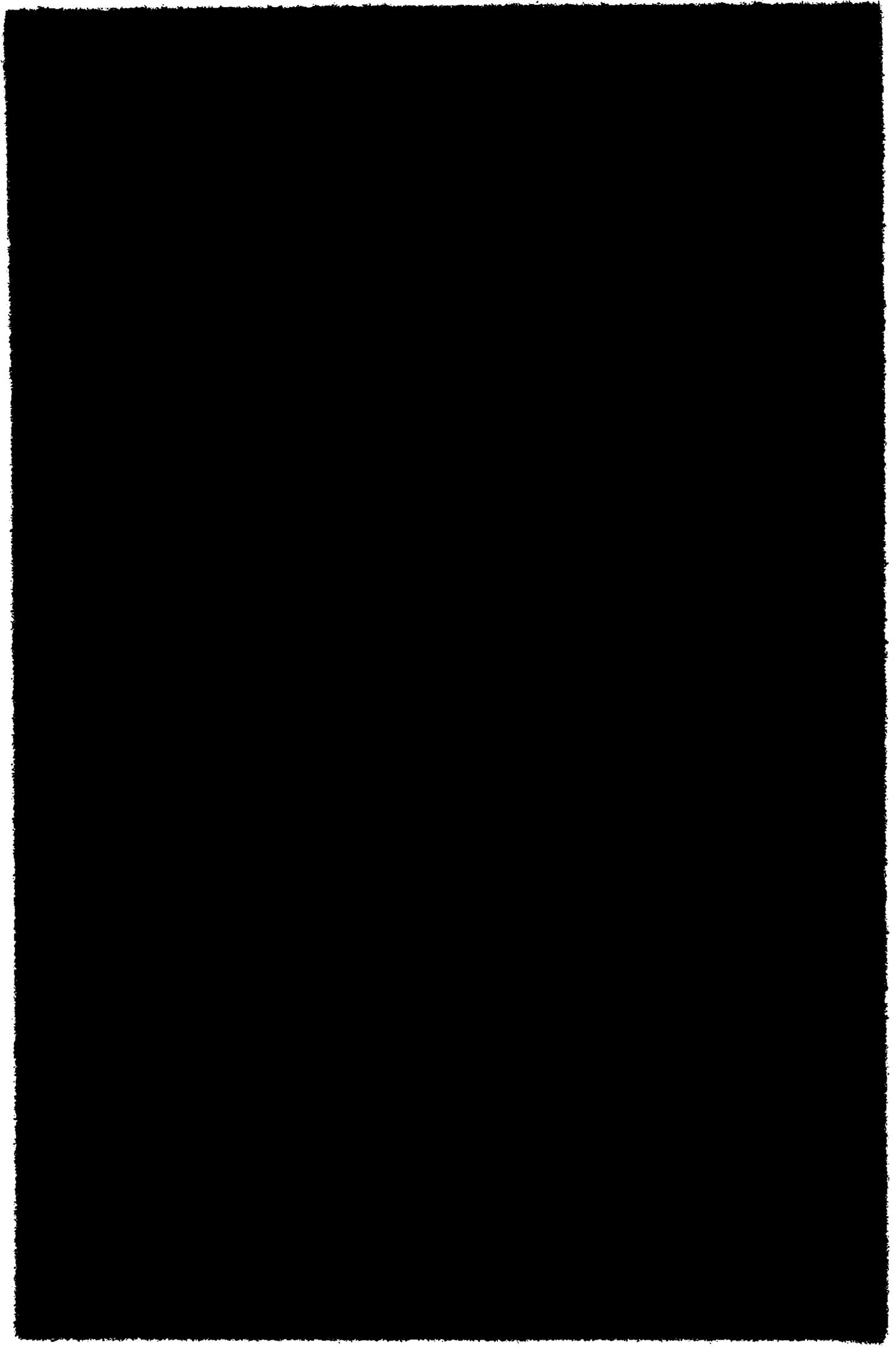


FIG.65. Curvas de polarización anódica del cadmio en solución deaireada de Na_2SO_4 0,5 M, $\text{pH}=3,0$.



a ese valor se produce una sensible modificación en el comportamiento de la corriente luego de raspar la superficie metálica.

El efecto del pH sobre el comportamiento anódico del cadmio en soluciones de sulfatos fué estudiado mediante experiencias realizadas en solución de Na_2SO_4 0,5 M para los siguientes valores de pH: 3,0; 9,0; 10,0 y 12,5.

La Fig. 65 muestra la curva de polarización anódica del cadmio en solución deaireada de Na_2SO_4 0,5 M, pH=3,0. Se observa que la densidad de corriente aumenta a medida que se aplican potenciales crecientes a partir del potencial de corrosión, produciéndose la disolución generalizada del metal. Hasta valores de densidad de corriente del orden de $2 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ se verifica una relación lineal con una pendiente de aproximadamente 18 mV/década. El potencial de corrosión, medido durante 4 horas, alcanza valores comprendidos entre -0,53 V y -0,56 V.

Para determinar el potencial de ruptura del cadmio en soluciones alcalinas de Na_2SO_4 0,5 M se utilizó el método galvanostático. Para ello se aplicó una densidad de corriente anódica constante de $2 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ y se midió la variación de potencial utilizando para cada ensayo una probeta diferente. A fin de poder comparar los resultados, también se efectuaron ensayos en solución de Na_2SO_4 0,5 M, pH=11,0. La Fig. 66 muestra las curvas potencial-tiempo obtenidas. En solución de Na_2SO_4 0,5 M, pH=11,0, el potencial aumenta en los momentos iniciales de la polarización anódica, indicando la formación de una película pasivante y, una vez iniciado el ataque comienza a descender hasta estabilizarse, luego de aproximadamente 40 minutos, en un valor coincidente con el potencial de picado determinado por medición de tiempos de repasivación. Desde los primeros instantes de descenso del po-

tencial se observa la aparición de zonas atacadas sobre la superficie metálica. En soluciones de pH=9,0 y pH=10,0, los resultados obtenidos son similares a los hallados en solución de pH=11,0, sólo que el valor del potencial de ruptura es 20 mV más bajo (Tabla VI). Por otra parte, en solución de pH=12,5 no se pudo determinar un valor preciso del potencial de ruptura, pues el potencial no alcanza un valor estable sino que presenta oscilaciones de varias decenas de milivoltios de amplitud.

2.5.3. Mediciones electroquímicas en soluciones de ioduro de potasio

En soluciones deaireadas de KI 1,0 M, pH=11,0, la curva de polarización anódica cuasiestacionaria del cadmio es semejante a las ya descritas, con la existencia de un potencial crítico que separa la zona pasiva de la zona donde se produce el pico (Fig. 67). Una diferencia importante encontrada es que el rango de potenciales para los que el metal permanece pasivo es muy estrecho, comprendido entre -0,70 V y -0,64 V, siendo el valor del potencial de ruptura, -0,64 V, alrededor de 200 mV más bajo que los valores obtenidos por el mismo método en las demás soluciones ensayadas. Otra diferencia es que la densidad de corriente pasiva, mayor que 10^{-6} A/cm², es más alta que la encontrada en presencia de cloruros o sulfatos.

Aplicando el método de medición de tiempos de repasivación se encontró que no existe un potencial de ruptura de la pasividad del cadmio en soluciones de KI 1,0 M, pH=11,0. Las curvas de la Fig. 68, en la que se ha representado la variación de la corriente con el tiempo luego de raspar la superficie metálica a distintos potenciales, evidencian claramente el comportamiento del metal en este medio. Se encontró que no existe ningún valor de po-

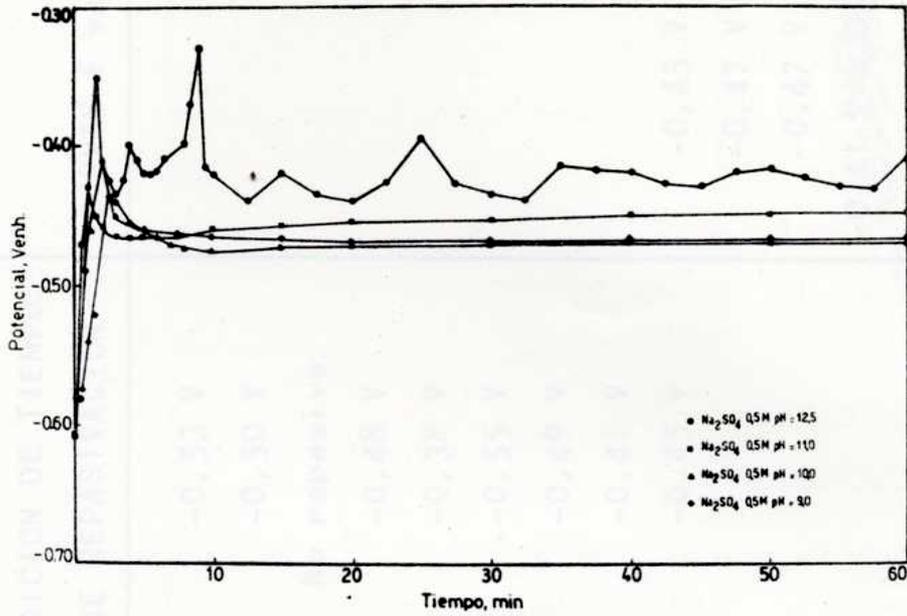


FIG.66. Curvas potencial-tiempo del cadmio en solución de Na_2SO_4 0,5 M para distintos valores de pH ($i=2 \cdot 10^{-5}$ A/cm²).

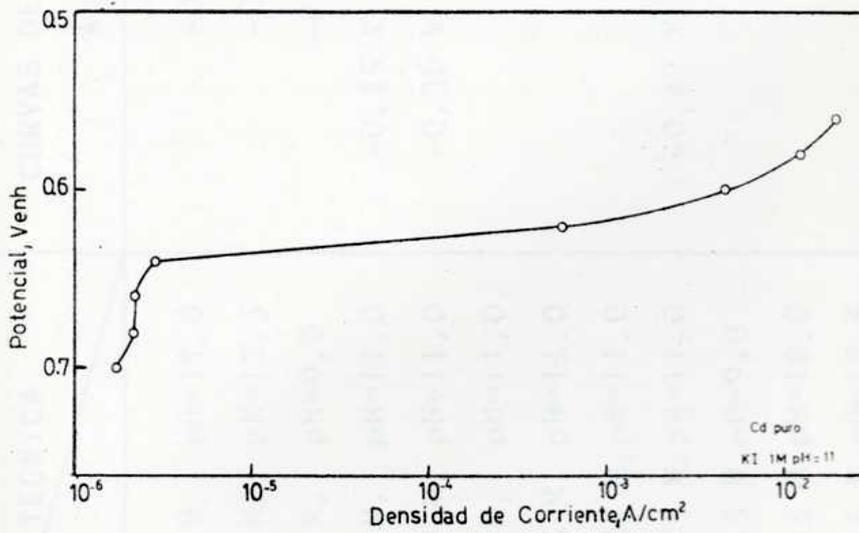
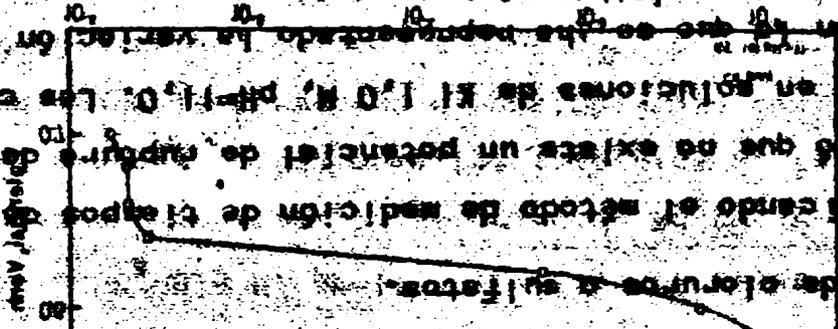


FIG.67. Curva de polarización anódica del cadmio en solución de aireada de KI 1,0 M, pH=11,0.

En este caso se observa la aparición de zonas atecadas sobre la superficie metálica. En soluciones de pH=9,0 y pH=10,0, los resultados obtenidos son similares a los hallados en solución de pH=11,0, solo que el valor del potencial de ruptura es 20 mV más bajo (Tabla VI). Por otra parte, en solución de pH=12,5 se pudo determinar un valor preciso del potencial de ruptura, pues el potencial no alcanza un valor estable que presencie oscilaciones de varios decenas de milivolts de amplitud.

2.5.3. Medición electroquímica en soluciones de ledura de

En soluciones de alrededor de $1 \times 10^{-3} M$, pH=11,0, la curva de polarización anódica cuasiestacionaria del cadmio es semejante a la que se observa en soluciones de $1 \times 10^{-2} M$ de Cd^{2+} en un pH=11,0. Una diferencia importante encontrada es que el rango de potenciales para los que el metal permanece pasivo es muy estrecho, comprendido entre -0,70 V y -0,64 V, siendo el valor del potencial de ruptura, -0,64 V, alrededor de 200 mV más bajo que los valores obtenidos por el mismo método en las demás soluciones ensayadas. Otra diferencia es que la densidad de corriente pasiva, menor que $10^{-6} A/cm^2$, es más alta que la encontrada en presencia de cloruro de amonio.



Al cambiar el método de medición de tiempos de repolarización se encontró que no existe un potencial de ruptura de la pasividad del cadmio en soluciones de $1 \times 10^{-3} M$, pH=11,0. Las curvas de la Fig. 66, en las que se ha representado la variación de la corriente con el tiempo luego de haber la superficie metálica a distintas

potenciales, evidencian claramente el comportamiento del metal en los potenciales, ya que los valores de la corriente pasiva en este método de medición son diferentes a los obtenidos por el mismo método en las demás soluciones ensayadas. Otra diferencia es que la densidad de corriente pasiva, menor que $10^{-6} A/cm^2$, es más alta que la encontrada en presencia de cloruro de amonio.

TABLA VI. POTENCIALES DE RUPTURA DE CADMIO DE ALTA PUREZA

TECNICA		CURVAS DE POLARIZACION ANODICA	MEDICION DE TIEMPOS DE REPASIVACION	CURVAS E vs t
SOLUCION				
NaCl 1,0 M, pH=11,0		-0,45 V	-0,53 V	
NaCl 1,0 M, pH=12,5		-0,41 V	-0,50 V	
NaCl 1,0 M, pH=9,0		-0,56 V	No repasiva	
NaCl 0,1 M, pH=11,0		-0,45 V a -0,37 V	-0,48 V	
NaCl 0,01 M, pH=11,0		-0,36 V a -0,30 V	-0,38 V	
NaCl 2,5 M, pH=11,0			-0,55 V	
NaCl 0,25 M, pH=11,0			-0,49 V	
NaCl 0,025 M, pH=11,0			-0,41 V	
Na ₂ SO ₄ 0,5 M, pH=11,0		-0,47 V a -0,40 V	-0,45 V	-0,45 V
Na ₂ SO ₄ 0,5 M, pH=9,0				-0,47 V
Na ₂ SO ₄ 0,5 M, pH=10,0				-0,47 V
Na ₂ SO ₄ 0,5 M, pH=12,5				-0,41 V a -0,44 V (?)
KI 1,0 M, pH=11,0		-0,64 V	No repasiva	

TABLA VI POTENCIALES DE RUPTURA DE EVADIMO DE ALTA PUREZA

SOLUCION TECNICA	CURVAS DE POLARIZACION	MEDICION DE TIEMPOS DE REPASIVACION	CURVAS E. A. (1)
K1 1'0 M ² pH=11'0	-0'20 A	No repasiva	-0'11 A
No 20 1'0 M ² pH=13'2			
No 20 1'0 M ² pH=10'0			
No 20 1'0 M ² pH=11'0	-0'42 A	-0'42 A	-0'42 A
No 20 1'0 M ² pH=11'0	-0'41 A	-0'41 A	-0'41 A
No 20 1'0 M ² pH=11'0	-0'42 A	-0'42 A	-0'42 A
No 20 1'0 M ² pH=11'0	-0'41 A	-0'41 A	-0'41 A
No 20 1'0 M ² pH=11'0	-0'42 A	-0'42 A	-0'42 A
No 20 1'0 M ² pH=11'0	-0'41 A	-0'41 A	-0'41 A
No 20 1'0 M ² pH=11'0	-0'42 A	-0'42 A	-0'42 A
No 20 1'0 M ² pH=11'0	-0'41 A	-0'41 A	-0'41 A
No 20 1'0 M ² pH=11'0	-0'42 A	-0'42 A	-0'42 A
No 20 1'0 M ² pH=11'0	-0'41 A	-0'41 A	-0'41 A
No 20 1'0 M ² pH=11'0	-0'42 A	-0'42 A	-0'42 A
No 20 1'0 M ² pH=11'0	-0'41 A	-0'41 A	-0'41 A
No 20 1'0 M ² pH=11'0	-0'42 A	-0'42 A	-0'42 A
No 20 1'0 M ² pH=11'0	-0'41 A	-0'41 A	-0'41 A
No 20 1'0 M ² pH=11'0	-0'42 A	-0'42 A	-0'42 A
No 20 1'0 M ² pH=11'0	-0'41 A	-0'41 A	-0'41 A
No 20 1'0 M ² pH=11'0	-0'42 A	-0'42 A	-0'42 A
No 20 1'0 M ² pH=11'0	-0'41 A	-0'41 A	-0'41 A
No 20 1'0 M ² pH=11'0	-0'42 A	-0'42 A	-0'42 A
No 20 1'0 M ² pH=11'0	-0'41 A	-0'41 A	-0'41 A
No 20 1'0 M ² pH=11'0	-0'42 A	-0'42 A	-0'42 A
No 20 1'0 M ² pH=11'0	-0'41 A	-0'41 A	-0'41 A
No 20 1'0 M ² pH=11'0	-0'42 A	-0'42 A	-0'42 A
No 20 1'0 M ² pH=11'0	-0'41 A	-0'41 A	-0'41 A

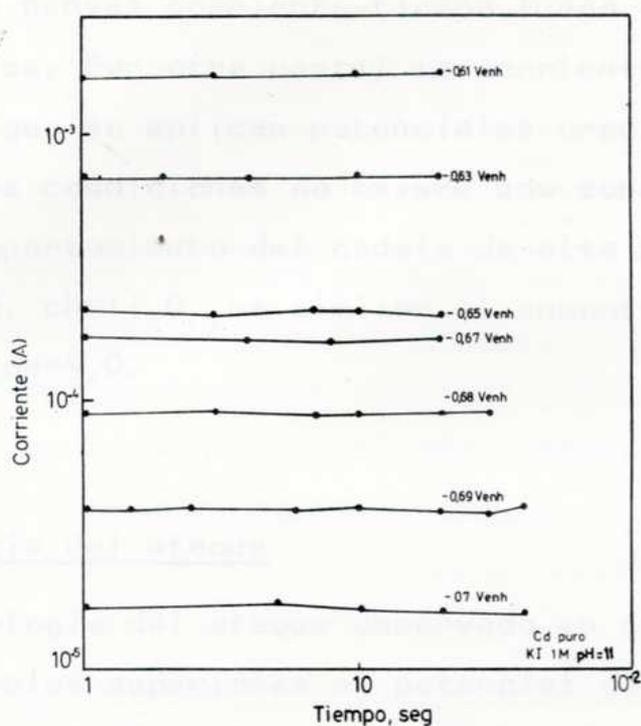


FIG.68. Curvas corriente-tiempo a potencial constante luego de raspar la superficie metálica del cadmio en solución de aireada de KI 1,0 M, pH=11,0.

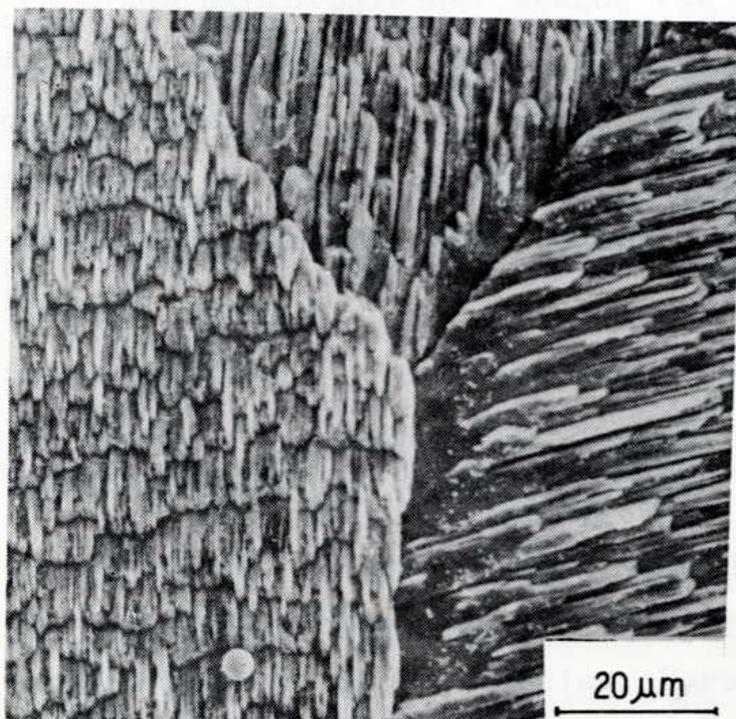
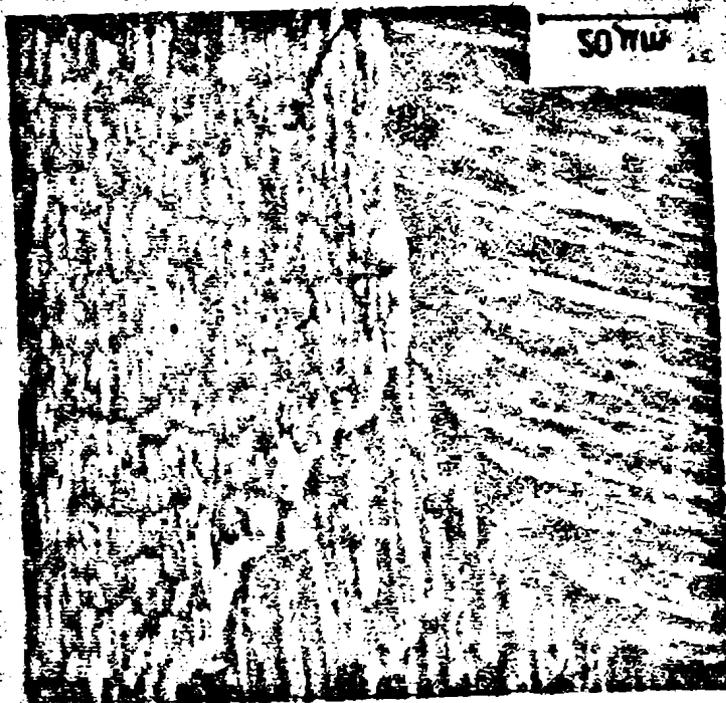
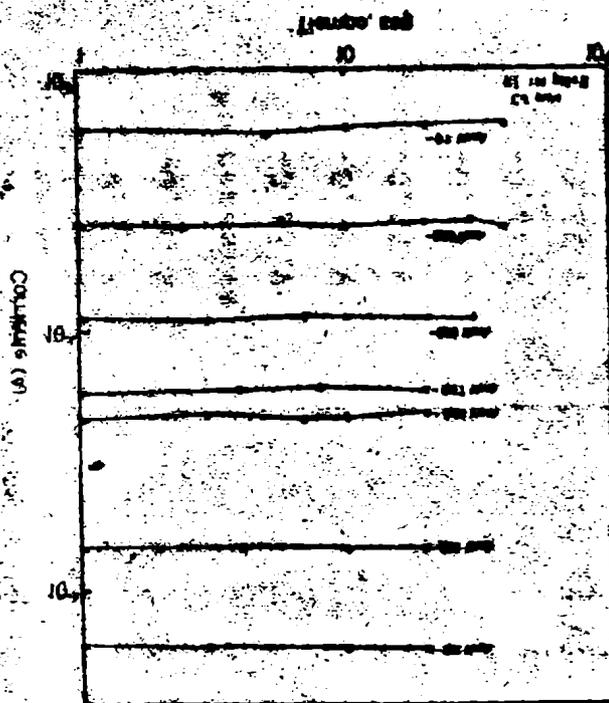


FIG.69. Ataque del cadmio en solución de NaCl 1,0 M, pH=11.

L10°00' yfodre qe| cequl'a en ee|nc|e'u qe KNCI 1°0' 0" bH=11°



mo en ee|nc|e'u qe|fede qe KI 1°0' 0" bH=11°0'
 |pede qe |ezabel |e anbe|f|c|e |efef|c|e qe| ceq-
 |ul'ee ee|nc|e-|e|e|e e |e|e|nc|e| ce|e|e|e



tencial para el que se produzcan variaciones significativas en la forma de las curvas corriente-tiempo luego de raspar la superficie metálica. Por otra parte, la corriente aumenta rápidamente a medida que se aplican potenciales crecientes, lo que indica que en esas condiciones no existe una zona pasiva. En este sentido, el comportamiento del cadmio de alta pureza en soluciones de KI 1,0 M, pH=11,0, es similar al encontrado en soluciones de NaCl 1,0 M, pH=9,0.

3.2. Morfología del ataque

La morfología del ataque observado en cadmio de alta pureza para potenciales superiores al potencial de ruptura, tiene características semejantes al encontrado en el caso del cinc. Una vez producida la ruptura de la pasividad, el ataque se extiende rápidamente, cubriendo grandes zonas de la superficie metálica. La figura 69 muestra el ataque producido en solución de NaCl 1,0 M, pH=9,0, pero la misma morfología del ataque fué encontrada en las soluciones ensayadas. La disolución se produce siguiendo planos cristalinos, dando la apariencia de un ataque topográfico. A medida que la disolución avanza, se observó abundante acumulación de productos de corrosión sobre la superficie metálica.

COMPORTAMIENTO ANODICO Y PICADO DEL HIERRO DE ALTA PUREZA

La determinación del potencial de picado del hierro de alta pureza en soluciones de cloruro de sodio, se realizó fundamentalmente mediante la técnica galvanostática. Para ello se aplicó una densidad de corriente anódica constante de $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$, y

se midió la variación de potencial, utilizando en cada ensayo una probeta diferente. Antes de cada experiencia se redujeron catódicamente los óxidos superficiales haciendo circular una corriente catódica constante de $1,5 \cdot 10^{-4}$ A/cm² durante 15 minutos. Se aguardaba luego la evolución del potencial de corrosión hasta un valor estable. El tiempo de espera osciló entre 30 y 45 minutos.

En los casos particulares en que se hicieron mediciones potenciostáticas la reducción catódica previa se realizó aplicando un potencial de -0,86 V durante 15 minutos.

2.6.1. Determinación del potencial de ruptura en solución de NaCl, 1,0 M, pH=10,0

La Fig. 70 muestra las curvas de polarización anódica cuasiestacionarias del hierro de alta pureza obtenidas en solución de aireada de NaCl 1,0 M, pH=10, a 25°C. Se observa la existencia de un rango de potenciales para los que el metal permanece pasivo. En esta zona la densidad de corriente no varía significativamente con el potencial y su valor es menor que 10^{-6} A/cm². Para potenciales superiores a un cierto valor crítico se produce un gran aumento de la densidad de corriente y el metal deja de ser pasivo, apareciendo el fenómeno de picado. Los valores de potencial para los que se produce la ruptura de la pasividad presentaron una considerable dispersión, a pesar que todas las curvas fueron trazadas siguiendo el mismo procedimiento experimental.

Trazando las curvas densidad de corriente-tiempo a potencial constante se detectó iniciación del ataque en las pro-

betas para potenciales superiores a $-0,36$ V sin que dichas curvas muestren un cambio importante. Los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 71. Se observó que para potenciales inferiores a $-0,34$ V la corriente disminuye hasta alcanzar valores estacionarios bajos, lo que indica la formación de una película pasivante. En este caso la superficie del metal permanece brillante sin que se observen evidencias de ataque. Durante la exposición a $-0,34$ V la densidad de corriente alcanza valores estacionarios bajos y la forma de la curva densidad de corriente-tiempo no varía significativamente luego de 5 horas de ensayo pero la observación microscópica de las muestras reveló la presencia de algunas pequeñas picaduras cubiertas de productos de corrosión, especialmente en los bordes de las probetas. Cuando se aplica un potencial de $-0,32$ V la densidad de corriente experimenta un moderado aumento luego de 2 horas de ensayo y el número de picaduras es superior al caso anterior. Finalmente, a $-0,30$ V la densidad de corriente alcanza valores dos o tres órdenes de magnitud más altos que los correspondientes a la zona pasiva y gran parte de la superficie de las probetas aparece cubierta por un depósito de productos de corrosión marrones. Eliminando estos productos mediante inmersión de las probetas en solución de citrato de amonio al 20%, a una temperatura de 80°C durante 20 minutos (166), se observó una superficie irregular que tiene la apariencia de un ataque generalizado, con numerosas picaduras muy desarrolladas, de contorno irregular aunque con tendencia al desarrollo de planos cristalográficos (Fig. 72).

El valor del potencial de ruptura del hierro en soluciones de NaCl 1,0 M, $\text{pH}=10$, se confirmó utilizando el método de medición de tiempos de repasivación. En la Fig. 73 se han representado los valores de tiempo de repasivación a distintos potencia-

les obtenidos en dos experiencias independientes, verificándose la buena reproducibilidad del método. Se encontró que los tiempos de repasivación medidos para potenciales inferiores a $-0,36$ V son del orden de 30-50 segundos, mientras que para un valor de potencial 20 mV más alto no se produce la repasivación del metal en 3600 segundos. Análogamente, representando la variación de la corriente con el tiempo luego de raspar la superficie metálica para cada valor de potencial (Fig. 74), se observa que en el rango de potenciales comprendido entre $-0,50$ V y $-0,36$ V la corriente experimenta inicialmente un brusco aumento como consecuencia del raspado pero vuelve en pocos segundos al valor inicial. Cuando el raspado de la superficie metálica se realiza a $-0,34$ V la corriente experimenta un aumento inicial más marcado y luego de 2700 segundos de ensayo alcanza un valor estacionario más alto que el valor inicial. Simultáneamente se observó la acumulación de productos de corrosión marrones sobre la raya producida por el estilete. Finalmente, a $-0,32$ V, la corriente luego de raspar la superficie metálica alcanza un valor un orden de magnitud más alto que los correspondientes a la zona pasiva, permaneciendo en ese valor durante 3600 segundos.

Ensayos realizados utilizando la técnica galvanostática mostraron que en el caso del hierro de alta pureza existe una excelente correlación entre el valor de potencial de ruptura determinado por este método y el encontrado por medición de tiempos de repasivación. La Fig. 75 muestra las curvas obtenidas haciendo circular una densidad de corriente constante de $1,5 \cdot 10^{-4}$ A/cm². El potencial aumenta rápidamente en los momentos iniciales, indicando la formación anódica de una película de óxido, y, una vez iniciado el ataque, comienza a descender hasta estabilizarse, después de aproximadamente 3 horas de ensayo, en el valor de

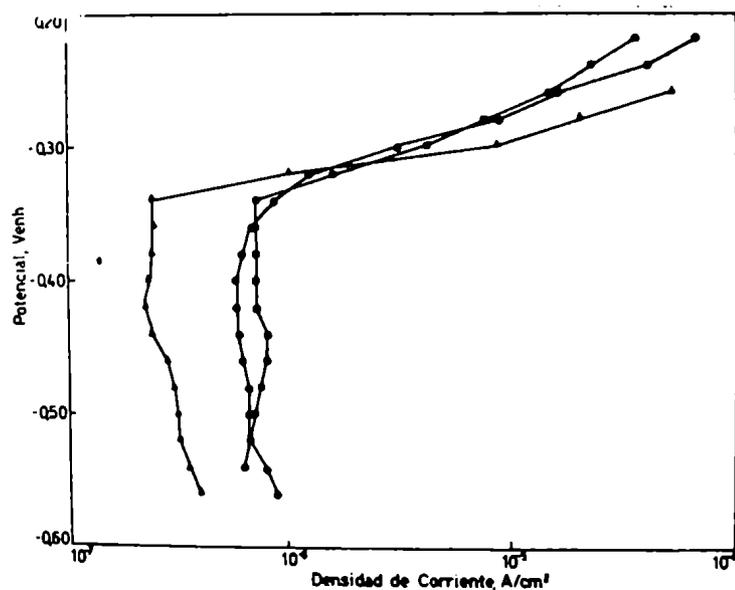


FIG.70. Curvas de polarización anódica del hierro en solución deaireada de NaCl 1,0 M, pH=10,0.

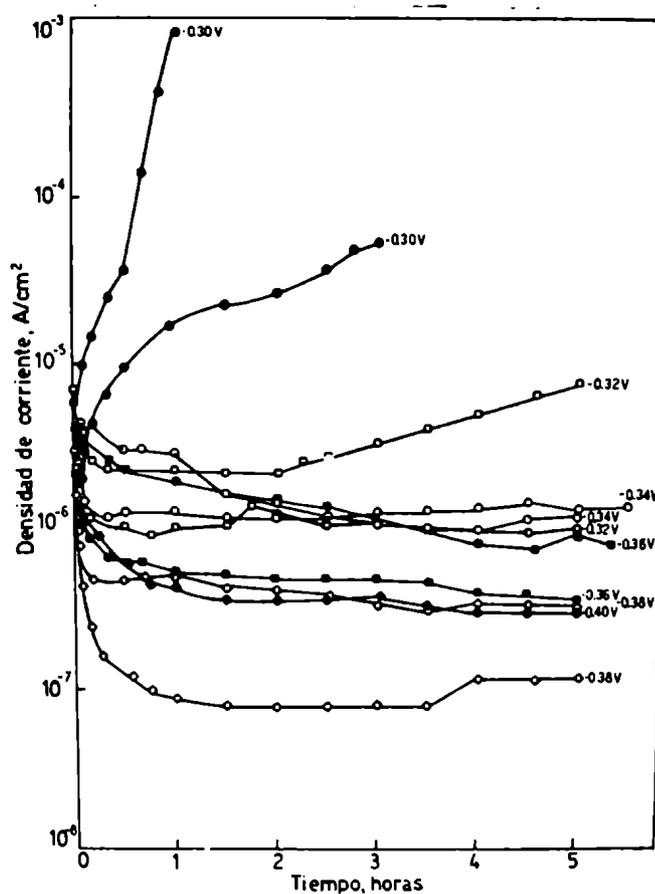


FIG.71. Curvas densidad de corriente-tiempo a potencial constante del hierro en solución deaireada de NaCl 1,0 M, pH=10,0.

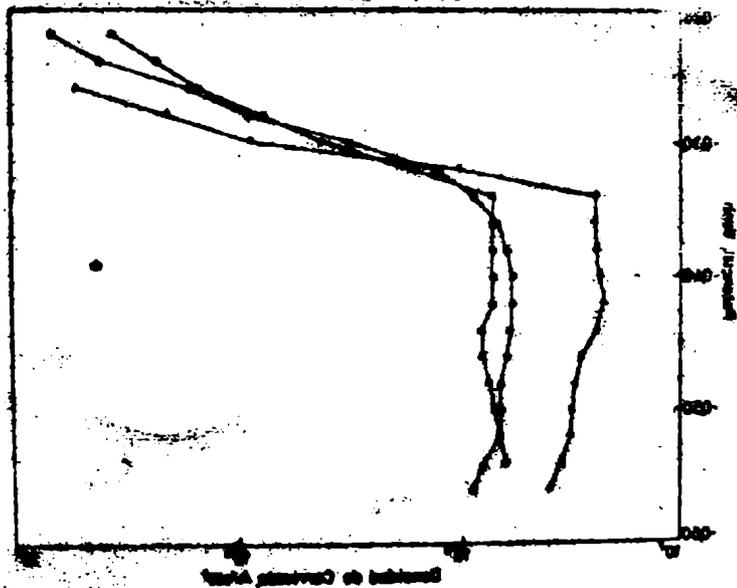


FIG. 70. Curvas de polarización anódica del hierro en solución desaireada de NaCl 1,0 M, pH=10,0.

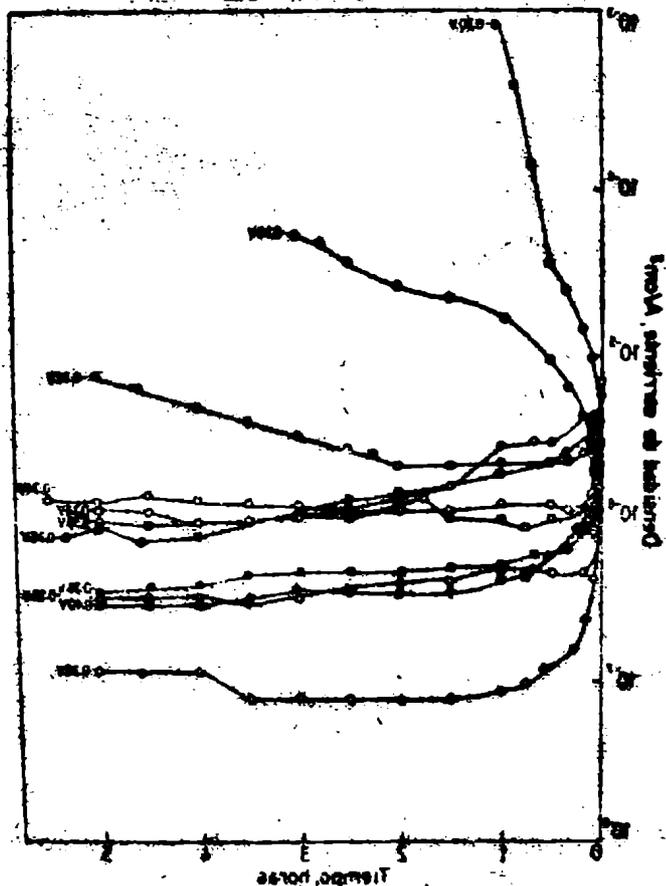


FIG. 71. Curvas densidad de corriente-tiempo a potencial constante del hierro en solución desaireada de NaCl 1,0 M, pH=10,0.

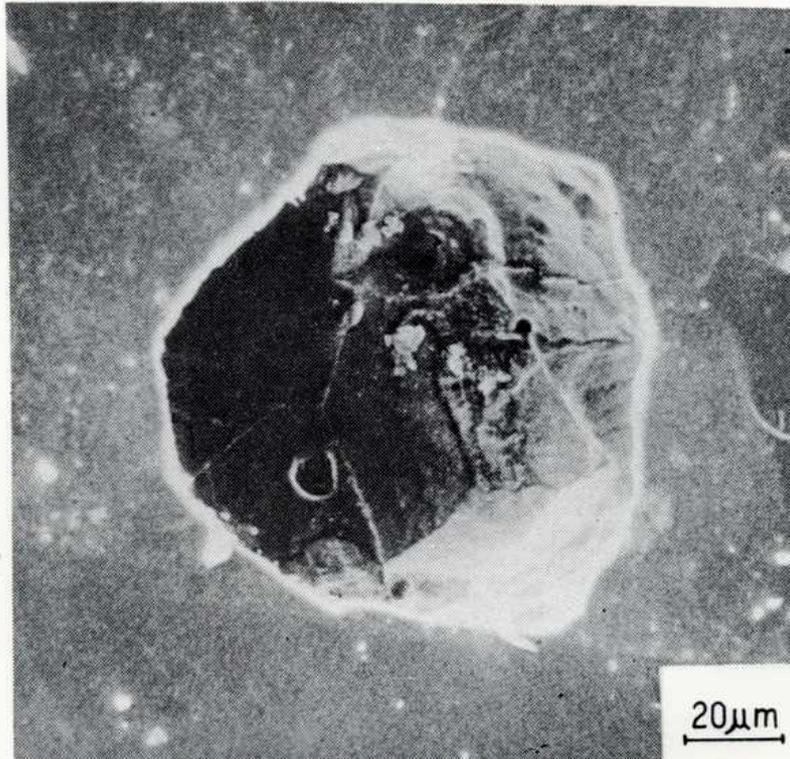
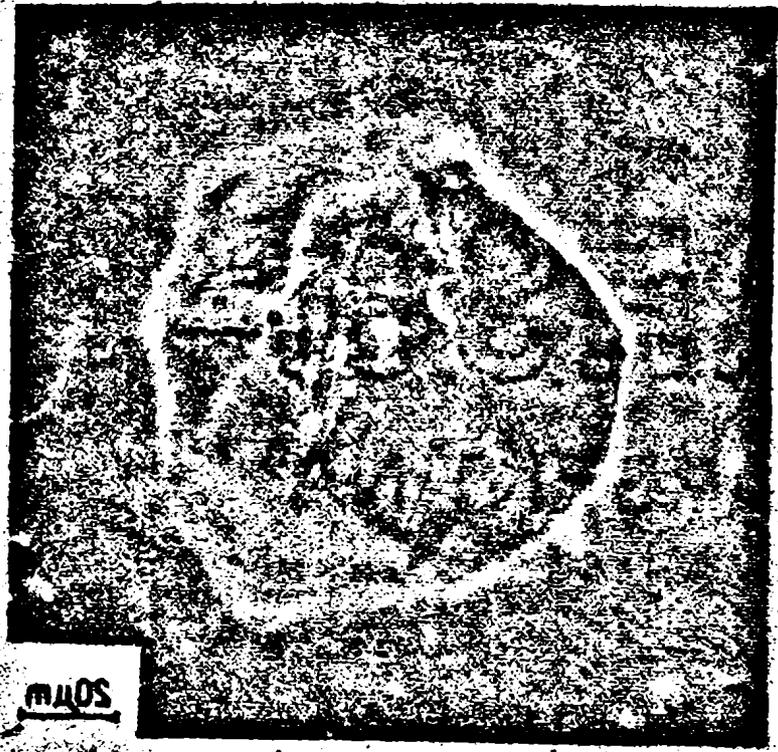


FIG.72. Picadura de hierro formada en solución deaireada de NaCl 1,0 M, pH=10,0. Probeta expuesta durante 1 hora a -0,30 V.



SOM

FIG. 12. Picadura de Aicore formada en material de Aicore
 de NaCl 1,0 M, pH 7,0. Resultado obtenido durante
 1 hora a -0,30 V.

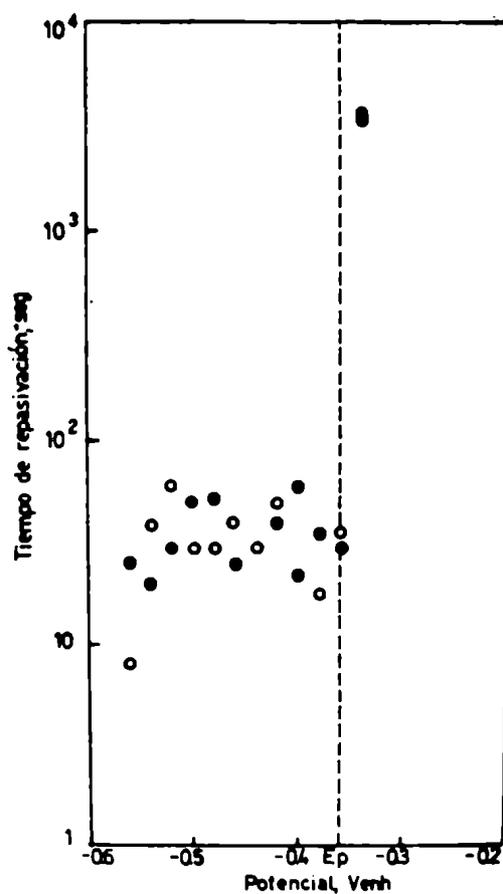


FIG.73. Variación del tiempo de repasivación con el potencial para hierro en solución deaireada de NaCl 1,0 M, pH=10,0.

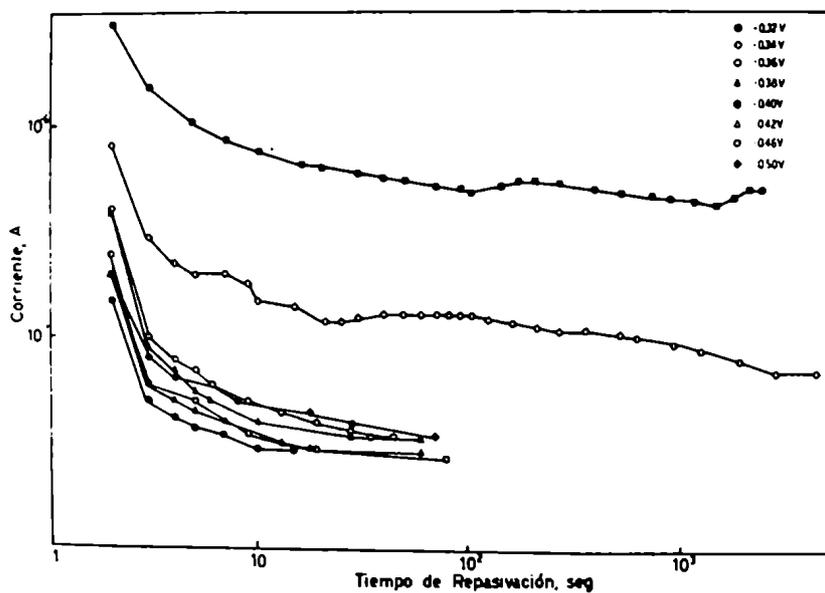


FIG.74. Curvas corriente-tiempo a potencial constante luego de raspar la superficie metálica para hierro en solución deaireada de NaCl 1,0 M, pH=10,0.

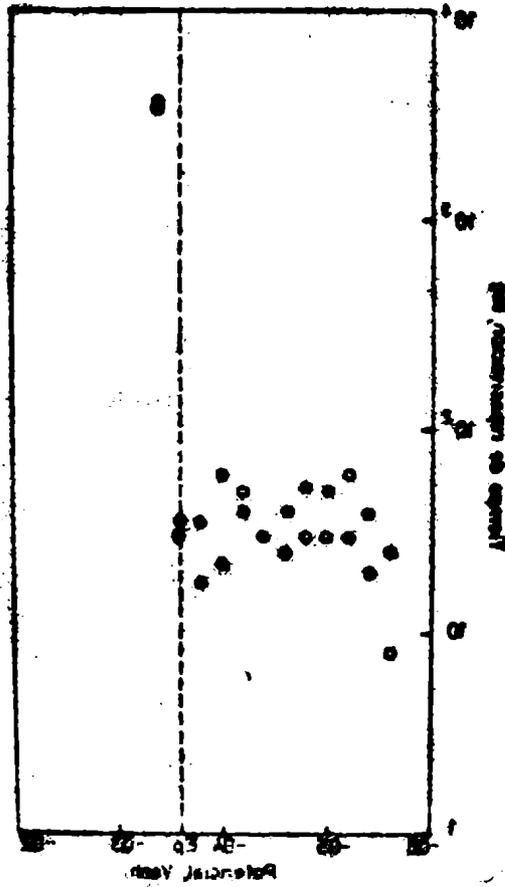


FIG. 73. Variación del tiempo de reposición con el potencial para hierro en solución de cloruro de NaCl 0,1 M, pH=10,0.

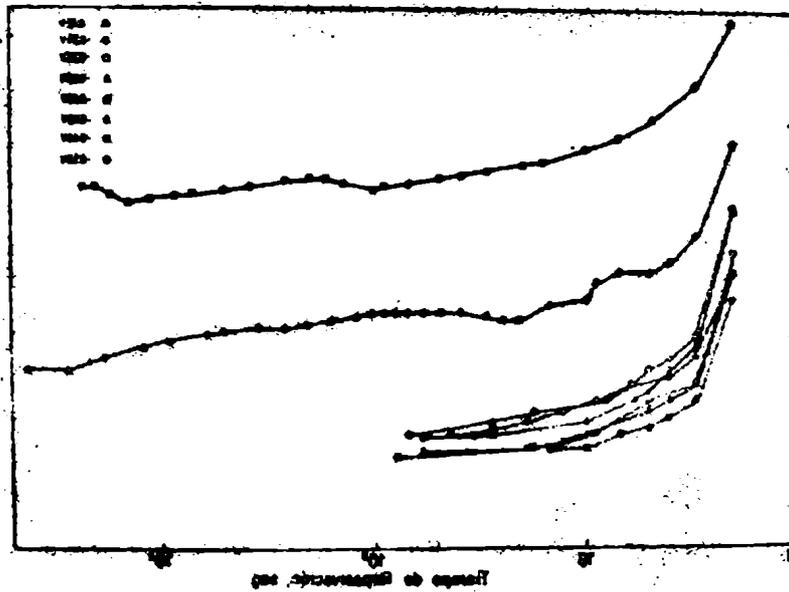


FIG. 74. Curvas corriente-tiempo a potencial constante luego de raspar la superficie metálica para hierro en solución de cloruro de NaCl 0,1 M, pH=10,0.

potencial de ruptura obtenido por medición de tiempos de repasivación, $-0,36$ V. Desde los primeros instantes de la polarización anódica se observó la aparición sobre la superficie metálica de zonas atacadas cubiertas por productos de corrosión. La disminución de potencial es acompañada por una progresiva acumulación de productos de corrosión, los que, luego de 4 horas de ensayo, cubren gran parte de la superficie metálica. Luego de eliminar los productos de corrosión, se observó una forma de ataque semejante a la encontrada en experiencias potencioestáticas.

2.6.2. Efecto de la concentración de ión agresivo y del pH sobre el potencial de ruptura del hierro de alta pureza en soluciones de cloruro de sodio

Utilizando el método galvanostático se determinó el potencial de picado del hierro en soluciones de NaCl 1,0 M, pH=10, NaCl 0,1 M, pH=10 y NaCl 0,01 M, pH=10. Los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 76. La forma de las curvas potencial-tiempo es similar en todas las soluciones ensayadas, sólo que el pico inicial de potencial es más elevado en soluciones menos concentradas. Se puede observar también un corrimiento del potencial de ruptura hacia valores más positivos cuando disminuye la concentración de cloruros. En todas las soluciones ensayadas se observó la formación de picaduras de contorno irregular, a veces redondeado, y una superficie irregular que parece ser el resultado de la extensión del ataque a causa de la corrosividad probablemente elevada de la solución que fluye de las picaduras. La Fig. 77 muestra picaduras formadas en solución de NaCl 0,01 M, pH=10.

La influencia del pH sobre el potencial de ruptura del

hierro de alta pureza en soluciones deaireadas de NaCl 1,0 M se estudió en el rango comprendido entre pH=7 y pH=12.

Las curvas potencial-tiempo de la Fig. 78 muestran ejemplos del comportamiento del metal en las distintas soluciones ensayadas. Todas las experiencias se hicieron por duplicado, obteniéndose en cada ensayo valores coincidentes del potencial de ruptura. En todos los casos se observa un pico inicial de potencial seguido por un período de transición en que el potencial disminuye hasta alcanzar un valor estacionario. La única diferencia observada es que en soluciones neutras de NaCl 1,0 M el aumento inicial de potencial es más lento y el valor máximo alcanzado por el mismo inferior al observado en las demás soluciones ensayadas. En el rango de pH comprendido entre pH=7 y pH=10 el potencial de ruptura es independiente del pH mientras que en soluciones más alcalinas se produce un corrimiento del potencial de ruptura hacia valores más altos a medida que aumenta el pH. Los valores de los potenciales de ruptura correspondientes están dados en la Tabla VII.

2.6.3. Comportamiento anódico del hierro en soluciones ácidas de cloruro de sodio

La Fig. 79 muestra la curva de polarización anódica del hierro de alta pureza en solución deaireada de NaCl 1,0 M, pH=3. En este medio no se encontró una zona pasiva. La densidad de corriente aumenta rápidamente cuando se aplican potenciales crecientes a partir del potencial de corrosión, produciéndose la disolución generalizada del metal. En la zona comprendida entre $2 \cdot 10^{-4}$ A/cm² y $5 \cdot 10^{-2}$ A/cm² se cumple una relación lineal de Tafel con una pendiente de aproximadamente 37 mV. El poten-

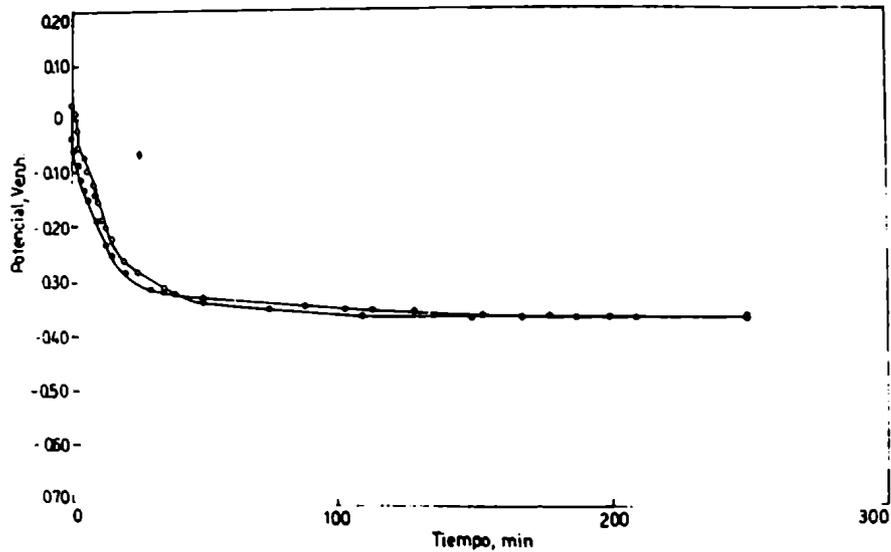


FIG.75. Curvas potencial-tiempo del hierro en solución deaireada de NaCl 1,0 M, pH=10,0 ($i=1,5 \cdot 10^{-4}$ A/cm²).

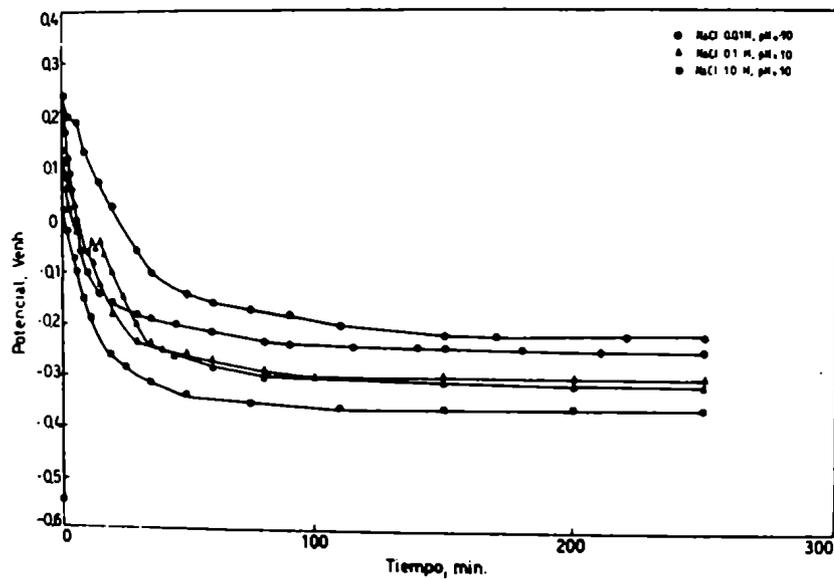


FIG.76. Curvas potencial-tiempo del hierro en soluciones de cloruro de sodio de distinta concentración. (pH=10,0; $i=1,5 \cdot 10^{-4}$ A/cm²).

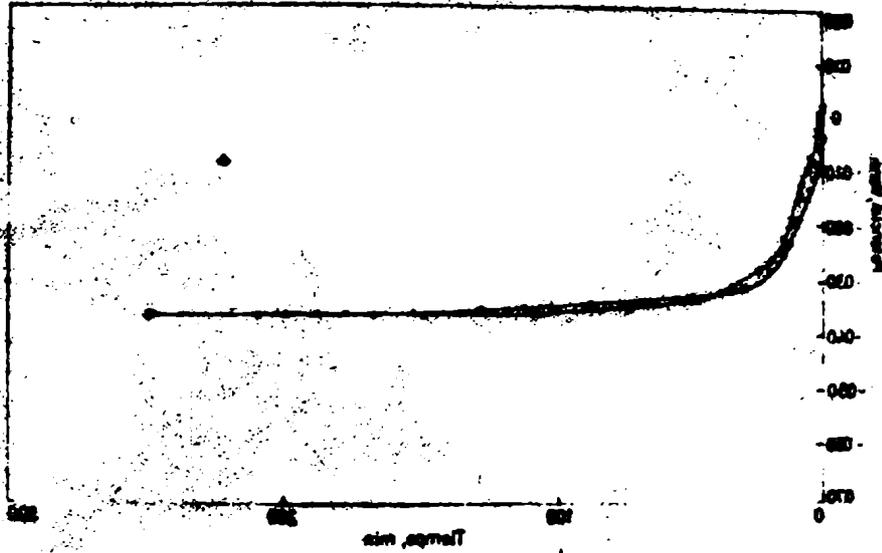


FIG. 75. Curvas potencial-tiempo del hierro en solución de cloruro de sodio (pH=10,0; $i = 2 \cdot 10^{-4}$ A/cm²).

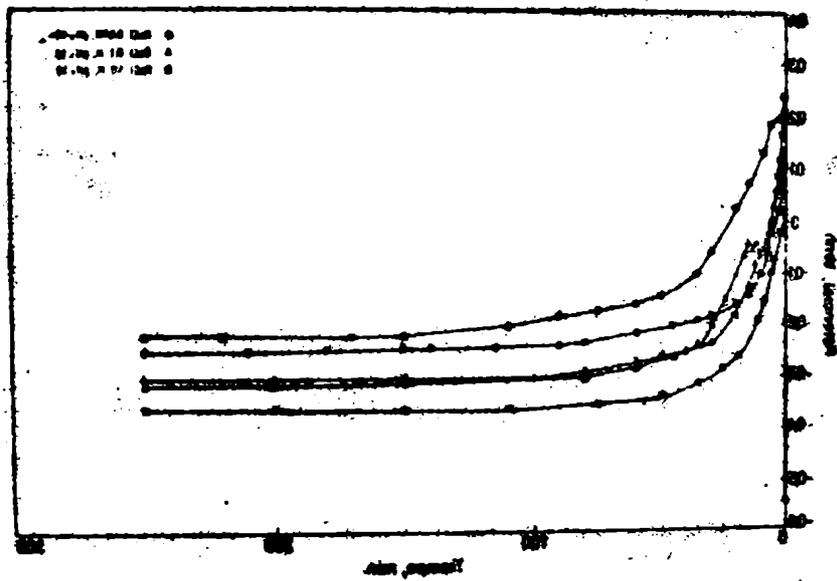


FIG. 76. Curvas potencial-tiempo del hierro en soluciones de cloruro de sodio de distinta concentración. (pH=10,0; $i = 2 \cdot 10^{-4}$ A/cm²).

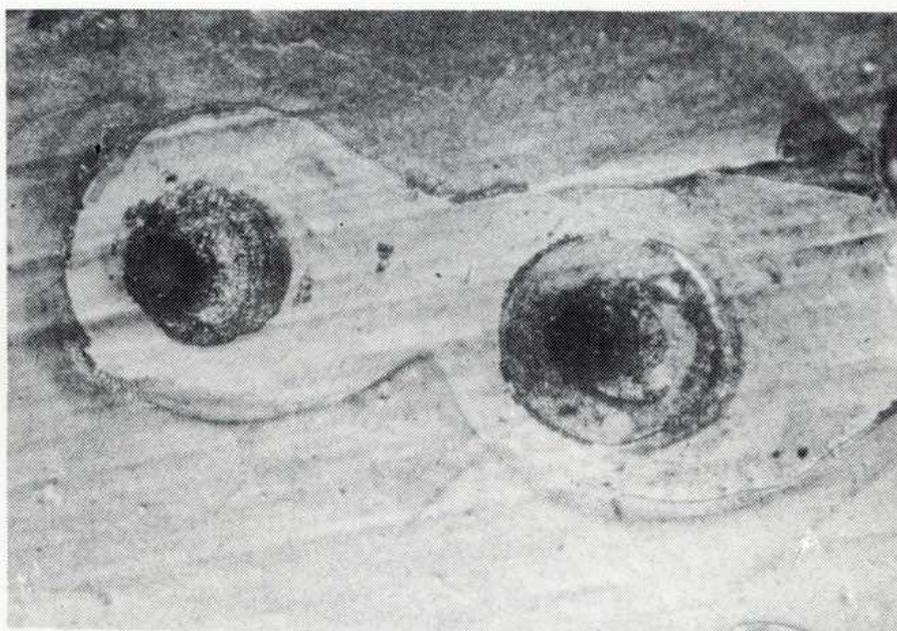


FIG.77. Picaduras de hierro formadas en solución deaireada de NaCl 0,01 M, pH=10,0, con aplicación de una densidad de corriente anódica constante ($i=1,5 \cdot 10^{-4}$ A/cm²) (75X).

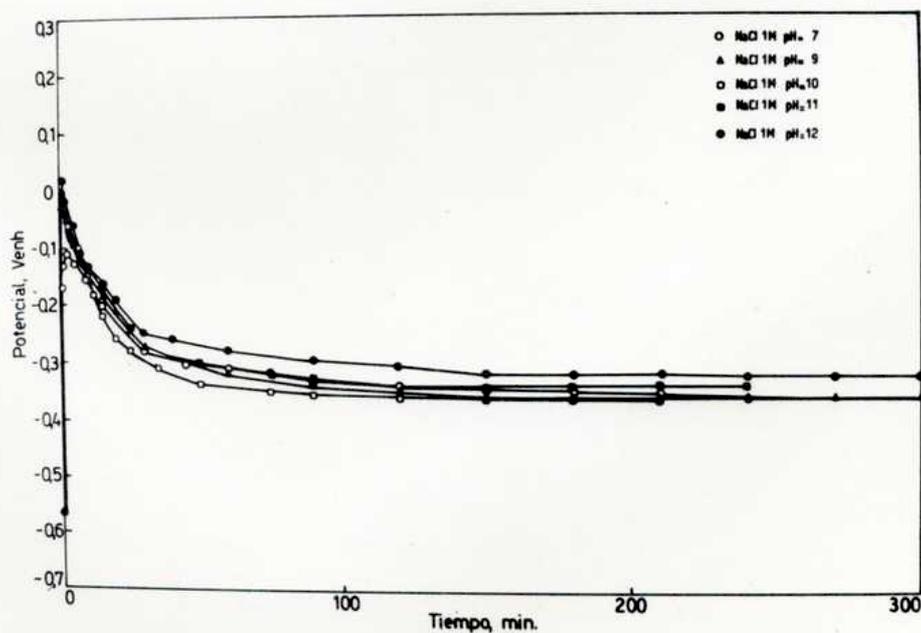


FIG.78. Curvas potencial-tiempo del hierro en soluciones de NaCl 1,0 M de diferente pH ($i=1,5 \cdot 10^{-4}$ A/cm²).

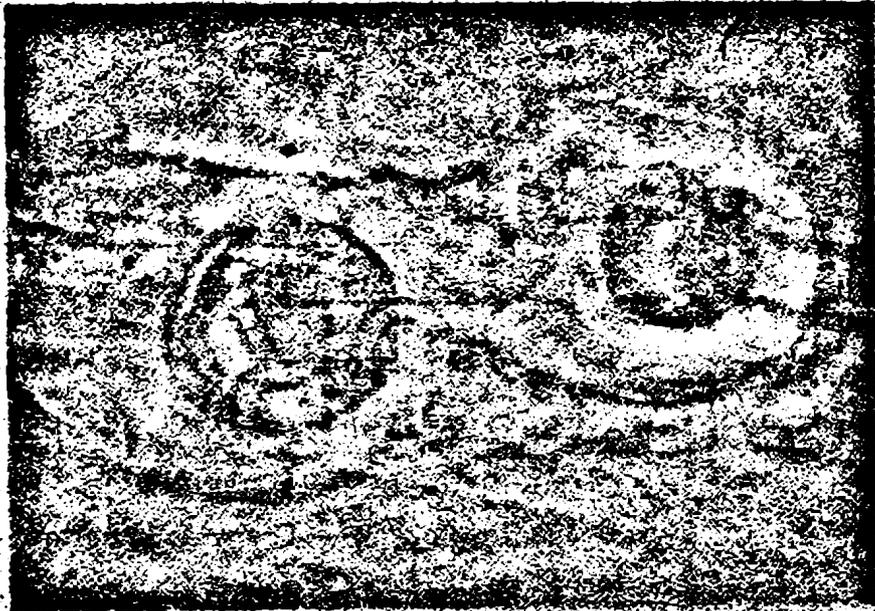


Fig. 17. Estructuras de células de levadura en solución de lactato de calcio, 0.01 M, pH 4.0, con solución de una cantidad de proteínas en solución (10.2 mg/ml) (1952).

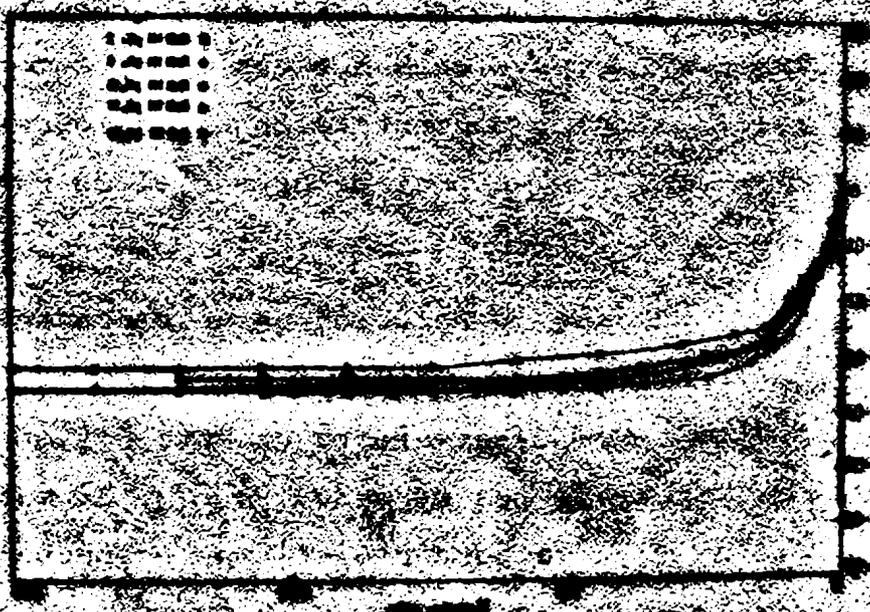


Fig. 18. Curvas de actividad de levadura en solución de lactato de calcio, 0.01 M, pH 4.0, con solución de una cantidad de proteínas en solución (10.2 mg/ml) (1952).

cial de corrosión del hierro de alta pureza alcanzó en este medio valores comprendidos entre $-0,32$ V y $-0,34$ V. La observación microscópica de las muestras reveló la existencia de un ataque generalizado en toda la superficie metálica junto con picaduras de contorno cristalográfico (Fig. 80).

2.6.4. Mediciones electroquímicas en soluciones de cloruro de sodio tamponadas con borato de sodio

Completando el estudio de la ruptura de la pasividad del hierro se hicieron determinaciones galvanostáticas del potencial de picado en soluciones de cloruro de sodio tamponadas con borato de sodio a $\text{pH}=9$. La Fig. 81 muestra que los resultados obtenidos en soluciones de NaCl 1,0 M tamponadas con diferentes concentraciones de borato de sodio son comparables a los obtenidos en la solución sin tamponar. En todos los casos se observa una brusca elevación de potencial, que pasa por un máximo para disminuir después hasta alcanzar, luego de aproximadamente 3 horas de ensayo, un valor estacionario correspondiente al potencial de picado. La principal diferencia observada es un corrimiento del potencial de ruptura hacia valores más positivos a medida que disminuye la relación entre concentración de ión agresivo y concentración de tampón. Los valores de potencial de ruptura están dados en la Tabla VII.

Si se disminuye aún más la relación entre concentración de ión agresivo y concentración de tampón (NaCl 0,1 M + $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ 0,05 M, $\text{pH}=9,2$) el efecto de este último sobre el comportamiento del metal es más marcado. La Fig. 82 muestra cambios importantes en la curva potencial-tiempo respecto a las obtenidas en soluciones más concentradas de cloruros: el poten-

cial de corrosión del hierro de alta pureza alcanzó en este me-
dio valores comprendidos entre -0,32 V y -0,34 V. La observación
microscópica de las muestras reveló la existencia de un estado
generalizado en toda la superficie metálica junto con picaduras
de entorno cristalográfico (Fig. 80).

5.6.4. Mediciones electroquímicas en soluciones de cloruro de
sodio tamponadas con borato de sodio

Completando el estudio de la ruptura de la pasividad del
hierro se hicieron determinaciones galvanostáticas del potencial
de picado en soluciones de cloruro de sodio tamponadas con bora-
to de sodio a pH=9. La Fig. 81 muestra que los resultados obteni-
dos en soluciones de NaCl 1,0 M tamponadas con diferentes con-
centraciones de borato de sodio son comparables a los obtenidos
en la solución sin tamponar. En todos los casos se observa una
prueba elevación de potencial, que pasa por un máximo para dis-
minuir después hasta alcanzar, luego de aproximadamente 3 horas
de ensayo, un valor estacionario correspondiente al potencial
de picado. La principal diferencia observada es un corrimiento
del potencial de ruptura hacia valores más positivos a medida
que disminuye la relación entre concentración de ion agresivo
y concentración de tampón. Los valores de potencial de ruptura
están dados en la Tabla VII.

Si se disminuye aún más la relación entre concentración
de ion agresivo y concentración de tampón (NaCl 0,1 M +
Na₂B₄O₇ · 10 H₂O 0,02 M, pH=9,2) el efecto de este último sobre
el comportamiento del metal es más marcado. La Fig. 82 muestra
cambios importantes en la curva potencial-tiempo respecto a las
obtenidas en soluciones más concentradas de cloruros; el poten-

TABLA VII. POTENCIALES DE RUPTURA DE HIERRO DE ALTA PUREZA

SOLUCION	E_p	Solucion	E_p
NaCl 1,0 M, pH=10,0	-0,36 V	NaCl 1,0 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ 0,005 M pH=9,2	-0,33 V
NaCl 0,1 M, pH=10,0	-0,31 V a -0,30 V	NaCl 1,0 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ 0,01 M pH=9,2	-0,32 V
NaCl 1,0 M, pH=10,0	-0,36 V	NaCl 1,0 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ 0,05 M pH=9,2	-0,30 V
NaCl 1,0 M, pH=11,0	-0,34 V	NaCl 0,1 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ 0,05 M pH=9,2	-0,17 V

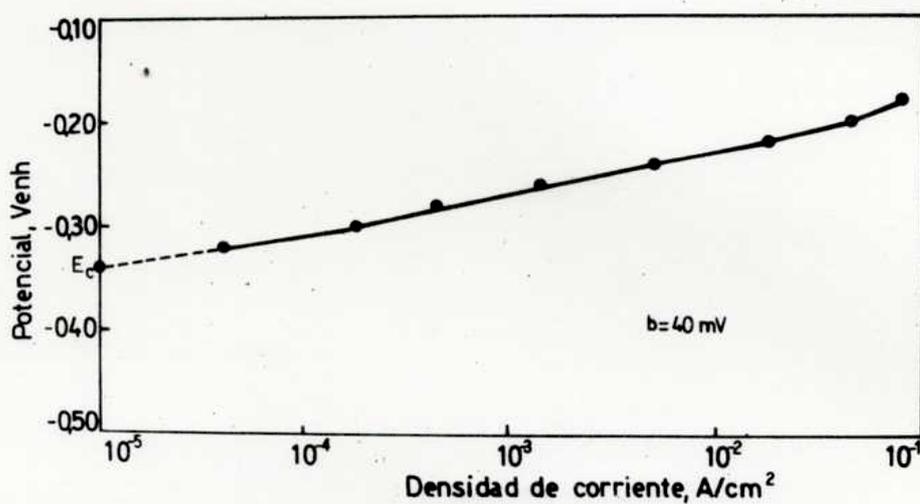


FIG.79. Curva de polarización anódica del hierro en solución deaireada de NaCl 1,0 M, pH=3,0.



FIG.80. Ataque del hierro en solución deaireada de NaCl 1,0 M, pH=3,0 (60X).



Map of the island

Map of the island showing the location of the station
on 10/10/1944 at 10:00 AM



Map of the island showing the location of the station
on 10/10/1944 at 10:00 AM

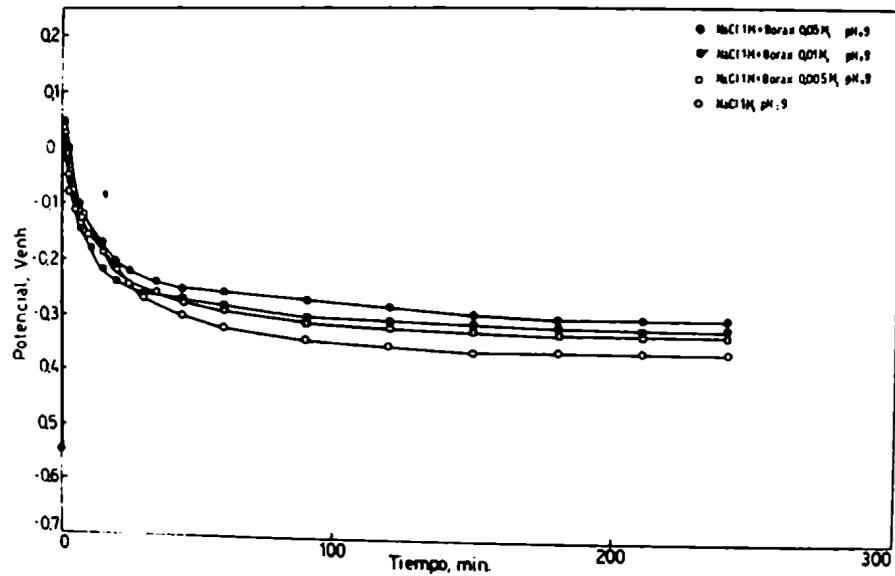


FIG.81. Curvas potencial-tiempo del hierro en soluciones de NaCl 1,0 M tamponadas con borato de sodio. ($i=1,5 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$).

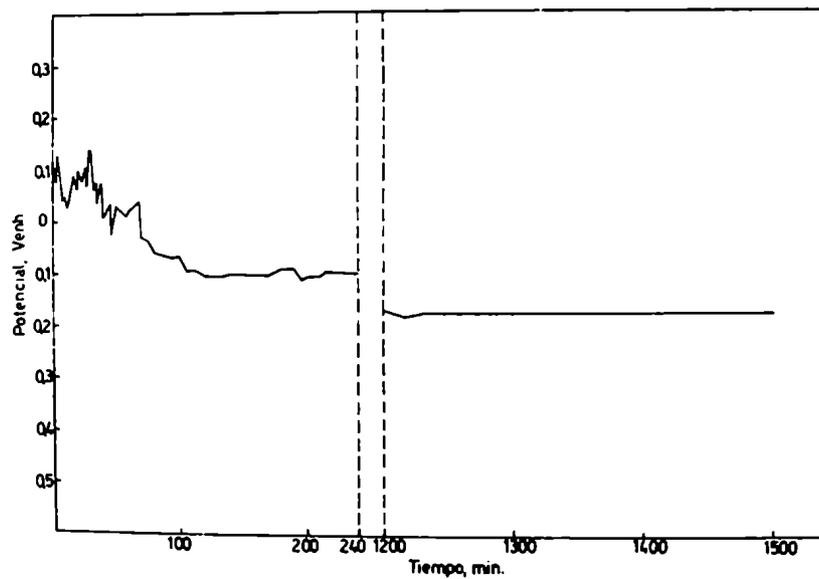


FIG.82. Curva potencial-tiempo del hierro en solución de aireada de NaCl 0,1 M + $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ 0,05 M (pH=9,2; $i=1,5 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$).

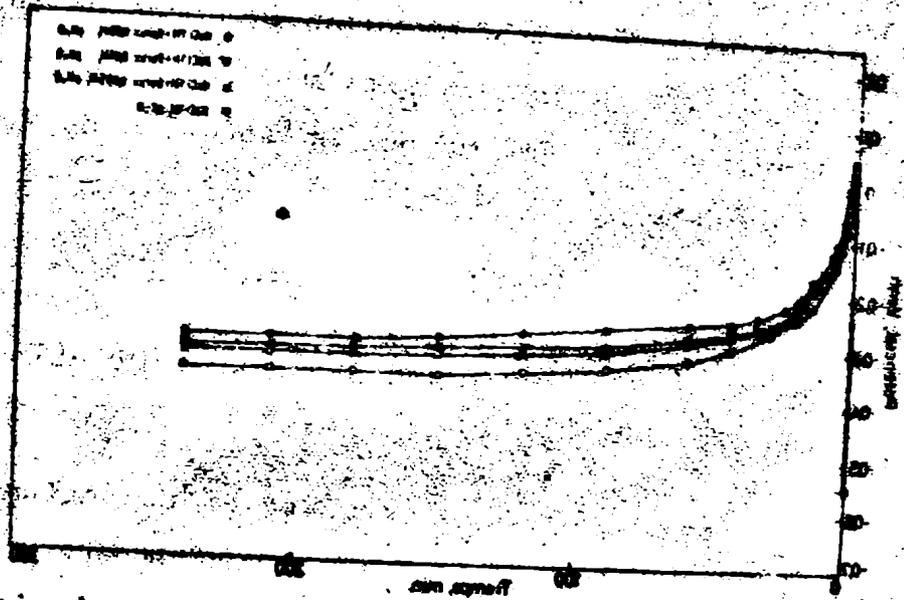


FIG. 81. Curvas potencial-tiempo del hierro en soluciones de NaCl 1.0 M tamponadas con acetato de sodio. ($i = 2.10^{-4} \text{ A/cm}^2$).

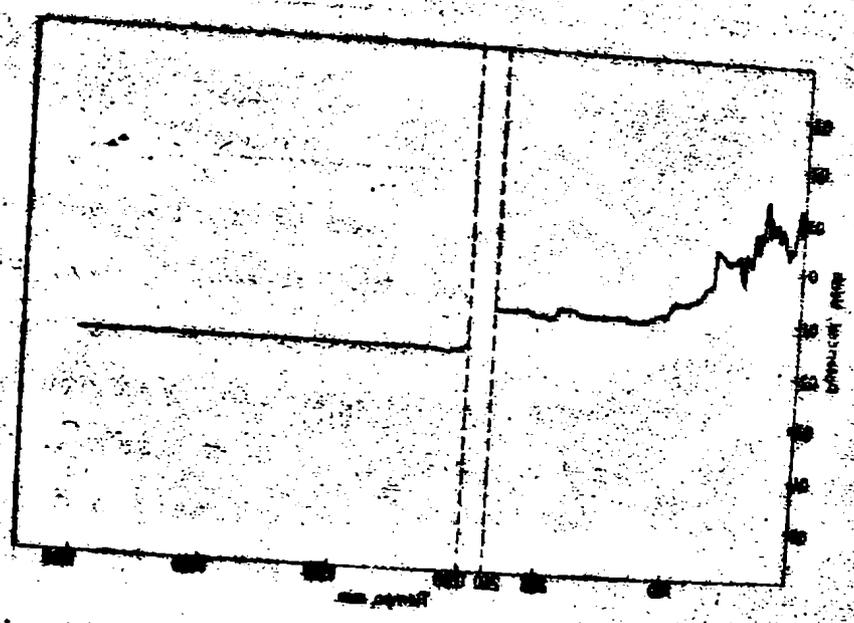


FIG. 82. Curva potencial-tiempo del hierro en solución de NaCl 0.1 M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ($i = 2.10^{-4} \text{ A/cm}^2$).

cial aumenta rápidamente en los momentos iniciales para luego disminuir muy lentamente y con frecuentes oscilaciones, alcanzando un valor estacionario sólo después de 23 horas de ensayo. El valor del potencial de ruptura en este medio es 130 mV más alto que el obtenido por el mismo método en solución de NaCl 0,1 M sin tamponar (Tabla VII).

2.7. COMPORTAMIENTO ANÓDICO Y PICADO DEL NIQUEL DE ALTA PUREZA

Las técnicas utilizadas para estudiar el comportamiento anódico del níquel de alta pureza en soluciones de cloruro de sodio fueron el trazado cuásiestacionario de curvas de polarización y la medición de tiempos de repasivación.

2.7.1. Mediciones electroquímicas en solución de NaCl 1,0 M, pH=10,0

2.7.1.a. Determinación del potencial de picado

La Fig. 83 muestra la curva de polarización anódica del níquel en solución aireada y deaireada de NaCl 1,0 M, pH=10,0. En ambos casos existe un amplio rango de potenciales en los que la densidad de corriente alcanza valores relativamente bajos, correspondiendo este comportamiento a una zona pasiva. Se observa un aumento más o menos gradual de la densidad de corriente en dicha zona; este aumento gradual de la densidad de corriente corresponde a la aparición de corrosión en rendijas en los bordes de las probetas, mientras que el brusco aumento de la misma que se produce para valores de potencial comprendidos entre

0,40 V y 0,50 V corresponde a la iniciación de picado. También se observó que para valores de potencial comprendidos entre 0,20 V y 0,26 V se comienzan a producir oscilaciones de la densidad de corriente hacia valores más altos, pero retornando siempre al valor inicial. Estas oscilaciones aumentan su amplitud a medida que se aumenta el potencial, aproximándose a la ruptura definitiva. A pesar de la incidencia de la corrosión en rendijas, fué posible localizar un potencial de ruptura en la curva de polarización en casi todos los casos. Los valores del mismo presentan una considerable dispersión, pero es posible observar que el rango de potenciales para los que se produce la ruptura de la pasividad parece ser independiente del contenido de oxígeno de la solución.

La observación de las probetas en el microscopio óptico al finalizar la polarización anódica mostró que a pesar de la alta densidad de corriente alcanzada, del orden de 10^{-2} A/cm², el número de picaduras formado es bajo, no encontrándose más que dos o tres picaduras por muestra. Las picaduras tienen forma aproximadamente circular pero con cierta tendencia al desarrollo de planos cristalográficos. Por microscopía electrónica de barrido se observó que las picaduras tienen el aspecto de profundas cavernas cuyo diámetro parece aumentar hacia el interior del metal. Se observó que la disolución del metal en el interior de las picaduras se produce según planos cristalográficos definidos, presentando un facetado característico (Figs. 84 y 85).

El principal inconveniente que se presentó al aplicar el método de raspado y repasivación a este sistema fué, igual que durante el trazado de curvas de polarización, la aparición de corrosión en rendijas en los bordes de las probetas, pues la corriente debida a la misma enmascaraba la medición de tiempos

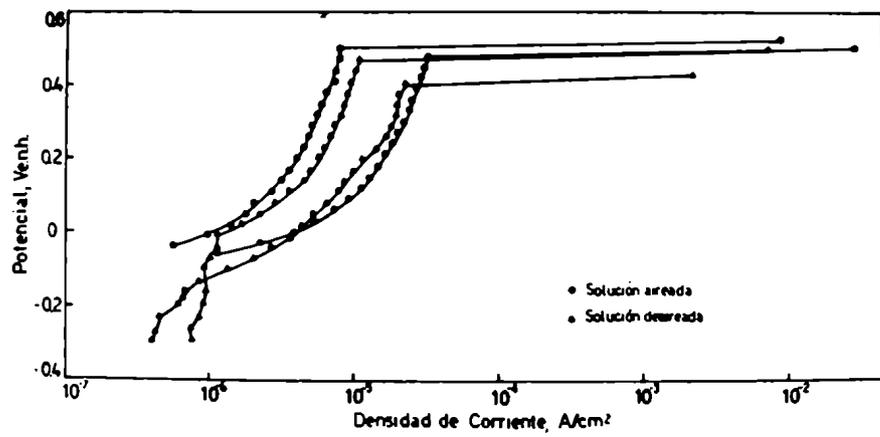


FIG.83. Curvas de polarización anódica del níquel en soluciones (●) aireada y (▲) deaireada de NaCl 1,0 M, pH=10,0.



Fig. 2. Curves of polarization and absorption of solutions (a) and (b) of $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in the presence of H_2O .

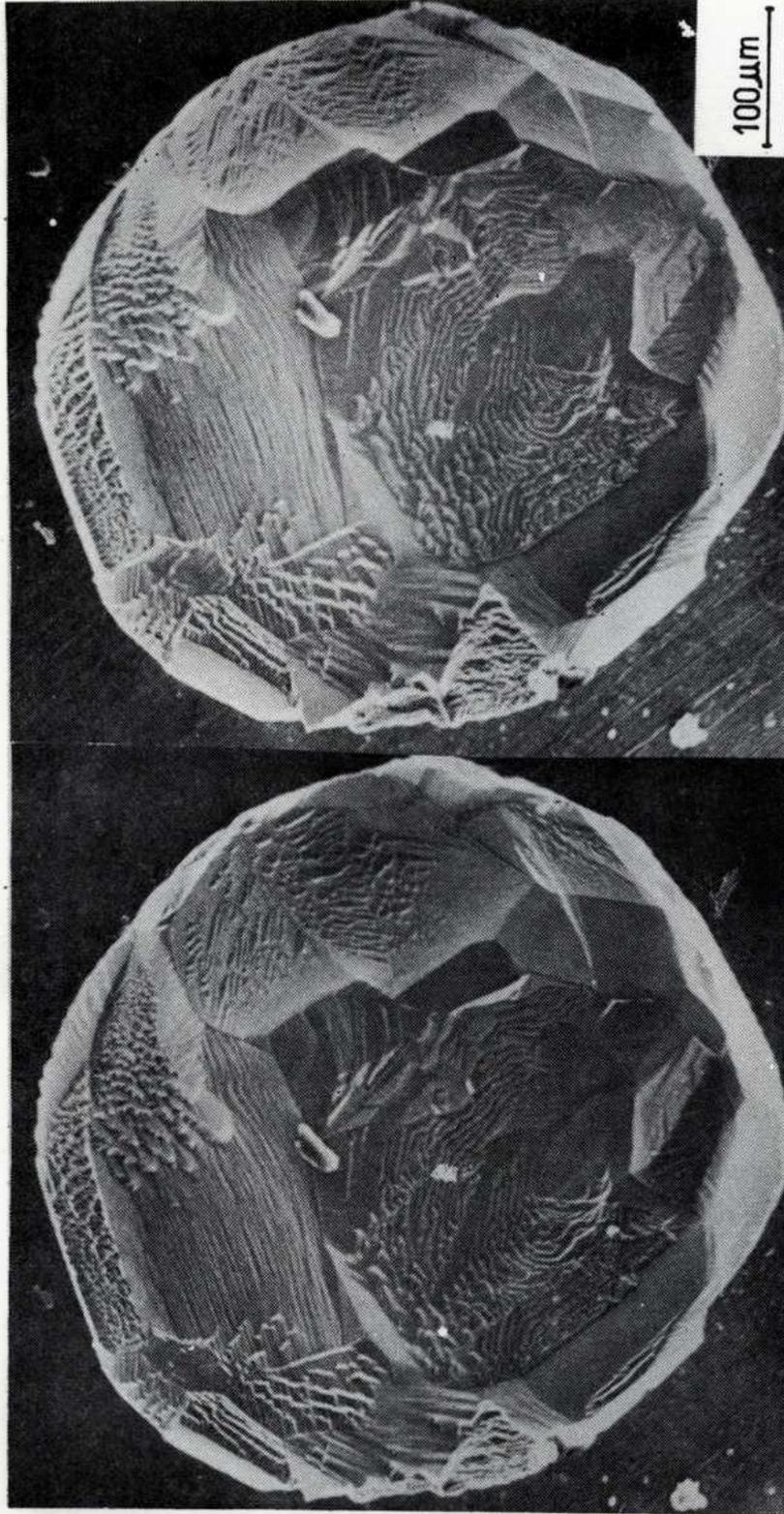
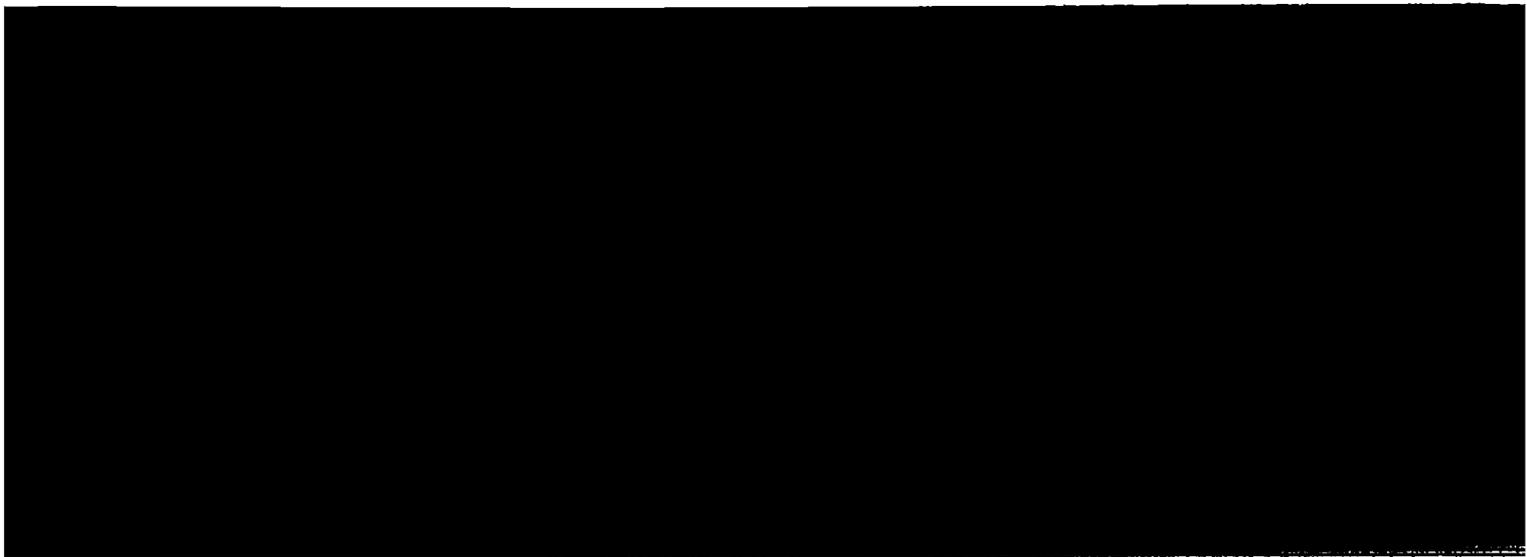


FIG.84. Picadura de níquel formada en solución de NaCl 1,0 M, pH=10. Estéreo-par obtenido con MEB.



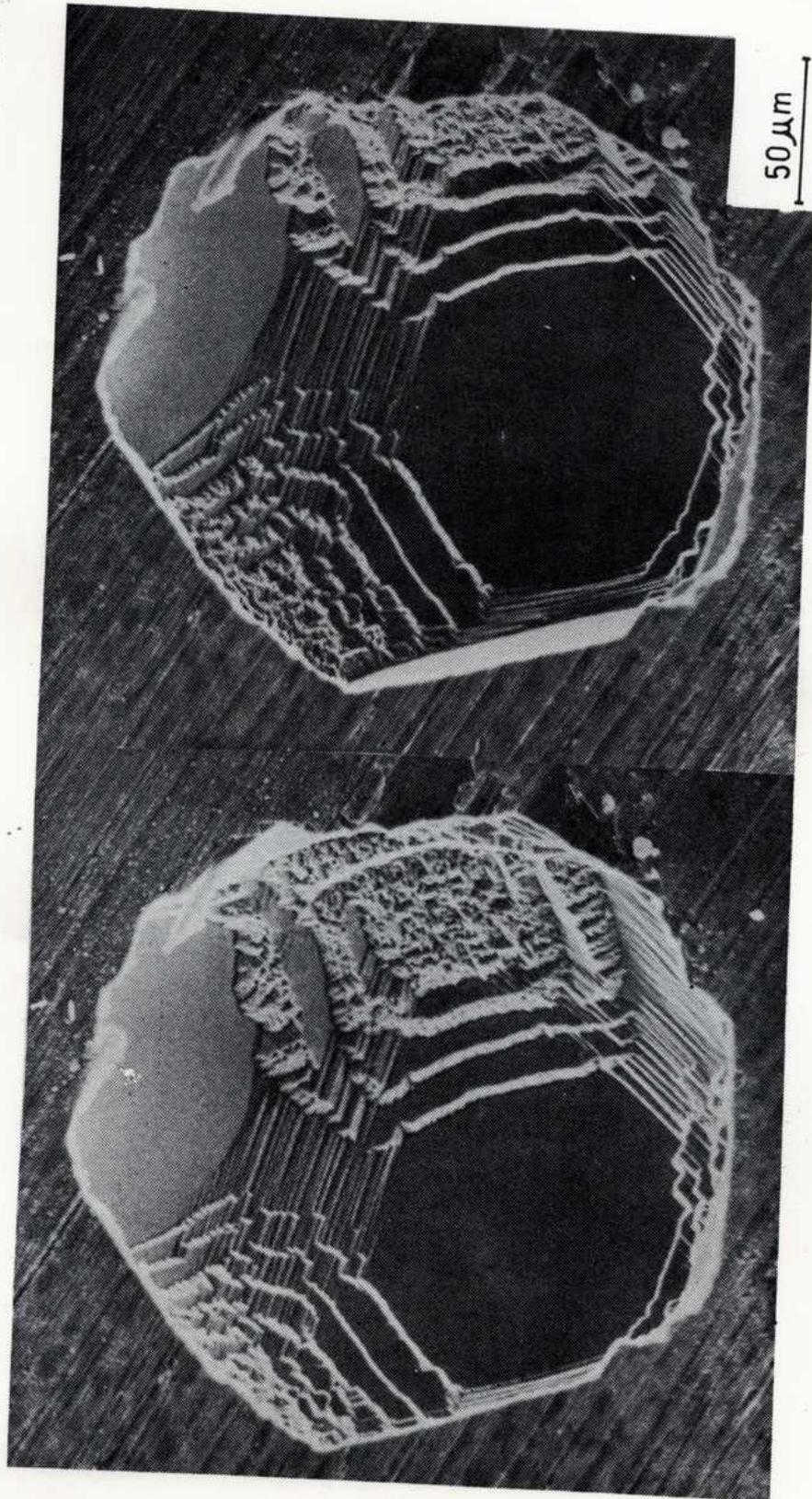


FIG.85. Picadura de níquel formada en solución de NaCl 1,0 M, pH=10. Estéreo-par obtenido con MEB.

de repasivación. Para disminuir las posibilidades de formación de rendijas las probetas utilizadas en estas determinaciones fueron sometidas a un proceso de pasivación previa descrito en la Sección 2.1.4. Sólo se consideraron válidas aquellas mediciones en las cuales las picaduras se nucleaban en el centro de la probeta. En estas condiciones fué posible obtener un valor reproducible del potencial de picado.

En la Fig. 86 se han representado los valores de tiempo de repasivación a distintos potenciales obtenidos en dos experiencias independientes: para potenciales inferiores a 0,42 V los tiempos de repasivación son siempre menores que 100 segundos mientras que para un valor de potencial 20 mV más alto, 0,44 V, el metal no se repasiva en 3600 segundos. Representando la variación de la corriente con el tiempo luego de raspar la superficie metálica para cada valor de potencial (Fig. 87), se observa que como consecuencia del raspado la corriente experimenta un brusco aumento inicial, tanto más marcado cuando más alto es el potencial aplicado, para luego disminuir con algunas oscilaciones hasta alcanzar el valor inicial, no observándose nuevas variaciones si no se modificaba el potencial. Sólo cuando el potencial aplicado alcanza a 0,44 V la corriente, que disminuye en los momentos iniciales, comienza luego a aumentar y continúa aumentando 30 minutos más tarde, indicando que se ha producido la ruptura de la pasividad.

2.7.1.b. Determinación de la densidad de corriente en el interior de una picadura

En otra serie de experiencias realizadas en solución de NaCl 1,0 M, pH=10,0, se crecieron picaduras potencioestáticamente

y se calculó la densidad de corriente en el interior de las mismas. Para ello se aplicó a las probetas, sometidas al proceso de pasivación previa, un potencial de 0,44 V a partir del potencial de corrosión, se raspó la superficie de las mismas, y una vez que la densidad de corriente comienza a aumentar, se dejaron crecer las picaduras durante alrededor de 15 minutos-20 minutos. Luego las probetas se retiraron de la celda y se midió en el microscopio óptico el diámetro promedio de las picaduras. En general, las picaduras formadas sobre una misma muestra, es decir crecidas durante períodos de tiempo iguales, tenían diámetros similares, pero se midió el diámetro de las picaduras de mayor tamaño por considerar que las mismas fueron las nucleadas en el instante inicial. Suponiendo que las picaduras crecen a velocidad constante, y conociendo el radio de las mismas y el tiempo de exposición a potencial constante, se puede calcular la densidad de corriente en el interior de las picaduras a partir de la ecuación (2.1), deducida en base a las leyes de Faraday:

$$\text{Densidad de Corriente (A/cm}^2\text{)} = \frac{z \cdot r \cdot d \cdot F}{t \cdot M} \quad (2.1)$$

donde r es el radio de las picaduras (en cm), d es la densidad del metal (en g/cm^3), F es la constante de Faraday, t es el tiempo de exposición (en segundos), z es la valencia y M el peso molecular del metal. En el caso del níquel $d=8,90 \text{ g/cm}^3$, $z=+2$ y $M=58,7 \text{ g/mol}$. Los valores de densidad de corriente en el interior de las picaduras formadas a 0,44 V obtenidos en tres determinaciones independientes son: $5,81 \cdot 10^{-1} \text{ A/cm}^2$, $4,58 \cdot 10^{-1} \text{ A/cm}^2$ y $5,43 \cdot 10^{-1} \text{ A/cm}^2$.

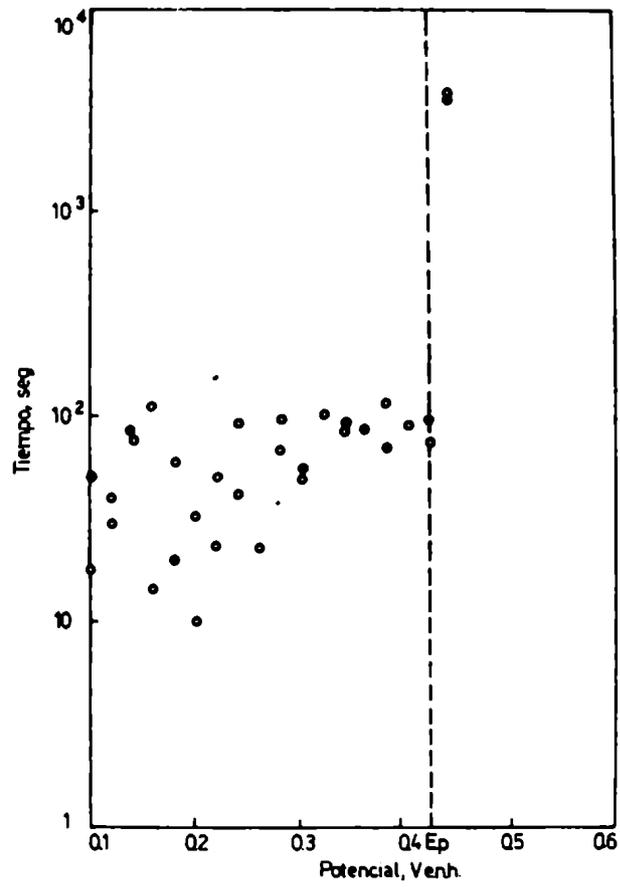


FIG.86. Variación del tiempo de repasivación con el potencial para níquel en solución deaireada de NaCl 1,0 M, pH=10,0.

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

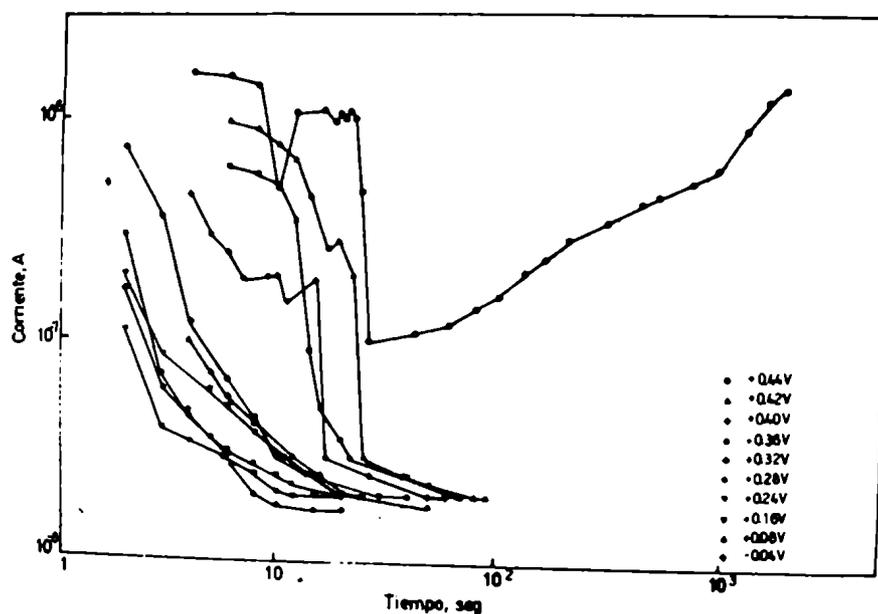


FIG.87. Curvas corriente-tiempo a potencial constante luego de raspar la superficie metálica para níquel en solución deaireada de NaCl 1,0 M, pH=10,0.

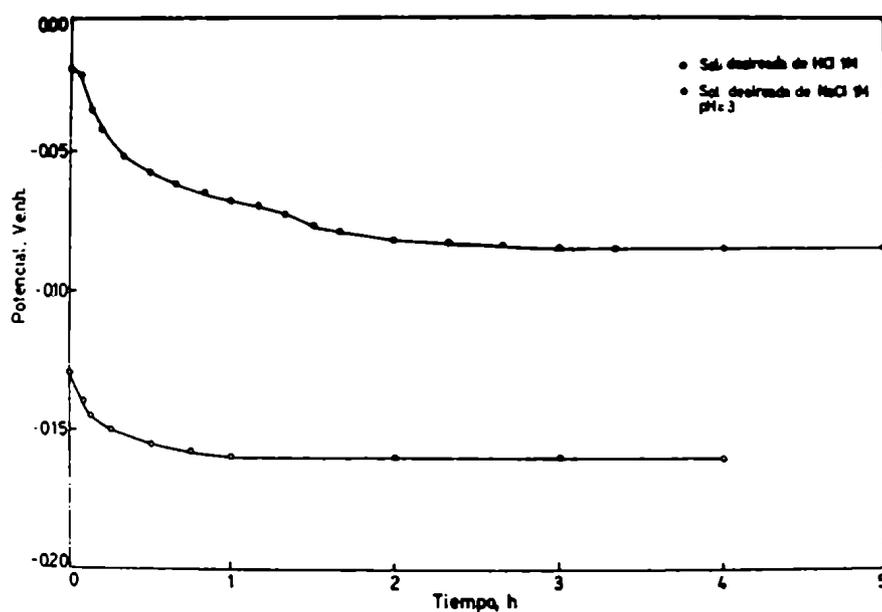


FIG.88. Variación del potencial de corrosión del níquel en soluciones deaireadas de NaCl 1,0 M, pH=3(o) y HCl 1,0 M(●).

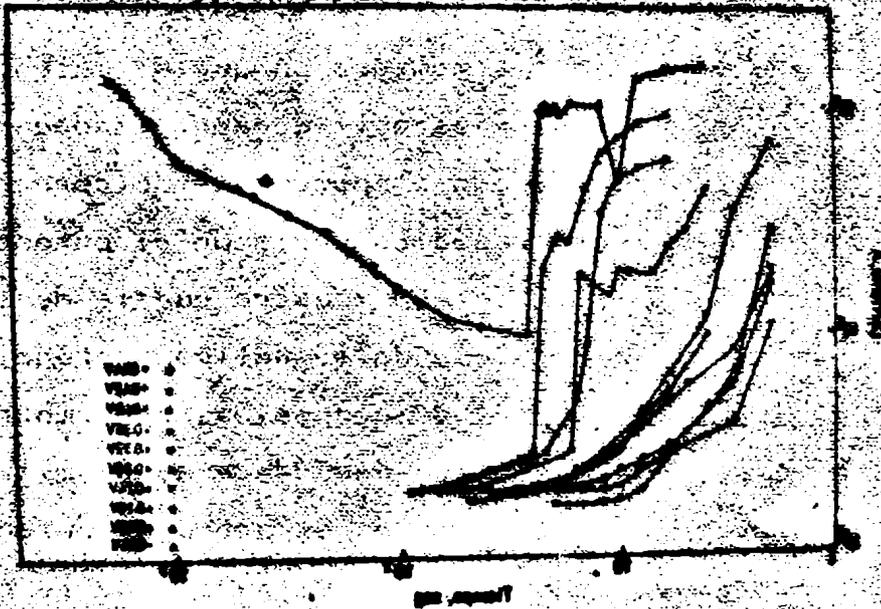


Fig. 87. Curvas corriente-tiempo a potencial constante luego de raspar la superficie metálica para igual en soluciones de NaCl 0,1 M.

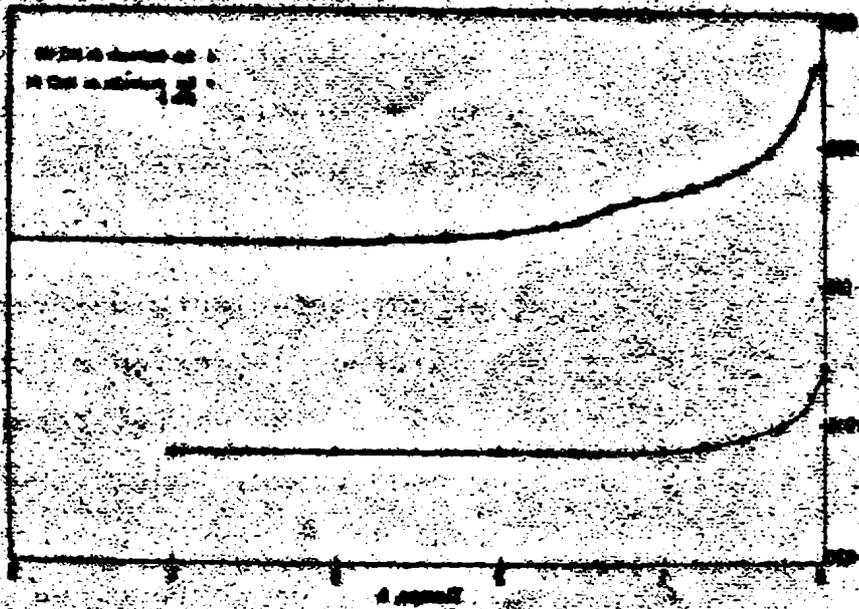


Fig. 88. Variación del potencial de corrosión de metal en soluciones de NaCl 0,1 M. (a) y NaCl 0,1 M (b).

2.7.2. Mediciones electroquímicas en solución de NaCl 1,0 M, pH=3,0

En solución de aireada de NaCl 1,0 M, pH=3,0, el potencial del metal desciende a partir del momento en que se introduce en la solución, alcanzando un valor estable de aproximadamente -0,16 V. (Fig. 88). Una vez estabilizado el potencial de corrosión se trazó la curva de polarización anódica variando el potencial a razón de 30 mV/10 minutos. La Fig. 89 muestra que la densidad de corriente aumenta continuamente cuando se aplican potenciales crecientes a partir del potencial de corrosión. Sin embargo, se observó que a partir de potenciales unas decenas de milivoltios más altos que el potencial de corrosión se produce, durante la exposición a potencial constante, una disminución de la densidad de corriente a partir del valor inicial. No se obtuvieron valores reproducibles del potencial al cual se observa por primera vez el descenso de la corriente.

Cuando se alcanza un valor de potencial comprendido entre 0,16 V y 0,17 V se produce una inflexión de la densidad de corriente, que comienza a aumentar rápidamente. La observación microscópica indica que al cabo de la polarización anódica se produce la disolución generalizada de la superficie metálica acompañada por la presencia de picaduras de bordes irregulares.

Con el objeto de conocer el comportamiento del metal a potenciales más bajos que el potencial de inflexión se trazaron curvas densidad de corriente-tiempo a potencial constante, usando una probeta diferente para cada curva. La Fig. 90 muestra los resultados obtenidos. Cuando se aplica un potencial de -0,09 V, correspondiente a la zona inferior de la curva de polarización, la densidad de corriente desciende continuamente al-

canzando un valor estacionario bajo, menor que 10^{-6} A/cm². La observación microscópica de la probeta mostró que al cabo de la polarización anódica se ha producido un ataque generalizado muy poco profundo que se extiende a toda la superficie metálica.

Durante la exposición a 0,02 V la densidad de corriente disminuye durante las 3 horas iniciales de polarización anódica y luego comienza a aumentar lentamente, alcanzando luego de 4 horas de exposición un valor casi dos órdenes de magnitud más alto que en el caso anterior. La superficie de la probeta presenta ahora un ataque generalizado más profundo. Para un potencial 100 mV más alto, 0,12 V, el período de tiempo que transcurre hasta que se produce el incremento de la densidad de corriente es más corto y la disolución generalizada más intensa.

Finalmente, cuando se aplica un potencial superior al punto de inflexión, 0,21 V, la densidad de corriente, que desde el momento inicial es muy alta (del orden de 10^{-2} A/cm²), presenta algunas oscilaciones y luego comienza a aumentar lentamente. La superficie metálica presenta un ataque generalizado muy intenso y varias picaduras de contorno irregular (Fig. 91).

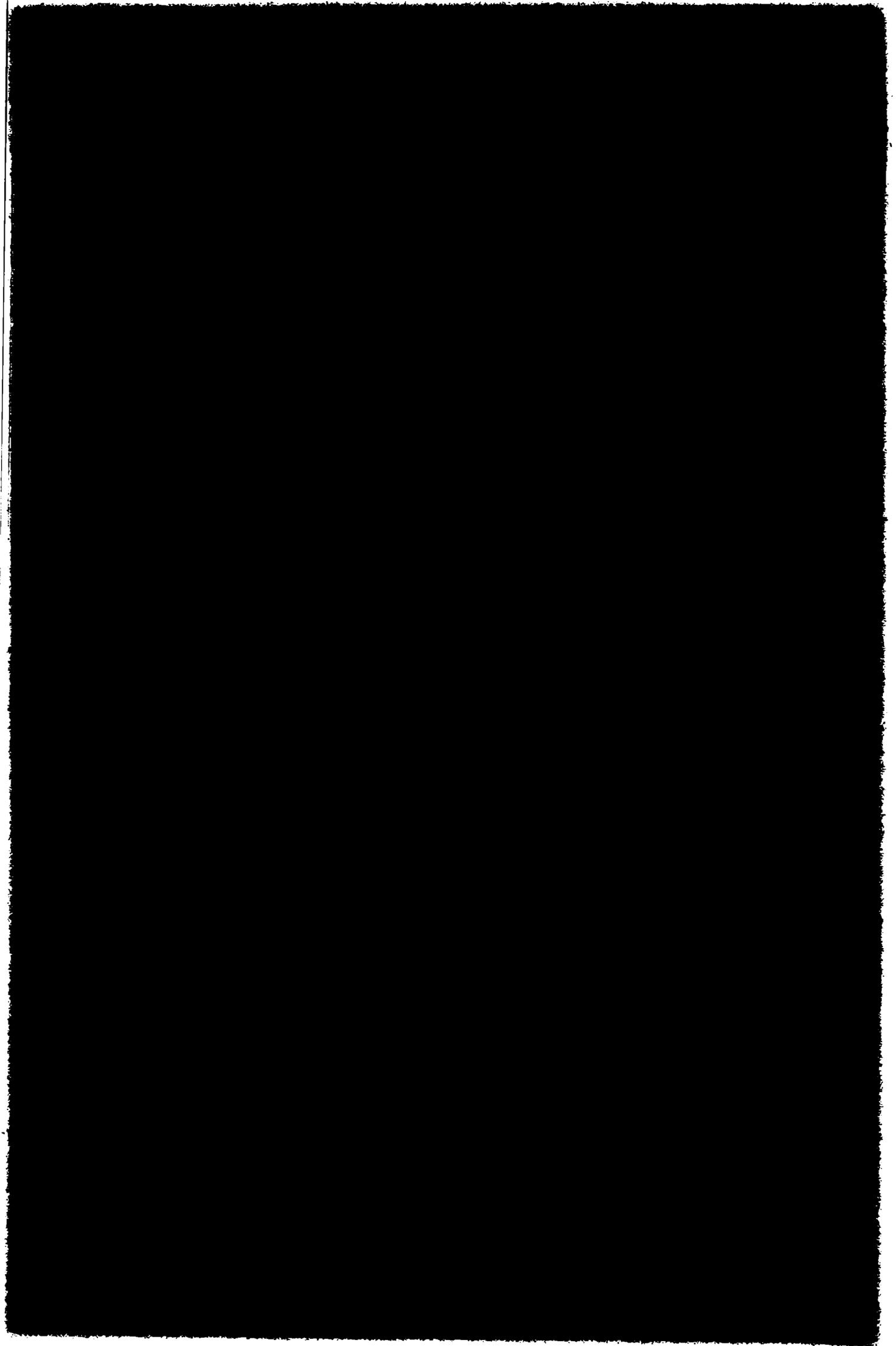
En la Fig. 89 se han representado los valores de densidad de corriente obtenidos luego de 4 horas de exposición a cada potencial, verificándose que existe una buena relación entre estos valores y los obtenidos mediante el trazado de la curva de polarización anódica cuasiestacionaria.

2.7.3. Mediciones electroquímicas en solución de HCl 1,0 M

En solución deaireada de HCl 1,0 M, a 25°C, el potencial de corrosión del níquel disminuye con el tiempo a partir del mo-

mento de introducir la probeta en la solución, alcanzando al cabo de 3 horas un valor estable de aproximadamente $-0,09 \pm 0,01$ V (Fig. 88).

Las curvas de polarización (Fig. 92), trazadas variando el potencial a razón de 30 mV/10 minutos, indican que cuando se aumenta el potencial a partir del potencial de corrosión la densidad de corriente aumenta, alcanzando rápidamente valores del orden de 10^{-4} A/cm². Luego el incremento de la densidad de corriente es más lento hasta que para valores de potencial comprendidos entre 0,16 y 0,18 V se produce una inflexión de la densidad de corriente, que comienza a aumentar rápidamente. Para potenciales superiores al punto de inflexión la densidad de corriente aumenta con el tiempo mientras que para potenciales inferiores al mismo ocurre algo análogo a lo observado en solución de NaCl 1,0 M, pH=3,0: la densidad de corriente alcanza valores estacionarios o bien disminuye con el tiempo a partir del valor inicial, aún cuando los valores finales de corriente medidos a cada potencial aumentan a medida que aumenta este último. Finalmente, cuando se alcanzan potenciales muy elevados, superiores a aproximadamente 0,30 V, la curva de polarización presenta una nueva inflexión, que corresponde a un aumento más lento de la densidad de corriente. Durante la exposición a potenciales más altos que esta segunda inflexión la densidad de corriente aumenta lentamente con el tiempo, observándose que el valor alcanzado por la misma es más alto si se agita fuertemente la solución. Al cabo de la polarización anódica la superficie metálica presenta un intenso ataque generalizado de tipo cristalográfico (Fig. 93).



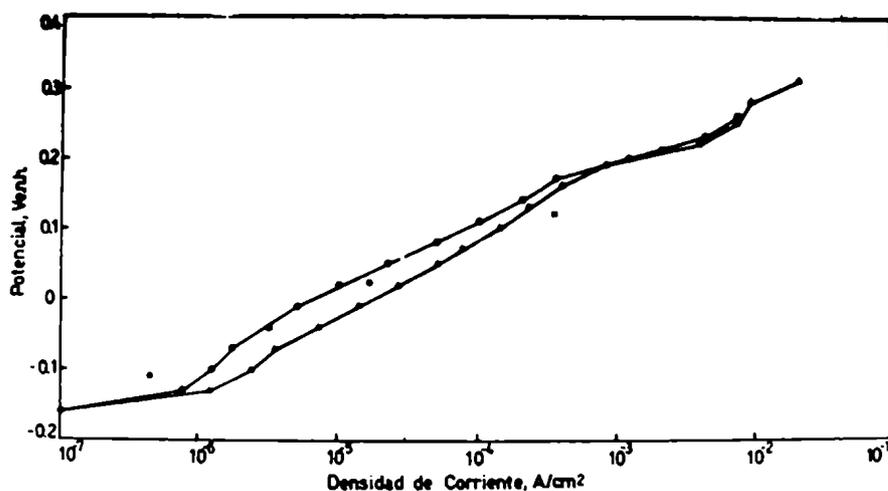


FIG. 89. Curvas de polarización anódica del níquel en solución de aireada de NaCl 1,0 M, pH=3,0. (■): Puntos obtenidos de las curvas densidad de corriente-tiempo a potencial constante luego de 4 horas de exposición a cada potencial.

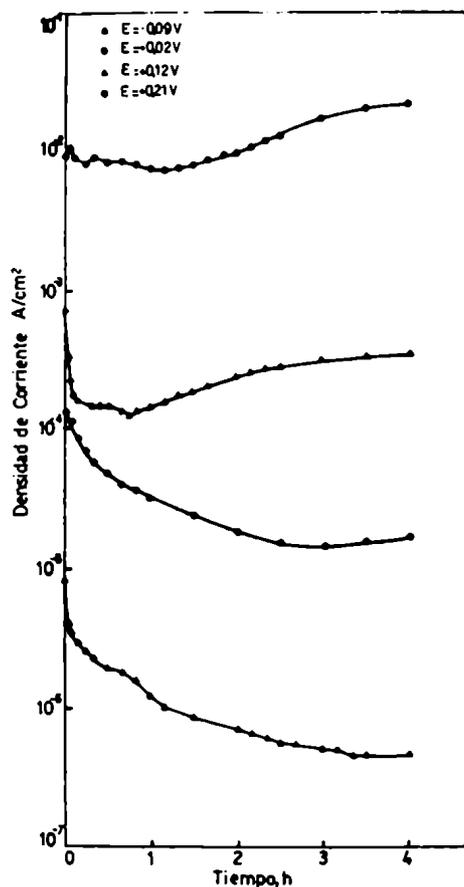
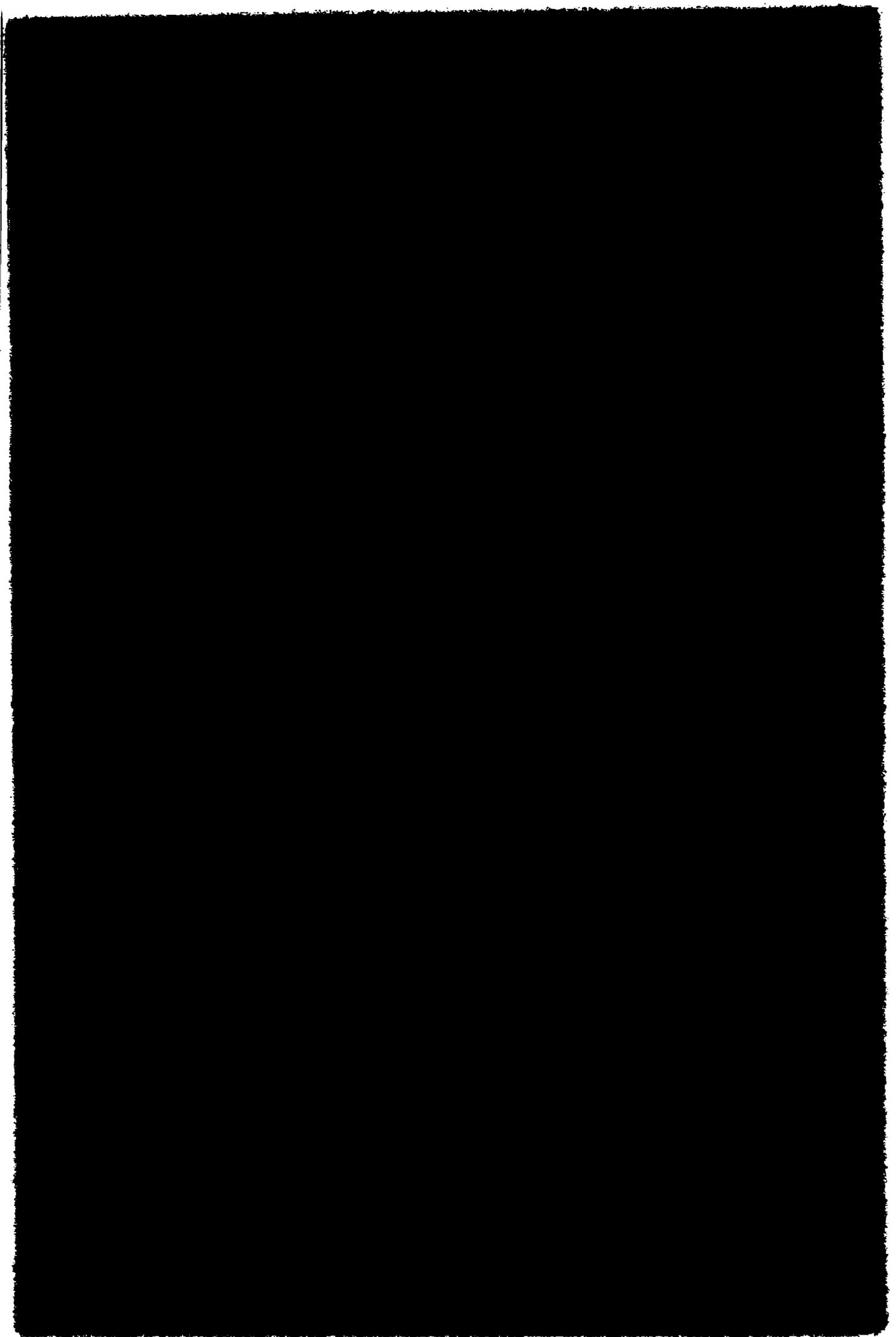


FIG. 90. Curvas densidad de corriente-tiempo a potencial constante para níquel en solución de aireada de NaCl 1,0 M, pH=3,0.



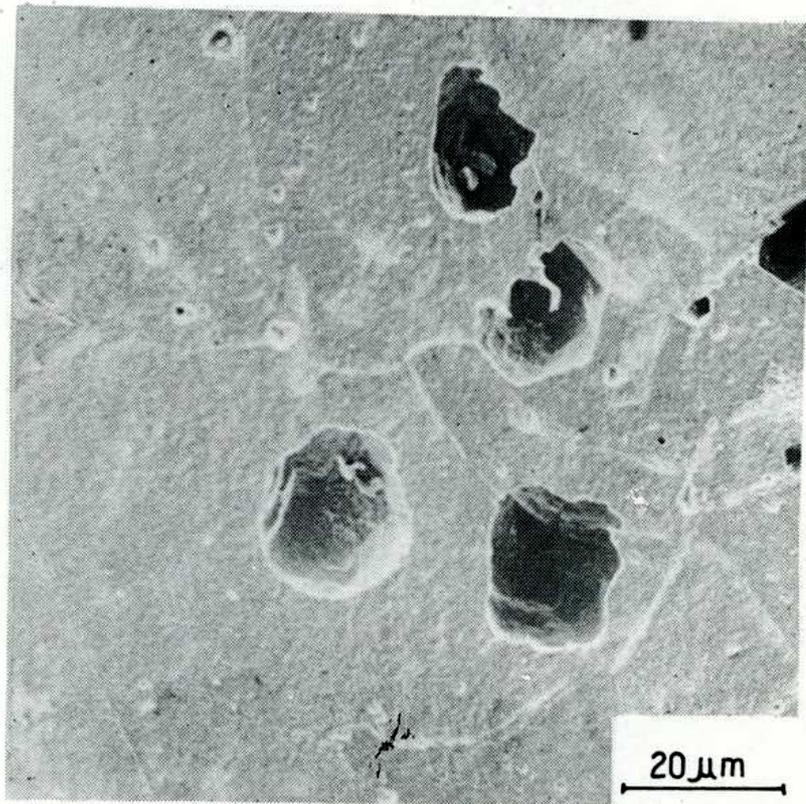
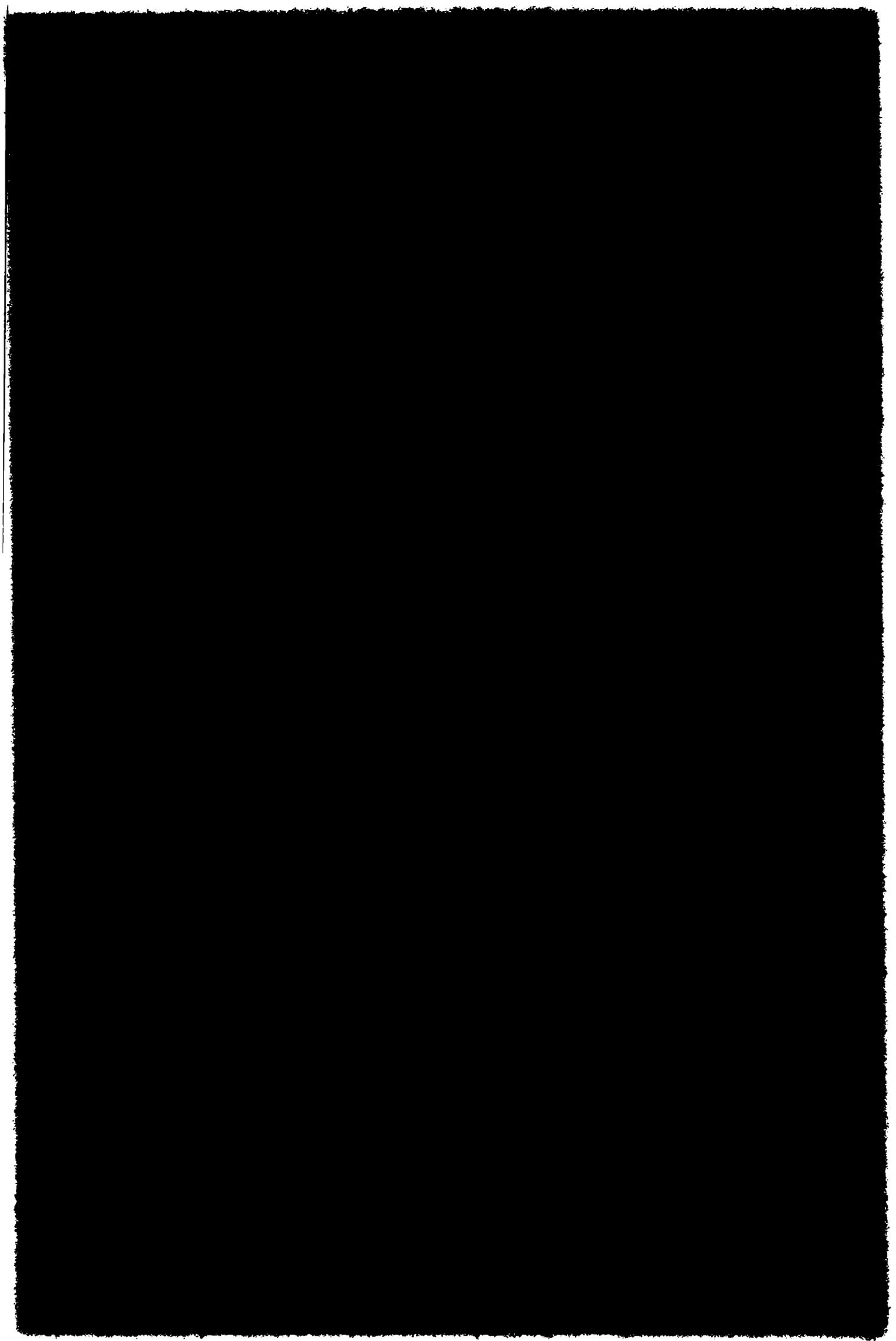


FIG.91. Ataque del níquel en solución deaireada de NaCl 1,0 M, pH=3,0. Probeta expuesta durante 4 horas a +0,21 V.



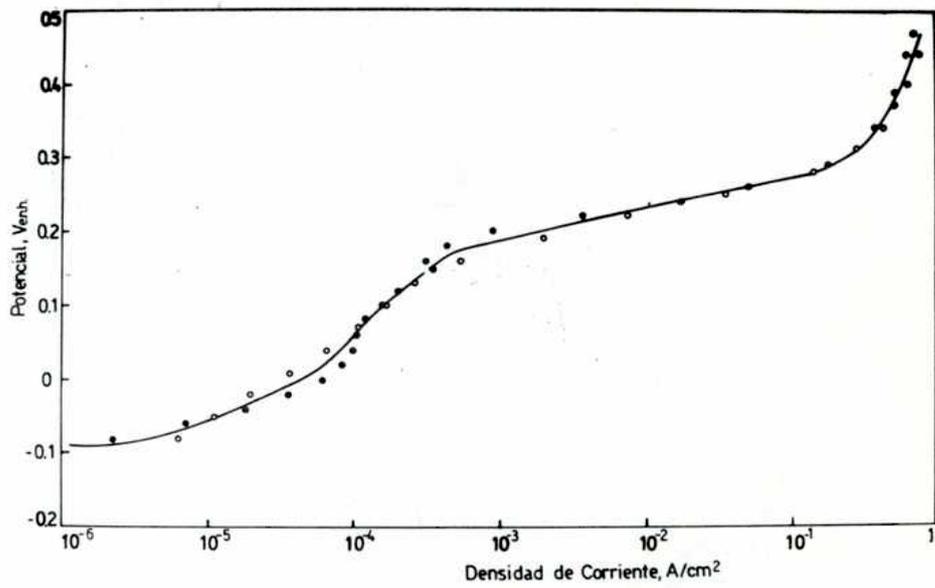


FIG. 92. Curva de polarización anódica del níquel en solución deaireada de HCl 1,0 M.

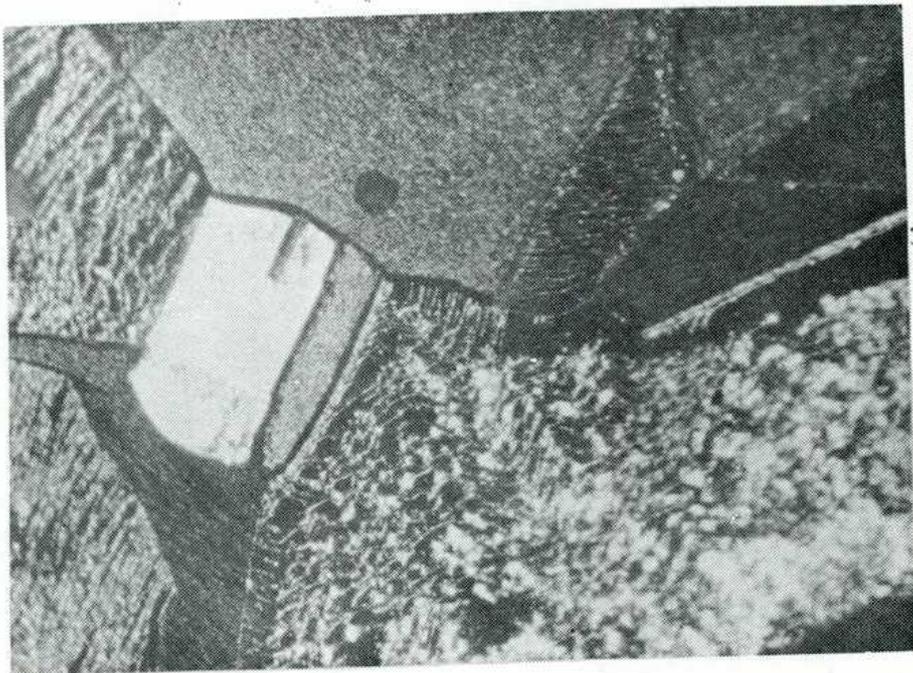
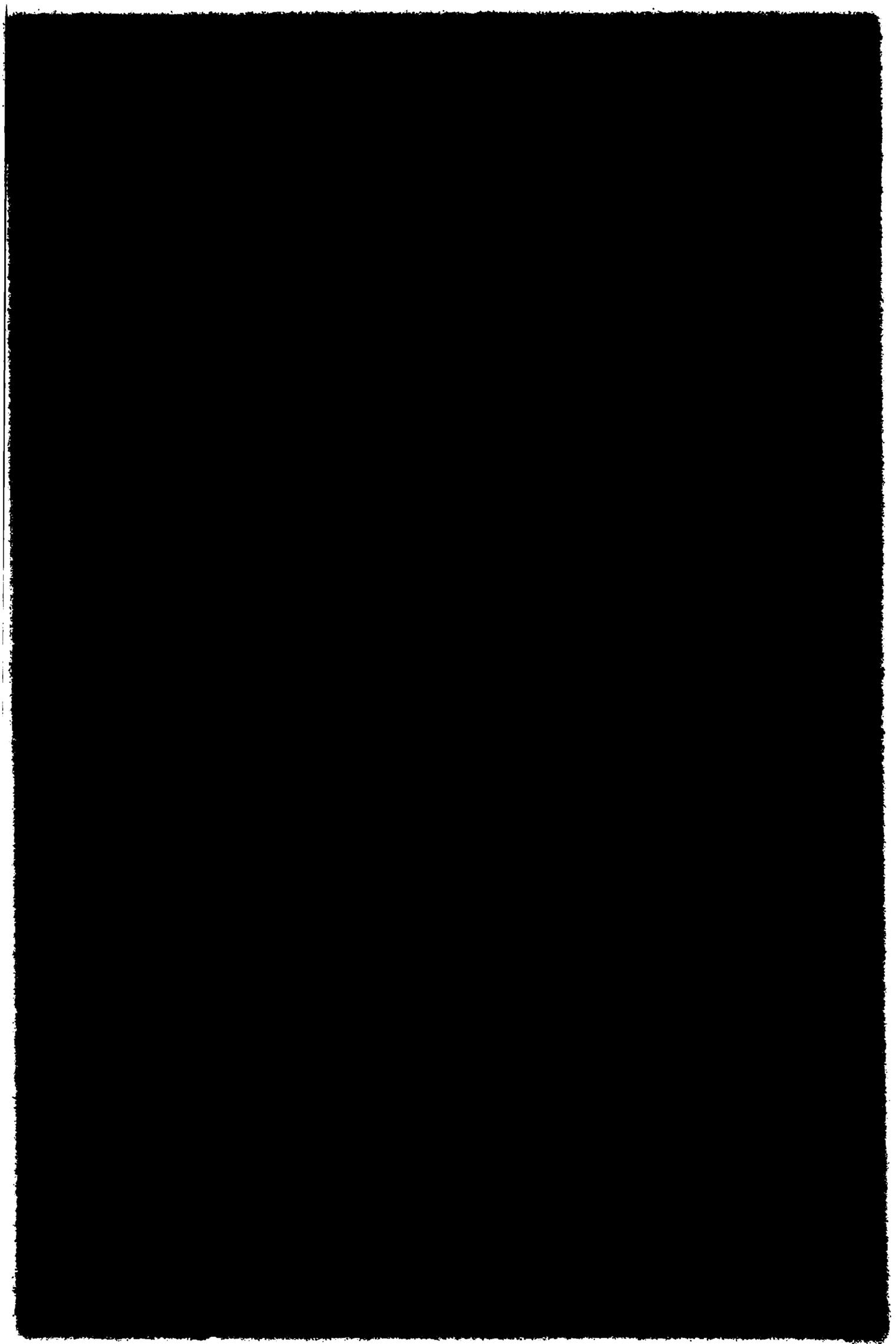


FIG. 93. Ataque del níquel en solución deaireada de HCl 1,0 M (192X).



CAPITULO 3

DISCUSION Y CONCLUSIONES

3.1. DISCUSION

3.1.1 Ruptura de la pasividad del cinc de alta pureza3.1.1.a. Comportamiento anódico y picado del cinc de alta pureza

Los resultados de las mediciones efectuadas para estudiar la ruptura de la pasividad del cinc de alta pureza indican que este metal presenta un comportamiento esencialmente similar en presencia de diferentes iones agresivos. En soluciones alcalinas las curvas de polarización anódica muestran la existencia de un rango de potenciales en los que el metal permanece pasivo (Figs. 5-9). La densidad de corriente en esta zona alcanza valores comparables en las distintas soluciones ensayadas, manteniéndose inferior a 10^{-6} A/cm². La pasivación del cinc en el rango de pH ligeramente alcalino también fué observada por otros autores para el sistema cinc-solución tampón de borato-ácido bórico (22,52, 167) y para el sistema cinc-bicarbonato de sodio (168). Los resultados aquí obtenidos indican que también en ausencia de tampones se produce la pasivación del metal. Sin embargo, las curvas de polarización no muestran la transición desde un estado de disolución activa a uno de pasividad como el encontrado para el sistema cinc-solución tampón de borato-ácido bórico anteriormente mencionado. En este sentido, las curvas de polarización son similares a las encontradas en otros sistemas que presentan susceptibilidad al picado, tales como aluminio (29) y circonio

(162) en soluciones neutras de cloruro de sodio.

La existencia de una zona pasiva en medio alcalino es confirmada por los resultados obtenidos mediante el trazado de las curvas densidad de corriente-tiempo a potencial constante en soluciones de cloruro de sodio e ioduro de potasio, las cuales muestran un continuo descenso de la densidad de corriente para los potenciales correspondientes a esta zona pasiva (Figs. 17, 19 y 21). También los resultados encontrados mediante la aplicación de la técnica de raspado corroboran la existencia de una zona pasiva en soluciones alcalinas, pues, según los mismos, existe un ámbito de potenciales, correspondientes a dicha zona, en el cual la única reacción anódica que se produce al exponer metal desnudo al medio corrosivo es la reformación de la película pasivante.

En cuanto a la naturaleza de la película pasivante, varios autores (22,167,168) postulan que la pasivación del cinc en soluciones ligeramente alcalinas es debida a la formación sobre la superficie metálica de una capa de hidróxido u óxido hidratado de cinc. Esto está avalado por el hecho que en el diagrama de equilibrio electroquímico potencial-pH del sistema $Zn-H_2O$ (169) y para las condiciones establecidas, el compuesto estable es el $Zn(OH)_2$.

Cuando se alcanza un valor crítico de potencial, correspondiente al potencial de picado, se produce la ruptura de la pasividad. Utilizando los métodos potencioestáticos tradicionales de trazado de curvas de polarización anódica la existencia del potencial de picado se evidencia por el marcado incremento que experimenta la densidad de corriente cuando se aplican potenciales superiores a ese valor. También en las experiencias rea-

lizadas con ruptura mecánica del óxido el distinto comportamiento de la corriente luego de raspar la superficie metálica muestra la existencia de un valor crítico de potencial p_r debajo del cual el proceso más importante es la repasivación del metal, mientras que por encima del mismo se produce la iniciación de picado.

Una característica del ataque del cinc en soluciones alcalinas es la obstrucción de las zonas activas debido a la acumulación en las mismas de productos de corrosión. Esta inhibición al desarrollo de las picaduras provoca una disminución de la densidad de corriente anódica como la observada en las curvas corriente-tiempo obtenidas en los ensayos de medición de tiempos de repasivación cuando se aplican potenciales ligeramente superiores al potencial de picado. El mismo efecto se evidencia en las curvas densidad de corriente-tiempo a potencial constante obtenidas en solución alcalina de KI 1,0 M (Fig. 19) y, particularmente, en las curvas obtenidas en solución de NaCl 0,1 M, las cuales no muestran un cambio importante aún cuando la observación microscópica de las muestras al cabo de la polarización anódica indica la iniciación del ataque (Fig. 21).

Comparando los valores de potencial de ruptura hallados mediante diferentes métodos se encuentra que el único método capaz de dar valores exactos y reproducibles del potencial de picado es el que se realiza con ruptura mecánica del óxido. Los valores así obtenidos son inferiores a los hallados mediante las otras técnicas utilizadas. Se efectuaron observaciones similares utilizando este método en otros sistemas, tales como aceros inoxidables y diversas aleaciones (Inconel 600, Monel 400, Incoloy) en soluciones acuosas de cloruros (63,170). Estos resultados confirman la ventaja que para la determinación de potenciales de picado presenta este método en el cual se expone al medio corro-

sivo una superficie de metal libre de óxido. En este sentido la técnica de raspado es equivalente a la técnica de electrodos en deformación, tal como fue empleada para estudiar el picado del aluminio (35,142), del acero inoxidable (69) y del circonio (162) en soluciones acuosas de cloruros y que permite determinar el potencial de picado traccionando el metal a potencial constante en el medio corrosivo. Resulta, entonces, que los métodos más adecuados para medir el potencial de picado son los que aseguran la ruptura mecánica de la película de óxido, pues de otra forma se pueden obtener valores incorrectos del mismo; esto es particularmente importante en aquellos sistemas en los cuales variaciones en el estado superficial del electrodo o la existencia de un tiempo de inducción para nuclear los primeros embriones de picadura pueden llevar a una gran irreproducibilidad de los resultados.

En la Fig. 94 se han representado los valores del potencial de ruptura del cinc de alta pureza obtenidos por medición de tiempos de repasivación en los distintos electrolitos ensayados, en ausencia de tampones, y su ubicación en el diagrama de equilibrio electroquímico potencial-pH. Se observa la ausencia de un efecto específico importante de los iones agresivos pues el potencial de picado del cinc en soluciones de pH=9,0 tiene prácticamente el mismo valor (-0,84 V) en soluciones de NaCl, KI y Na_2SO_4 de la misma normalidad (1 N); además este valor está dentro del rango de potenciales correspondientes al equilibrio Zn/Zn^{+2} . La única excepción es el ión nitrato, en presencia del cual el potencial de ruptura es sensiblemente superior al encontrado en las demás soluciones ensayadas. Estas observaciones coinciden con las realizadas por Augustynski y col. (74) estudiando el picado del cinc en soluciones de tampón borato-ácido bórico conteniendo diferentes iones agresivos, quienes también su-

gieren una relación entre el potencial de picado y el potencial de equilibrio.

Comparando los valores de los potenciales de picado hallados en soluciones de cloruro de sodio de distinta concentración se observa que, en ausencia de tampones, el efecto de la concentración de ión agresivo sobre el potencial de picado del cinc es mucho menos marcado que para otros metales y aleaciones, tales como aluminio (29), níquel (71) y acero inoxidable (55,28). En la Fig.95 se ha representado el potencial de ruptura en función del logaritmo de la concentración de iones cloruro hallándose que, en el rango de concentraciones estudiado, existe entre ambos una relación lineal con una pendiente negativa de aproximadamente 23 mV.

En soluciones neutras de cloruro de sodio el comportamiento anódico del cinc difiere del hallado en soluciones alcalinas. Mientras los métodos potencioestáticos tradicionales de trazado de curvas de polarización y curvas densidad de corriente-tiempo a potencial constante indican la existencia de una zona pasiva y un potencial de ruptura, cuando se aplica el método de medición de tiempos de repasivación las curvas de las Figs. 33 y 34 muestran que no existe ningún rango de potenciales para los que se produzca un verdadero proceso de repasivación. Analizando el gráfico de la Fig.94, en el que se ha incluido el potencial de ruptura del cinc en soluciones neutras de NaCl 1,0 M obtenido mediante las curvas densidad de corriente-tiempo a potencial constante, resulta evidente que en las condiciones de potencial y pH consideradas existirá una gran competencia entre la disolución del metal y la formación de una película pasivante y que la inestabilidad del óxido en este medio estará relacionada con la acidificación de la solución en contacto con la superficie pasiva. Cuando por efecto del raspado de la superficie metálica se provoca la ruptura mecánica del óxido, se estimula la disolución localizada del me

tal y en dichas zonas la solución se enriquece en iones metálicos. La posterior hidrólisis de los mismos conducirá a un aumento localizado de la concentración de protones; en el rango de potenciales considerado será suficiente que el pH de la superficie metálica alcance valores comprendidos entre $\text{pH}=5,0$ y $\text{pH}=6,0$ para que no se produzca la repasivación del metal. En efecto, la curva de polarización anódica del cinc en soluciones de NaCl $1,0 \text{ M}$, $\text{pH}=5,0$ (Fig. 10) muestra que, en concordancia con las predicciones del diagrama de Pourbaix (169), no se produce en este medio la pasivación del metal, sino la disolución generalizada del mismo. Como se señaló en la Sección 2.3.1., la densidad de corriente aumenta rápidamente cuando se aplican potenciales crecientes a partir del potencial de corrosión, verificándose en el rango comprendido entre $5,10^{-4} \text{ A/cm}^2$ y $5,10^{-2} \text{ A/cm}^2$ una relación lineal entre el potencial y el logaritmo de la densidad de corriente. El valor de la pendiente hallada para dicha relación (20 mV) coincide con los valores hallados por Johnson, Sun y James (171) en el mismo rango de densidades de corriente para la disolución anódica del cinc en soluciones acuosas que contienen iones cloruros, iones ioduro e iones sulfato.

En la Fig. 94 se ha incluido también el valor alcanzado por el potencial de corrosión del cinc en soluciones de aireadas de NaCl $1,0 \text{ M}$, $\text{pH}=5,0$ y HNO_3 $1,0 \text{ M}$. En la primera de estas soluciones el potencial de corrosión es próximo al potencial de equilibrio de la reacción Zn/Zn^{+2} . Esto se atribuye a que en las condiciones experimentales utilizadas la única reacción catódica que puede tener lugar es la reacción de desprendimiento de hidrógeno y ésta requiere sobre el cinc puro un sobrepotencial muy elevado (169). En soluciones de aireadas de HNO_3 $1,0 \text{ M}$ otra reacción catódica que puede tener lugar en el rango de potencia-

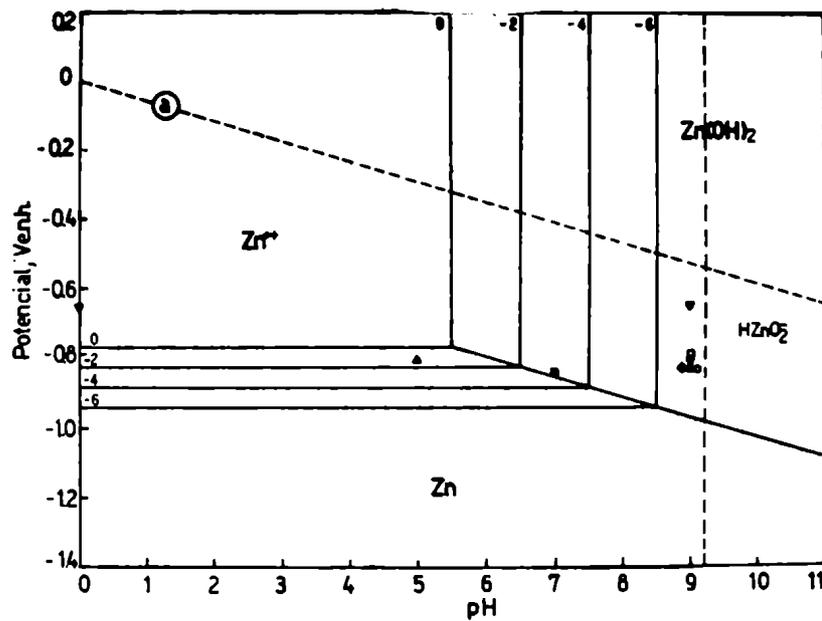


FIG.94. Fragmento del diagrama potencial-pH del sistema Zn-H₂O y ubicación en el mismo de los potenciales de picado hallados en los siguientes electrolitos: Δ y \blacksquare : NaCl 1,0 M; \bullet : NaCl 0,1 M; \square : NaCl 0,01 M; \circ : Na₂SO₄ 0,5 M; \blacklozenge : KI 1,0 M; ∇ : NO₃Na 1,0 M; \blacktriangle : Potencial de corrosión en NaCl 1,0 M, pH=5,0; \blacktriangledown : Potencial de corrosión en NO₃H 1,0 M.

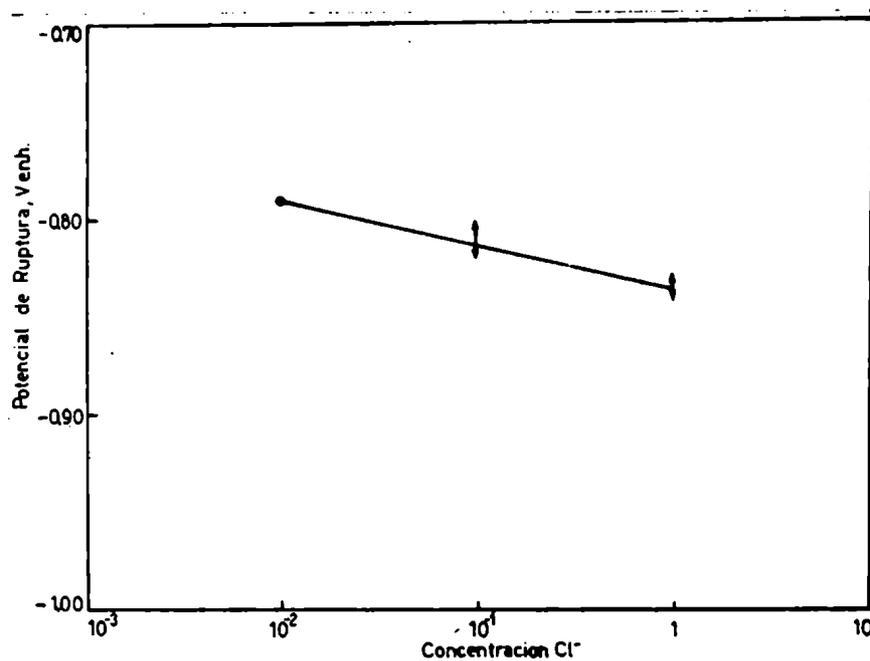
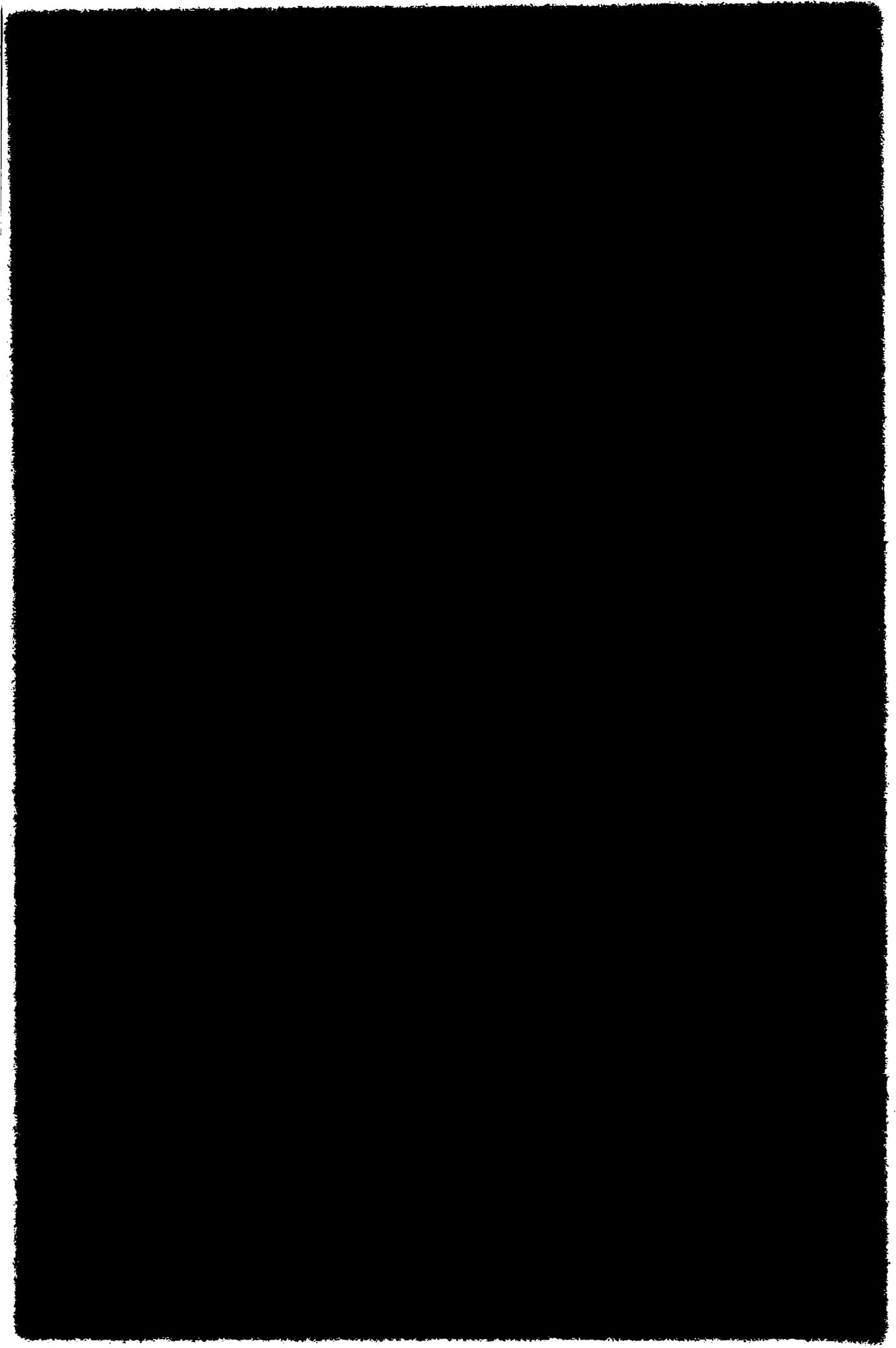


FIG.95. Efecto de la concentración de ión cloruro sobre el potencial de ruptura del cinc de alta pureza (pH=9,0; T=25°C).



les considerado, es la reducción del ión NO_3^- , lo que explica el potencial de corrosión más alto observado en este medio. Debe destacarse que en ambos electrolitos se verifica una buena coincidencia entre los valores del potencial de corrosión y los valores de potencial de picado obtenidos en soluciones de mayor pH de los mismos iones.

3.1.1.b. Mecanismo de acidificación localizada

Las experiencias realizadas con ruptura mecánica del óxido muestran que aún con la exposición de metal desnudo a la solución no se produce picado si el potencial es inferior al potencial de picado. En el rango de potenciales menores que este valor la única reacción que tiene lugar es la reformación de la película pasivante. Este comportamiento del cinc es independiente del electrolito considerado y de la presencia de tampones en el mismo. Observaciones similares se hicieron en otros sistemas, tales como aluminio en soluciones de cloruros y nitratos (142), y circonio (162) y acero inoxidable (69) en soluciones de cloruros, en los cuales se utilizó la técnica de electrodos en deformación para determinar el potencial de picado. En todos estos casos como ahora en el cinc, la exposición de metal desnudo al medio corrosivo llevó a la repasivación a potenciales inferiores al potencial de picado, iniciándose el ataque solamente cuando el potencial aplicado alcanza un valor igual o superior al mismo. Esto sugiere que la película pasivante actúa como una barrera inerte en el proceso de picado y que la misma no interfiere con la reacción anódica que ocurre en el potencial de ruptura.

Cuando se alcanza este valor de potencial debe producirse

algún cambio en la interfase metal-solución que conduce al predominio de la reacción de disolución sobre la reacción de pasivación. La evidencia experimental (Fig. 94) de la relación que existe entre el potencial de ruptura de la pasividad y el potencial de corrosión del mismo metal en soluciones ácidas lleva a intentar analizar la ruptura de la pasividad en términos de las variaciones en la composición del electrolito que se producen en la interfase metal-solución, en particular con respecto a la concentración de iones hidrógeno. Esta idea se ve confirmada, además, por el particular comportamiento del cinc en soluciones neutras de cloruro de sodio, en las cuales, como se mencionó anteriormente, la inestabilidad del óxido parece estar asociada a la acidificación de la solución en contacto con la superficie metálica. En este análisis debe tenerse en cuenta, también, el hecho que con la exposición de metal desnudo al medio corrosivo no se inicia el ataque si el potencial es menor que el potencial de picado.

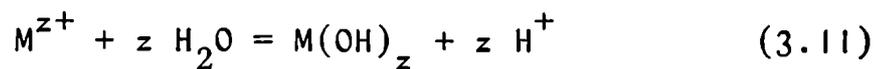
Se propone un mecanismo cuyo punto fundamental es que el picado es el resultado de una acidificación localizada en la interfase metal-solución que evita la reformación de la película pasivante. La subsistencia de esta heterogeneidad de la solución junto al ánodo es una condición necesaria para mantener el proceso de disolución. Consecuentemente, el potencial de picado será el mínimo valor de potencial para el cual dicha solución ácida puede mantenerse en contacto con el metal. El mismo criterio fué adoptado por Wexler y Galvele (142) para explicar el potencial de picado del aluminio en soluciones acuosas de cloruros. Es posible evaluar cuales son las condiciones en que puede subsistir esa heterogeneidad de la solución.

Cuando el metal libre de óxido es expuesto a un electrolito

que contiene iones agresivos se producirá la rápida disolución del mismo de acuerdo a la reacción:

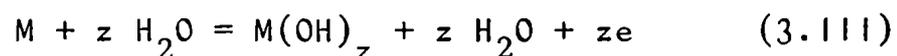


En presencia de una sal de ácido fuerte, como NaCl, se producirá la hidrólisis de los iones metálicos, a saber:



Si el electrolito es una solución neutra o débilmente alcalina, en ausencia de tampones, el pH de la solución junto al ánodo va a disminuir como consecuencia del proceso de hidrólisis. El valor mínimo que puede alcanzar el pH estará dado por el equilibrio de la reacción (11) y va a depender del producto de solubilidad del hidróxido del metal. Se observará un efecto similar si se forma un óxido en lugar de un hidróxido. En el caso particular del cinc, el diagrama de equilibrio electroquímico (169) indica que el valor de pH alcanzado en la zona localmente acidificada estará comprendido entre pH=5,5 y pH=8,0, dependiendo de la concentración de iones Zn^{+2} .

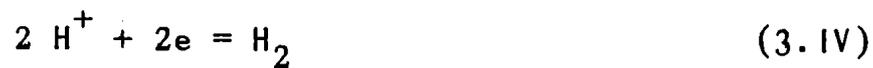
Si \underline{b} en la Fig. 96 es el pH inicial de la solución y \underline{a} el pH alcanzado en la zona localmente acidificada, el picado sólo podrá iniciarse cuando la reacción (1) sea termodinámicamente posible, es decir, cuando el potencial sea mayor que \underline{a}_2 . Para valores de potencial comprendidos entre \underline{a}_1 y \underline{a}_2 la única reacción posible será la formación del óxido pasivante:



que conduce a la repasivación del metal. Para potenciales superiores a \underline{a}_2 la acidificación producida por la reacción (III) puede originar las condiciones para que se inicie la disolución del metal de acuerdo a la reacción (I). Esta reacción, seguida por la reacción de hidrólisis, reacción (II), mantendrá la acidificación junto al metal. En el caso particular del cinc, Davies y Lotlikar (22) hallaron que la pasivación del metal en soluciones de tampón borato-ácido bórico se produce sólo para soluciones de pH superior a 8,2. Por consiguiente, este valor de pH representaría el grado de acidificación mínimo necesario que debe alcanzar la solución junto a la superficie metálica para mantener el proceso de disolución.

Según la descripción realizada y de acuerdo a la Fig. 96, el potencial de ruptura del metal sería el correspondiente al potencial de equilibrio de la reacción (I). Un mecanismo de este tipo fué propuesto por Pourbaix (172) para explicar el picado del cobre en soluciones de ión cloruro, sistema para el cual se verifica que el potencial crítico de iniciación de picado corresponde al potencial de equilibrio de la reacción $\text{Cu}=\text{Cu}^{+2} + 2e$, que se establece en las soluciones ácidas presentes en el interior de las picaduras.

Sin embargo, este mecanismo no puede aplicarse a metales cuyo potencial de equilibrio está fuera de la zona de estabilidad del agua, tal como ocurre con el cinc. En estas condiciones, suponiendo que el electrolito es una solución sin tamponar de cloruro de sodio o de cualquier otro anión no reducible, se deben considerar dos importantes procesos que tienen lugar en la zona localmente acidificada y que serán responsables del consumo de protones. Uno de ellos es la reacción de desprendimiento de hidrógeno:



El otro proceso es la difusión de los iones hidrógeno desde la zona acidificada hacia el seno de la solución:



Bajo condiciones estacionarias la velocidad de producción de iones hidrógeno, dada por las reacciones (I) más (II), debe ser igual a la velocidad de consumo de protones, dada por las reacciones (IV) más (V). Las reacciones (I), (III) y (IV) dependen del potencial. Si la reacción (II) es rápida, la reacción (I) dará la velocidad de producción de iones hidrógeno. Cuando más alto sea el potencial de electrodo, tanto mayor será la velocidad de la reacción (I), y, en consecuencia, aumentará la velocidad de producción de protones. Por el contrario, cuando más bajo sea el potencial, tanto mayor será la velocidad de consumo de protones pues la reacción (IV) se desarrollará más rápidamente. El potencial para el cual la velocidad de ambas reacciones, (I) y (IV), se iguala es el potencial de corrosión del metal en la solución ácida en contacto con el mismo, $E_{c,a}$.

Si el potencial del metal expuesto a una solución neutra o débilmente alcalina de aniones de ácido fuerte, y sin tampónar, es igual a $E_{c,a}$ no podrá mantenerse la acidificación pues para ese valor de potencial las reacciones (I) más (II) se desarrollarán a igual velocidad que la reacción (IV) y no habrá producción neta de iones hidrógeno. Simultáneamente, cualquier acidificación preexistente será disipada por difusión, reacción (V). El proceso de disolución debido a la existencia de una acidificación localizada en la solución junto al metal sólo se-

rá posible cuando el potencial del mismo sea superior a $E_{c,a}$. De acuerdo a ésto, el valor mínimo que puede tener el potencial de ruptura es el potencial de corrosión del mismo metal en una solución ácida semejante a la que existe en el interior de una picadura.

Para valores de potencial menores o iguales que $E_{c,a}$ el metal formará películas protectoras y cualquier ruptura de dicha película generará un proceso de reformación de la misma pues la acidificación no podrá mantenerse. En cambio a potenciales mayores que $E_{c,a}$ la película de óxido estará en un equilibrio inestable y la exposición de metal desnudo a la solución debido a la ruptura de dicha película llevará a un proceso de acidificación localizada que evitará la reformación de la misma.

El mecanismo propuesto permite, de esta forma, explicar la correspondencia hallada entre los valores del potencial de ruptura del cinc medidos en soluciones alcalinas y el potencial de corrosión alcanzado en soluciones de NaCl 1,0 M, pH=5,0, pues esta solución ácida puede representar el electrolito presente en el interior de la picadura si se tiene en cuenta que, tal como lo proponen Vetter y Strehblow (91,107), en las etapas iniciales de picado no se producen cambios significativos en la composición del mismo. Además, como ya se ha señalado, la reacción de evolución de H_2 requiere sobre el cinc puro un sobrepotencial muy elevado, por lo cual $E_{c,a}$ deberá ser muy próximo al potencial de equilibrio de la reacción (1). Esto se ha verificado experimentalmente en el caso del cinc pues, como muestra la Fig. 94, tanto los potenciales de ruptura medidos en soluciones alcalinas como el potencial de corrosión en solución ácida están dentro del rango de poten-

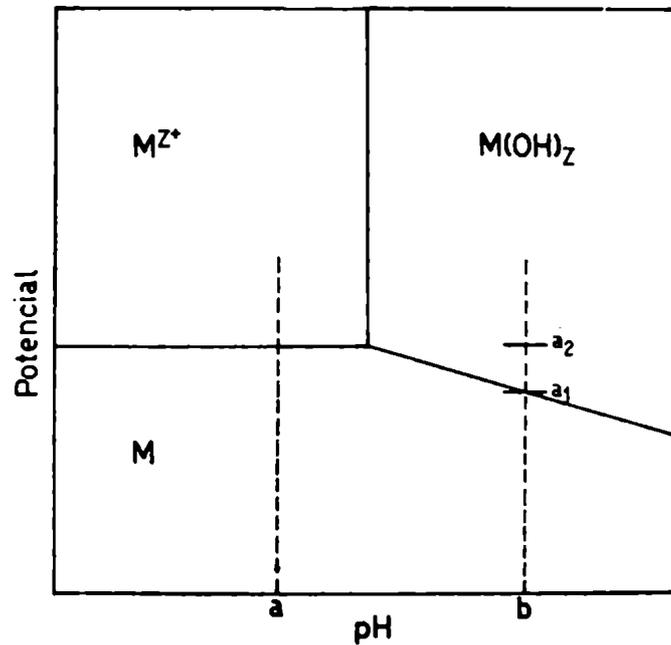


FIG.96. Diagrama esquemático potencial-pH. \underline{b} : pH inicial del electrolito; \underline{a} : pH de la zona localmente acidificada; a_1 - a_2 : rango de potenciales donde se observa pasividad en el metal; a_2 : potencial de picado.

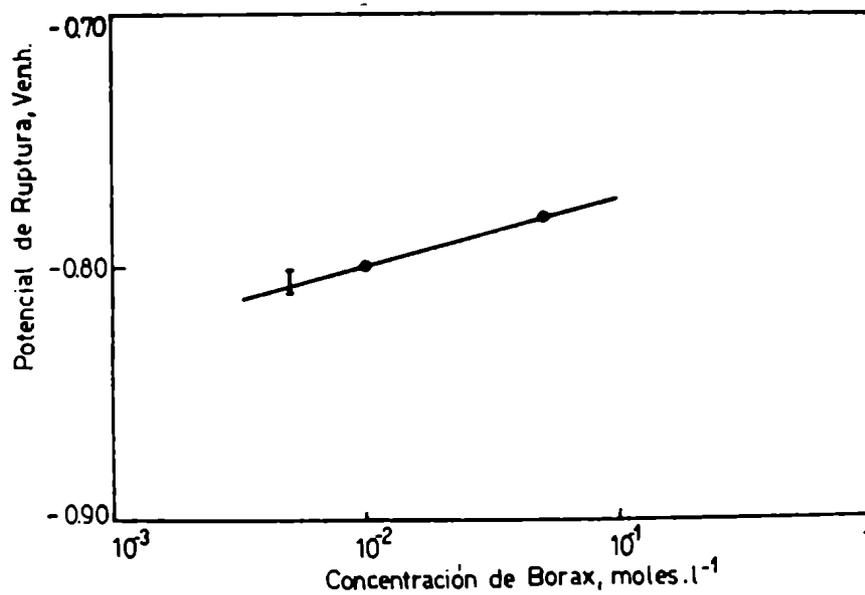
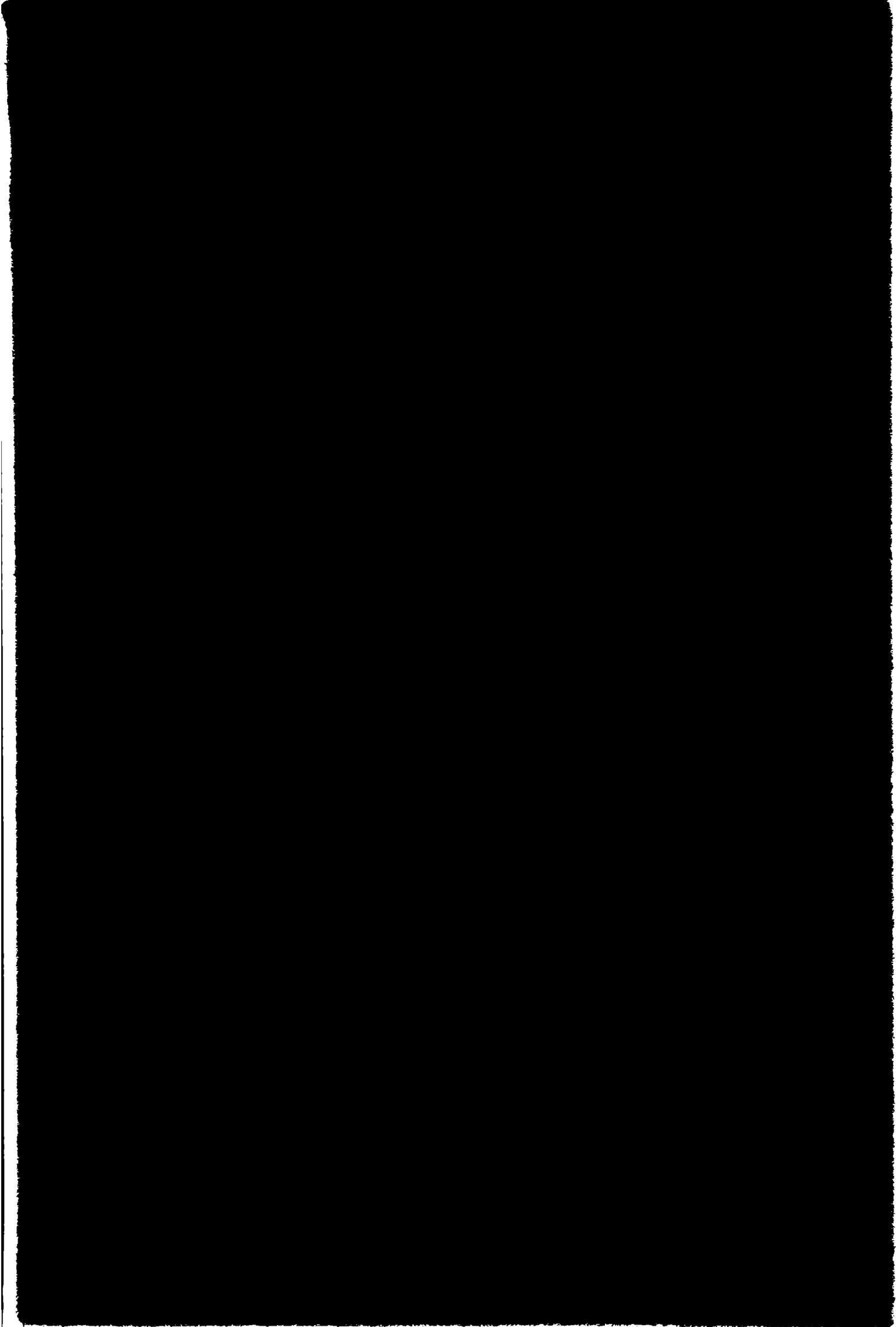
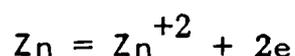


FIG.97. Efecto de la concentración de tampón sobre el potencial de ruptura del cinc en soluciones de NaCl 1,0 M tamponadas con borato de sodio (pH°9,2; T=25°C).

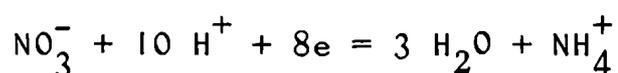


ciales correspondientes al equilibrio de la reacción:



La ausencia de un efecto específico de los iones cloruro, yoduro y sulfato sobre el potencial de picado del cinc encuentra explicación si se tiene en cuenta que se trata de aniones de ácido fuerte que no interfieren con las reacciones (I) y (IV), que son las determinantes del potencial mixto que se establece en el interior de las picaduras.

La situación es diferente cuando en la solución hay presentes aniones reducibles pues en estas condiciones puede haber otras reacciones catódicas que interfieran con el proceso de acidificación en las picaduras. Así, según el modelo propuesto, el potencial de picado más alto hallado para el cinc en soluciones de nitrato de sodio se atribuye a que en este medio, además de las reacciones (I), (II), (III) y (IV), hay una nueva reacción que tendrá lugar en la solución acidificada: la reacción catódica de reducción del ión nitrato, que en este caso será:



pues de acuerdo al diagrama de Pourbaix (173) en el rango de potenciales considerado y para las condiciones establecidas el compuesto estable es el ión NH_4^+ . Esta reacción consume iones hidrógeno, por consiguiente, la acidificación localizada en soluciones de nitrato de sodio sólo podrá subsistir a potenciales más altos que en soluciones de cloruro de sodio o de otros aniones no reactivos, como yoduro y sulfato. El potencial mixto que se establece en la zona localmente acidificada, $E_{c,a'}$,

será diferente y su valor corresponderá al potencial de corrosión del cinc en una solución ácida de nitrato. De acuerdo a los datos experimentales, el potencial de corrosión del cinc en soluciones de HNO_3 1,0 M alcanza valores comprendidos entre -0,66 V y -0,65 V mientras que la ruptura de la pasividad del cinc en soluciones alcalinas de nitrato de sodio se produce a potenciales superiores a -0,66 V.

Respecto a la forma en que se inicia el picado cuando no se provoca la ruptura mecánica del óxido, lo observado en los ensayos de raspado al exponer metal desnudo a la solución es algo que también ocurre cuando no se raspa la superficie metálica, pues observaciones recientes han demostrado que un metal pasivado no es una estructura estática en la que el óxido actúa como una barrera mecánica entre el metal y el medio corrosivo sino que, aún en soluciones que no contienen iones agresivos, existe un proceso permanente y espontáneo de ruptura y reformación de la película pasivante, cuyo estado estacionario está representado por la densidad de corriente pasiva (51,159,160,161,175,174).

La ruptura de la capa pasiva en zonas localizadas se evidencia en muchos sistemas por la aparición durante la polarización anódica de pulsos de corriente por debajo del potencial de picado que corresponden a un proceso de disolución y repasivación en dichos sitios de ruptura (35,51). Las causas que provocan la aparición de rupturas en películas pasivas han sido analizadas por diversos autores (107,163,176) y se atribuyen, en general, a la existencia en la capa pasiva de tensiones mecánicas suficientemente altas para producir la ruptura de la misma. Se ha sugerido que estas tensiones pueden ser provocadas por variaciones bruscas de potencial (107), por transporte de

iones a través de la capa pasiva (176), o bien, por la presión de electroestricción debida al elevado campo eléctrico creado en la película por el potencial aplicado (163).

En el caso del cinc, la iniciación de picado cuando no se produce la ruptura mecánica del óxido parecería estar relacionada con la existencia de fallas en la película pasivante, en el interior de las cuales se producirá la ruptura de la pasividad por el mecanismo de acidificación antes descrito. La importancia de la existencia de fallas sobre la facilidad de nucleación de picaduras se evidencia en las mediciones potencioestáticas realizadas con distinto pretratamiento de las muestras en soluciones de NaCl 0,1 M, pH=9,0. El distinto comportamiento de la densidad de corriente para un mismo potencial por encima del potencial de picado que se muestra en la Fig. 16, estará relacionado con el grado de perfección alcanzado por la película pasivante. El óxido crecido potencioestáticamente en las probetas sometidas a un tratamiento previo en la zona pasiva puede alcanzar un estado estacionario y contendrá menos defectos que pueden actuar como embriones de picaduras que el óxido superficial crecido por aplicación de un escalón de potencial a partir del potencial de corrosión.

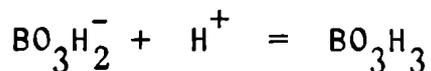
Existen datos en la bibliografía que corroboran la importancia de estado de la película pasivante en la iniciación de picado del cinc. En soluciones de tampón borato conteniendo cloruro como ión agresivo, Lotlikar y Davies (52) hallan que los valores de potencial de picado obtenidos potencioestáticamente son más altos que los obtenidos cuando se utiliza el método potenciodinámico de trazado de curvas de polarización, atribuyéndolo a que un barrido rápido de potencial aumenta el número de defectos de la capa pasiva. Por su parte, para el

mismo sistema, Czachor (21) señala que el potencial de picado obtenido por trazado potenciodinámico de las curvas de polarización aumenta por envejecimiento de la película pasivante.

3.1.1.c. Efecto de los aniones de ácido débil

Las experiencias realizadas en presencia de tampón borato-ácido bórico, que controla el pH manteniéndolo igual a 9,2, muestran que el mismo tiene un efecto inhibitor sobre el picado del cinc en soluciones de ión cloruro. Como se verifica comparando los valores de potencial de ruptura hallados en solución de NaCl 1,0 M para distintas concentraciones de borato de sodio (Tabla IV), este efecto se manifiesta por un corrimiento del potencial de ruptura hacia valores más positivos, siendo este corrimiento más importante cuando mayor es la concentración de tampón.

Este resultado corrobora la importancia que tiene la disminución localizada de pH en la ruptura de la pasividad del cinc pues el efecto del tampón es justamente el de dificultar la subsistencia de la zona localmente acidificada. En presencia del mismo se establecerá en el interior de la picadura el equilibrio



y el potencial de picado será el resultado de la competencia entre la velocidad de producción de protones, dada por las reacciones (I) más (II), y el transporte de aniones del tampón, BO_3H_2^- , hacia la superficie del metal. Por cierto, este último estará más favorecido cuando más alta sea la concentración de tampón en el seno de la solución, debiéndose alcanzar una den-

sidad de corriente más alta en el interior de la picadura para mantener el grado de acidificación mínimo necesario para que el proceso de picado sea estable.

En la Fig. 97 se han representado los valores de potencial de ruptura obtenidos en solución de NaCl 1,0 M en función de la concentración de tampón, verificándose que en el rango de concentraciones estudiado existe entre ambos una relación logarítmica con una pendiente de aproximadamente 20 mV. Una relación logarítmica de este tipo también fué hallada por Augustynski y col. (74) estudiando el picado del cinc en soluciones de percloratos tamponadas con borato de sodio. Estos autores utilizan en sus experiencias una concentración más baja de ión agresivo (0,02 M) y en esas condiciones encuentran que, a igual concentración de ión agresivo, se producen corrimientos más significativos del potencial de ruptura cuando aumenta la concentración de tampón. Por otra parte, comparando los valores de potencial de picado en soluciones tamponadas y sin tamponar que figuran en la Tabla IV, se verifica que en presencia del tampón se incrementa el efecto de la disminución de la concentración de cloruros sobre el potencial de ruptura del cinc: mientras en soluciones sin tamponar el pasaje de una solución de NaCl 1,0 M a una solución de NaCl 0,1 M produce un corrimiento de 20 mV en el potencial de ruptura, en presencia de borato de sodio ese corrimiento es de 140 mV. Para el mismo sistema Czachor (21) encuentra que el pasaje de una solución 0,1 M a una solución 0,01 M de ión cloruro produce un corrimiento de 600 mV en los valores del potencial de ruptura determinados potenciodinámicamente.

Estos efectos se deben, sin duda, a la baja relación entre la concentración de ión agresivo y la concentración de tampón existente en las soluciones consideradas. Cuando esta rela-

ción es alta, tal como ocurre en soluciones de NaCl 1,0 M, es razonable suponer que los aniones del tampón llegan al interior de la picadura solamente por difusión. Por otra parte, en soluciones más diluídas de ión agresivo disminuye dicha relación y será más importante el número de iones borato que llegaran por migración al interior de la picadura para mantener la electroneutralidad. En consecuencia, mayor será el impedimento para la subsistencia de la zona localmente acidificada.

En cuanto a las oscilaciones de la densidad de corriente observadas en soluciones tamponadas de NaCl 0,1 M a potenciales ligeramente inferiores al valor de potencial al que se produce la ruptura definitiva, la aparición simultánea de productos de corrosión sobre la superficie metálica indica que no es aceptable la explicación de las mismas en términos de un proceso de ruptura y reformación de la película pasivante sino que estas oscilaciones corresponden a la formación de picaduras cuyo posterior desarrollo es inhibido por la progresiva acumulación de productos de corrosión. Cuando se nuclea la picadura, en presencia de una concentración relativamente baja de iones cloruro, habrá un inmediato aporte por migración de iones borato hacia el interior de la misma. Por tratarse de un anión de ácido débil, y si la velocidad de producción de protones por disolución del metal no es suficientemente alta, el producto de solubilidad del $(OH)_2Zn$ se alcanzará fácilmente y el mismo precipitará sobre la superficie metálica, provocando la eventual desactivación de las picaduras.

3.1.1.d. Morfología del picado

Cuando se produce la ruptura de la pasividad del cinc en soluciones que contienen iones cloruro, iones ioduro e iones sulfato la disolución no se propaga en un frente plano, sino que sigue ciertos planos cristalinos. La identificación de estos planos resulta difícil cuando el ataque se ha extendido a toda la superficie metálica, en la forma que muestra la Fig. 13. Sin embargo, cuando se prepasivaron las probetas, la Fig. 15 muestra que el ataque toma la forma de pequeñas picaduras localizadas con planos cristalográficos bien definidos. En cada grano las picaduras presentan la misma geometría y orientación, pero varían de un grano a otro. El ángulo formado por los planos que limitan las picaduras se midió inclinando las probetas en el microscopio electrónico de barrido hasta la desaparición de dos planos que se cortan mutuamente, tal como lo describe Scully (177). Este método permitió determinar que picaduras como las que muestra la Fig. 15 están limitadas por planos que intersectan a 120° (Fig. 98), lo que indica que se trata de planos $\{10\bar{1}0\}$. Análogamente, se determinó que picaduras como las que muestra la Fig. 99 están limitadas por planos que intersectan a 90° (Fig. 100). Este valor corresponde a la intersección de planos $\{10\bar{1}0\}$ con planos $\{0001\}$. Las observaciones mencionadas indican que el ataque del cinc en las soluciones estudiadas se desarrolla no sólo según planos $\{0001\}$, como fué encontrado por Janik-Czachor (21) en soluciones de cloruro de sodio tamponadas con borato de sodio, sino también según planos $\{10\bar{1}0\}$. Las formas que adoptan las picaduras están determinadas por la orientación de los granos y por las diferencias en las velocidades de disolución de los distintos planos cristalográficos. En los sistemas considerados, como para muchos

otros sistemas que presentan picado cristalográfico (6,35,15,91, 107,61,114), las picaduras están limitadas por los planos más densos, que en el caso de un metal hexagonal compacto como el cinc son los planos $\{0001\}$ y, en menor grado, los planos $\{10\bar{1}0\}$. La menor velocidad de disolución de los planos más densos está, sin duda, relacionada con la mayor energía de unión de sus átomos con la red.

Las picaduras formadas en solución de NaNO_3 1,0 M no presentan formas geométricas definidas, sino que las mismas tienen forma aproximadamente circular aunque se observa una cierta tendencia al desarrollo de planos cristalográficos (Fig. 40). Comparando las curvas de polarización del cinc en soluciones de NaCl 1,0 M, $\text{pH}=5,0$, y en solución de HNO_3 1,0 M (Figs. 10 y 41) y suponiendo que las mismas representan la solución en el interior de las picaduras, se observa que cuando el potencial aplicado es algunas decenas de milivoltios más altos que el potencial de ruptura correspondiente, la densidad de corriente real que circulará por el interior de una picadura formada en presencia de nitratos será dos o tres órdenes de magnitud más alta que en la picadura formada en soluciones de cloruros. En estas condiciones de alta densidad corriente en el interior de las picaduras es probable que las diferencias en las velocidades de disolución de los distintos planos cristalográficos pierda importancia, explicándose así la forma aproximadamente circular que presentan las picaduras formadas en soluciones de nitrato de sodio.

Las experiencias potencioestáticas realizadas en solución de NaCl 0,1 M, indican que el pretratamiento de las muestras en la zona pasiva tiene un importante efecto sobre la posterior velocidad de propagación de las picaduras, lo que corrobora el hecho que la película de óxido actúa como una barrera inerte que obstruye la propagación del ataque. La localización del mismo va

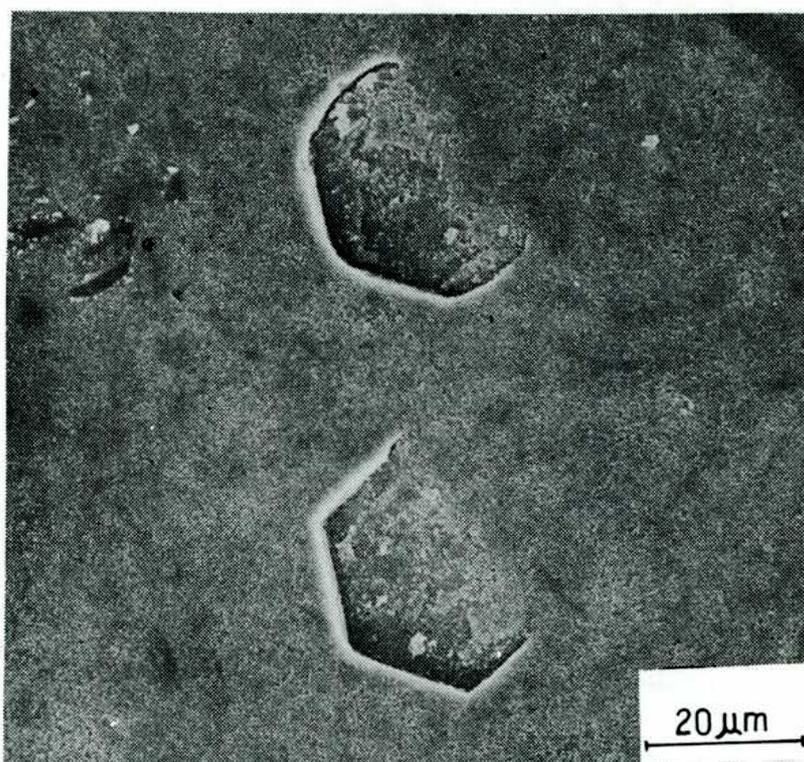


FIG. 98. Idem Fig. 15. Picaduras formadas por planos que intersectan a 120° .

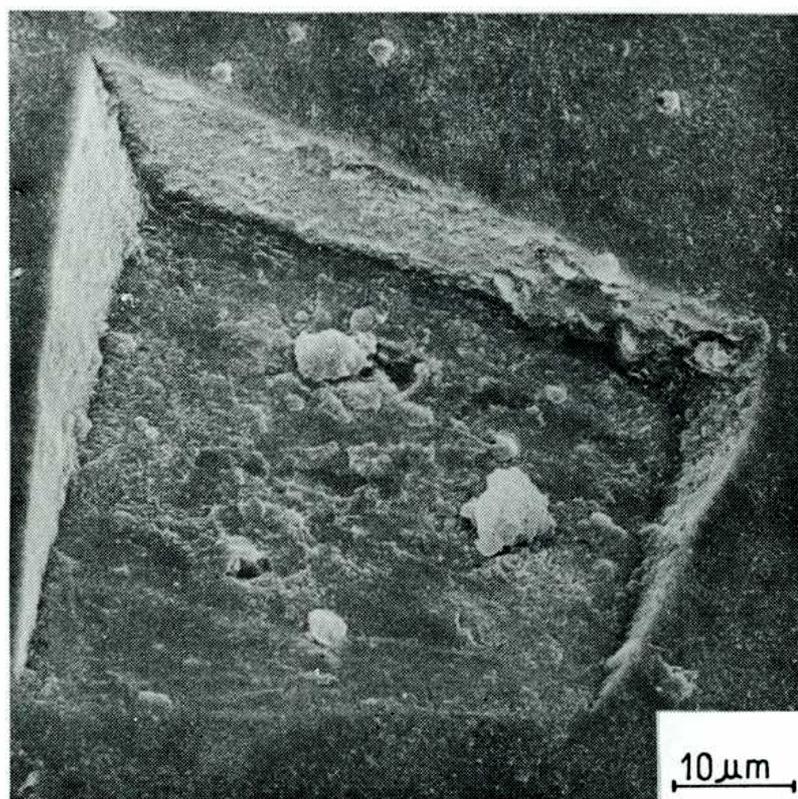
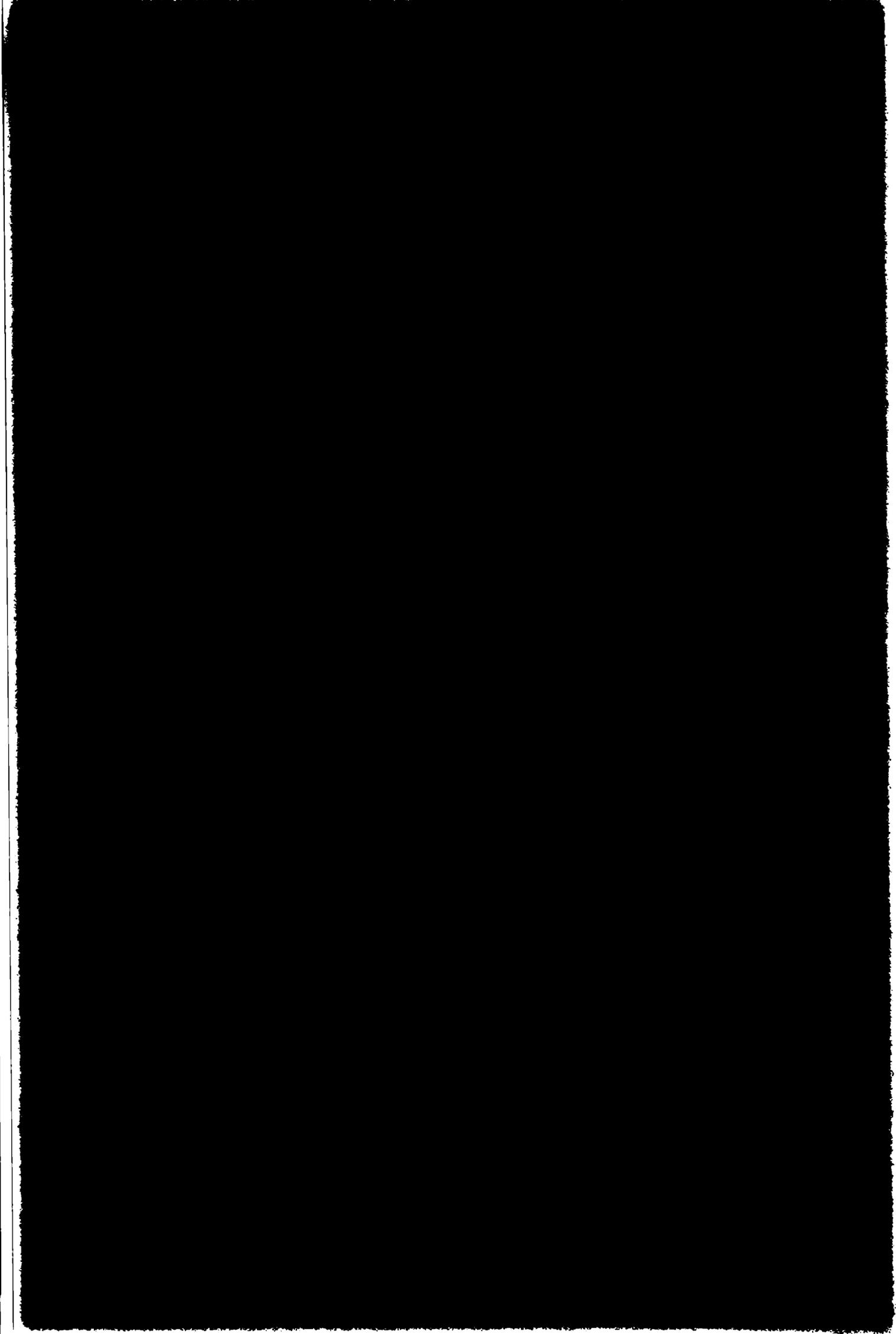


FIG. 99. Picadura de cinc de alta pureza producida en solución deaireada de NaCl 0,1 M, pH=9,0. Probeta prepasivada durante 18 horas a $-0,91$ V y luego expuesta durante 40 minutos a $-0,67$ V.



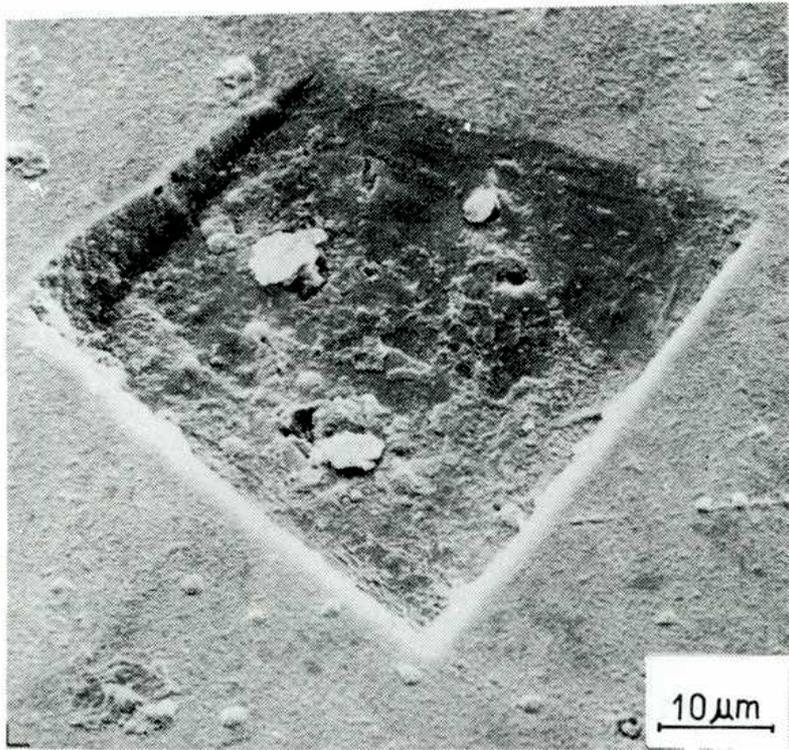
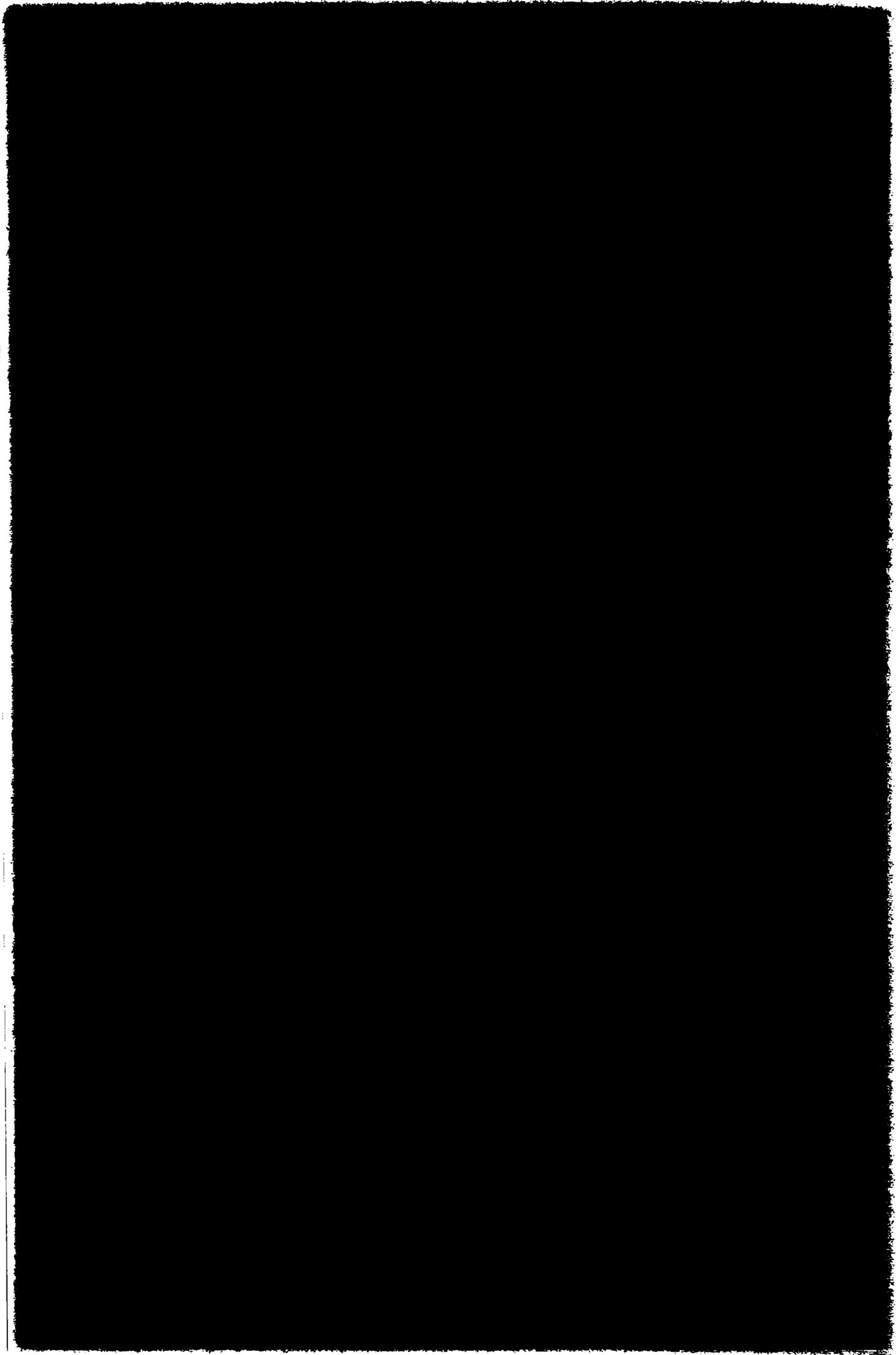


FIG.100. Idem Fig. 99. Picadura limitada por planos que intersectan a 90° .



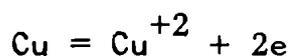
a depender de la facilidad con que dicha película se disuelva en la zona localmente acidificada. En el caso del cinc la película de óxido parece disolverse muy fácilmente en soluciones de cloruros, ioduros y sulfatos, explicándose así el ataque generalizado que muestra la Fig. 13. Por otra parte, cuando por envejecimiento de la película de óxido se reduce la solubilidad del mismo, el ataque toma la forma más localizada que muestran las Figs. 15 y 99. Es probable que la formación de una película pasivante de diferentes características, más difícilmente soluble en la solución localmente acidificada, sea también la causa de las picaduras individuales y bien diferenciadas observadas al cabo de la polarización anódica en solución de NaNO_3 1,0 M. Este hecho está asociado al valor de potencial más elevado que se alcanza en este medio antes que se produzca la ruptura de la pasividad pues al existir un rango más amplio de potenciales en los que el metal permanece pasivo, la película pasivante no sólo tendrá mayor espesor sino que, probablemente, también disminuya el número de defectos en la misma. Un efecto similar se observó durante el trazado de curvas de polarización en soluciones de NaCl 0,1 M, en las cuales a un elevado potencial de ruptura correspondió siempre una mayor localización del ataque (Fig. 14).

3.1.1.e. Efecto de los aleantes

i) Efecto del cobre

Comparando los datos obtenidos en la determinación de los potenciales de picado del metal puro y de la aleación Zn-0,9% Cu se observa que la presencia del aleante produce un desplazamiento del mismo hacia valores más positivos. El hecho de que la adición de cobre al cinc aumente el potencial de picado

en soluciones deaireadas de NaCl 1,0 M, tamponadas y sin tamponar, se puede explicar teniendo en cuenta que cualquier medio que facilite la eliminación de iones hidrógeno va a aumentar la resistencia al picado del material. El análisis por microsonda electrónica de la composición del metal en el interior de las picaduras reveló un enriquecimiento de cobre en las mismas. Esto se debe posiblemente a la disolución preferencial del cinc en el electrolito presente en el interior de las picaduras pues tanto el potencial de formación del cloruro de cobre (146) como el potencial de equilibrio de la reacción



son más positivos que el potencial de ruptura de la aleación; por consiguiente es probable que el cobre en el interior de la picadura esté bajo la forma metálica. La reacción catódica de desprendimiento de hidrógeno requiere sobre el cobre un bajo sobrepotencial. Al aumentar la eficiencia de la misma, aumenta el potencial mixto que se establece en el interior de las picaduras y, por consiguiente, aumentará el valor de potencial que se debe alcanzar para mantener la acidificación localizada.

ii) Efecto del hierro

Se ha verificado que, tanto en soluciones ácidas como alcalinas, el agregado de hierro disminuye el sobrepotencial de desprendimiento de hidrógeno sobre cinc puro (178,179), por consiguiente, este aleante debería tener sobre el potencial de ruptura un efecto semejante al observado por el agregado de cobre. Sin embargo, es difícil sacar una conclusión

definitiva respecto al mismo debido a la presencia de dos fases bien diferenciadas en la aleación. Analizando el diagrama de equilibrio del sistema Zn-Fe (180) y de acuerdo a la composición nominal utilizada (Zn-1,2% Fe), la fase enriquecida en hierro (6,8% Fe) consiste probablemente en la fase δ_1 , de composición variable y designada como FeZn_7 y FeZn_{10} , cuyos límites de estabilidad están comprendidos entre 7% Fe y 11,4% Fe (181). La otra fase que podría coexistir sería la fase ξ , cuyo límite de estabilidad está comprendido entre 6% Fe y 6,2% Fe, sin embargo la reacción peritectoidea que da lugar a su formación a partir de la fase δ_1 y el líquido no se produce en condiciones normales de enfriamiento desde la fase líquida (181).

En la tabla V se observa que el potencial de ruptura obtenido para la aleación por trazado de curvas de polarización es más bajo que el encontrado utilizando la misma técnica para el metal puro. Dado que los valores de potencial de ruptura hallados por el mencionado método son muy sensibles a las condiciones superficiales del electrodo, como lo demuestran las experiencias realizadas con probetas prepasivadas en solución de NaCl 0,1 M, la diferencia observada se debe probablemente a las distintas características de la película pasivante formada en presencia del aleante, siendo posible que la iniciación de picaduras esté facilitada en la aleación. Esta idea se ve confirmada por el hecho de que la diferencia entre los valores de los potenciales de ruptura desaparece cuando se aplica el método de medición de tiempos de repasivación, en el cual se provoca la ruptura mecánica del óxido por raspado de la superficie metálica.

De acuerdo a los valores de potencial de ruptura obtenidos para la aleación y para el metal puro, se podría concluir que la presencia de aleante no modifica el valor de este último. Sin

embargo, al cabo de la polarización anódica se observa que el ataque sólo se extiende por la matriz, empobrecida en hierro, mientras que la segunda fase, rica en hierro permanece sin atacar. Este hecho podría estar asociado a una diferencia entre los potenciales de picado de las fases intervinientes. La presencia de hierro disuelto en una proporción muy baja, del orden de 0,04%, no alteraría en forma significativa el potencial de picado del cinc puro y, por consiguiente, alcanzado este valor de potencial se produce el ataque preferencial de la matriz metálica. La segunda fase, debido a su mayor contenido de hierro y por razones similares a las planteadas para la aleación Zn-0,9% Cu, tendrá un potencial de picado más alto y no se ataca para valores de potencial correspondientes al potencial de picado del cinc puro. Si bien esta explicación es aceptable, sólo a través de un conocimiento preciso del comportamiento anódico y la ruptura de la pasividad de cada una de las fases presentes en la aleación, en particular respecto a la fase enriquecida en hierro, se podrán sacar conclusiones definitivas respecto al efecto de este aleante sobre el potencial de ruptura del cinc.

3.1.2. Ruptura de la pasividad de cadmio de alta pureza

Los resultados obtenidos estudiando el cadmio de alta pureza son, en varios aspectos, similares a los encontrados en el caso del cinc. Esto es coherente con el hecho de que el diagrama de equilibrio electroquímico potencial-pH del cadmio (182) es, con algunas variaciones, semejante al correspondiente diagrama del cinc. En consecuencia, el comportamiento de ambos metales en soluciones acuosas debe tener características comunes.

Las curvas de polarización anódica y los ensayos reali-

zados con ruptura mecánica del óxido en soluciones alcalinas de cloruro de sodio y sulfato de sodio, $\text{pH}=11,0$, indican que el cadmio presenta en estos electrolitos el fenómeno de picado, siendo necesario superar un valor crítico de potencial, correspondiente al potencial de ruptura del metal en la solución ensayada para que se inicie el ataque de la superficie metálica pasiva. Por otra parte, las curvas de polarización obtenidas en soluciones ácidas, $\text{pH}=3,0$, de los mismos iones (Figs. 60 y 65) no muestran la existencia de una zona pasiva sino que la densidad de corriente aumenta en forma continua cuando se aumenta el potencial a partir del potencial de corrosión, produciéndose la disolución generalizada del metal. Los valores de las pendientes halladas en la zona lineal de las curvas de polarización, 27 mV y 18 mV respectivamente, coinciden aproximadamente con las encontradas por Johnson y col. (183), quienes para la disolución anódica del cadmio en soluciones acuosas de iones cloruro, bromuro, ioduro y sulfato reportan valores comprendidos entre 14 mV y 38 mV.

Comparando los valores del potencial de ruptura obtenidos en estas soluciones alcalinas con los valores del potencial de corrosión hallados en soluciones de bajo pH se encuentra que ambos son relativamente próximos. Así, en soluciones ácidas de Na_2SO_4 0,5 M se midieron valores del potencial de corrosión comprendidos entre -0,53 V y -0,56 V mientras que el potencial de ruptura en soluciones alcalinas es -0,45 V. Análogamente, en soluciones ácidas de NaCl 1,0 M el valor del potencial de corrosión es de -0,61 V mientras que en soluciones alcalinas, $\text{pH}=11,0$, de la misma normalidad el potencial de ruptura es -0,53 V. Además, los ensayos realizados con ruptura mecánica del óxido, que resultaron los más adecuados para encontrar valores exactos y reproducibles del potencial de ruptura, muestran que, en forma

similar a lo observado estudiando el picado del cinc, la película pasivante no interfiere con la reacción anódica que tiene lugar en el potencial de picado sino que actúa como una barrera inerte en el proceso de ruptura de la pasividad. De estas observaciones se deduce que un mecanismo de acidificación localizada como el propuesto en la Sección 3.1.1.b. para explicar la ruptura de la pasividad del cinc es aplicable en el caso del cadmio. El análisis de las condiciones que permiten la subsistencia de tal heterogeneidad de la solución será semejante al descrito para el cinc. De acuerdo a este mecanismo, el mínimo valor que puede adoptar el potencial de ruptura de la pasividad del cadmio estará dado por el potencial de corrosión del mismo metal en la solución localmente acidificada, $E_{c,a}$. Sólo cuando el potencial del metal sea superior a dicho valor pueden mantenerse las condiciones de disolución y, por consiguiente, de acidificación necesarias para que el proceso sea estable.

Los valores de potencial de ruptura obtenidos en soluciones alcalinas de Na_2SO_4 0,5 M y NaCl 1,0 M son alrededor de 80 mV más altos que los potenciales de corrosión medidos en las soluciones ácidas correspondientes, lo cual debe interpretarse como una mayor dificultad para la subsistencia de la acidificación localizada. Esta dificultad puede tener origen en el pH relativamente elevado de los electrolitos estudiados, que facilitará la difusión de los iones hidrógeno desde el interior de la picadura hacia el seno de la solución, siendo necesario alcanzar una velocidad de disolución más alta dentro de la picadura para mantener el grado de acidificación mínimo necesario para que no se produzca la repasivación del metal.

A diferencia de lo que ocurre con el cinc, para el cual el potencial de ruptura tiene el mismo valor en soluciones de

cloruros, ioduros y sulfatos de igual concentración, en el caso del cadmio se encuentra que, aún tratándose de aniones no reducibles como los mencionados, hay un marcado efecto del ión agresivo presente sobre el potencial de ruptura. En soluciones de igual normalidad, 1,0 N, y para un mismo valor de pH, $\text{pH}=11,0$, el potencial de ruptura del cadmio en presencia de iones sulfato es 80 mV más alto que el obtenido en presencia de iones cloruro. A esta diferencia en los potenciales de picado medidos en soluciones alcalinas corresponde una diferencia de igual magnitud en los valores del potencial de corrosión medidos en soluciones ácidas de los mismos iones.

El efecto del ión agresivo se hace aún más evidente cuando se consideran los resultados obtenidos en solución de KI 1,0 M, $\text{pH}=11,0$. Aún cuando la curva de polarización en este medio (Fig. 67) muestra la existencia de un rango muy estrecho de potenciales en los cuales el metal permanece pasivo, los ensayos realizados utilizando la técnica de raspado indican que en todo el ámbito de potenciales superiores al potencial de corrosión el óxido está en un equilibrio inestable pues, como muestra la Fig. 68, la exposición de metal desnudo a la solución por ruptura de la película pasivante conduce a un proceso de disolución de la superficie metálica y no a la reformación de dicha película.

Este efecto específico del ión agresivo presente sobre la ruptura de la pasividad del cadmio se puede analizar de la siguiente manera. El diagrama de equilibrio potencial-pH del sistema $\text{Cd-H}_2\text{O}$ (Fig. 101) muestra que el límite superior de estabilidad del cadmio en soluciones ácidas es muy próximo al límite inferior del dominio de estabilidad del agua. Además, el cadmio igual que el cinc, es un metal sobre el cual la reacción catódica de desprendimiento de hidrógeno requiere un sobrepotencial

muy elevado, así, los valores de sobrepotencial hallados por Piontelli (184) sobre los planos $\{0001\}$ de ambos metales en soluciones de ácido perclórico y para una densidad de corriente de 10 A/m^2 son: 795 mV para el cinc y 600 mV para el cadmio. En consecuencia, el potencial de corrosión del cadmio en una solución ácida debe coincidir con el potencial de equilibrio de la reacción $\text{Cd}=\text{Cd}^{+2} + 2e$, pues la reacción catódica de desprendimiento de hidrógeno, a causa del alto sobrepotencial requerido, no interferirá con este equilibrio. La Fig. 101, en la que se ha señalado la ubicación en el diagrama de equilibrio del potencial de corrosión del cadmio en solución de Na_2SO_4 0,5 M, pH=3,0, muestra que esta relación entre el potencial de corrosión y el potencial de equilibrio en medio ácido se verifica para el cadmio en soluciones de sulfato de sodio. También los potenciales de ruptura hallados en soluciones de mayor pH están dentro del rango de potenciales correspondientes al potencial de equilibrio, pues, como ya se ha señalado, sus valores son próximos al potencial de corrosión en medio ácido.

El diagrama de la Fig. 101 no sirve para interpretar los resultados obtenidos en presencia de iones cloruro e iones yoduro pues según el mismo tanto el potencial de corrosión en solución de NaCl 1,0 M, pH=3,0, como el potencial de corrosión en solución de KI 1,0 M, pH=11,0 (-0,70 V) corresponden a valores de potencial para los cuales la única especie termodinámicamente estable es el metal. Esto se debe a que dicho diagrama sólo tiene validez en ausencia de iones con los cuales el cadmio puede formar complejos estables; en consecuencia, en presencia de soluciones relativamente concentradas de los iones cloruro e yoduro, con los cuales el cadmio forma complejos estables, pueden producirse importantes cambios en las condiciones de equilibrio.

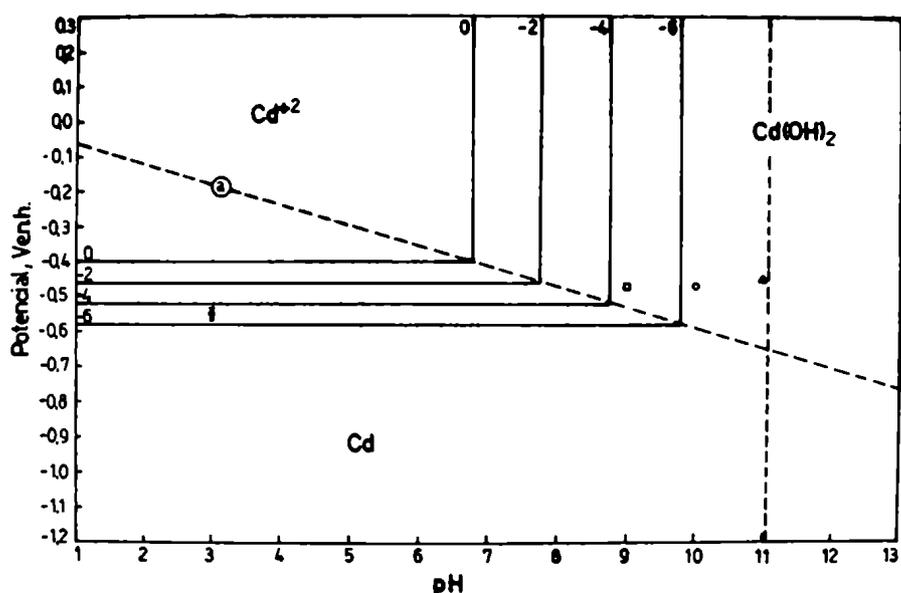


FIG. 101. Fragmento del diagrama de equilibrio potencial-pH del sistema Cd-H₂O a 25°C, y ubicación en el mismo de los potenciales de ruptura hallados en soluciones deaeradas de Na₂SO₄ 0,5 M. ●: Potencial de corrosión en solución de Na₂SO₄ 0,5 M, pH=3,0.

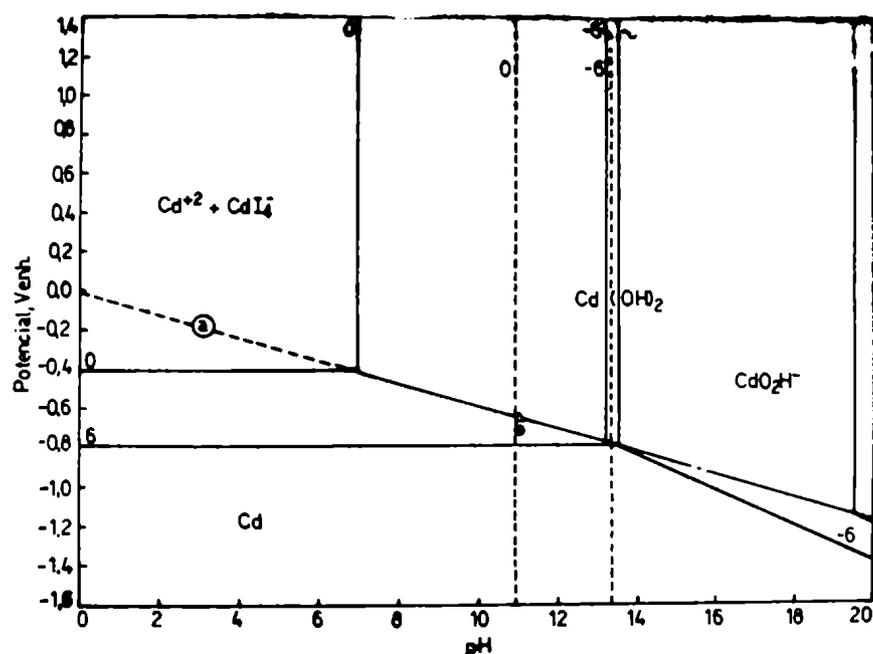
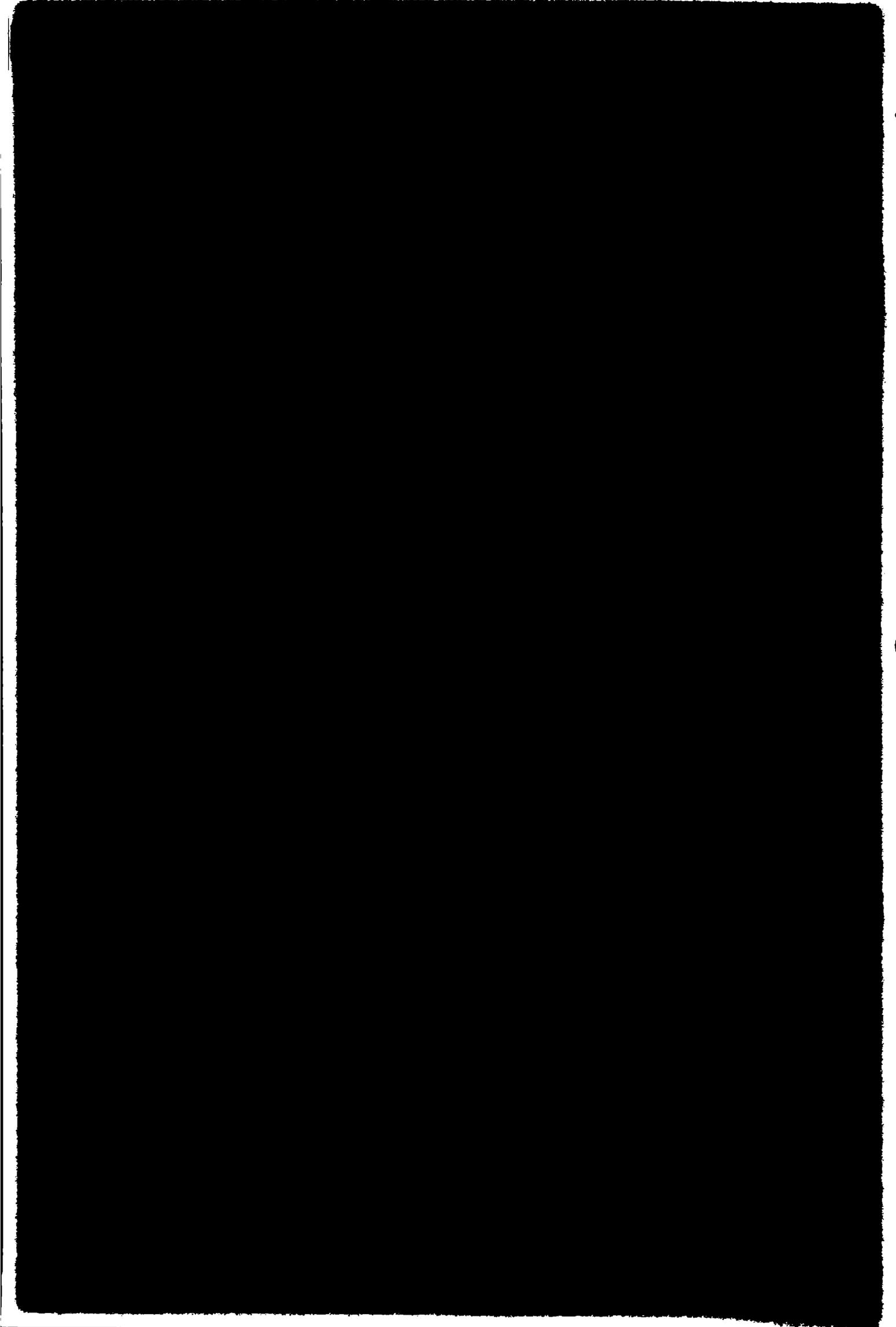
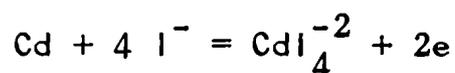


FIG. 102. Diagrama de equilibrio potencial-pH del sistema Cd-I-H₂O a 25°C para una solución que contiene 1 ión-gramo/litro de ioduro total. (●) Potencial de corrosión y (Δ) potencial de inflexión de la curva de polarización en solución de KI 1,0 M, pH=11,0.



Para analizar los resultados encontrados en solución de yoduro de potasio se construyó el diagrama de equilibrio potencial - pH del sistema Cd-I-H₂O a 25°C para una solución que contenga 1 ión-gramo de yoduro total disuelto por litro (Apéndice A). Para simplificar los cálculos se consideró únicamente la formación del complejo más estable, CdI_4^{-2} , obteniéndose el diagrama que se muestra en la Fig. 102. Se observa que la presencia de yoduro introduce sensibles modificaciones en el diagrama de equilibrio correspondiente al sistema Cd-H₂O. En particular, para bajas concentraciones de ión Cd⁺² total ($Cd^{+2} + CdI_4^{-2}$) en solución se produce un marcado desplazamiento del potencial de equilibrio en medio ácido hacia potenciales más bajos y prácticamente ha desaparecido el dominio de estabilidad del óxido, quedando reducido a un rango de pH muy estrecho, comprendido entre pH=13,2 y pH=13,5. En la Fig. 102 se ha señalado la ubicación en el diagrama del potencial de corrosión medido en solución de KI 1,0 M, pH=11,0 y el valor de potencial para el cual se observó el incremento de la densidad de corriente al trazar la curva de polarización en solución de KI 1,0 M, pH=11,0. Se verifica que el valor del potencial de corrosión es prácticamente coincidente con el potencial de equilibrio de la reacción:



Además, la zona pasiva que aparece en la curva de polarización corresponde a un rango de potenciales para los cuales el óxido estará en un equilibrio inestable, existiendo gran competencia entre la formación del mismo y la disolución del metal. Dicha zona desaparece cuando por efecto del raspado de la superficie metálica se promueve la disolución del metal de acuerdo

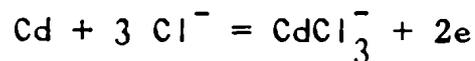
a la reacción arriba mencionada, originándose un proceso de acidificación que evita la reformación de la película pasivante.

El efecto del ión cloruro sobre las condiciones de equilibrio se determinó construyendo el diagrama de equilibrio electroquímico del sistema $\text{Cd}-\text{Cl}^--\text{H}_2\text{O}$ a 25°C para una solución que contenga 1 ión-gramo de cloruro total disuelto por litro (Apéndice A). También en este caso se consideró sólo la formación del complejo más estable CdCl_3^- , obteniéndose el diagrama de la Fig. 103. Se encuentra que, en presencia de cloruros, se produce un corrimiento del límite superior de estabilidad del cadmio hacia potenciales más bajos y un estrechamiento del dominio de estabilidad del $(\text{OH})_2\text{Cd}$, si bien estos desplazamientos son menos marcados que en presencia de yoduros.

El comportamiento del metal observado en soluciones de NaCl 1,0 M, $\text{pH}=9,0$ y $\text{pH}=12,5$, confirman la validez de este diagrama. En solución de NaCl 1,0 M, $\text{pH}=12,5$, condiciones que de acuerdo al diagrama corresponden al dominio de estabilidad del óxido, el comportamiento del metal es semejante al encontrado a $\text{pH}=11,0$, sólo que el valor del potencial de ruptura ($-0,50$ V) es 30 mV más alto. Por otra parte, en solución de NaCl 1,0 M, $\text{pH}=9,0$, condiciones en que existirá gran competencia entre la disolución del metal y la formación de un óxido pasivante, el comportamiento del metal coincide con el observado en iguales condiciones en presencia de yoduros. Aún cuando la curva de polarización (Fig. 61) muestra la existencia de una zona que, debido a la relativa independencia de la densidad de corriente respecto al potencial, puede llamarse pasiva, cuando se aplica el método de raspado y repasivación no se encuentra un rango de potenciales superiores al potencial de corrosión en el cual la exposición de metal desnudo al medio corrosivo lleve a un proceso

de reformación de la película pasivante (Fig. 62).

En el diagrama de la Fig. 103 se ha representado el potencial de corrosión del cadmio medido en solución de NaCl 1,0 M, pH=3,0 y los valores de potencial de ruptura hallados en soluciones de mayor pH, verificándose que sus valores coinciden con el potencial de equilibrio de la reacción:



Las observaciones efectuadas cuando se comparan los resultados obtenidos con los diagramas de equilibrio electroquímico de los sistemas Cd-H₂O, Cd-I⁻-H₂O, y Cd-Cl⁻-H₂O (Figs. 101, 102 y 103) indican que las variaciones del potencial de ruptura del cadmio con la naturaleza del ión agresivo son el resultado de las modificaciones que como consecuencia de la formación de complejos con los iones cloruro e ioduro se producen sobre el potencial de equilibrio y, por consiguiente, sobre el potencial de corrosión en el interior de las picaduras, E_{c,a}.

No se observaron modificaciones en la morfología del ataque paralelamente a los cambios que se producen en el comportamiento del metal en presencia de diferentes iones agresivos, pues en todas las soluciones ensayadas el picado se presenta bajo la forma de un ataque extendido, que se desarrolla siguiendo ciertos planos cristalinos y cubriendo grandes áreas de la superficie metálica. Esta morfología del picado parece indicar que, tal como se señalara en la Sección 3.1.1.d. para el picado del cinc, la película pasivante se disuelve muy fácilmente en la solución localmente acidificada. También se observó en el caso del cadmio que la acumulación de los productos de corrosión tiene un efecto de bloqueo sobre las zonas activas que conduce, eventualmente, a

la desactivación de las picaduras, lo que se traduce en una disminución de la densidad de corriente aún cuando se haya iniciado el ataque de la superficie metálica. Este efecto se observa en las curvas corriente-tiempo obtenidas en los ensayos de raspado cuando se aplican potenciales ligeramente superiores al potencial de picado y, de la comparación de las Figs. 53, 55 y 57, surge que el mismo parece ser más marcado cuando menor es la concentración de ión agresivo.

Respecto al efecto del medio corrosivo sobre el potencial de ruptura del cadmio, las experiencias galvanostáticas realizadas en soluciones de Na_2SO_4 0,5 M (Fig. 66) muestran que el pH de la solución afecta el valor del potencial de ruptura. Para valores de pH menores que $\text{pH}=10,0$ el potencial de picado es independiente del pH, mientras que en soluciones más alcalinas, $\text{pH}=11,0$, se produce un corrimiento del potencial de ruptura hacia valores más positivos. El efecto del pH externo es aún más marcado en soluciones de $\text{pH}=12,5$, en las cuales la polarización galvanostática no conduce a un potencial estable, sino que el mismo experimenta oscilaciones de varias decenas de milivoltios de amplitud y que corresponden a un proceso de activación y desactivación alternada de las picaduras. Si bien no es posible dar un valor preciso del potencial de ruptura en este medio, el mismo estará comprendido entre los valores máximo y mínimo alcanzados por el potencial en dichas oscilaciones; es decir que, despreciando las oscilaciones de mayor amplitud que tienen lugar durante los primeros minutos de aplicación de la densidad de corriente, el potencial de ruptura estará comprendido entre $-0,41$ V y $-0,44$ V. Llevando estos valores a un gráfico potencial de ruptura vs pH (Fig. 104) se observa que para valores de pH superiores a $\text{pH}=10,0$ el potencial de ruptura

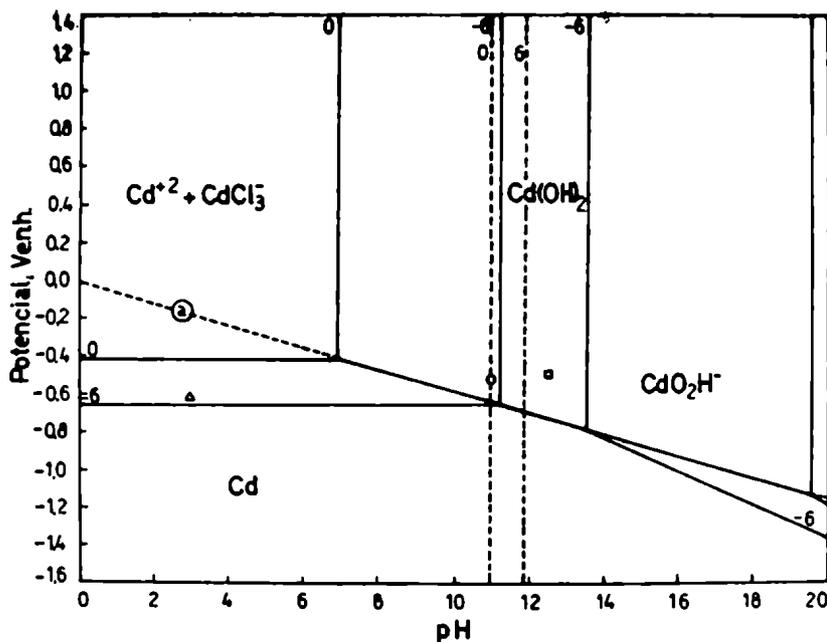


FIG.103. Diagrama de equilibrio potencial-pH a 25°C del sistema $\text{Cd-Cl}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ para una solución que contiene 1 ión-gramo/litro de cloruro total. o y □: Potenciales de ruptura hallados en soluciones de NaCl 1,0 M Δ: Potencial de corrosión del cadmio en solución de NaCl 1,0 M, pH=3,0.

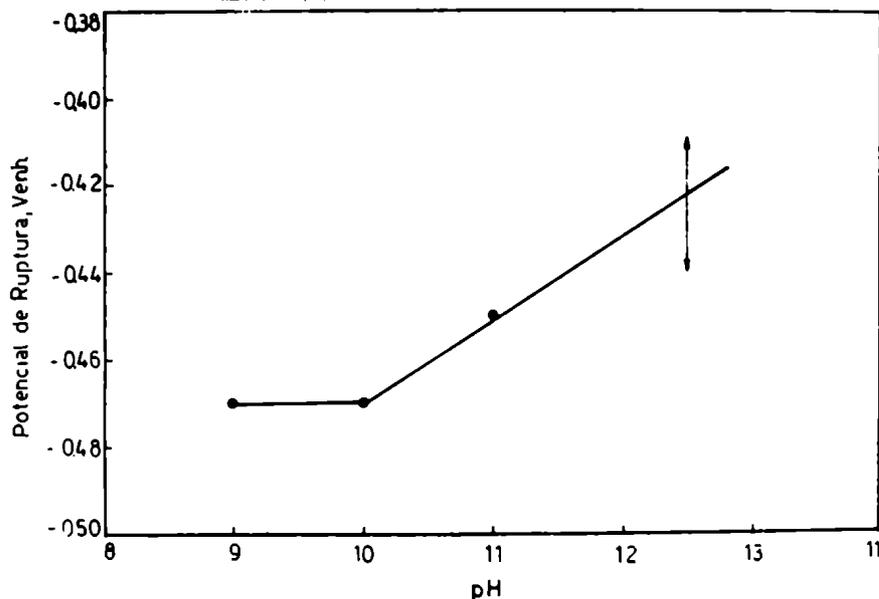
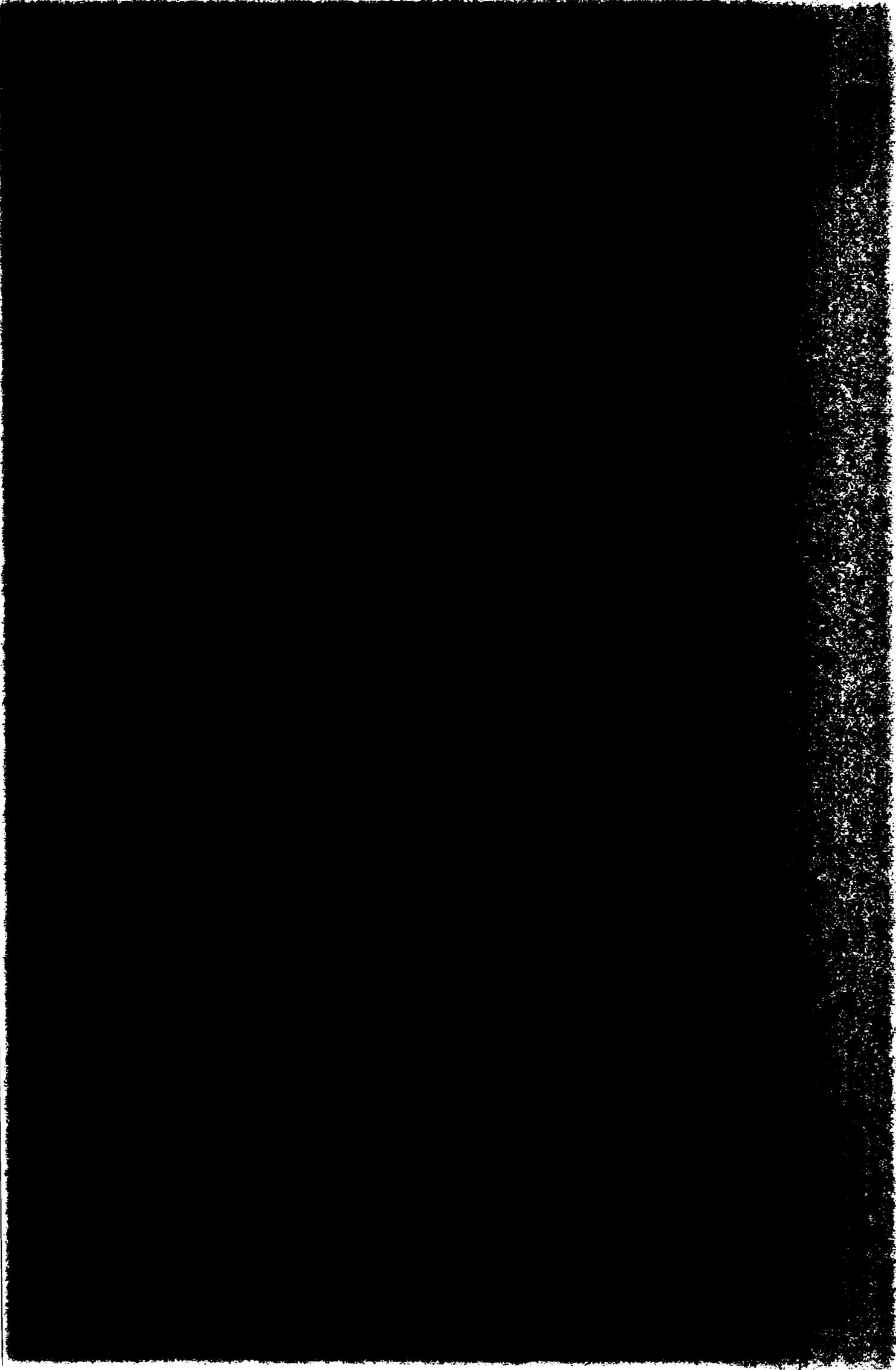


FIG.104. Efecto del pH sobre el potencial de ruptura del cadmio en soluciones de Na_2SO_4 0,5 M a 25°C.



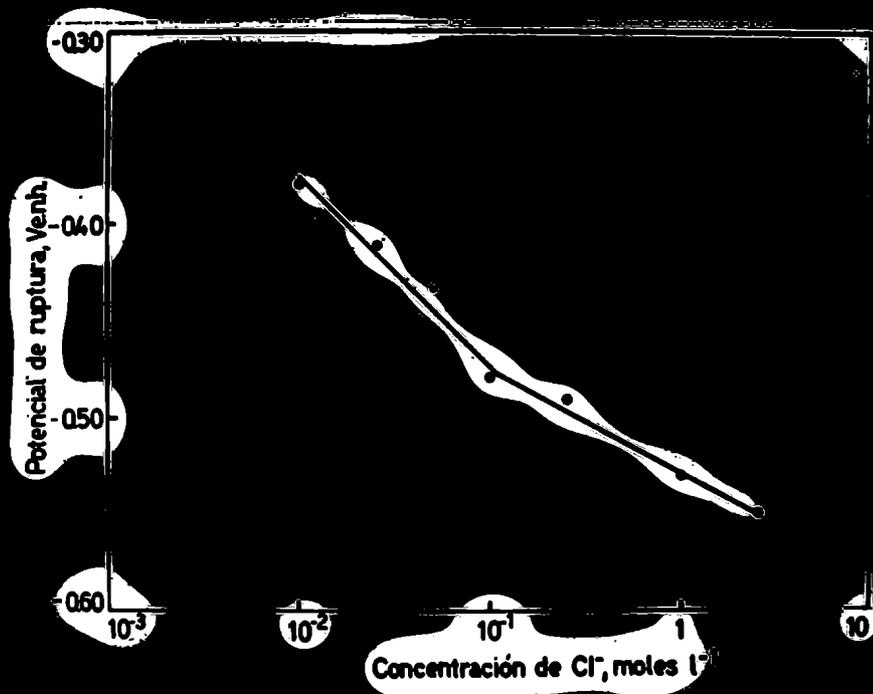
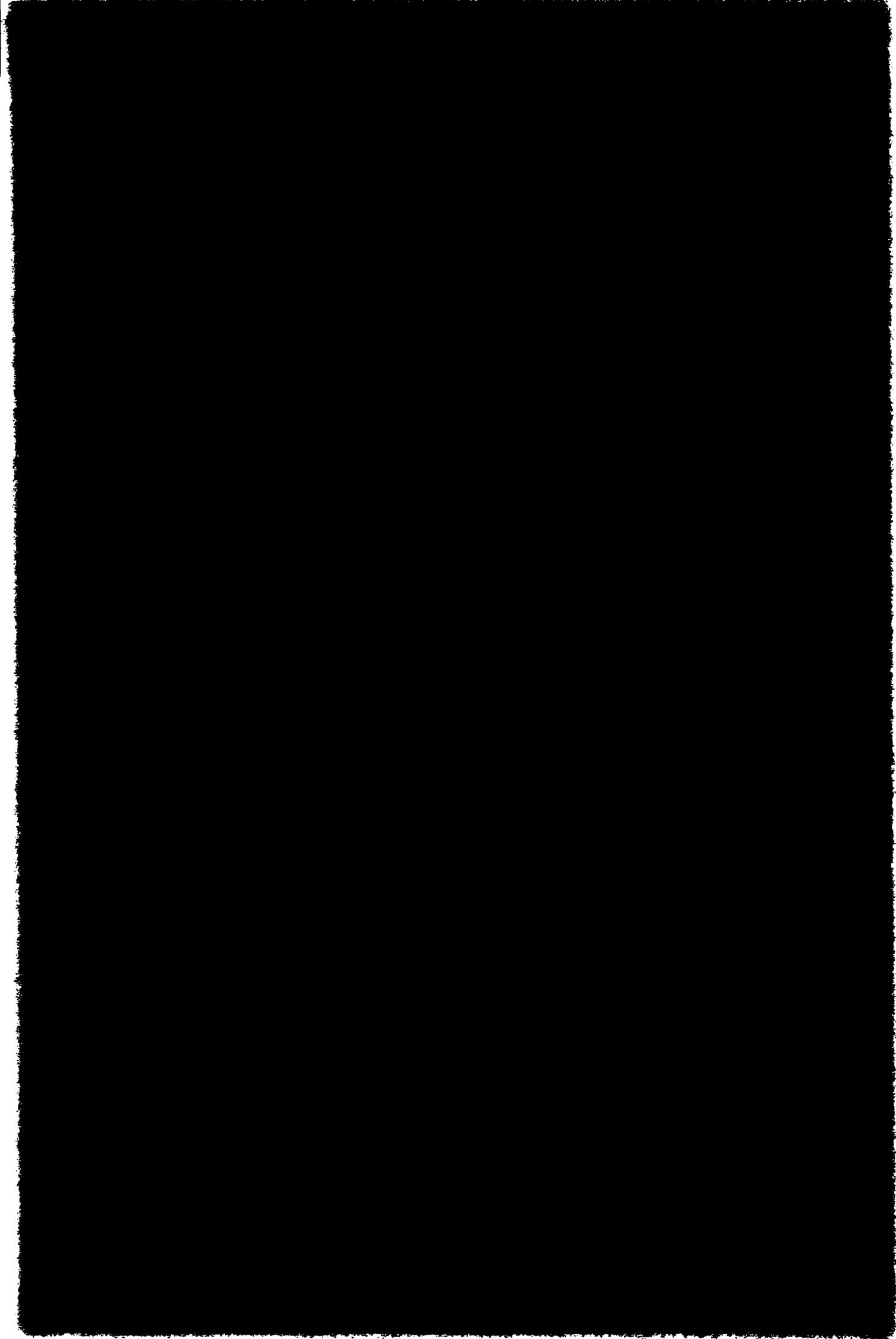


FIG. 105. Efecto de la concentración de ión cloruro sobre el potencial de ruptura del cadmio (pH=11,0; T=25°C).



aumenta linealmente con el pH o, lo que es lo mismo, con el logaritmo de la concentración de ión OH^- , con una pendiente de aproximadamente 15 mV. También en soluciones de cloruro de sodio, el aumento del pH externo produce un corrimiento del potencial de ruptura hacia valores más positivos, tal como se observa comparando los valores hallados para el mismo en soluciones de $\text{pH}=11,0$ y $\text{pH}=12,5$ de igual concentración (Tabla VI).

Este efecto del ión OH^- sobre el potencial de ruptura se debe a que al aumentar el pH externo estará más facilitada la difusión de iones hidrógeno hacia el seno de la solución y, por consiguiente, más difícil será la subsistencia de la zona localmente acidificada. Además, cuando el pH del electrolito externo es muy elevado hay un segundo efecto que debe tenerse en cuenta y que dificulta la acidificación: el aporte por migración de los iones OH^- que llegaran al interior de la picadura para mantener la electroneutralidad, que será tanto más importante cuando menor sea la relación entre la concentración de ión agresivo y la concentración de ión OH^- . Las oscilaciones de potencial observadas en solución de Na_2SO_4 0,5 M, $\text{pH}=12,5$, encuentran explicación en base a este efecto. En los primeros instantes de aplicación de la densidad de corriente, la misma será utilizada en el crecimiento de la película pasivante y el potencial anódico aumenta rápidamente; a potenciales suficientemente altos se produce la formación de los primeros embriones de picaduras, provocando la tendencia del potencial a disminuir para alcanzar el valor del potencial de ruptura. Cuando se nuclea la picadura, en presencia de una concentración relativamente baja de iones agresivos, habrá un inmediato aporte por migración de iones OH^- hacia el interior de la misma. Si la velocidad de producción de iones hidrógeno no es suficientemente alta no podrá mantenerse la acidifica-

ción mínima necesaria para mantener las picaduras en actividad y el producto de solubilidad del $(OH)_2Cd$ se alcanzará fácilmente, produciéndose la desactivación de las mismas. El potencial comienza a aumentar nuevamente y se repite el proceso.

El potencial de ruptura del cadmio aumenta cuando disminuye la concentración de ión agresivo, tal como muestra la Fig. 105, en la que se ha representado el potencial de ruptura en función del logaritmo de la concentración de ión Cl^- . En el rango de concentraciones comprendido entre 0,1 M y 2,5 M se verifica entre ambos una relación lineal con una pendiente negativa de 50 mV. Cuando la concentración es menor que 0,1 M, parece mantenerse el mismo tipo de relación pero se produce un significativo aumento de la pendiente, que alcanza un valor próximo a los 100 mV. Una posible causa de esta variación es que en las soluciones diluídas consideradas debe tenerse en cuenta el efecto que ya se ha señalado de migración de iones OH^- hacia el interior de la picadura, que comenzará a jugar un rol importante al alcanzar la relación entre la concentración de ión agresivo y la concentración del mismo valores suficientemente bajos.

3.1.3. Ruptura de la pasividad de hierro de alta pureza

Las curvas de polarización anódica del hierro obtenidas en soluciones deaireadas de NaCl 1,0 M, pH=10,0 (Fig. 70), muestran que el metal no experimenta en este medio la transición desde un estado de disolución activa a uno de pasividad como el observado por otros autores para el sistema hierro solución tampón de borato-ácido bórico (185) y para el sistema hierro-solución neutra de NaCl 0,5 M (70,186), sino que el mismo se mantiene pasivado en todo el rango de potenciales comprendido entre el

potencial de corrosión hasta aproximadamente $-0,35$ V. La existencia de una zona pasiva en medio alcalino es confirmada por los resultados obtenidos mediante el trazado de las curvas densidad de corriente-tiempo a potencial constante y la medición de tiempos de repasivación. Las primeras muestran que aún luego de exposiciones prolongadas a potenciales correspondientes a esta zona pasiva la densidad de corriente alcanza valores estacionarios bajos, manteniéndose inferior a 10^{-6} A/cm² (Fig. 71), mientras que de los ensayos realizados utilizando la técnica de raspado surge la existencia de un rango de potenciales para los cuales la única reacción que tiene lugar cuando se expone metal desnudo a la solución es la rápida reformación de la película pasivante.

En cuanto a la naturaleza de la capa pasivante, se ha encontrado que la pasivación del hierro en soluciones que contienen ión cloruro es debida a la presencia de γ -Fe₂O₃ o lepidocrocita (70,186,187). Así, Semino y Galvele (70,186), utilizando técnicas de difracción de electrones, identificaron como lepidocrocita a la película de óxido formada en solución de NaCl 0,5 M, tanto en el rango pasivo como en la zona de picado. La presencia de lepidocrocita también fué hallada por Mellors, Cohen y Beck (187) para el sistema hierro-solución de nitrito de sodio al que adicionaron iones cloruro.

Cuando se alcanza un valor crítico de potencial, correspondiente al potencial de picado, se produce la ruptura de la pasividad. Para potenciales superiores a este valor el hierro presenta un ataque localizado en forma de picaduras individuales y bien diferenciadas. Las picaduras presentan formas irregulares, algo redondeadas, aunque en el interior de las mismas la disolución avanza siguiendo planos cristalográficos (Fig. 72). Las pi-

caduras se reconocen fácilmente por la presencia de un depósito marrón de productos de corrosión sobre la superficie del metal en las cercanías de las mismas. Se ha establecido que en el interior de las picaduras el hierro se disuelve como Fe^{+2} (9,11). Estos iones formados por disolución anódica del metal en el interior de la picadura difundirán hacia el exterior, siendo oxidados sobre la superficie metálica a Fe^{+3} y se depositan en forma de un hidróxido o un óxido hidratado difícilmente soluble.

De la determinación del potencial de picado por aplicación del método de raspado se deduce que la presencia de la película pasivante no influye sobre el valor del mismo pues, aún con la exposición de metal desnudo a la solución, el picado no se propaga si el potencial no alcanza valores suficientemente altos. Este hecho permite descartar un mecanismo de ruptura basado en la penetración de los iones cloruro a través de la película pasivante por interacción con defectos de la red tal como el propuesto por McBee y Kruger (158) al encontrar que la introducción de iones cloruro en el medio corrosivo producía variaciones en las propiedades ópticas de dicha película. Si bien un proceso de penetración como el descrito por estos autores puede tener lugar, el mismo no es determinante de la iniciación de picado. Además, Smialowska y col. (188), utilizando métodos de análisis por espectroscopía de Rayos X (ESCA) y espectroscopía Auger (AES), no hallan una incorporación detectable de cloruros en la película pasivante formada sobre hierro en solución de KCl 0,1 M tamporada con borato de sodio, mientras que los iones borato, no agresivos, son capaces de penetrar la misma. Esto indicaría que la acción agresiva de un anión no está relacionada con su capacidad de penetrar la película pasivante.

Por otra parte, aún cuando las experiencias de raspado in-

dican que independientemente de las fallas ocasionadas a propósito en la película pasivante, el picado sólo se produce cuando el potencial de electrodo del metal alcanza un cierto valor crítico, no es posible descartar la influencia de la presencia de defectos en la misma sobre la facilidad de nucleación de picaduras cuando no se provoca la ruptura mecánica del óxido. Los resultados de Vetter y Strehblow (91,107), quienes estudiaron el picado del hierro en soluciones de tampón ftalato, $\text{pH}=5,0$, conteniendo cloruros como iones agresivos, evidencian que para este metal existe una estrecha relación entre la nucleación de picado y el grado de perfección alcanzado por la película pasivante. Estos autores señalan que el tratamiento previo en la zona pasiva afecta en forma decisiva la velocidad de nucleación, la cual es drásticamente disminuída por un buen acabado superficial o un período prolongado de prepasivación en una solución exenta de iones agresivos. Además, la velocidad de nucleación de picaduras aumenta sensiblemente si, previamente al agregado de iones agresivos, se producen variaciones bruscas de potencial, de forma que la película pasivante no alcance un estado estacionario y contenga, por consiguiente, mayor número de defectos que pueden actuar como embriones de picaduras.

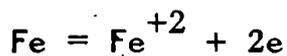
En cuanto a los cambios que tienen lugar en la interfase metal-solución cuando se produce la ruptura de la pasividad y que llevan al predominio de la reacción de disolución sobre la reacción de pasivación, es posible analizar la aplicabilidad que tiene en el caso del hierro el mecanismo de acidificación localizada propuesto en la Sección 3.1.1.b. De acuerdo a este mecanismo el mínimo valor del potencial de ruptura en soluciones neutras o ligeramente alcalinas y en ausencia de tampones estará dado por el potencial de corrosión del metal en una solución áci-

da semejante a la que existe en el interior de una picadura,

$E_{c,a}$

En el caso del hierro, en el interior de una picadura o de una fisura de corrosión bajo tensiones formada en soluciones neutras o alcalinas de cloruro de sodio se mencionan valores de pH comprendidos entre pH=4,71 y pH=2,0 (105,139). Por consiguiente, es razonable considerar que una solución de NaCl 1,0 M, pH=3,0, representa al electrolito presente en el interior de la picadura. En esta solución ácida el potencial de corrosión del hierro alcanza valores comprendidos entre -0,32 V y -0,34 V. En la Fig. 106 se compara este valor con los potenciales de ruptura medidos en soluciones de mayor pH, encontrándose que también para el picado del hierro se verifica la relación entre potencial de picado y potencial de corrosión en el interior de la picadura prevista por el mecanismo de acidificación localizada.

A diferencia de lo encontrado en el estudio de la ruptura de la pasividad de cinc y de cadmio, en el caso del hierro se observa que el potencial de corrosión alcanzado en soluciones ácidas y por consiguiente, los valores del potencial de ruptura en en soluciones neutras y alcalinas, no coincide con el potencial de equilibrio del metal. Esto se debe a que, tal como fué observado por diversos autores (39,141,171), en la solución ácida presente dentro de una picadura activa de hierro tiene lugar la reacción catódica de desprendimiento de hidrógeno. En consecuencia, el potencial que alcanza el metal en el interior de la misma no será un potencial de equilibrio sino un potencial mixto sin ningún significado termodinámico, correspondiente al establecimiento de las siguientes reacciones:



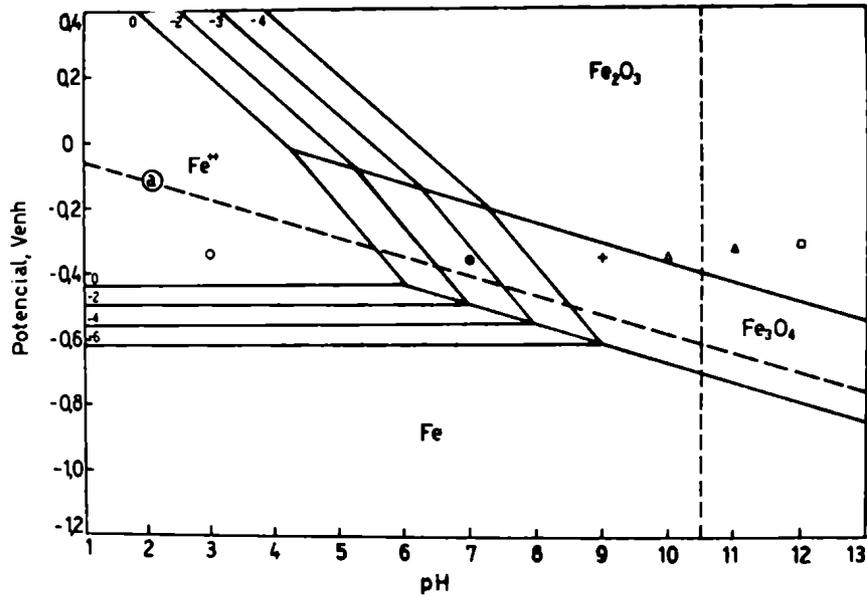


FIG.106. Fragmento del diagrama de equilibrio potencial-pH del sistema Fe-H₂O a 25°C (190) y ubicación en el mismo de los potenciales de ruptura hallados en soluciones de NaCl 1,0 M (o): Potencial de corrosión en solución de NaCl 1,0 M, pH=3,0.

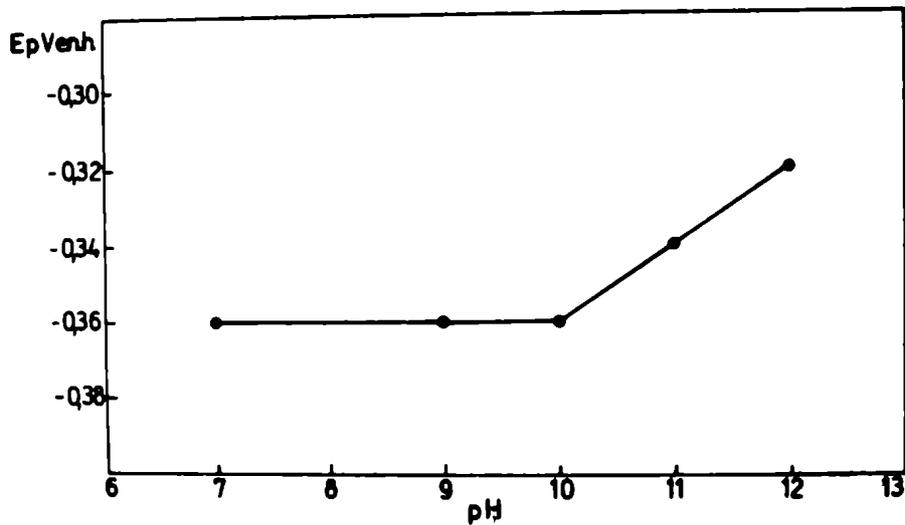
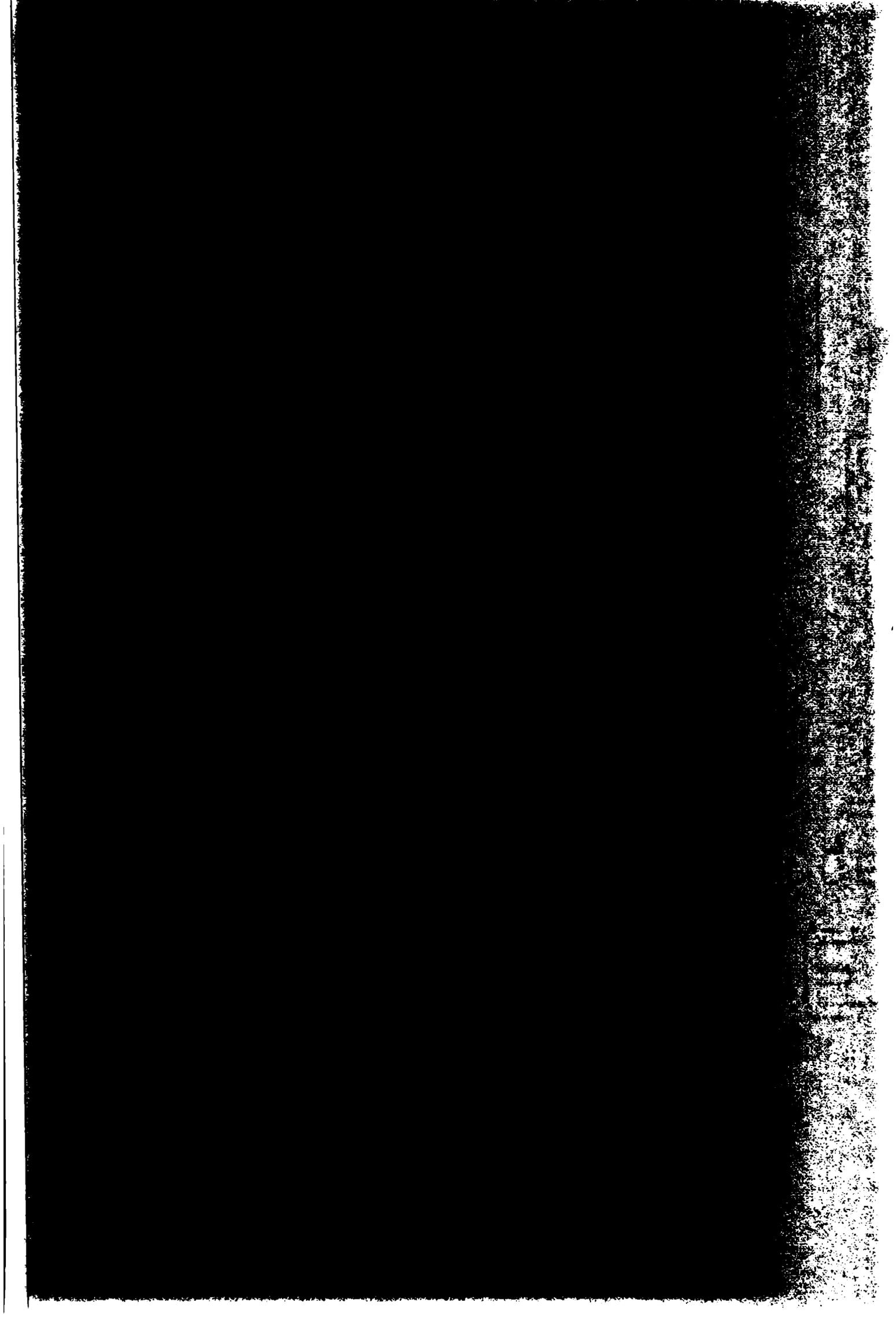
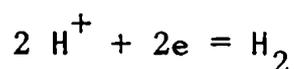


FIG.107. Efecto del pH sobre el potencial de ruptura del hierro en soluciones de NaCl 1,0 M a 25°C.





De acuerdo al mecanismo propuesto, no debe observarse un efecto específico del anión agresivo sobre el potencial de ruptura siempre que se consideren aniones de ácido fuerte, no complejantes y que no interfieran con las reacciones arriba mencionadas, determinantes del potencial mixto que se establece en el interior de las picaduras. Esto se verifica en el caso del hierro, para el cual Vetter y Strehblow (9,91) encuentran que el potencial de picado tiene el mismo valor en soluciones de cloruro, bromuros e ioduros de la misma normalidad.

El alto potencial de ruptura (aproximadamente 1,4 V), observado para el hierro en soluciones neutras y ácidas de ión ClO_4^- (9,19) también encuentra explicación dentro del mecanismo de acidificación localizada, pues en este medio la reacción catódica de reducción del ión perclorato, a saber:



interfiere con el proceso de acidificación localizada al provocar un elevado consumo de iones hidrógeno. La reacción anódica de disolución del metal sólo va a predominar cuando se alcancen valores de potencial para los cuales la reducción de ión perclorato sea despreciable. De acuerdo al diagrama de Pourbaix (189) el límite inferior de estabilidad del ión perclorato en soluciones ácidas varía entre 1,2 V y 1,4 V. Por consiguiente sólo para potenciales superiores a estos valores la reacción catódica será despreciable y se producirá la ruptura de la pasividad.

La Fig. 107 muestra el efecto del pH externo sobre el potencial de ruptura de la pasividad del hierro en soluciones de NaCl 1,0 M. En el rango de pH comprendido entre pH=7 y pH=10 el potencial de ruptura es independiente del pH mientras que en soluciones más alcalinas se hace evidente un efecto inhibitor del ión OH^- . El potencial de ruptura alcanza valores más altos a medida que aumenta el pH, verificándose entre ambos una relación lineal con una pendiente de aproximadamente 20 mV. Este efecto inhibitor del ión OH^- , que también fué observado por otros autores (10,96) es debido a una mayor dificultad para mantener la acidificación mínima necesaria para que no se produzca la repasivación del metal, debiéndose alcanzar una velocidad de disolución más alta, es decir una densidad de corriente más alta dentro de las picaduras, para compensar el flujo difusional de los iones hidrógeno hacia el seno de la solución, que estará más facilitado cuando más alto sea el pH externo.

Las experiencias realizadas en soluciones tamponadas de NaCl 1,0 M muestran que, en concordancia con lo observado por Rajagopalan y col. (77), el borato de sodio puede actuar como inhibitor del picado del hierro, pues en presencia del mismo se produce un corrimiento del potencial de ruptura hacia valores más altos. En la Fig. 108 se observa que en el rango de concentraciones estudiado el potencial de ruptura aumenta linealmente con el logaritmo de la concentración de tampón, con una pendiente de aproximadamente 30 mV. Este efecto del ión borato está relacionado con la necesidad de alcanzar una velocidad de disolución más alta en el interior de la picadura. En soluciones de NaCl 1,0 M la relación existente entre la concentración de ión agresivo y la concentración de tampón es elevada, siendo razonable suponer que los iones borato llegaran al interior de la picadura

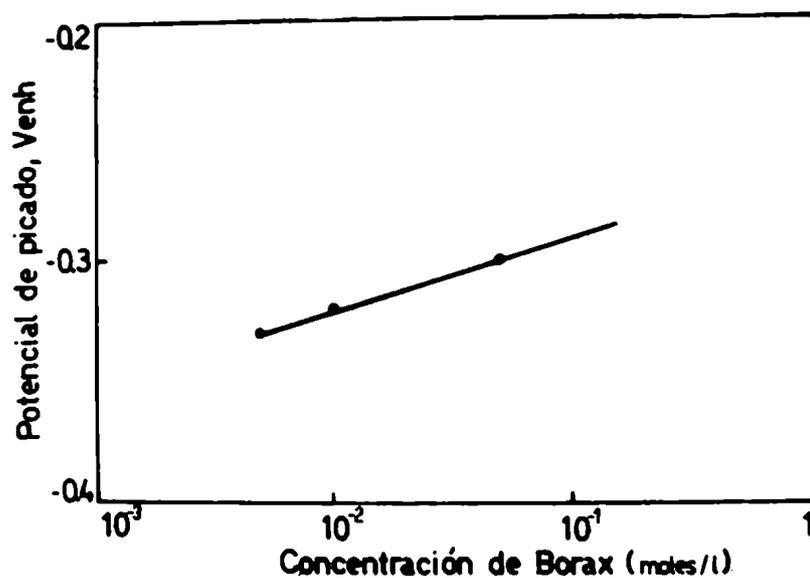


FIG.108. Efecto de la concentración de tampón sobre el potencial de ruptura del hierro en soluciones de NaCl 1,0 M tamponadas con borato de sodio. (pH=9,2; T=25°C).

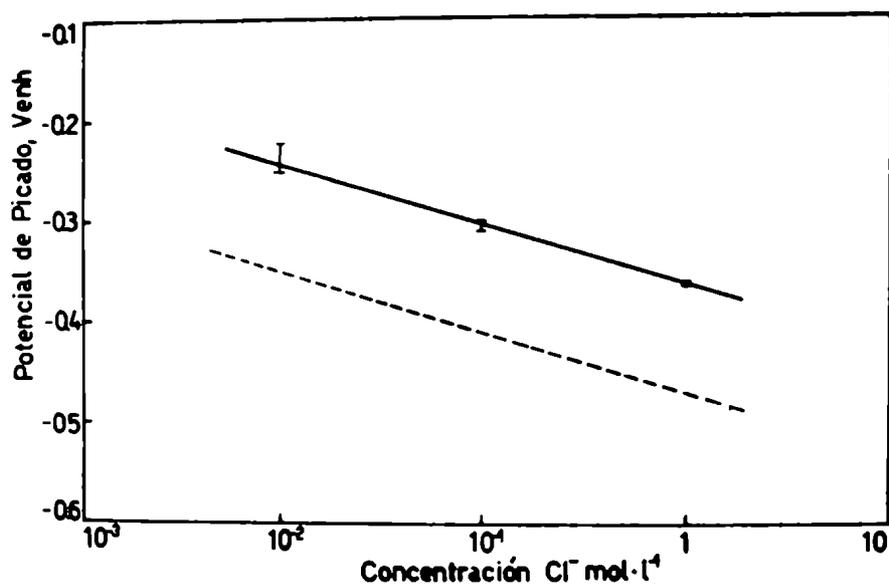
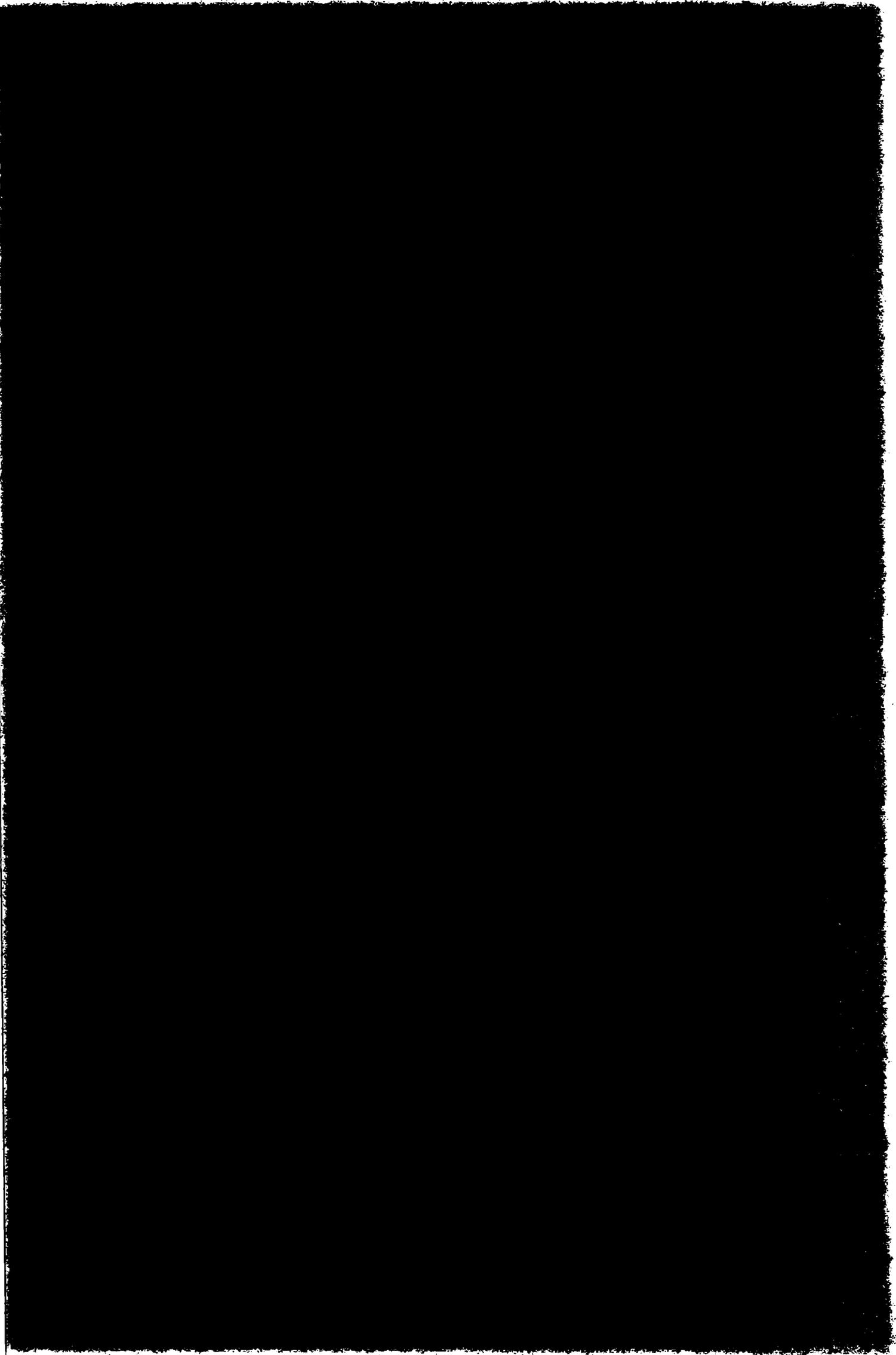
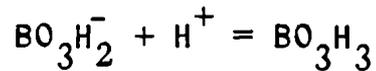


FIG.109. Efecto de la concentración de ión cloruro sobre el potencial de ruptura del hierro. (pH=10,0; T=25°C).



solamente por difusión. Cuando más alta sea la concentración de tampón en el seno de la solución, tanto más favorecido estará el transporte difusional de los aniones del mismo hacia el interior de la picadura en la cual se establece el equilibrio:



y, por consiguiente, tanto más dificultada estará la formación de la zona localmente acidificada.

En soluciones de NaCl 0,1 M el efecto de la presencia del tampón es mucho más marcado. La curva potencial-tiempo de la Fig. 82, muestra que el descenso de potencial es más lento, con frecuentes oscilaciones, siendo necesario períodos más largos de exposición para alcanzar un valor estacionario. El valor obtenido (-0,17 V) coincide con el potencial de picado determinado por Vetter y col. (9) en soluciones de similar concentración. Además, comparando las variaciones que en presencia de igual concentración de tampón (0,05 M) experimenta el potencial de ruptura medido en soluciones de NaCl 1,0 M y 0,1 M respecto a los valores obtenidos en las mismas soluciones sin tamponar, se encuentra que en la primera de las soluciones mencionadas la presencia del tampón produce un aumento de 60 mV en el potencial de ruptura mientras que en la segunda dicho corrimiento es de 130 mV. Estos efectos se deben, probablemente, a que en las condiciones consideradas existirá una mayor dificultad en conseguir producir en las picaduras nucleadas las condiciones necesarias para mantenerlas en actividad, pues, como ya se señalara en la Sección 3.1.1.c. respecto al picado del cinc, cuando disminuye la relación existente entre la concen-

tración de ión agresivo y la concentración de tampón cobra importancia el aporte por migración de los iones BO_3H_2^- que llegaran al interior de la picadura para mantener la electroneutralidad. Las oscilaciones de potencial y el descenso más lento del mismo corresponderán a activaciones y desactivaciones sucesivas y aleatorias de las picaduras hasta satisfacer las condiciones necesarias para el picado en este caso.

Las experiencias intensiostáticas realizadas en soluciones de cloruro de sodio de distinta concentración muestran que cuando disminuye la concentración de ión agresivo se produce un corrimiento del potencial de ruptura del hierro hacia valores más positivos (Fig. 76). Representando los valores obtenidos en función del logaritmo de la concentración de ión cloruro se encuentra que en el rango de concentraciones estudiado, existe entre ambos una relación lineal con una pendiente de aproximadamente 60 mV (Fig. 109). Tal como se verá en la Sección 3.1.4., Galvele (191,192) ha demostrado que esta dependencia encuentra explicación cuando se tiene en cuenta la variación del potencial eléctrico en el interior de la picadura.

3.1.4. Modelos de picado

La idea de que el picado comienza como consecuencia de una acidificación localizada que tiene lugar en la interfase metal-solución y que evita la reformación de la película pasivante ha permitido explicar el potencial de picado de los metales hasta aquí considerados como también, en forma cualitativa, las variaciones del mismo en presencia de inhibidores o aniones reducibles. Vetter y Strehblow (91,107) cuestionan todos los mecanismos de picado basados en variaciones locales de la com-

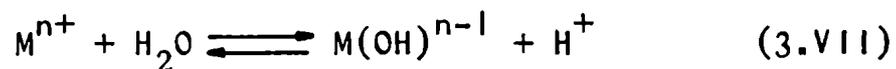
posición de la solución pues, de acuerdo a sus cálculos, estas variaciones no serían significativas en picaduras de pequeño tamaño. Sin embargo, Galvele (191,192) mediante un modelo simple de transporte de iones dentro de la picadura, ha demostrado que dicha acidificación puede obtenerse aún en las etapas iniciales de picado y que con este criterio es posible explicar muchas de las observaciones realizadas respecto al efecto de distintas variables, tales como concentración de ión agresivo, pH externo, concentración de inhibidores, etc., sobre el potencial de ruptura. Se plantearán brevemente las premisas del mismo y se analizará su aplicación a los sistemas estudiados.

La Fig. 110 muestra el modelo de picadura del que se parte. Se considera que:

- i) El metal está en presencia de la sal sódica de un anión agresivo no complejante y el pH externo puede tener cualquier valor.
- ii) En el fondo de la picadura, considerado como una zona desprovista de óxido, el metal se disuelve de acuerdo a la reacción:



- iii) La reacción (VI) es seguida por una reacción de hidrólisis del tipo:



y este equilibrio se alcanza rápidamente.

- iv) La sal del ión agresivo actúa como electrolito soporte para las especies iónicas formadas en las reacciones (VI) y (VII).

Suponiendo en función de lo anterior que el transporte de

las diferentes especies en la picadura es sólo difusional, es posible calcular los perfiles de concentraciones iónicas en el interior de las mismas. Las Figs. 111 y 112 muestran los perfiles hallados por Galvele para los sistemas Zn/Zn^{+2} y Fe/Fe^{+2} en solución de NaCl 1 M en función de la variable x_i , siendo x la profundidad de la picadura e i la densidad de corriente en el interior de la misma. Los valores de pH externo utilizados en los cálculos y que aparecen como condiciones de contorno son pH=9,0 para el cinc, y pH=10,0 para el hierro. Sobre el perfil de concentración de iones H^+ se indica con una cruz (+) la concentración mínima necesaria para que una picadura se mantenga activa. El criterio adoptado para determinar dicha concentración es igual al utilizado por Pourbaix en sus diagramas, es decir, que la misma corresponde al valor de pH para el cual la película de óxido pasivante está en equilibrio con una solución 10^{-6} M de iones metálicos.

A fin de hacer extensivo el análisis al picado del cadmio de alta pureza se calcularon los perfiles de concentración del sistema Cd/Cd^{+2} (Fig. 113). Para ello se utilizó el tratamiento matemático descrito por Galvele (191,192), suponiendo un pH externo igual a 11 y adoptando para la constante de equilibrio de la reacción 3.VII el valor $*K_1 = 10^{-10,2} M.l^{-1}$ (193). El valor de pH crítico para este metal, calculado a partir del producto de solubilidad del óxido de cadmio, $K_{s0} = 10^{-15} M^3.l^{-3}$, resultó ser 9,5. Evidentemente, estos perfiles no se pueden aplicar si se considera una picadura de cadmio formada en soluciones de cloruro de sodio, pues en esas condiciones deja de ser válida la suposición de que la disolución del metal se produce en presencia de un ión agresivo no complejante; sin embargo, puede ser aplicable cuando la ruptura de la pasividad se produce en presencia de iones no complejantes como el ión sulfato.

Los diagramas de las Figs. 111, 112 y 113 muestran, tal co-

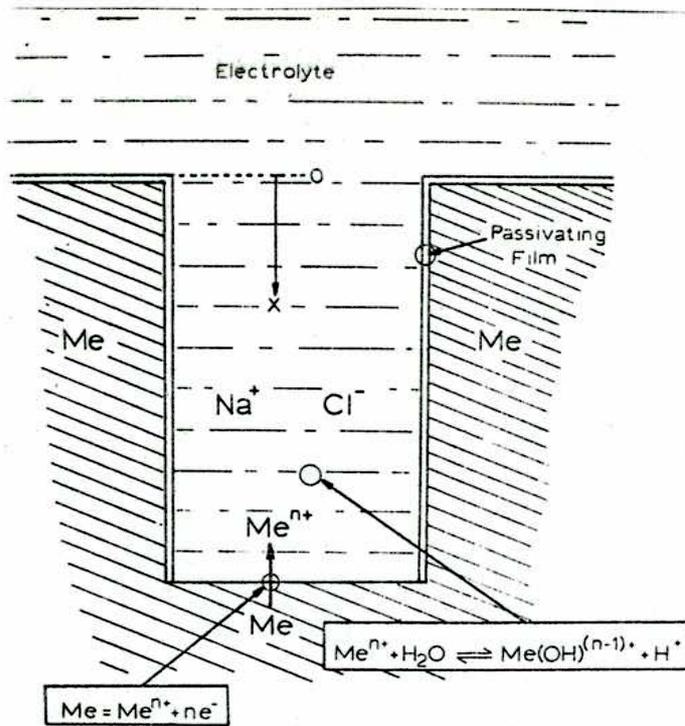


FIG.110. Modelo unidireccional de picadura (192).

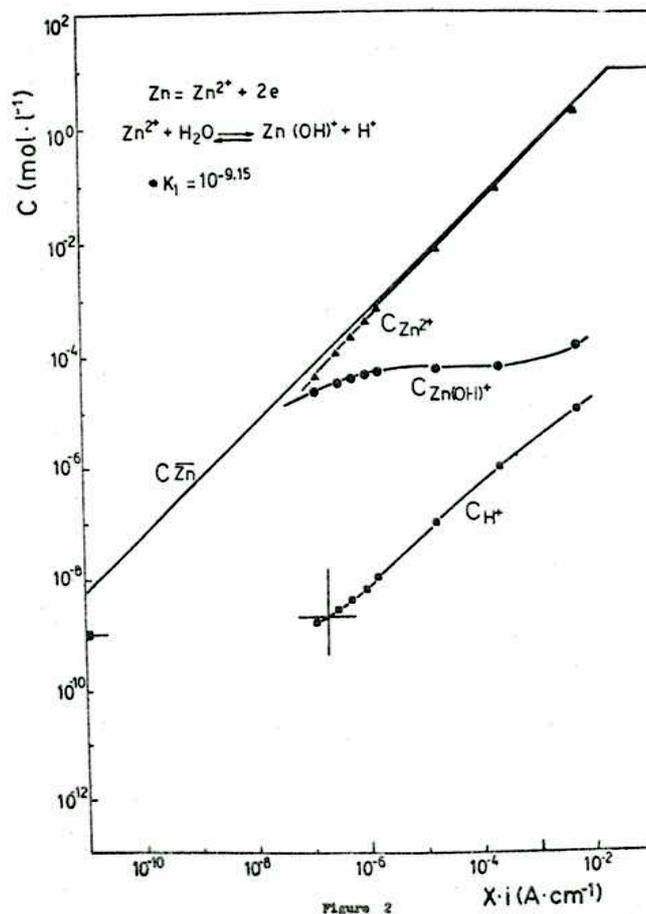
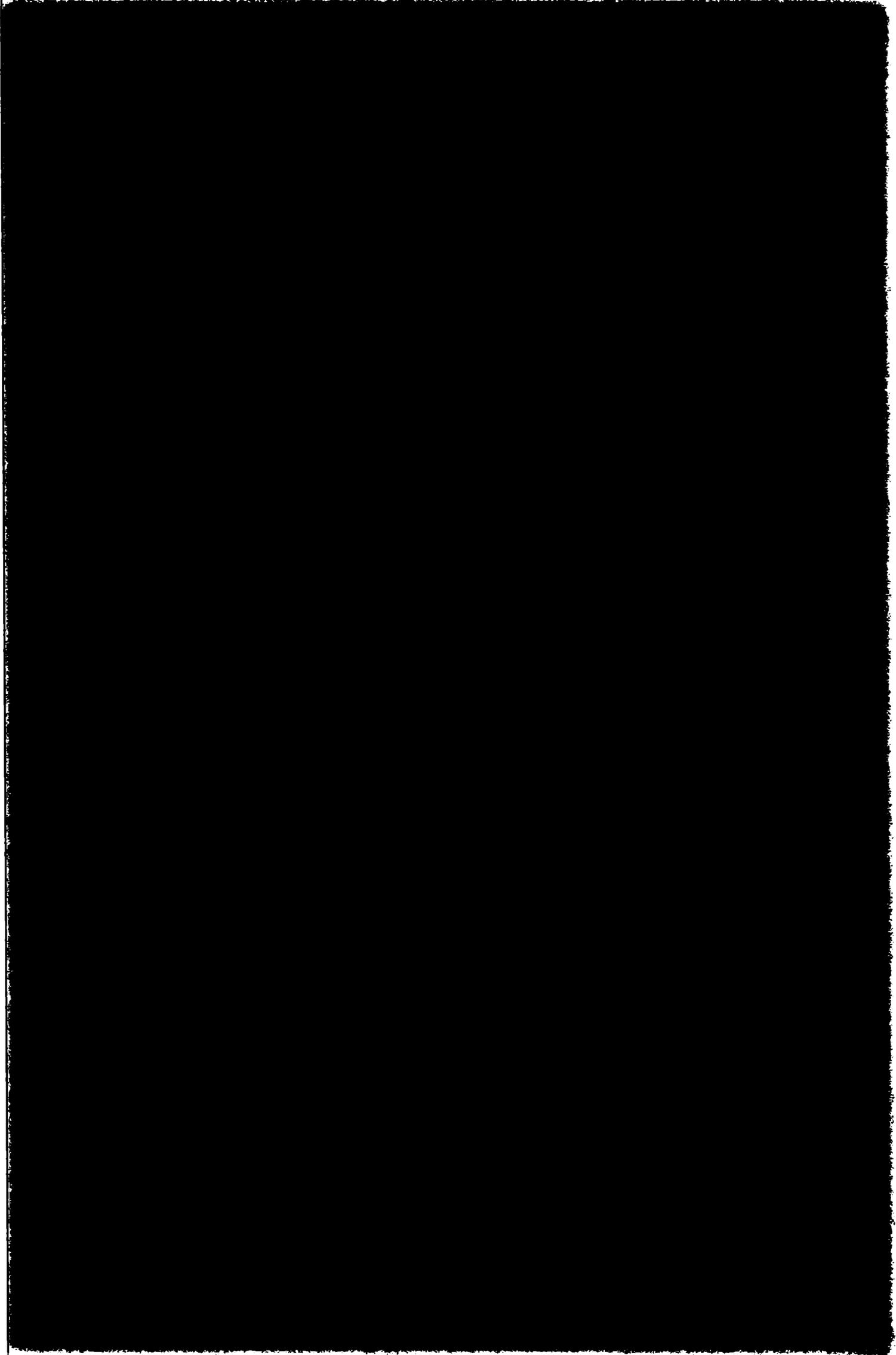


FIG.111. Perfiles de concentración dentro de una picadura en cinc en función de la profundidad de la picadura y de la densidad de corriente dentro de la picadura (192).



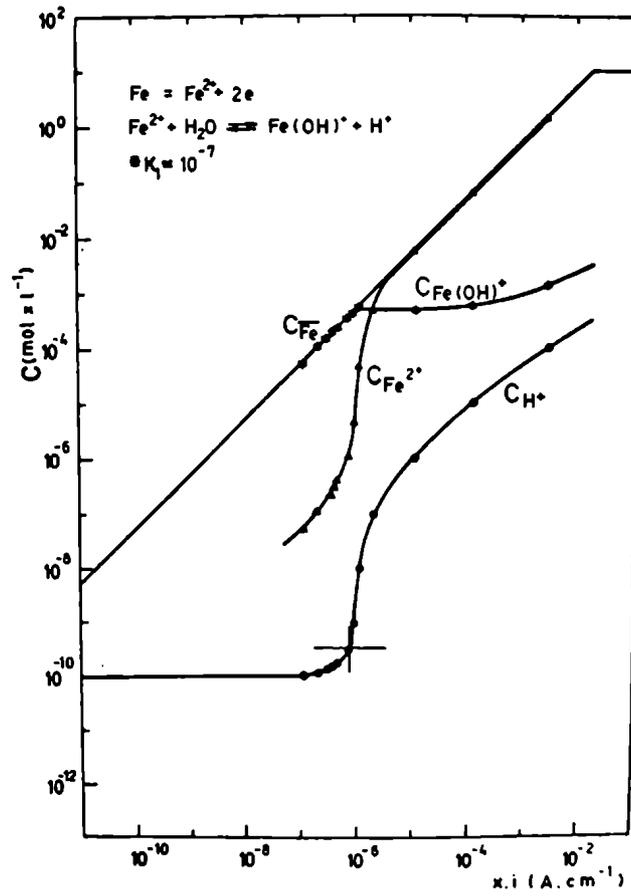
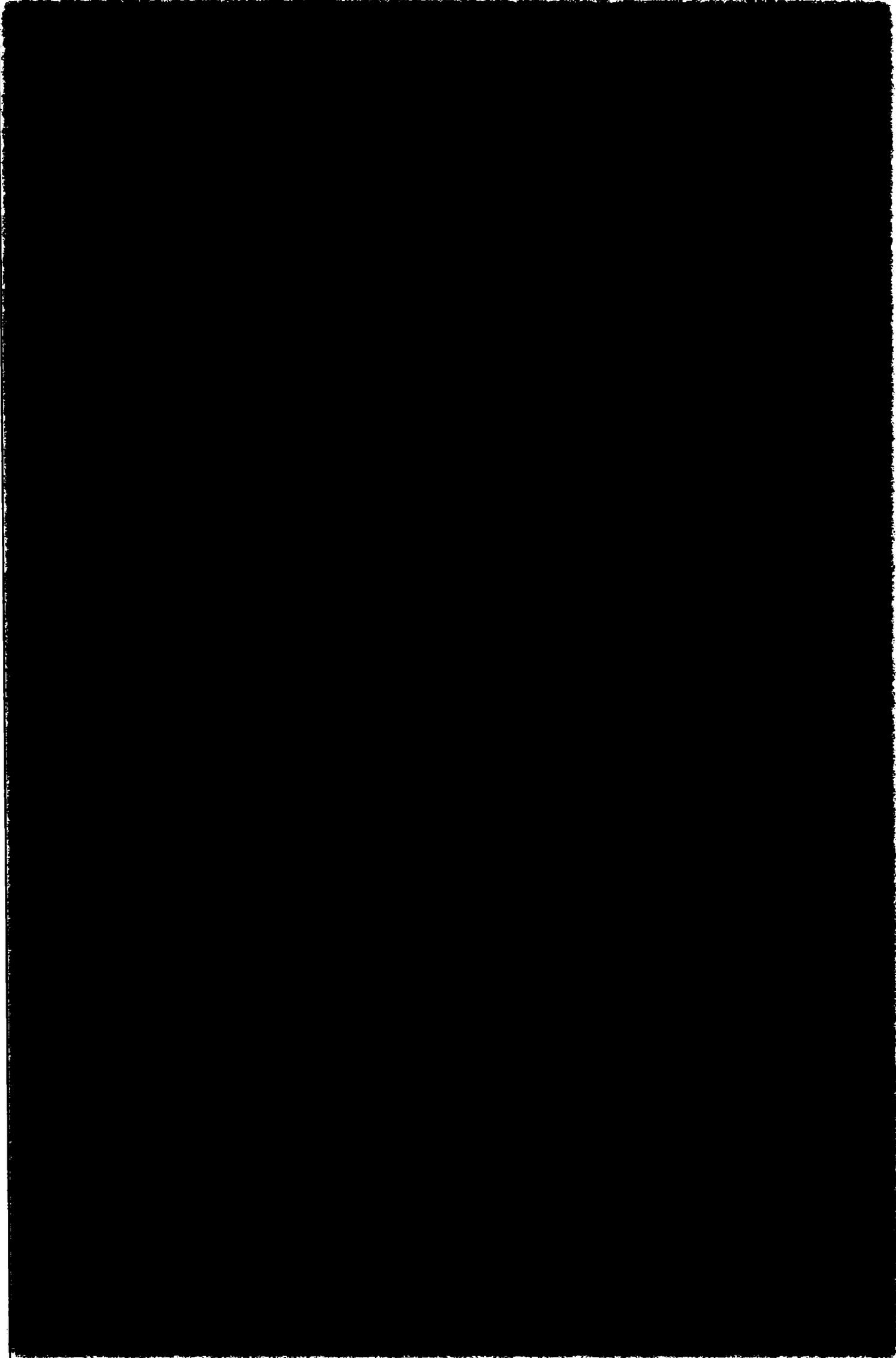


FIG.112. Perfiles de concentración dentro de una picadura en hierro en función de la profundidad de la picadura y de la densidad de corriente dentro de la picadura (192).



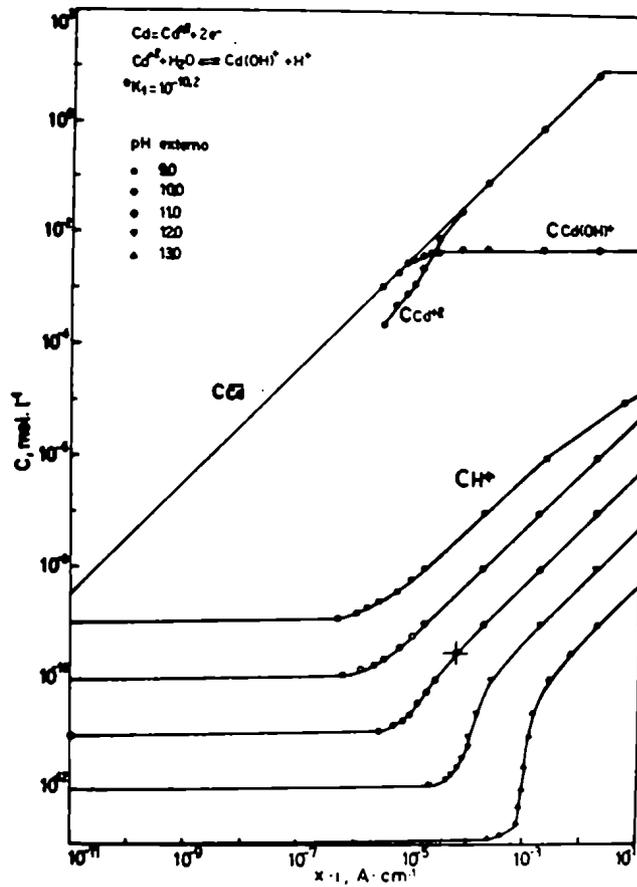
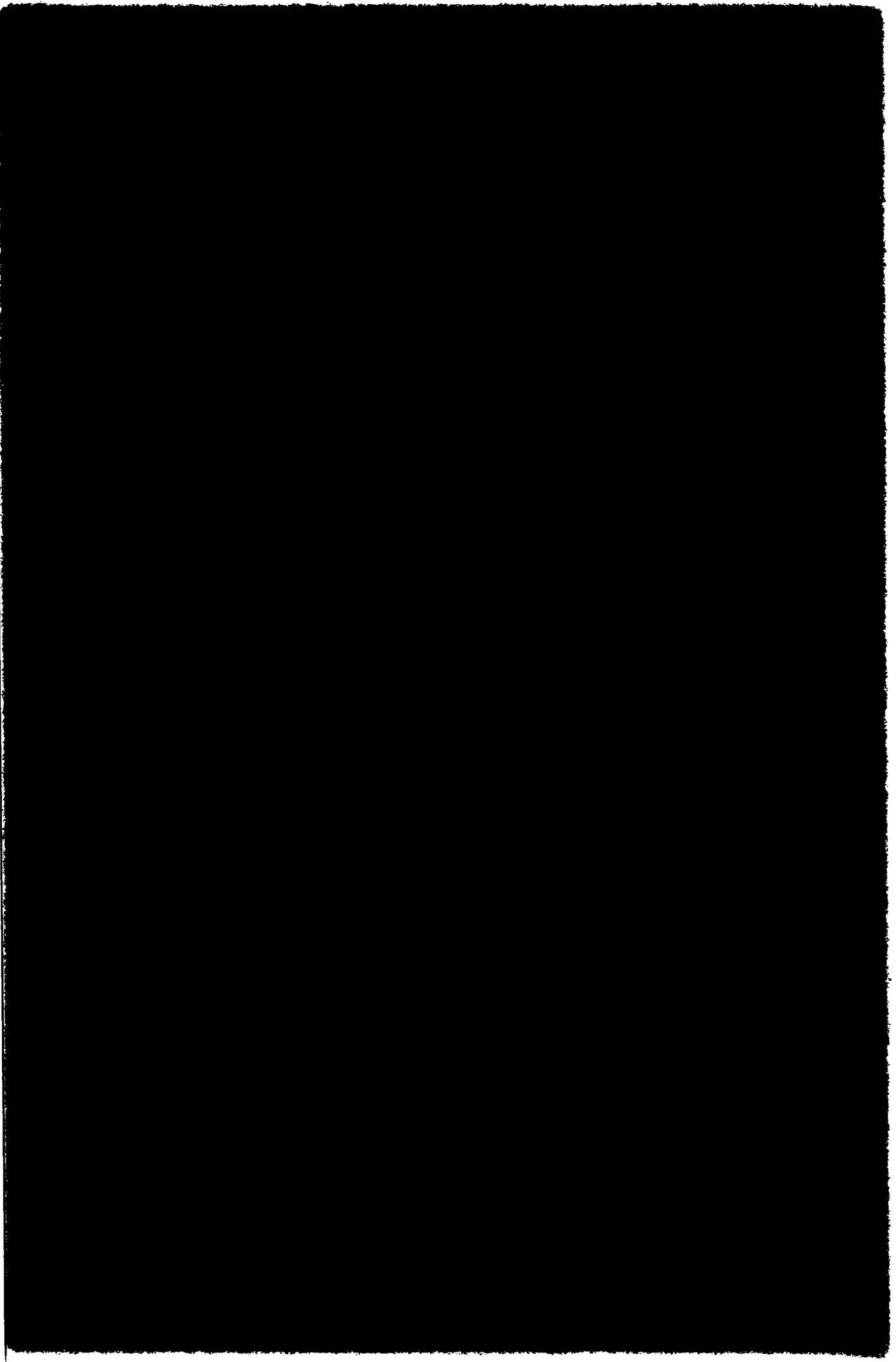


FIG.113. Perfiles de concentración dentro de una picadura en cadmio en función de la profundidad de la picadura y de la densidad de corriente dentro de la picadura. Efecto del pH externo sobre el perfil de concentración de ión hidrógeno.



mo señala Galvele, que la concentración de iones hidrógeno en el interior de la picadura puede sufrir importantes cambios cuando varía su tamaño o la densidad de corriente en el interior de la misma. Se observa, asimismo, que para los metales considerados el pH crítico se alcanza para valores relativamente bajos de la variable $x \cdot i$: para cinc y hierro los valores correspondientes son del orden de $10^{-6} \text{ A.cm}^{-1}$ mientras que en el caso del cadmio, en soluciones de pH=11,0, el valor correspondiente es aproximadamente $5 \cdot 10^{-5} \text{ A.cm}^{-1}$.

Para poder establecer en base a estos diagramas si una picadura puede ser estable o no según se supere la mínima concentración de iones hidrógeno requerida, es necesario conocer la densidad de corriente en el interior de las picaduras (i) y tener una estimación de las dimensiones de la misma (x), o sea fijar el producto $x \cdot i$.

En el caso del cinc y del cadmio no se tienen valores de la densidad de corriente en el interior de la picadura, la cual, por otra parte, resultaría difícil de determinar pues la morfología particular que toma el picado en estos metales impide conocer, aún en forma aproximada, el área real de las mismas.

Para el hierro puro en soluciones de cloruros Vetter y Strehblow (107) y Strehblow y Wenners (14) determinaron la densidad de corriente local en las etapas iniciales de crecimiento de las picaduras, hallando para la misma valores del orden de 10 A/cm^2 . La Fig. 112 muestra que para esos valores de densidad de corriente la acidificación necesaria podrá obtenerse en picaduras cuya profundidad sea del orden de 10^{-7} cm . En las etapas iniciales de picado la profundidad de las picaduras está asociada a las dimensiones de las fallas que presenta el óxido y éstas,

evidentemente, al espesor del óxido. Para la película pasivante formada sobre hierro en soluciones neutras de tampón borato-ácido bórico se han hallado espesores que varían entre 10 \AA y 60 \AA (185,194,195). Por otra parte, existen datos que indican que la película pasivante que se forma en presencia de cloruros tiene mayor espesor. Para la película de lepidocrocita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) formada en soluciones neutras de NaCl 0,5 M se estimó un espesor de 590 \AA (186) mientras que para el hierro en soluciones de nitrato Mellors, Cohen y Beck (187) hallan que al adicionar iones cloruro al electrolito se forma una película pasivante de lepidocrocita cuyo espesor es función del tiempo y de la concentración de ión cloruro. Finalmente, McBee y Kruger (158) señalan que las variaciones que se producen en las propiedades elipsométricas de la película pasivante formada en soluciones de tampón borato-ácido bórico cuando se introducen iones cloruro en la solución se pueden interpretar como un aumento en el espesor de la película. En base a esto se deduce que en el caso del hierro una falla en la película pasivante puede dar el camino de difusión de las dimensiones necesarias para alcanzar el pH crítico. El grado de acidificación necesario puede, entonces, obtenerse en las etapas iniciales de picado, siendo suficiente la existencia de una falla en la película de óxido para que cuando se aplique un valor de potencial superior al potencial de picado, circule una densidad de corriente anódica neta a través de la misma.

Realizando un cálculo similar para el caso del níquel, metal para el cual el valor de x_i crítico es también del orden de $10^{-6} \text{ A.cm}^{-1}$ (192), los resultados son menos satisfactorios. En la Sección 2.7.1.b. del presente trabajo se encontró que al potencial de ruptura la densidad de corriente en el interior de una picadura de níquel es aproximadamente $5 \cdot 10^{-1} \text{ A/cm}^2$, de manera

que para alcanzar el valor de $x_{.i}$ crítico es necesario un camino de difusión de 200 Å. El espesor de la película pasivante de níquel formada en soluciones de tampón borato-ácido bórico estimado elipsométricamente es del orden de 10 Å (195,196), entonces una falla en la película de óxido no podría dar un camino de difusión de tales dimensiones. Sin embargo, no se puede descartar la posibilidad de que, a semejanza de lo hallado para el hierro, la película formada en presencia de cloruros tenga mayor espesor. Si bien no hay evidencias precisas de que ésto ocurra, mediciones efectuadas utilizando la técnica de electroreflectancia modulada mostraron que se producen cambios en las propiedades ópticas de la película pasivante formada en H_2SO_4 cuando se adicionan iones cloruro al electrolito, lo que indica que la presencia de los mismos tiene un indudable efecto sobre dicha película (197).

El modelo considerado permite predecir mediante los diagramas de concentraciones iónicas, el efecto de los iones OH^- o de los aniones de ácido débil, que pueden actuar como inhibidores, sobre el potencial de picado. La Fig. 114 muestra que cuando se aumenta el pH externo el perfil de iones hidrógeno dentro de una picadura de hierro formada en $NaCl$ 1,0 M se desplaza hacia valores más altos de la variable $x_{.i}$, la cual aumenta un orden de magnitud cada vez que se produce un cambio de una unidad en el valor del pH. Esto significa que para obtener el mismo grado de acidificación en picaduras de igual tamaño será necesario un aumento de una unidad en el valor del pH. Sobre la base de considerar que en la solución ácida presente en el interior de la picadura se verifica una relación logarítmica entre el potencial de electrodo y la densidad de corriente, el modelo predice que entre el potencial de ruptura y la concentración de ión OH^- debería encontrarse una relación del tipo

$$E_p = A + B \log C_{OH^-} \quad (3.VIII)$$

donde A y B son constantes, siendo B igual a la pendiente de Tafel en la solución ácida presente en el interior de las picaduras.

La Fig. 107 muestra que el efecto del pH externo sobre el potencial de ruptura del hierro en soluciones de NaCl 1,0 M se ajusta a las predicciones del modelo pues el mismo es independiente del pH para valores comprendidos entre pH=7,0 y pH=10,0, pero para valores de pH más altos se verifica una relación lineal como la dada por la ecuación 3.VIII, si bien el valor de la pendiente B hallado experimentalmente (20 mV) es menor que la pendiente de 40 mV hallada para la disolución del metal en medio ácido.

La Fig. 113 muestra que el efecto del pH externo sobre el perfil de concentraciones de iones hidrógeno de una picadura de cadmio es igual al encontrado para el hierro, pues a cada incremento de una unidad en el valor del pH corresponde un corrimiento de dicho perfil hacia valores un orden de magnitud más altos de la variable x_i . Por consiguiente, también para el cadmio se debe verificar una relación como la dada por la ecuación 3.VIII. Esto concuerda con los resultados obtenidos en soluciones alcalinas de Na_2SO_4 0,5 M (Fig. 104), pues para valores de pH superiores a pH=10,0 el potencial de picado aumenta linealmente con el pH con una pendiente muy próxima a la pendiente de 18 mV hallada para la disolución del metal en medio ácido. Por otra parte, la acidificación crítica estimada en el caso del cadmio, pH=9,5, concuerda con la observación experimental de la independencia del potencial de picado respecto al pH para valores del mismo inferiores a 10.

La presencia de aniones de ácido débil, que actuaran como

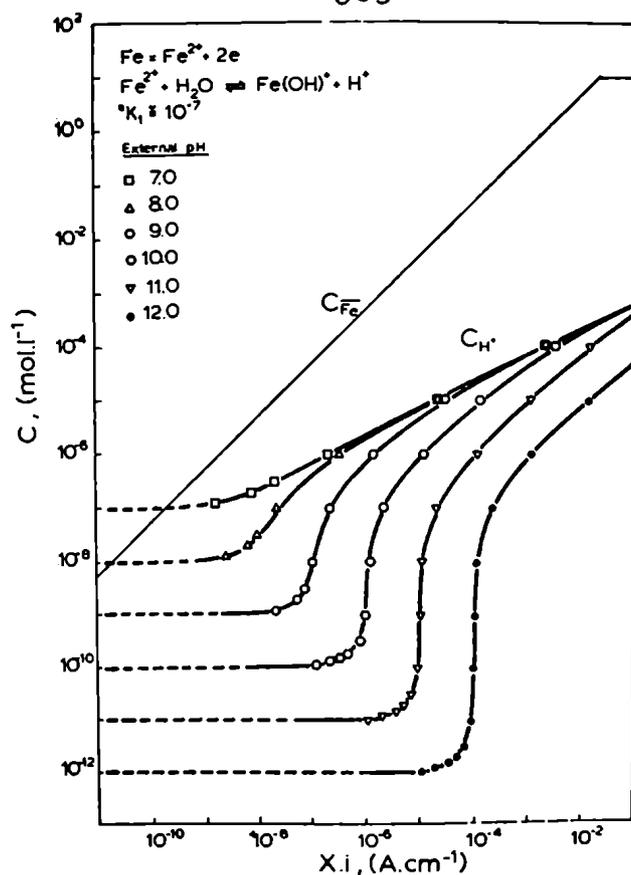


FIG.114. Efecto del pH externo sobre el perfil de concentración de ión hidrógeno dentro de una picadura de hierro (192).

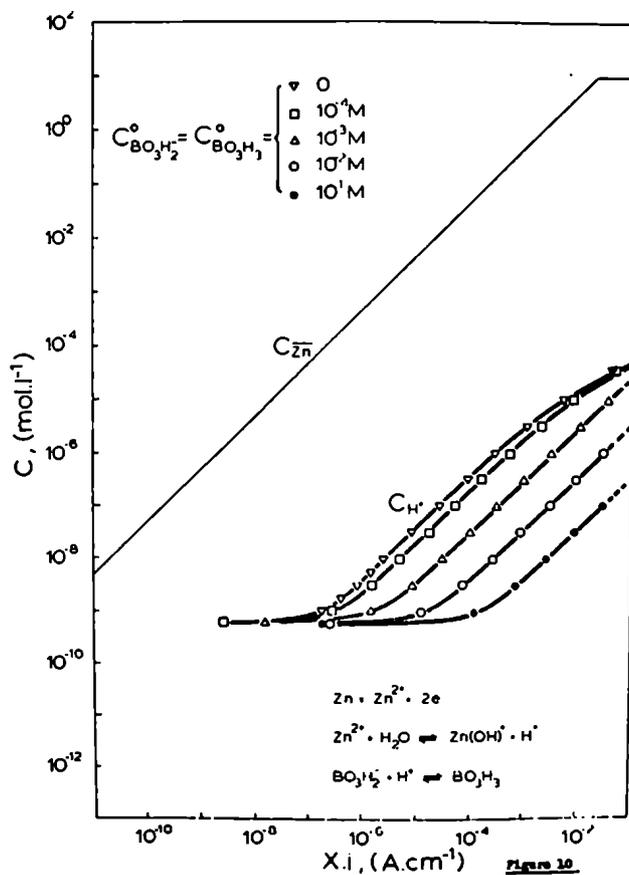
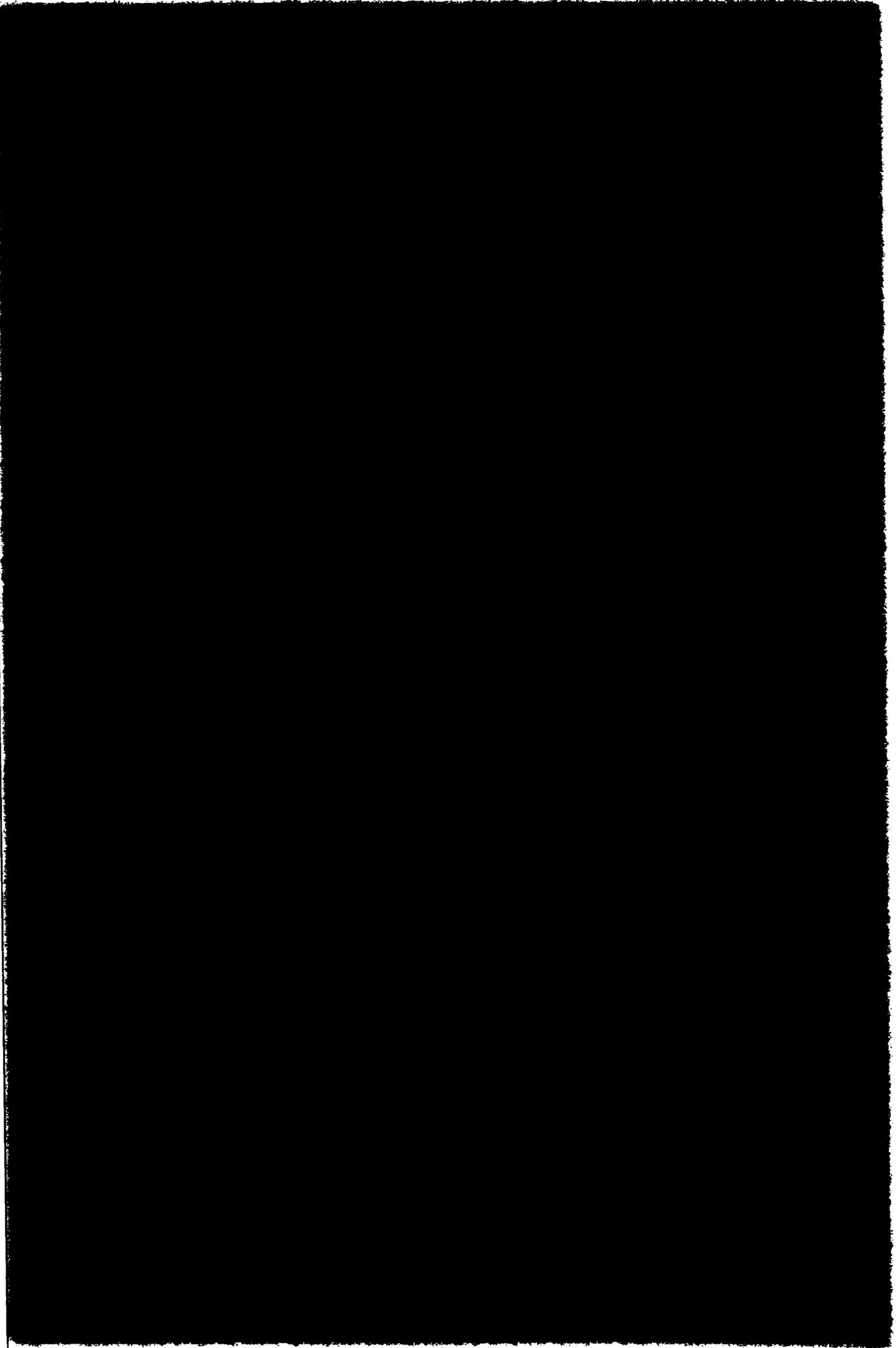


FIG.115. Efecto de la concentración de ión borato sobre el perfil de concentración de ión hidrógeno dentro de una picadura de cinc (192).



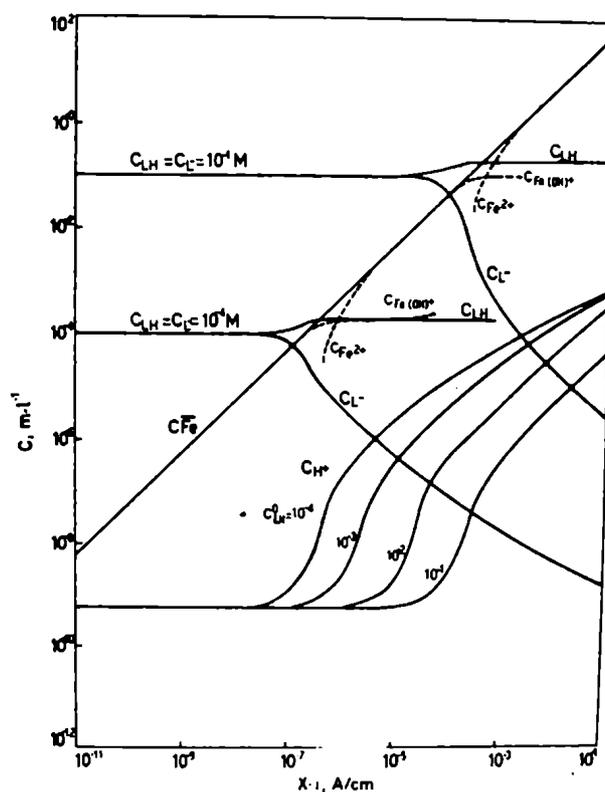
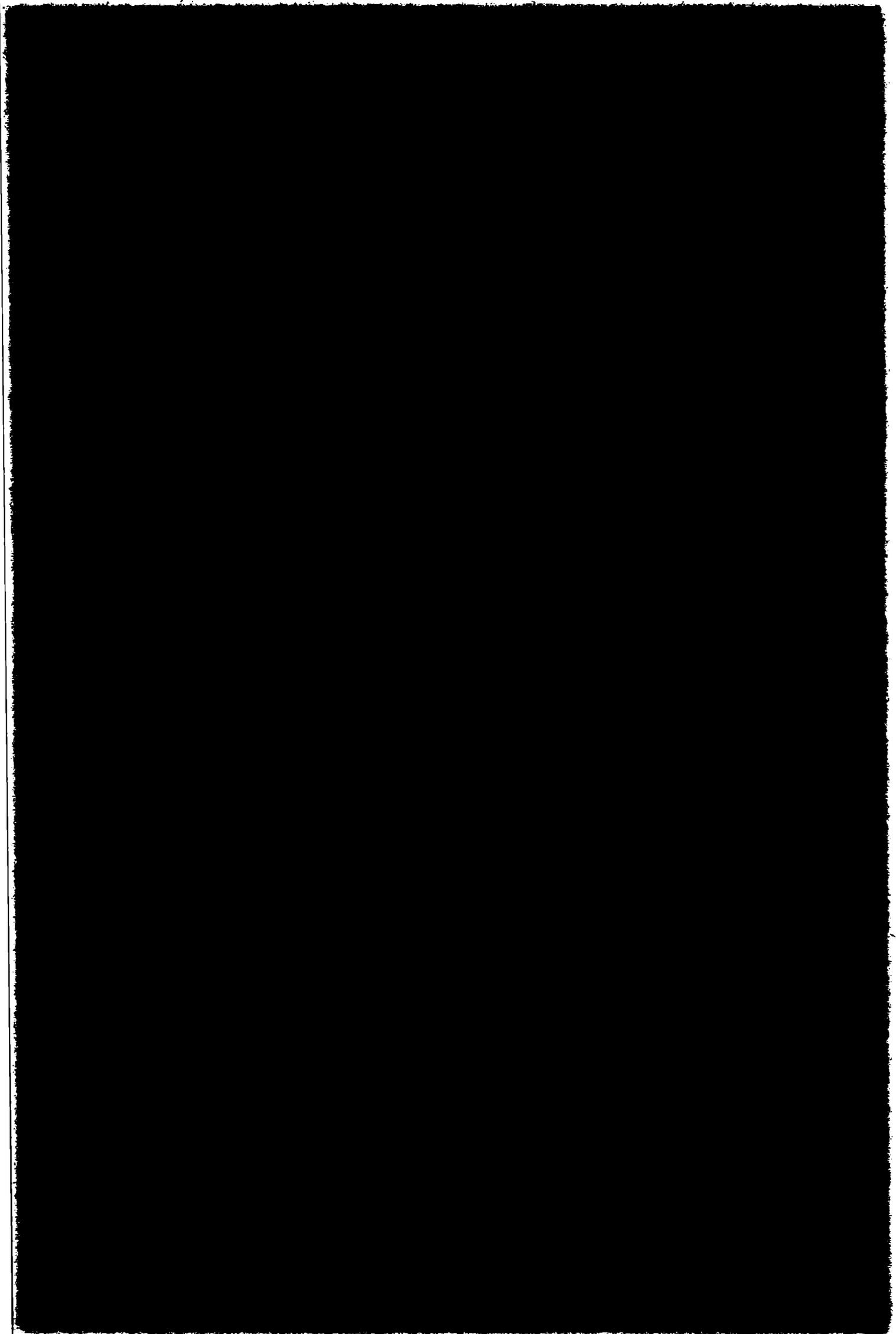


FIG.116. Efecto de la concentración de un anión de ácido débil sobre los perfiles de concentración dentro de una picadura de hierro. $L^- = \text{BO}_3\text{H}_2^-$; $\text{LH} = \text{BO}_3\text{H}_3$.



tampón dentro de las picaduras, también modifica los diagramas de concentración iónica en el interior de la misma. La Fig. 115 muestra el corrimiento que en presencia de varias concentraciones de ión borato sufre el perfil de concentraciones de iones hidrógeno en una picadura unidireccional de cinc. Se observa que a un incremento de un orden de magnitud en la concentración de borato corresponde un aumento de aproximadamente un orden de magnitud en la variable $x.i$. Por consiguiente, mediante un razonamiento similar al realizado para analizar el efecto del pH externo, el modelo predice que la relación entre el potencial de ruptura y la concentración de tampón deberá poder expresarse por una ecuación del tipo

$$E_p = A' + B' \log C_B \quad (3.IX)$$

donde C_B es la concentración de tampón y A' y B' son constantes, siendo B' igual a la pendiente de Tafel del metal en la solución ácida presente en el interior de la picadura.

La Fig. 97 muestra que una relación como la dada por la ecuación 3.IX se verifica para el potencial de ruptura del cinc en soluciones de NaCl 1,0 M tamponadas con borato de sodio. Además el valor de la pendiente B' hallado experimentalmente para esta relación, aproximadamente 20 mV, coincide con la pendiente hallada en la zona lineal de la curva de polarización obtenida en soluciones de NaCl 1,0 M, pH=5,0 (Fig. 10).

Para analizar el efecto de la concentración de tampón sobre el potencial de ruptura del hierro en soluciones de cloruro de sodio se efectuaron para este sistema cálculos semejantes a los realizados por Galvele en el caso del cinc, obteniéndose el diagrama de la Fig. 116 (Apéndice B). Se observa que, a semejan-

za de lo hallado para el cinc, para concentraciones de ión borato mayores que 10^{-3} M, se produce un corrimiento del perfil de concentración de ión hidrógeno dentro de la picadura de aproximadamente un orden de magnitud en la variable x_i cuando se aumenta en un orden de magnitud la concentración de tampón. Entonces, la relación entre el potencial de ruptura y la concentración de tampón deberá seguir la ley dada por la ecuación 3.IX. La Fig. 108 muestra que también en el caso del hierro se verifican las predicciones del modelo pues en soluciones tamponadas de NaCl 1,0 M existe una relación lineal entre el potencial de ruptura y el logaritmo de la concentración de tampón, existiendo buena coincidencia entre la pendiente de 30 mV hallada para dicha relación y la pendiente de 40 mV hallada para la disolución del metal en solución de NaCl 1,0 M, pH=3,0.

Otro aspecto importante del modelo desarrollado por Galvele es que el mismo predice la relación que debe existir entre el potencial de ruptura y la concentración de ión agresivo. Cuando disminuye la concentración de ión agresivo en el seno de la solución deja de ser válida la suposición de que su sal sódica actúa como electrolito soporte y debe tenerse en cuenta el campo eléctrico en el interior de la picadura. Se apela entonces a un tratamiento simplificado en el cual se deja de lado el equilibrio de hidrólisis para considerar el transporte difusional y el transporte por migración asociado al gradiente de potencial que se establece dentro de la picadura. Resolviendo las ecuaciones correspondientes para el caso de un ión metálico divalente y para varias concentraciones de cloruro de sodio se obtiene el diagrama de la Fig. 117 que muestra que, para un dado valor de x_i , el gradiente de potencial es más alto cuando menor es la concentración de ión agresivo. Teniendo en cuenta que en las

condiciones habituales de medición de potenciales de picado, las picaduras son visibles al microscopio óptico se estimó que, en condiciones de crecimiento estable de las mismas, se debe verificar $\underline{x.i} \gg 10^{-2} \text{ A.cm}^{-1}$. Para estos valores de $\underline{x.i}$, las ecuaciones correspondientes llevan a una relación lineal entre el potencial eléctrico dentro de la picadura y el logaritmo de la concentración de ión agresivo, con una pendiente negativa cuyo valor, a 25°C, es 0,059 V. En base a ésto el modelo predice que entre el potencial de ruptura y la concentración de ión agresivo se debe cumplir una relación del tipo

$$E_p = A'' - B'' \log C \quad (3.X)$$

donde A'' y B'' son constantes, C es la concentración de ión agresivo y $B'' = \frac{RT}{F} \ln 10 = 0,059 \text{ V}$ a 25°C.

En la Fig. 118 se ha representado los potenciales de ruptura de los metales estudiados en función del logaritmo de la concentración de ión cloruro junto con la variación del potencial eléctrico (\emptyset) para distintos valores de la variable $\underline{x.i}$. Suponiendo un valor de $\underline{x.i} = 10^{-2} \text{ A.cm}^{-1}$ se observa que la variación del potencial eléctrico dentro de la picadura es la responsable de la variación del potencial de ruptura del hierro con la concentración de ión agresivo pues para este metal, como se mencionó en la Sección 3.1.3., se verifica, en el rango de concentraciones estudiado, una relación como la expresada por la ecuación 3.X, con una pendiente de 60 mV.

También la variación del potencial de ruptura del cadmio con la concentración de cloruros en soluciones de pH=11,0 guarda buena coincidencia con las predicciones del modelo en el rango comprendido entre 2,5 M y 0,1 M, pues en dicho rango exis-

te entre ambos una relación como la expresada por la ecuación 3.X con una pendiente de 50 mV. Debe destacarse que en el caso del cadmio la contribución del campo eléctrico al potencial de picado puede ser importante aún en soluciones relativamente concentradas de ión cloruro pues por tratarse de un anión complejante pierde validez en las mismas la suposición de que su sal sódica actúa como electrolito soporte. En soluciones más diluídas los potenciales de picado medidos son más altos que los que predice el modelo, siendo una posible causa el que en estas condiciones debe tenerse en cuenta el efecto inhibitor de los iones OH^- que llegaran por migración al interior de las picaduras, como se señaló en la Sección 3.1.2.

La situación es diferente en el caso del cinc, metal para el cual se ha hallado que el efecto de la concentración de iones cloruro sobre el potencial de ruptura es menos marcado que para los demás sistemas considerados, pues si bien existe entre ambos una relación lineal logarítmica como la dada por la ecuación 3.X, la pendiente hallada para dicha relación, 23 mV, es menor que la pendiente de 59 mV prevista por el modelo. Esto significa, de acuerdo al análisis anterior, que en el rango de concentraciones estudiado, la contribución del potencial eléctrico dentro de la picadura al potencial de ruptura del cinc es muy baja. Una posible causa de las desviaciones observadas en el caso del cinc respecto a las predicciones del modelo es que la estimación de $\underline{x.i} = 10^{-2} \text{ A.cm}^{-1}$ en condiciones de crecimiento estable de las picaduras, no sea la más realista para este sistema, pues la Fig. 118 muestra que para valores de $\underline{x.i}$ más bajos la variación del potencial eléctrico dentro de las picaduras en el rango de concentraciones considerado es pequeña, existiendo una mejor coincidencia con los resultados ex-

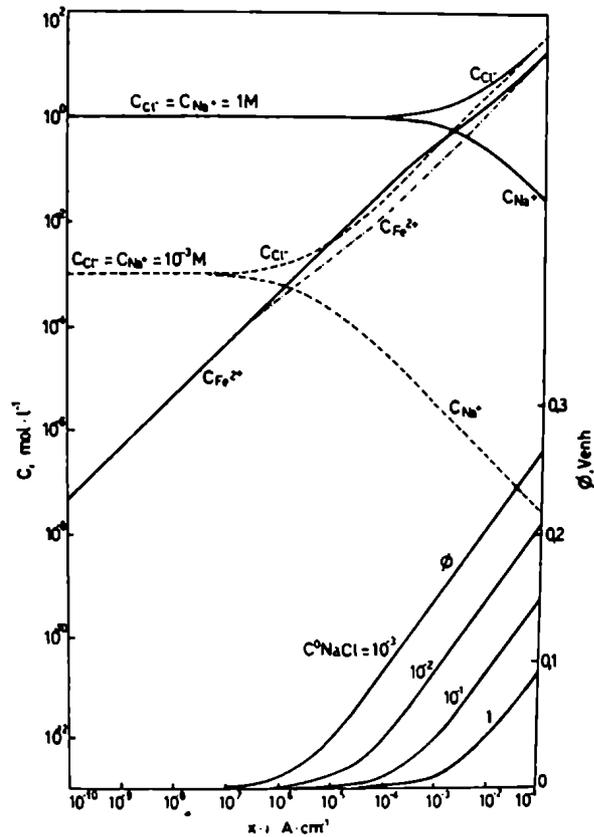


FIG.117. Concentraciones de Fe^{+2} , Na^+ y Cl^- y valores de potencial eléctrico (ϕ) para varias concentraciones de ión agresivo en función de la profundidad y de la densidad de corriente dentro de una picadura unidireccional.

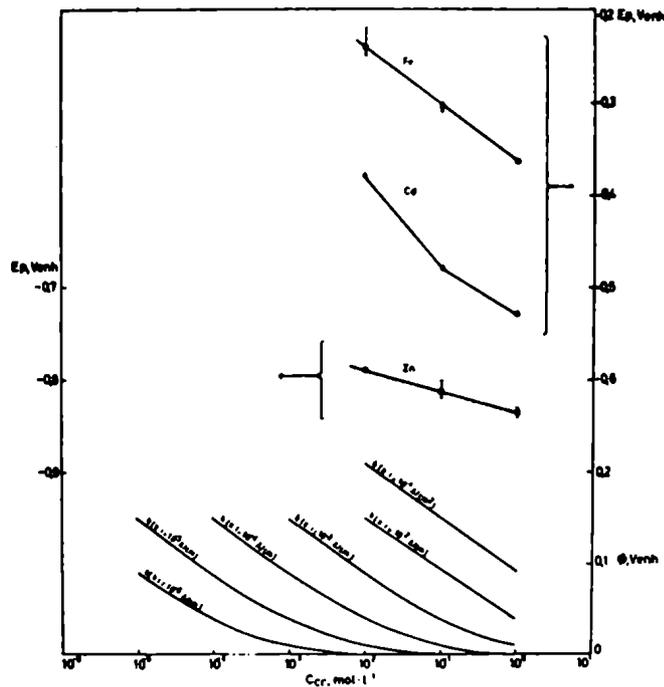
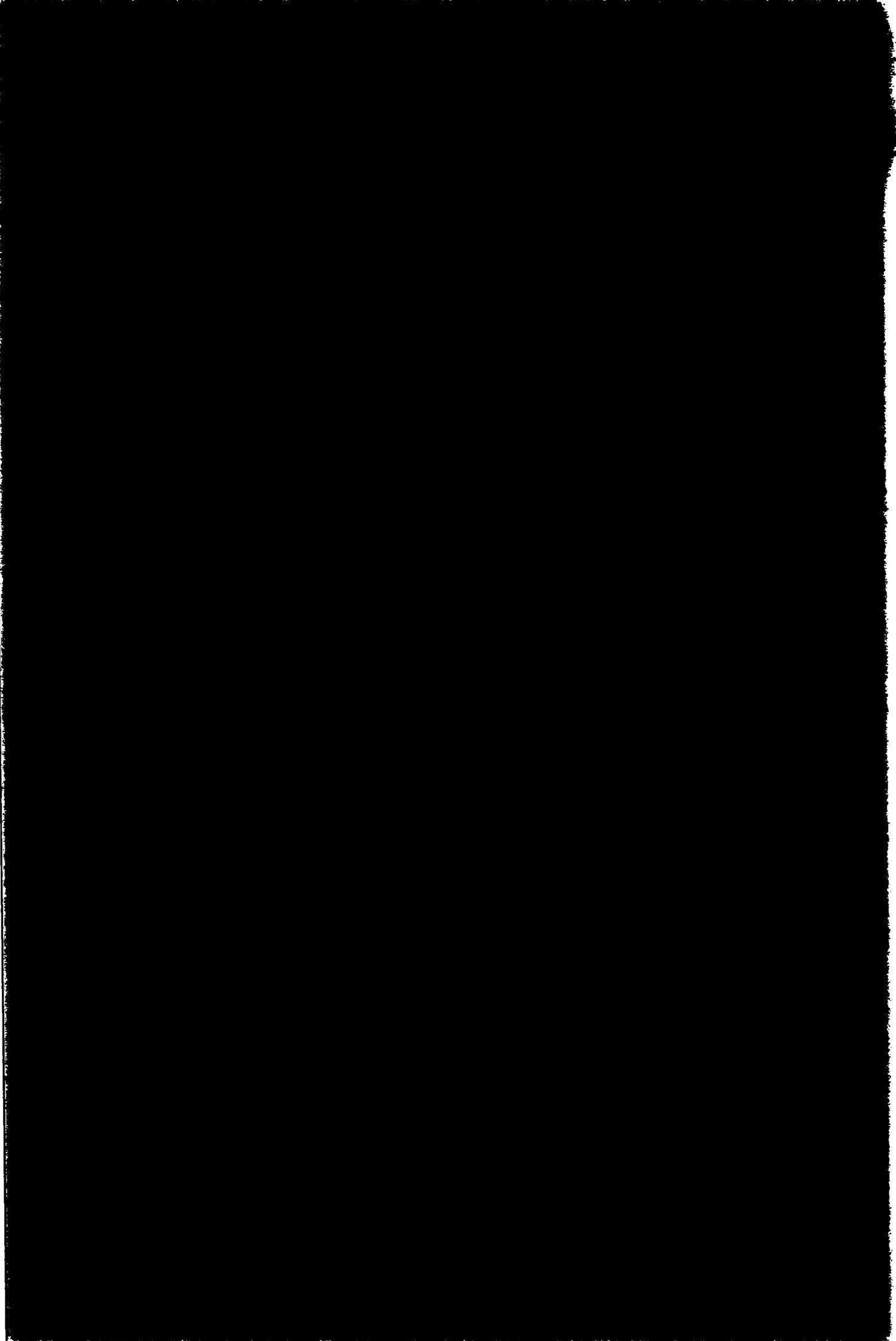


FIG.118. Potenciales de ruptura y valores del potencial eléctrico (ϕ) para varios valores de la variable $x \cdot i$ en función de la concentración de ión agresivo.



perimentales, y sólo se observará un efecto importante del mismo en soluciones más diluídas que las utilizadas en el presente trabajo.

Según el modelo considerado el potencial de ruptura de la pasividad será el resultado de la suma de los siguientes términos

$$E_p = E_{c,a} + \eta + E_{inh} + \emptyset \quad (3.XI)$$

siendo:

- $E_{c,a}$: el potencial de corrosión del metal en la solución interna de la picadura.
- η : la polarización que debe aplicarse para obtener una densidad de corriente anódica neta dentro de la picadura y alcanzar el mínimo valor de $x.i$ necesario.
- E_{inh} : el sobrepotencial causado por la presencia de inhibidores en el medio corrosivo, tales como tampones o iones OH^- .
- \emptyset : la contribución del potencial eléctrico dentro de la picadura, que debe tenerse en cuenta cuando se usan soluciones diluídas del anión agresivo.

En sistemas tales como cinc en soluciones de cloruros y nitratos, cadmio en soluciones de cloruros y sulfatos, o hierro en soluciones de cloruros, las curvas de polarización anódicas obtenidas en medio ácido (Figs. 10, 41, 60, 65 y 79) muestran que basta la aplicación de pequeños sobrepotenciales para alcanzar altas densidades de corriente. En estos casos la contribución del término η al potencial de picado será pequeña y, como se ha observado experimentalmente, en ausencia de inhibidores y en solucio-

nes relativamente concentradas del ión agresivo, el potencial de ruptura es muy próximo al potencial de corrosión en el interior de la picadura. Por otra parte, en todos los sistemas estudiados se observó que cuando se adicionan inhibidores al medio corrosivo o se disminuye la concentración de ión agresivo, se producen corrimientos del potencial de picado hacia valores más altos, que aparecen representados en la ecuación 3.XI por los términos E_{inh} y ϕ .

Del análisis precedente surge que, aunque con ciertas limitaciones, el conjunto de evidencias experimentales halladas en el presente trabajo guarda muy buena coincidencia con las predicciones del modelo desarrollado por Galvele sobre la base de considerar que la ruptura de la pasividad se produce como consecuencia de una acidificación localizada en la interfase metal-solución. Sin embargo, es conveniente considerar brevemente las posibilidades de aplicación de otros modelos de picado a los sistemas hasta aquí estudiados.

En forma similar a lo señalado por Wexler y Galvele (142) respecto al picado del aluminio, en los sistemas estudiados resulta inaplicable un modelo como el propuesto por Richardson y col. (112,130), según el cual el potencial de ruptura no tendría un significado especial pues el ataque se iniciaría tan pronto se sumerge el metal en el medio corrosivo debido a la disolución anódica del mismo en la base de fallas siempre presentes en la película de óxido. Los resultados de las experiencias realizadas con ruptura mecánica del óxido, si bien corroboran la hipótesis de estos autores en el sentido de que la película de óxido juega un papel relativamente inerte en el proceso de picado, muestran que la iniciación del ataque sólo se produce cuando el potencial del metal alcanza un valor determinado, correspondiente al po-

tencial de ruptura, independientemente de las fallas ocasionadas a propósito en la película pasivante.

Respecto a los modelos que sugieren la ruptura mecánica de la película pasivante como la etapa inicial del proceso de picado (68,163), esta ruptura no es una condición suficiente para la iniciación del ataque pues, como ya se ha señalado, aún con la exposición de metal desnudo a la solución, el picado no se propaga si el potencial no alcanza valores suficientemente altos. En el caso particular del hierro, los resultados de Heusler y Fischer (198), quienes han hallado que en soluciones de tampón borato conteniendo cloruros como iones agresivos, la película pasivante está sometida a un proceso continuo de ruptura y re-formación independientemente de que el potencial aplicado sea superior o inferior al potencial de picado, corroboran la idea de que la ruptura del óxido no puede explicar por sí sola la iniciación de picado.

También es posible eliminar en los sistemas estudiados la posibilidad de que la eventual contaminación de la película de óxido por migración de los iones agresivos en el fuerte campo eléctrico creado a través del mismo, tal como lo proponen Hoar y col. (125) y Pryor y col. (126-129, 157), sea determinante de la iniciación de picado, pues la película pasivante actúa solamente como una barrera inerte y aún en su ausencia no hay picado a potenciales inferiores al potencial de picado. Además, en su teoría Hoar y col. (125), atribuyen la alta agresividad del ión cloruro frente a otros aniones a la facilidad con que podría penetrar la película de óxido debido a su pequeño tamaño. Sin embargo, en el presente trabajo se ha hallado que en el caso del cinc el ión cloruro presenta la misma agresividad que otros iones de mayor tamaño, como el ión yoduro y el ión sulfa-

to. Observaciones similares fueron hechas por Vetter y Strehblow (9,91) para el picado del hierro en soluciones de halogenuros.

De la misma forma, tampoco encuentra aplicación a los sistemas en estudio la teoría que supone que la aparición de picado es el resultado de una adsorción competitiva sobre la superficie metálica entre iones pasivantes e iones agresivos (7,18, 54,55), pues la única manera de considerar este modelo consistiría en suponer que dicho proceso tiene lugar en aquellos sitios de la película pasivante cuya ruptura permita la interacción directa de los iones agresivos con el metal.

Por cierto, no se puede descartar que procesos de adsorción o de contaminación del óxido pueden tener lugar durante el anodizado en soluciones que contienen iones agresivos y que, al igual que la presencia de fallas en la película pasivante, pueden tener importancia sobre la facilidad de nucleación de picaduras, pero los mismos no tienen un rol determinante en la existencia de un potencial crítico de picado.

Respecto al mecanismo "autocatalítico" propuesto por Hoar (154,155), éste es en esencia el mecanismo de acidificación localizada desarrollado en la Sección 3.1.1.b., con la diferencia que dentro de este último se ha hallado una explicación para la existencia de un potencial de ruptura.

3.1.5. Ruptura de la pasividad del níquel de alta pureza

3.1.5.a. Comportamiento anódico del níquel

El comportamiento anódico del níquel en soluciones alcalinas de NaCl 1,0 M es semejante al observado en condiciones similares para los metales puros previamente estudiados, pues

tanto la curva de polarización anódica (Fig. 83) como los ensayos realizados con ruptura mecánica del óxido (Figs. 86 y 87) muestran la existencia de un potencial crítico (+0,42 V), por encima del cual se produce la aparición de ataque localizado sobre la superficie metálica, mientras que para potenciales inferiores a ese valor el metal permanece pasivo.

Sin embargo, los resultados de las experiencias realizadas en soluciones de HCl 1,0 M y NaCl 1,0 M, pH=3,0, indican que el comportamiento del níquel en medio ácido presenta claras diferencias respecto al de los demás metales considerados. Mientras en las curvas de polarización anódica halladas para cinc, cadmio y hierro en soluciones ácidas de cloruros (Figs. 10,60 y 79) se observa un continuo incremento en la densidad de corriente cuando se aplican potenciales crecientes a partir del potencial de corrosión, en el caso del níquel las Figs. 89 y 92 muestran que existe una inflexión en la curva de polarización análoga a la observada en soluciones de mayor pH. Para potenciales superiores al potencial de inflexión la densidad de corriente experimenta un decidido aumento que, según demuestran las experiencias realizadas en solución de NaCl 1,0 M, pH=3,0, está asociado a la aparición de picaduras sobre la superficie metálica. El potencial al cual se produce la inflexión tiene el mismo valor, aproximadamente 0,17 V, en las dos soluciones ácidas ensayadas y es coincidente con el potencial de picado hallado en monocristales de orientación $\{111\}$ y muestras policristalinas de níquel en solución de NiCl_2 0,5 M, pH=3,5 (199). De manera que también en medio ácido el níquel presenta un potencial de picado definido.

Por debajo del potencial de inflexión existe un rango de potenciales en el cual se observa para cada valor de potencial, una clara disminución de la densidad de corriente a partir del

valor inicial. En este rango las velocidades de disolución son más altas que las halladas en soluciones alcalinas a potenciales inferiores al potencial de ruptura y el mismo no corresponde a una zona pasiva, sino que se produce la disolución uniforme y generalizada de la superficie metálica. De la determinación de las curvas densidad de corriente en función del tiempo a potencial constante en soluciones de NaCl 1,0 M, pH=3,0 (Fig. 90) surge que esperando suficiente tiempo a cada potencial se produce un nuevo incremento de la densidad de corriente. Sin embargo, este incremento es muy lento y los valores que alcanza la misma, aún después de 4 horas de exposición, son siempre inferiores al valor inicial. Por otra parte, el posterior incremento de la densidad de corriente no es debido a la iniciación de picado pues la observación microscópica de las muestras reveló que, al cabo de la polarización anódica, sólo presentan picaduras las probetas expuestas a 0,21 V, un potencial 40 mV más alto que el potencial de inflexión hallado en las curvas de polarización.

Evidentemente, el picado encontrado en medio ácido corresponde a un proceso diferente del observado en soluciones alcalinas de cloruro de sodio. La diferencia reside en que el mismo se desarrolla sobre una superficie que está sufriendo una disolución generalizada y no sobre una superficie metálica pasiva. Esta forma de picado, que ha sido denominada "picado del tipo HCl⁻-acero inoxidable" (200), también fué encontrada para níquel en solución de NiCl₂ (199) y para aceros inoxidables ferríticos en soluciones de ácido clorhídrico (201). Es muy poca la información que se tiene respecto al mismo, aunque en los dos sistemas mencionados fué relacionado con la existencia de una película salina sobre la superficie metálica. Esta película de sal sería también la responsable del comportamiento de la densidad de corriente a

potenciales inferiores al potencial de picado. Garz, Worch y Schatt (199), quienes durante la polarización anódica de electrodos monocristalinos y policristalinos de níquel en solución de cloruro de níquel encontraron una disminución de la densidad de corriente similar a la hallada en el presente trabajo, observaron que esta disminución era acompañada por la formación sobre la superficie metálica de una película verde y cristalina de NiCl_2 , visible en el microscopio óptico. Por su parte, Schwabe (202) admite la formación de una capa salina exenta de agua como causa de la pasivación del níquel en solución saturada de cloruro de níquel. Finalmente, polarizando anódicamente aceros inoxidables ferríticos en soluciones de HCl, Galvele, Lumsden y Staehle (201) hallan la existencia de una zona de pseudo-pasividad en la curva de polarización y, mediante el análisis por espectroscopía Auger (AES) verificaron que la película formada en ese ámbito de potenciales tiene un elevado contenido de cloruro. En este sistema la pseudo-pasividad fué atribuída a la formación de una capa de CrCl_3 sobre la superficie metálica. En el presente caso, dada la similitud de comportamiento con los sistemas mencionados, es posible presumir que la formación de una película salina sea la responsable del comportamiento del níquel en soluciones ácidas de cloruros, aunque evidentemente es necesaria una mayor información sobre la naturaleza de los cambios que se producen sobre la superficie metálica para apoyar esta hipótesis.

La curva de polarización obtenida en solución de HCl 1 M (Fig. 92) muestra que a partir de un valor de potencial cercano a 0,30 V se produce un aumento menos pronunciado de la densidad de corriente con el potencial. Es posible que esta segunda inflexión sea debida a una limitación en el transporte de los productos de corrosión hacia el seno de la solución debido a fenó-

menos de difusión, por cuanto se observó que agitando fuertemente la solución se alcanzaban densidades de corriente más elevadas.

Además, en las curvas de polarización del níquel en solución de NiCl_2 0,5 M obtenidas por Garz y col. (199) se muestra una inflexión similar y estos autores observaron, en ese ámbito de potenciales, la existencia sobre la superficie del electrodo de una capa salina visible cuya formación se evitaba con una fuerte agitación de la solución.

3.1.5.b. Aplicación del modelo de acidificación localizada a la ruptura de la pasividad del níquel

Como ya se ha señalado, en soluciones alcalinas de NaCl el níquel presenta el fenómeno de picado, con la existencia de un potencial crítico de ruptura que separa la zona pasiva de la zona donde se inicia el ataque localizado de la superficie metálica. De acuerdo al mecanismo de acidificación localizada el potencial de picado de un metal en soluciones neutras o alcalinas puede evaluarse a partir del comportamiento anódico del mismo metal en la solución acidificada, estando su valor dado por la ecuación 3.XI.

A diferencia de lo hallado para los demás sistemas estudiados, en el caso del níquel el valor de este potencial crítico es muy elevado respecto al potencial de corrosión hallado en soluciones de menor pH, que podrían simular las condiciones prevalentes en el interior de las picaduras. Si para representar la solución interna de las picaduras se elige la solución de HCl 1,0 M, en la cual el potencial de corrosión es de -0,095 V,

y adoptando para el potencial de ruptura el valor determinado mediante los ensayos de raspado, 0,42 V, la diferencia entre ambos valores es de 515 mV. El término η de la ecuación 3.XI, es decir la polarización que debe aplicarse para que circule una densidad de corriente anódica neta en el interior de la picadura que asegure la subsistencia de la acidificación, es el que esencialmente debería dar cuenta de esta diferencia. De acuerdo a los resultados descritos en la sección 2.7.1.b. la densidad de corriente en el interior de una picadura de níquel es, al potencial de picado, de $0,5 \text{ A/cm}^2$. La Fig. 92 muestra que en soluciones de HCl 1,0 M este valor de densidad de corriente se alcanza para valores de potencial próximos a 0,38 V, de manera que la contribución de η al potencial de picado será de 0,47 V. El valor de ϕ , es decir la contribución del gradiente del potencial, debe considerarse en adición a $E_{c,a}$ y a η para obtener E_p . La Fig. 117 muestra que para valores de $x.i \geq 10^{-2} \text{ A.cm}^{-1}$, la contribución del valor de ϕ es aproximadamente 0,040 V. No se tienen datos que permitan estimar el término E_{inh} , que debería dar cuenta del efecto del ión OH^- sobre el potencial de ruptura; sin embargo, considerando que en la solución ensayada se verifica $C_{\text{Cl}^-} / C_{\text{OH}^-} = 10^4$, es razonable suponer que la contribución del mismo al potencial de picado será despreciable. En base a estos datos el valor del potencial de ruptura calculado teóricamente resulta ser 0,42 V. De manera que existe una absoluta concordancia entre el valor del potencial de ruptura que predice la ecuación 3.XI y el encontrado experimentalmente.

$E_{c,a}$	η	ϕ	$E_p^{\text{teórico}}$	$E_p^{\text{exp.}}$
-0,095 V	0,470 V	0,040 V	0,42 V	0,42 V

La importante contribución del término η al potencial de picado del níquel en soluciones alcalinas de NaCl 1 M, pH=10, es el resultado del particular comportamiento de este metal en soluciones ácidas, que hace necesaria la aplicación de una significativa polarización para obtener una densidad de corriente anódica neta que mantenga la acidificación en el interior de las picaduras. También para aceros inoxidables 18Cr-XMo en soluciones de NaCl se halló que el término η es un importante componente del potencial de picado debido a la zona de pseudo-pasividad encontrada en la curva de polarización de esta aleación en soluciones de HCl (200). Por otra parte, como se señaló en la Sección 3.1.4., en sistemas como cinc, cadmio y hierro en soluciones de NaCl, para los cuales en soluciones ácidas basta la aplicación de pequeños sobrepotenciales para alcanzar altas densidades de corriente, la contribución de η al potencial de picado es pequeña y el valor del mismo es muy próximo al potencial de corrosión en el interior de la picadura $E_{c,a}$.

Finalmente, cabe señalar que las observaciones efectuadas respecto a la influencia del medio corrosivo sobre el potencial de ruptura del níquel, guardan buena coincidencia con las predicciones basadas en los perfiles de concentración desarrollados por Galvele (191,192). Así, Koizumi y Uhlig (71) hallaron que el potencial de ruptura del níquel en soluciones neutras de NaCl disminuye con la concentración del ión agresivo, verificándose entre ambos una relación lineal logarítmica con una pendiente de 75 mV. Una dependencia lineal del potencial de ruptura del níquel con el logaritmo de la concentración de ión Cl^- también fué hallada por Prazhak y col. (203) en soluciones de SO_4K_2 0,4 M con el agregado de KCl 0,08 M - 0,3 M. Además, estos autores observaron, igual que Sussek y Kesten (24), que en

soluciones alcalinas el potencial de ruptura del níquel aumenta linealmente con el logaritmo de la concentración de ión OH^- .

3.2. CONCLUSIONES

Todo lo descrito anteriormente se puede resumir en las siguientes conclusiones:

- 1) En los sistemas estudiados los métodos más adecuados para determinar el potencial de picado son los que aseguran la ruptura mecánica de la película pasivante. Los valores hallados por estos métodos son, en general, más bajos que los encontrados utilizando las técnicas potencioestáticas tradicionales de trazado de curvas de polarización y curvas densidad de corriente-tiempo a potencial constante.
- 2) En soluciones alcalinas, sin tamponar, de NaCl , KI y Na_2SO_4 el cinc de alta pureza presenta el fenómeno de picado con la existencia de un potencial crítico de ruptura de la pasividad.
- 3) El potencial de picado del cinc de alta pureza tiene el mismo valor, $-0,84 \text{ V}$, en soluciones de NaCl , KI y Na_2SO_4 de igual normalidad y, en ausencia de tampones, ese valor es muy próximo al potencial de equilibrio de la reacción $\text{Zn} = \text{Zn}^{+2} + 2\text{e}$.
- 4) El potencial de picado del cinc de alta pureza disminuye con la concentración de iones cloruro pero, en ausencia de tampones, este efecto es menos marcado que para otros metales y aleaciones. En el rango de concentraciones estudiado, $1,0 \text{ M}$ a $0,01 \text{ M}$, la relación entre ambos puede

expresarse por una ecuación de la forma:

$$E_p = -0,84 - 0,023 \log C_{Cl^-}$$

- 5) En soluciones de NaCl 1,0 M, pH=5,0, se produce la disolución activa del cinc. El valor alcanzado por el potencial de corrosión en este medio es muy próximo al potencial de equilibrio de la reacción $Zn = Zn^{+2} + 2e$.
- 6) La morfología del ataque del cinc en soluciones que contiene iones cloruro, iones ioduro e iones sulfato no tiene la localización característica del picado, sino que el mismo se extiende cubriendo grandes áreas de la superficie metálica. El ataque se desarrolla siguiendo ciertos planos cristalinos que fueron identificados como planos $\{0001\}$ y planos $\{10\bar{1}0\}$.
- 7) Se comprobó que, en el caso del cinc, el estado de la película pasivante tiene un indudable efecto sobre la posterior velocidad de propagación de las picaduras como así también sobre el valor que se obtiene para el potencial de picado utilizando los métodos potencioestáticos tradicionales.
- 8) La presencia de tampón borato-ácido bórico de pH=9,2, produce un corrimiento del potencial de ruptura del cinc de alta pureza en presencia de cloruros hacia valores más positivos, pero no modifica la morfología del ataque, En soluciones de NaCl 1,0 M se verifica una relación lineal entre el potencial de ruptura y el logaritmo de la concentración de tampón con una pendiente de 20 mV.
- 9) El potencial de picado del cinc de alta pureza en solución $NaNO_3$ 1,0 M, pH=9,0 (-0,66 V) es más alto que el observado

en presencia de otros iones agresivos y su valor es coincidente con el potencial de corrosión del mismo metal en solución de aireada de HNO_3 1,0 M.

- 10) El ataque del cinc en soluciones de NaNO_3 1,0 M, $\text{pH}=9,0$, se presenta bajo la forma de picaduras aisladas y bien diferenciadas, en el interior de las cuales la disolución es de tipo cristalográfico.
- 11) La adición de 0,9% de cobre produce un leve aumento en el potencial de picado del cinc en soluciones alcalinas de NaCl 1,0 M, encontrándose un enriquecimiento en el aleante en las picaduras producidas en esta aleación. La adición de 1,2% de hierro no modifica el potencial de picado del cinc en soluciones alcalinas de NaCl 1,0 M, pero la presencia de dos fases en la aleación no permite sacar conclusiones definitivas respecto al efecto de este aleante sobre la resistencia al picado.
- 12) La ruptura de la pasividad del cinc de alta pureza se produce como resultado de una acidificación localizada en la interfase metal-solución que provoca la inestabilidad de la película pasivante.
- 13) El potencial de picado del cinc de alta pureza es el mínimo valor de potencial al cual puede subsistir esa acidificación y su valor está dado por el potencial de corrosión del mismo metal en una solución ácida semejante a la que existe en el interior de la picadura.
- 14) En soluciones alcalinas de Na_2SO_4 0,5 M el cadmio de alta pureza presenta un potencial de ruptura de la pasividad cuyo valor es muy próximo al potencial de corrosión alcanzado en solución de Na_2SO_4 0,5 M, $\text{pH}=3,0$.

- 15) En soluciones alcalinas de NaCl 1,0 M el cadmio de alta pureza presenta un potencial de ruptura de la pasividad, cuyo valor es muy próximo al potencial de corrosión alcanzado en solución de NaCl 1,0 M, pH=3,0.
- 16) En soluciones de NaCl 1,0 M, pH=3,0 y Na₂SO₄ 0,5 M, pH=3,0, se produce la disolución generalizada del cadmio. El potencial de corrosión alcanzado en la primera de estas soluciones es coincidente con el potencial de equilibrio de la reacción $\text{Cd} + 3\text{Cl}^- = \text{CdCl}_3^- + 2e$, mientras que en la segunda el potencial de corrosión es muy próximo al potencial de equilibrio de la reacción $\text{Cd} = \text{Cd}^{+2} + 2e$.
- 17) El picado del cadmio en soluciones de iones cloruro e iones sulfato se presenta bajo la forma de un ataque extendido, de tipo cristalográfico, que cubre grandes áreas de la superficie metálica.
- 18) En soluciones de KI 1,0 M, pH=11,0, el cadmio de alta pureza no presenta un potencial de picado medible, sino que se produce la disolución generalizada del mismo debido a que en este medio la película pasivante está en un equilibrio inestable. En esta solución el potencial de corrosión alcanza un valor muy próximo al potencial de equilibrio de la reacción $\text{Cd} + 4\text{I}^- = \text{CdI}_4^{-2} + 2e$.
- 19) El potencial de picado del cadmio de alta pureza en soluciones de Na₂SO₄ 0,5 M es independiente del pH externo para valores inferiores a pH=10,0, pero en soluciones más alcalinas aumenta linealmente con el pH; la pendiente hallada para esta relación es de aproximadamente 15 mV.
- 20) El potencial de picado del cadmio de alta pureza en soluciones alcalinas de cloruro de sodio disminuye con la

concentración de ión agresivo y este efecto es más marcado en soluciones más diluidas. En el rango de concentraciones comprendido entre 2,5 M y 0,1 M se verifica una relación lineal entre el potencial de ruptura y el logaritmo de la concentración de ión cloruro, con una pendiente negativa de 50 mV; en soluciones más diluidas se mantiene el mismo tipo de relación pero la pendiente alcanza un valor próximo a los 100 mV.

- 21) El potencial de picado del cadmio de alta pureza es el mínimo valor de potencial al que se puede mantener una acidificación localizada en la interfase metal-solución, y el mínimo valor que puede adoptar el mismo está dado por el potencial de corrosión del mismo metal en una solución ácida semejante a la que existe en el interior de las picaduras.
- 22) Las variaciones del potencial de ruptura del cadmio de alta pureza con la naturaleza del ión agresivo presente son el resultado de las modificaciones que como consecuencia de la formación de complejos con los iones cloruro e ioduro se producen sobre el potencial de equilibrio y, por consiguiente, sobre el potencial de corrosión en una solución ácida como la existente dentro de las picaduras.
- 23) El hierro de alta pureza presenta en soluciones de NaCl 1,0 M, pH=10,0, un potencial de ruptura de la pasividad, cuyo valor es coincidente con el potencial de corrosión del mismo metal en solución de NaCl 1,0 M, pH=3,0.
- 24) El potencial de ruptura del hierro de alta pureza en solución de NaCl 1,0 M es independiente del pH en el rango comprendido entre pH=7,0 y pH=10,0, pero en soluciones más alcalinas el mismo aumenta linealmente con el pH,

con una pendiente de aproximadamente 20 mV.

- 25) El potencial de ruptura del hierro de alta pureza en soluciones acuosas de cloruro de sodio disminuye con la concentración de ión agresivo; en el rango de concentraciones estudiado y en ausencia de tampones, la relación entre ambos puede expresarse por una ecuación de la forma:

$$E_p = -0,36 - 0,060 \log C_{Cl^-}$$

- 26) La presencia de tampón borato-ácido bórico de pH=9,2 produce un corrimiento del potencial de ruptura del hierro en presencia de cloruros hacia valores más positivos. En solución de NaCl 1,0 M se verifica una relación lineal entre el potencial de picado y el logaritmo de la concentración de tampón, con una pendiente de 30 mV.
- 27) El potencial de ruptura del hierro de alta pureza es el mínimo valor de potencial al que puede mantenerse una acidificación localizada en la interfase metal-solución, y el mínimo valor que puede adoptar el mismo está dado por el potencial de corrosión del mismo metal en una solución ácida semejante a la que existe en el interior de las picaduras.
- 28) El níquel de alta pureza presenta en soluciones de NaCl 1,0 M, pH=10,0, un potencial de ruptura de la pasividad, cuyo valor corresponde a la suma de los siguientes términos:

$$E_p = E_{c,a} + \eta + E_{inh} + \phi$$

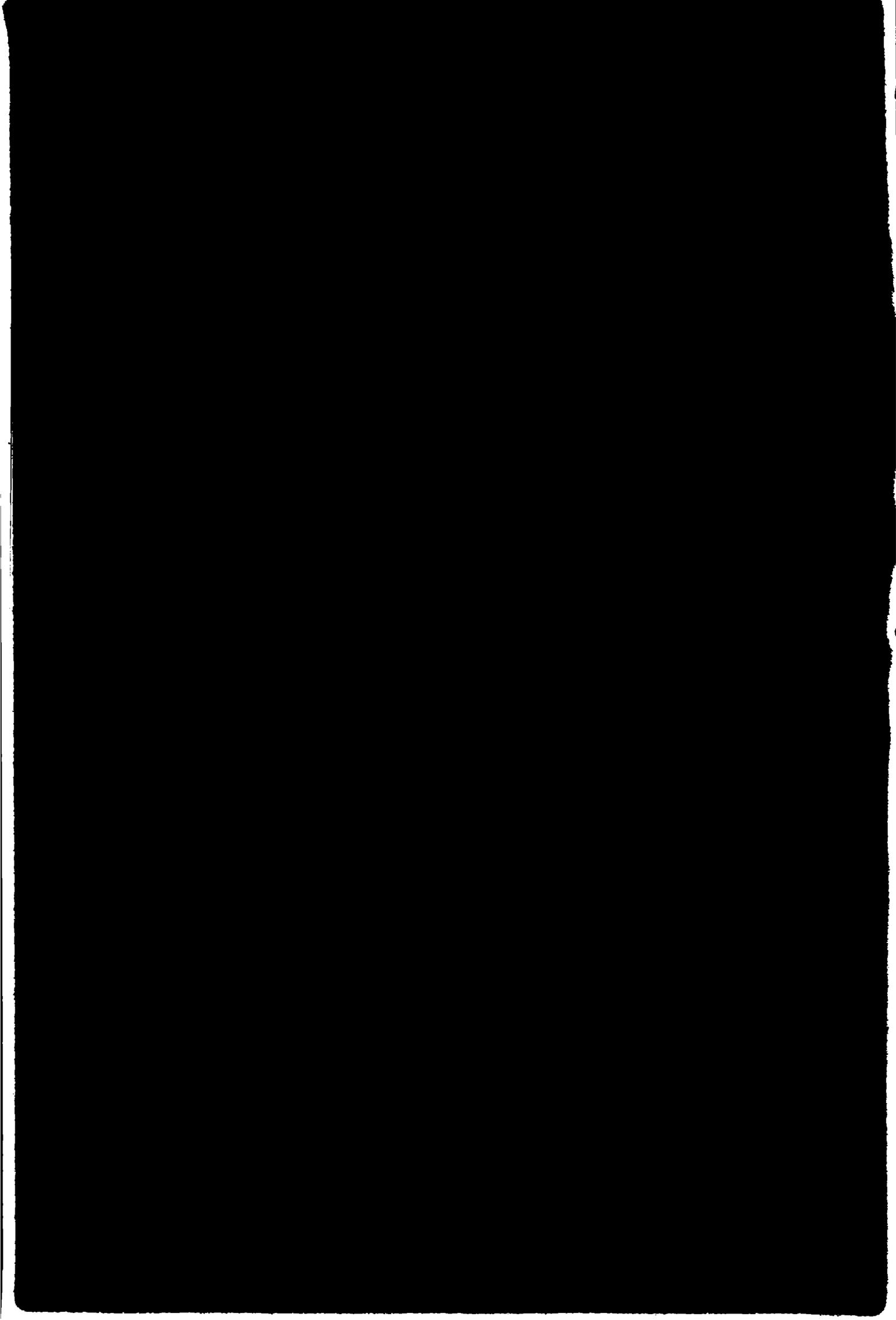
donde $E_{c,a}$ es el potencial de corrosión del metal en la solución interna de las picaduras, η es la polarización

que debe aplicarse para obtener una densidad de corriente anódica neta dentro de las picaduras, E_{inh} representa el sobrepotencial causado por la presencia de inhibidores en el medio corrosión y ϕ es la contribución del potencial eléctrico dentro de las picaduras.

- 29) También en soluciones ácidas de cloruros, NaCl 1,0 M, pH=3,0 y HCl 1,0 M, el níquel presenta un potencial de picado definido; sin embargo, el picado observado en este medio no corresponde a un proceso de ruptura de la pasividad, pues el mismo se desarrolla sobre una superficie que está sufriendo una disolución generalizada y no sobre una superficie metálica pasiva. No pudieron establecerse cuales son las condiciones determinantes de este comportamiento.
- 30) El potencial crítico de picado, y también sus variaciones en presencia de inhibidores o aniones reducibles, encuentran explicación, en todos los sistemas estudiados, a través del mecanismo que asigna el papel fundamental en el proceso de ruptura de la pasividad a la subsistencia de una acidificación localizada en la interfase metal-solución.
- 31) Existe buena coincidencia entre el conjunto de evidencias experimentales obtenidas y las predicciones que respecto al efecto del medio corrosivo sobre el potencial de ruptura fueron realizadas sobre la base de considerar los perfiles de concentraciones iónicas dentro de las picaduras y que el potencial de ruptura es el valor de potencial que se debe aplicar para obtener dentro de las picaduras las condiciones de densidad de corriente y acidificación que aseguran el crecimiento estable de las mismas.



DR. JOSE R. GALVELE
JEFE
DIVISION CORROSION



APENDICE A

CÁLCULO DE LOS DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO DE LOS SISTEMAS
 Cd-I⁻-H₂O Y Cd-Cl⁻-H₂O A 25°C

El diagrama de equilibrio potencial-pH del sistema Cd-H₂O (182) fué modificado a fin de considerar las variaciones que se producen en los dominios de estabilidad termodinámica de las distintas especies en presencia de iones agresivos que pueden formar complejos solubles de gran estabilidad, como es el caso de los iones ioduro y cloruro. En ambos sistemas se consideró únicamente la formación del complejo más estable, CdI₄⁻² y CdCl₃⁻, respectivamente. Los diagramas fueron calculados suponiendo una solución que contenga 1 ión-gramo de anión complejante disuelto por litro a 25°C, mientras que para la concentración de ión cadmio total en solución se eligieron dos valores: 10⁻⁶ M y 1,0 M. Tal como fué considerado por Pourbaix en la construcción de su diagrama, se supuso que la especie estable en el dominio de pasividad es el Cd(OH)₂ inactivo. Las constantes de equilibrio de las reacciones químicas y los potenciales de equilibrio normales de las reacciones electroquímicas fueron calculados a partir de los potenciales químicos de las sustancias intervinientes mediante las relaciones:

$$\ln K = - \frac{\nu \mu^\circ}{RT} \quad (\text{A.1})$$

y

$$E^\circ = \frac{\nu \mu^\circ}{nF} \quad (\text{A.2})$$

donde ν son los coeficientes estequiométricos y μ° los po-

tenciales químicos normales a 25°C. Si los potenciales químicos se expresan en calorías/mol, el potencial eléctrico en voltios y se cambia logaritmos naturales por logaritmos decimales, las ecuaciones A.1 y A.2 adoptan la forma:

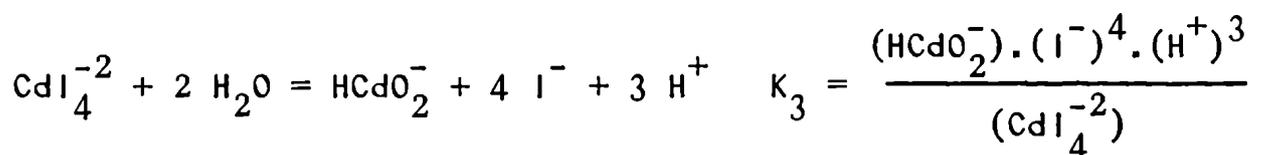
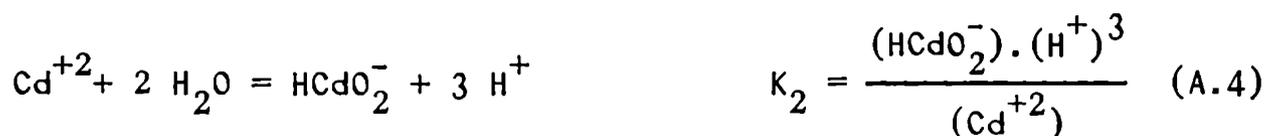
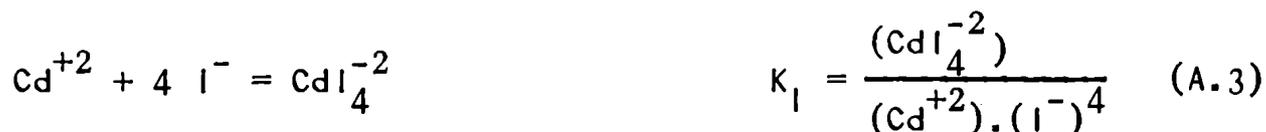
$$\log K = - \frac{\nu \mu^\circ}{1363} \quad \text{a } 25^\circ\text{C} \quad (\text{A.1}')$$

y

$$E_o^\circ = \frac{\nu \mu^\circ}{23060 n} \quad (\text{A.2}')$$

i) Construcción del diagrama de equilibrio del sistema Cd-I⁻-H₂O.

Para calcular la concentración de las diferentes especies iónicas en solución se consideraron las siguientes reacciones:



(A.5)

donde K₁, K₂ y K₃ son las constantes de equilibrio correspondientes. Los valores adoptados para las mismas están dados en la Tabla VIII. Además se tienen dos ecuaciones complementarias, a sa-

ber:

$$(\text{Cd}^{+2}) + (\text{CdI}_4^{-2}) + (\text{HCdO}_2^-) = (\text{Cd}^{+2})_{\text{total}} \quad (\text{A.6})$$

$$(\text{I}^-) + 4 (\text{CdI}_4^{-2}) = (\text{I}^-)_{\text{total}} = 1 \quad (\text{A.7})$$

que son los balances de masa correspondientes al ión cadmio y al ión ioduro.

Si es $(\text{I}^-)_{\text{total}} = 1 \text{ M}$ y $(\text{Cd}^{+2})_{\text{total}} = 10^{-6} \text{ M}$ es posible suponer que todo el ión ioduro está libre, de modo que la ecuación A.7 queda reducida a

$$(\text{I}^-) = 1 \quad (\text{A.7}')$$

Con esta aproximación y despreciando la hidrólisis, lo cual es razonable teniendo en cuenta los valores de las constantes de equilibrio, resulta:

$$(\text{Cd}^{+2}) = 2,35 \cdot 10^{-13} \text{ M} \text{ y } (\text{CdI}_4^{-2}) = (\text{Cd}^{+2})_{\text{total}} = 10^{-6} \text{ M}$$

Por otra parte, cuando se considera $(\text{Cd}^{+2})_{\text{total}} = 1 \text{ M}$ ya no es posible suponer que todo el ión ioduro está libre. En estas condiciones, despreciando la hidrólisis se tiene:

$$(\text{Cd}^{+2}) + (\text{CdI}_4^{-2}) = 1 \quad (\text{A.6}')$$

$$(\text{I}^-) + 4 (\text{CdI}_4^{-2}) = 1 \quad (\text{A.7}'')$$

La ecuación A.3 se resuelve para (CdI_4^{-2}) y la expresión resultante se introduce en las ecuaciones A.6' y A.7''

$$(Cd^{+2}) + K_1 (Cd^{+2}) \cdot (I^-)^4 = 1 \quad (A.8)$$

$$(I^-) + 4 K_1 (Cd^{+2}) \cdot (I^-)^4 = 1 \quad (A.9)$$

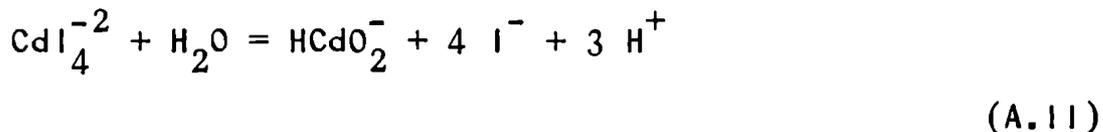
Resolviendo la ecuación A.8 para (Cd^{+2}) , introduciendo la expresión resultante en A.9 y reagrupando, se obtiene:

$$K_1 (I^-)^5 + 3 K_1 (I^-)^4 + (I^-) - 1 = 0 \quad (A.10)$$

La ecuación A.10 se resuelve para (I^-) y con este valor se calcula (Cd^{+2}) de la ecuación A.8 y (CdI_4^{-2}) de la ecuación A.7". Los valores obtenidos son los siguientes: $(I^-) = 0,0166$ M, $(Cd^{+2}) = 0,756$ M y $(CdI_4^{-2}) = 0,244$ M.

Los datos termodinámicos utilizados en la construcción del diagrama figuran en la Tabla VIII. El potencial químico del ión CdI_4^{-2} , para el cual no se hallaron datos en la bibliografía, fué calculado a partir de la constante de equilibrio de la reacción A.3 y de los potenciales químicos de las sustancias reaccionantes mediante la ecuación A.1'. Las reacciones y fórmulas de equilibrio seleccionadas fueron las siguientes:

1) Reacciones homogéneas en las que intervienen dos sustancias solubles



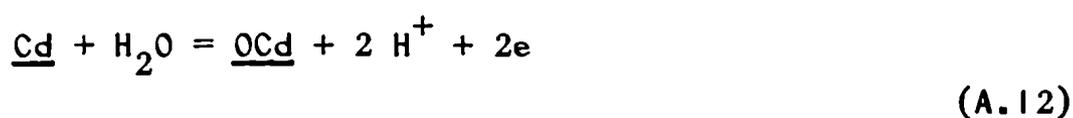
$$\log \frac{(HCdO_2^-)}{(CdI_4^{-2})} = -39,98 - 4 \log (I^-) + 3 \text{ pH}$$

El límite de los dominios de predominancia relativa de las dos especies solubles se determina para $(HCdO_2^-) = (CdI_4^{-2})$,

siendo el correspondiente valor de pH

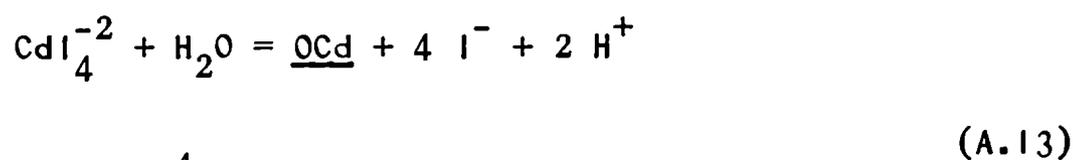
$$\text{pH} = \frac{39,98 + 4 \log (I^-)}{3}$$

2) Reacciones heterogéneas en las que intervienen dos sustancias sólidas



$$E_o = 0,005 - 0,0591 \text{ pH}$$

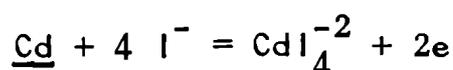
3) Reacciones heterogéneas en las que intervienen una sustancia sólida y una sustancia soluble



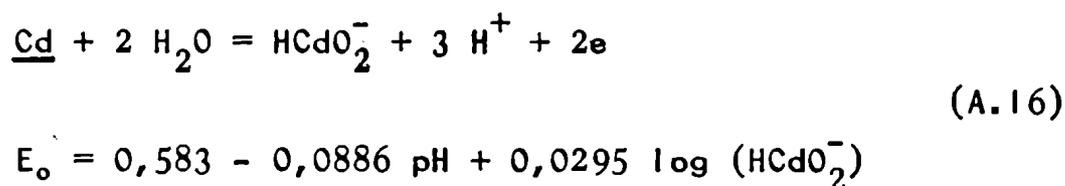
$$\log \frac{(I^-)^4}{(\text{CdI}_4^{-2})} = -20,4 + 2 \text{ pH}$$



$$\log (\text{HCdO}_2^-) = -19,54 + \text{pH}$$



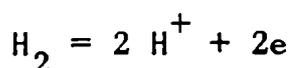
$$E_o = -0,598 + 0,0295 \log \frac{(\text{CdI}_4^{-2})}{(I^-)^4} \quad (\text{A.15})$$



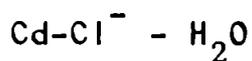
Con estos datos se construyó el diagrama de la Fig. 102, en el cual las líneas llenas indicadas con los números -6 y 0 son las líneas de equisolubilidad de las diferentes sustancias sólidas obtenidas para $(\text{Cd}^{+2})_{\text{total}} = 10^{-6} \text{ M}$ y $(\text{Cd}^{+2})_{\text{total}} = 1,0 \text{ M}$, respectivamente. Las líneas punteadas señalan las condiciones en que se igualan las concentraciones de las especies solubles CdI_4^{-2} y HCdO_2^- . Finalmente, la línea a es la representación de la ecuación

$$E_{o,a} = 0,000 - 0,0591 \text{ pH}$$

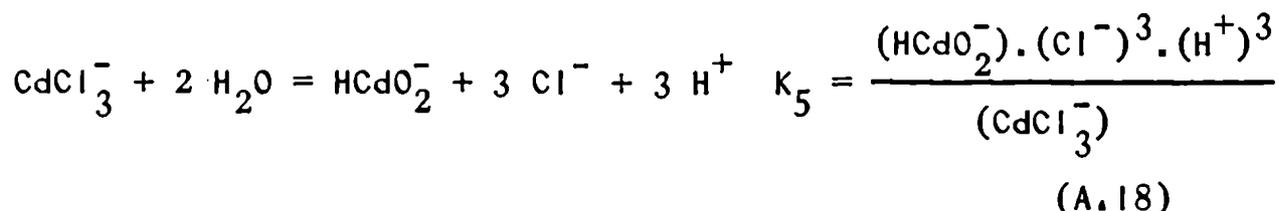
que corresponde al equilibrio de reducción del agua de acuerdo a la reacción



ii) Construcción del diagrama de equilibrio del sistema



La concentración de las diferentes especies iónicas en solución se calculó en forma similar a la descrita para el sistema $\text{Cd-I}^- - \text{H}_2\text{O}$, para lo cual, además de la reacción A.4 se consideraron las siguientes reacciones:



siendo K_4 y K_5 las respectivas constantes de equilibrio, cuyo valor está dado en la Tabla VIII. Las ecuaciones correspondientes a los balances de masa son:

$$(\text{Cd}^{+2}) + (\text{CdCl}_3^{-}) + (\text{HCdO}_2^{-}) = (\text{Cd}^{+2})_{\text{total}} \quad (\text{A.19})$$

$$(\text{Cl}^{-}) + 3 (\text{CdCl}_3^{-}) = (\text{Cl}^{-})_{\text{total}} = 1 \quad (\text{A.20})$$

Utilizando el tratamiento matemático y las aproximaciones descritas en el apartado anterior se obtuvieron los siguientes resultados:

Para $(\text{Cd}^{+2})_{\text{total}} = 10^{-6}$ M es $(\text{Cd}^{+2}) = 4,9 \cdot 10^{-9}$ M y

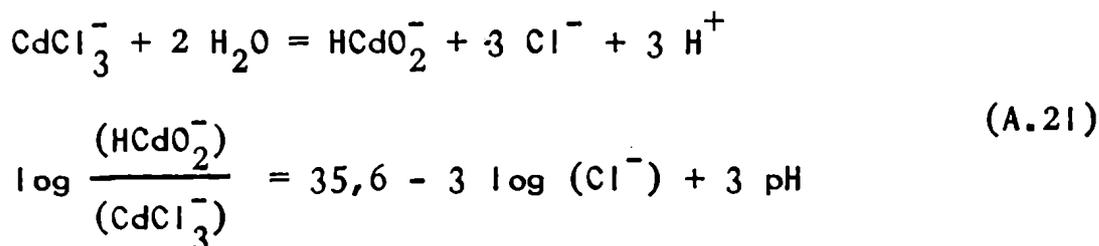
$$(\text{CdCl}_3^{-}) = (\text{Cd}^{+2})_{\text{total}} = 10^{-6} \text{ M.}$$

Para $(\text{Cd}^{+2})_{\text{total}} = 1,0$ M es $(\text{Cd}^{+2}) = 0,71$ M, $(\text{CdCl}_3^{-}) = 0,29$ M

y $(\text{Cl}^{-}) = 0,126$ M.

Con estos valores y los datos termodinámicos que figuran en la Tabla VIII se construyó el diagrama de la Fig. 103, en el cual las líneas indicadas con los números -6 y 0 y la línea a tienen el mismo significado anterior. El potencial químico del ión CdCl_3^- fué calculado a partir de la constante de equilibrio de la reacción A.17 y de los potenciales químicos de las sustancias reaccionantes mediante la ecuación A.1'. A continuación se dan las reacciones seleccionadas y sus correspondientes ecuaciones de equilibrio.

- 1) Reacciones homogéneas en las que intervienen dos sustancias solubles.



El límite de los dominios de predominancia relativa de las dos especies solubles está dado por:

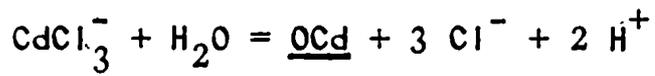
$$\text{pH} = \frac{35,6 + 3 \log (\text{Cl}^-)}{3} \quad (\text{A.21}')$$

- 2) Reacciones heterogéneas en las que intervienen dos sustancias sólidas



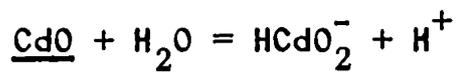
- 3) Reacciones heterogéneas en las que intervienen una sustancia

sólida y una sustancia soluble.



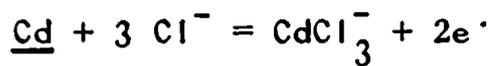
(A.23)

$$\log \frac{(\text{Cl}^-)^3}{(\text{CdCl}_3^-)} = -16,1 + 2 \text{pH}$$



(A.24 = A.14)

$$\log(\text{HCdO}_2^-) = -19,54 + \text{pH}$$



$$E_o = -0,471 + 0,0295 \log \frac{(\text{CdCl}_3^-)}{(\text{Cl}^-)^3}$$

(A.25)



(A.26 = A.16)

$$E_o = 0,583 - 0,0886 \text{pH} + 0,0295 \log (\text{HCdO}_2^-)$$

TABLA VIII

VALORES TERMODINAMICOS UTILIZADOS EN LA CONSTRUCCION DE LOS
DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO

CONSTANTES DE EQUILIBRIO

$$K_1 = (\text{CdI}_4^{-2}) / (\text{Cd}^{+2}) \cdot (\text{I}^-)^4 = 4,26 \cdot 10^6 \quad (204)$$

$$K_2 = (\text{HCdO}_2^-) \cdot (\text{H}^+)^3 / (\text{Cd}^{+2}) = 10^{-33,34} \quad (205)$$

$$K_3 = (\text{HCdO}_2^-) \cdot (\text{I}^-)^4 \cdot (\text{H}^+)^3 / (\text{CdI}_4^{-2}) = 10^{-39,98} \quad \text{Calculada}$$

$$K_4 = (\text{CdCl}_3^-) / (\text{Cd}^{+2}) \cdot (\text{Cl}^-)^3 = 204 \quad (204)$$

$$K_5 = (\text{HCdO}_2^-) \cdot (\text{Cl}^-)^3 \cdot (\text{H}^+)^3 / (\text{CdCl}_3^-) = 10^{-35,6} \quad \text{Calculada}$$

POTENCIALES QUIMICOS NORMALES A 25°C

Sustancia	μ° (Cal.)	(Ref.)
H ⁺	0	
Cd ⁺²	-18.580	(206)
OCd hyd.	-56.440	(206)
H ₂ O	-56.690	(206)
I ⁻	-12.350	(206)
Cl ⁻	-31.350	(206)
CdI ₄ ⁻²	-77.016	Calculado
CdCl ₃ ⁻	-115.778	Calculado
HCdO ₂ ⁻	-86.500	(206)

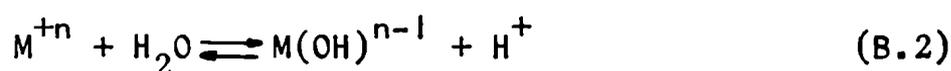
APENDICE B

CALCULO DE LOS PERFILES DE CONCENTRACION EN EL INTERIOR DE UNA PICADURA UNIDIRECCIONAL DE HIERRO EN PRESENCIA DE LA SAL DE UN ANION DE ACIDO DEBIL

Cuando el medio corrosivo, que se supone una solución acuosa de la sal sódica de un anión de ácido fuerte, contiene también una sal de un anión de ácido débil se establece en el interior de la picadura el equilibrio:



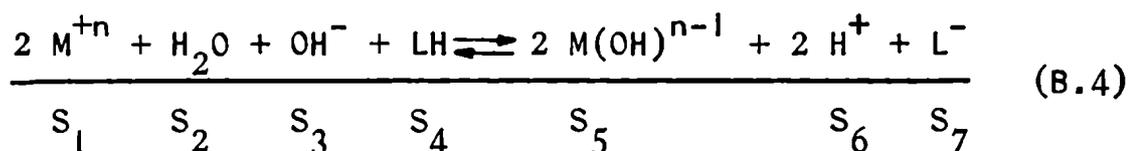
siendo LH el ácido débil y L^- el anión del mismo. De acuerdo al modelo descrito en la Sección 3.4., las otras reacciones de equilibrio que tienen lugar son:



y



Para tener en cuenta el efecto del ácido débil y también el de los iones OH^- , se considera la siguiente reacción total:



De acuerdo a esta ecuación existen siete especies en el interior de la picadura cuya concentración debe calcularse. El

tratamiento matemático utilizado para resolver este sistema, en el cual se establece un equilibrio químico en el interior de la capa de difusión, es el descrito por Vetter (207). Según el mismo se debe considerar el transporte de cada uno de los diferentes átomos que aparecen en las especies S_1-S_7 , en este caso M, O, H y L, debido a la difusión de las mismas, obteniéndose la siguiente serie de ecuaciones diferenciales:

$$D_1 \frac{dC_1}{dx} + D_5 \frac{dC_5}{dx} = \frac{i}{nF} \quad (\text{B.5})$$

para el flujo de las especies que contienen átomos del metal.

$$D_2 \frac{dC_2}{dx} + D_3 \frac{dC_3}{dx} + D_5 \frac{dC_5}{dx} = 0 \quad (\text{B.6})$$

para el flujo de las especies que contienen átomos de oxígeno.

$$2 D_2 \frac{dC_2}{dx} + D_3 \frac{dC_3}{dx} + D_4 \frac{dC_4}{dx} + D_5 \frac{dC_5}{dx} + D_6 \frac{dC_6}{dx} = 0 \quad (\text{B.7})$$

para el flujo de las especies que contienen átomos de hidrógeno, y

$$D_4 \frac{dC_4}{dx} + D_7 \frac{dC_7}{dx} = 0 \quad (\text{B.8})$$

para el flujo de las especies que contienen átomos de L. Hay, además, dos ecuaciones complementarias correspondientes a la aplicación de la ley de acción de masas a las reacciones B.1; y B.2, y una tercera que es el producto iónico del agua:

$$K_a = \frac{C_7 \cdot C_6}{C_4} \quad (\text{B.9})$$

$$*K_1 = \frac{C_5 \cdot C_6}{C_1} \quad (\text{B.10})$$

$$K_w = C_3 \cdot C_6 \quad (\text{B.11})$$

En estas ecuaciones D_j es el coeficiente de difusión en cm^2/seg y C_j la concentración en moles/cm^3 de la especie j , n es el número de electrones intercambiados en la reacción de disolución, F es la constante de Faraday, K_a es la constante de equilibrio de la reacción B.1, $*K_1$ es la constante de equilibrio de la reacción B.2, i es la densidad de corriente en el interior de la picadura en A/cm^2 , y x es la profundidad de la picadura en cm , siendo $x=0$ en la boca de la picadura. Los cálculos se efectuaron para el caso del hierro en presencia de borato de sodio, de modo que es $L=\text{borato}$ y $n=2$. Las condiciones de contorno elegidas fueron:

$$\begin{aligned} \text{Para } x=0 \text{ es } C_1^0 &= 0 \\ C_4^0 &= C_7^0 = 10^{-1}; 10^{-2}; 10^{-3} \text{ y } 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} \\ C_5^0 &= 0 \\ C_6^0 &= K_a \frac{C_4^0}{C_7^0} = K_a \\ C_3^0 &= \frac{K_w}{C_6^0} = \frac{K_w}{K_a} \end{aligned}$$

Los valores adoptados para las constantes de equilibrio fueron $K_a = 10^{-9,23} \text{ M.l}^{-1}$ y $*K_1 = 10^{-7} \text{ M.l}^{-1}$, mientras que para los coeficientes de difusión se consideró: $D_1 = D_2 = D_4 = D_5 = D_7 = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$, $D_3 = 5,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$ y $D_6 = 9,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$.

Multiplicando la ecuación B.6 por 2 y restándola de la ec. B.7 se eliminan los términos en C_2

$$-D_3 \frac{dC_3}{dx} + D_4 \frac{dC_4}{dx} - D_5 \frac{dC_5}{dx} + D_6 \frac{dC_6}{dx} = 0 \quad (\text{B.12})$$

Resolviendo la ecuación B.11 para C_3 , introduciendo la expresión resultante en la ecuación B.12 e integrando se obtiene:

$$-D_3 \cdot \frac{K_w}{C_6} + D_4 \cdot C_4 - D_5 \cdot C_5 + D_6 \cdot C_6 = k \quad (\text{B.13})$$

Resolviendo la ecuación B.10 para C_1 , introduciendo la expresión resultante en la ecuación B.5 e integrando, se obtiene:

$$\frac{n \cdot F \cdot D_1}{*K_1} \cdot C_5 \cdot C_6 + n \cdot F \cdot D_5 \cdot C_5 = x \cdot i + k' \quad (\text{B.14})$$

Resolviendo la ecuación B.9 para C_7 , introduciendo la expresión resultante en la ecuación B.8 e integrando se obtiene:

$$D_4 \cdot C_4 + D_7 \cdot K_a \cdot \frac{C_4}{C_6} = k'' \quad (\text{B.15})$$

Los valores de k, k' y k'' se calculan utilizando las condiciones de contorno

$$k = D_4 \cdot C_4^0 + D_6 \cdot 10^{-9,23} - D_3 \cdot K_w \cdot 10^{9,23}$$

$$k' = 0$$

$$k'' = D_4 \cdot C_4^0 + \frac{D_7 \cdot K_a}{10^{-9,23}} \cdot C_4^0$$

La ecuación B.15 se resuelve para C_4 y la expresión resul-

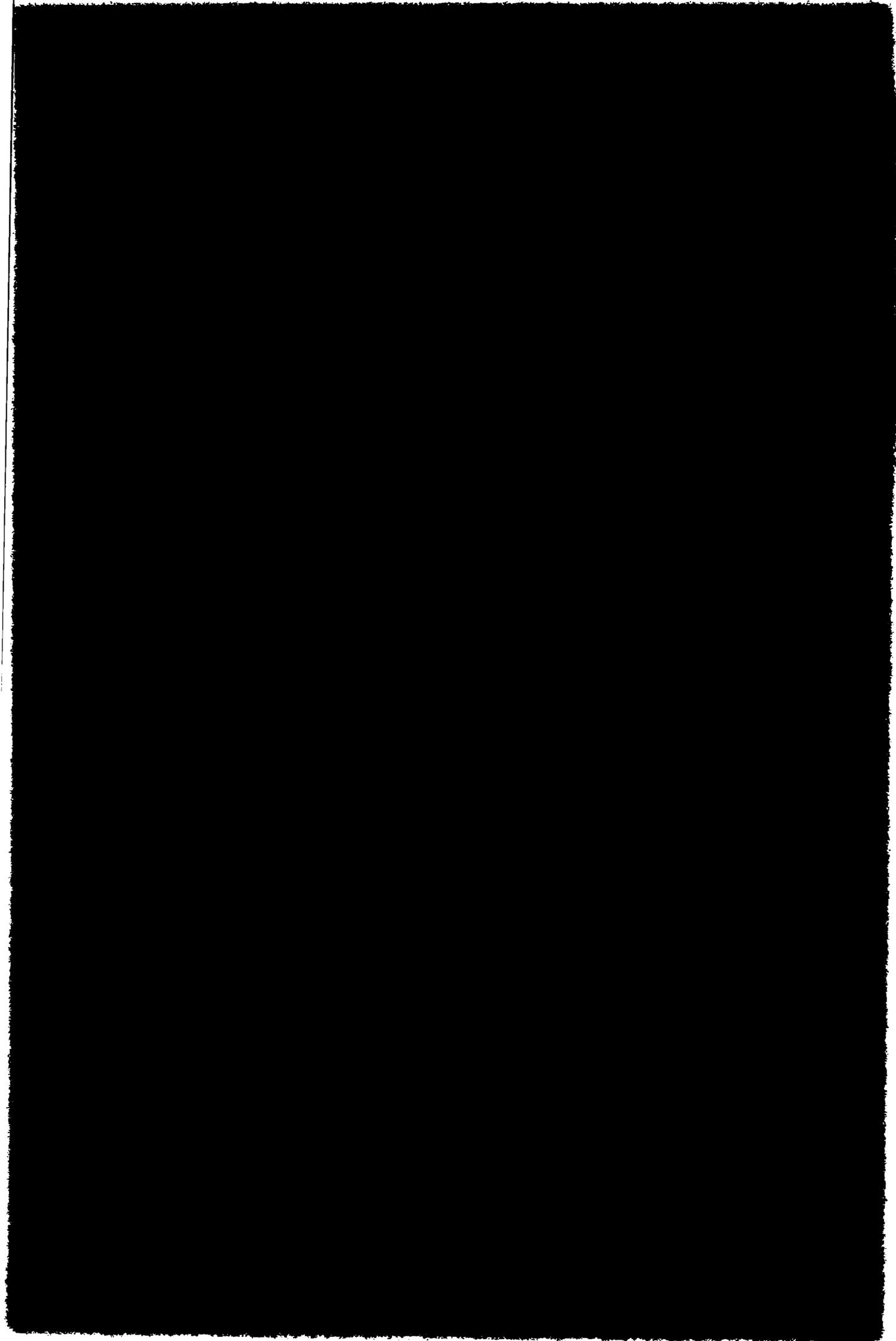
tante se introduce en la ecuación B.13.

$$-D_3 \cdot \frac{k_w}{C_6} + D_4 \cdot \frac{k'' \cdot C_6}{D_4 \cdot C_6 + D_7 \cdot K_a} - D_5 \cdot C_5 + D_6 \cdot C_6 = 0 \quad (\text{B.16})$$

La ecuación B.16 se resuelve para C_5 y la expresión resultante se introduce en la ecuación B.14. Simplificando y agrupando se obtiene:

$$\begin{aligned} & \frac{n \cdot F}{*K_1} \cdot D_6 \cdot C_6 + (n \cdot F \cdot D_6 - \frac{n \cdot F \cdot k}{*K_1}) \cdot C_6 - n \cdot F \cdot D_3 \cdot K_w \cdot \frac{1}{C_6} - \\ & - \left(\frac{n \cdot F \cdot D_3 \cdot K_w}{*K_1} + n \cdot F \cdot k \right) + \frac{n \cdot F}{*K_1} \cdot \frac{D_4 \cdot k'' \cdot C_6^2}{D_4 \cdot C_6 + D_7 \cdot K_a} + \frac{n \cdot F \cdot D_4 \cdot k'' \cdot C_6}{D_4 \cdot C_6 + D_7 \cdot K_a} = x \cdot i \end{aligned} \quad (\text{B.17})$$

Dando valores a C_6 se calcula el parámetro $x \cdot i$. Con el mismo valor de C_6 se calculan C_4 de la ecuación B.15 y C_5 de la ecuación B.16. C_7 , C_1 y C_3 se calculan de las ecuaciones B.9, B.10 y B.11, respectivamente. No se efectuaron cálculos para C_2 .



REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. U.F. FRANK, 1st International Congress on Metallic Corrosion, London 1961, Butterworths, London 1962, p.120.
2. I.L. ROSENFELD e I.S. DANILOV, Corrosion Science, 7, 129 (1967).
3. I.L. ROSENFELD e I.S. DANILOV, 3rd International Congress on Metallic Corrosion, Moscú 1966, Swetz & Zeitlinger, Amsterdam 1969, Vol. 1, p. 139.
4. A.P. BOND, G.F. BOLLING, H.A. DOMIAN y H. BILONI, J. Electrochem. Soc., 113, 773 (1966).
5. H. KAESCHE, Corrosion, Treatments, Protection, Finition, 389 (1969).
6. S.M. DE DE MICHELI y J.R. GALVELE, Metallurgia (ABM), 27, 589 (1971).
7. Ya.M. KOLOTYRKIN, 1st International Congress on Metallic Corrosion, London 1961, Butterworths, London 1962, p. 10.
8. T.R. BECK, Localized Corrosion, Ed. R.W. Staehle, B.F. Brown, J. Kruger y A. Agrawal, NACE, Houston 1974, p. 644.
9. K.J. VETTER y H.H. STREHLOW, Berichte der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie, 74, 449 (1970).
10. K.S. RAJAGOPALAN y K. VENU, Corrosion Science, 8, 557 (1968).
11. J. ENGELL y N.D. STOLICA, Archiv für das Eisenhüttenwesen, 30, 239 (1959).
12. I.A. AMMAR y S. DARWISH, Electrochimica Acta, 13, 781 (1968).
13. R. GRESSMANN, Corrosion Science, 8, 325 (1968).
14. H.H. STREHLOW y J. WENNERS, Z. für Physikalische Chemie N.F., 98, 199 (1975).
15. W. SCHWENK, Corrosion, 20, 129t (1964); 2nd International Congress on Metallic Corrosion, Nueva York 1963, NACE 1966,

- p. 256.
16. S. SZKLARSKA SMIALOWSKA, *Localized Corrosion*, Ed. R.W. Staehle, B.F. Brown, J. Kruger y A. Agrawal, NACE, Houston 1974, p. 312.
 17. S.SZKLARSKA SMIALOWSKA, *Corrosion*, 27, 223 (1971).
 18. Ya.M. KOLOTYRKIN, *Corrosion*, 19, 261t (1963); 2nd International Congress on Metallic Corrosion, Nueva York 1963, NACE 1966, p. 23.
 19. L.I. FREIMAN y Ya.M. KOLOTYRKIN, *Corrosion Science*, 5, 199 (1965).
 20. A.B. IJZERMANS, *Corrosion Science*, 10, 607 (1970).
 21. M. JANIK CZACHOR, *Bulletin de l'Académie Polonaise des Sciences*, 21 159 (1973).
 22. D.E. DAVIES y M.M. LOTLIKAR, *British Corrosion Journal*, 1, 149 (1966).
 23. T.R. BECK, *J. Electrochem.Soc.*, 120, 1310 (1973).
 24. G. SUSSEK y M. KESTEN, *Corrosion Science*, 15, 225 (1975).
 25. N. STOLICA, *Corrosion Science*, 9, 455 (1969).
 26. M. POURBAIX, L. KLIMZACK-MATHIEU, Ch. MERTENS, J. MEUNIER, Cl. VANLEUGEN HAGHE, L. DE MUNCK, J. LAUREYS, L. NEELEMANS y M. WARZEE, *Corrosion Science*, 3, 239 (1963).
 27. V. HOSPADARUK y J.V. PETROCELLI, *J. Electrochem. Soc.*, 113, 878 (1966).
 28. H.P. LECKIE, *J. Electrochem. Soc.*, 117, 1152 (1970).
 29. J.R. GALVELE y S.M. DE DE MICHELI, *Corrosion Science*, 10, 795 (1970).
 30. S. SMIALOWSKA y M. JANIK CZACHOR, *Localized Corrosion*, Ed. R.W. Staehle, B.F. Brown, J. Kruger y A. Agrawal, NACE, Houston 1974, p. 353.
 31. S.M. DE DE MICHELI y J.R. GALVELE, V Jornadas Metalúrgicas de la SAM, Buenos Aires, 1972, CNEA, TE 1582, 1972.

32. S.M. DE DE MICHELI, *Reviews on Coatings and Corrosion*, Freund Publishing House, Tel Aviv, en publicación.
33. R.L. COWAN y C.S. TEDMON Jr., *Advances in Corrosion Science and Technology*, Ed. M. Fontana y R.W. Staehle, Plenum Press, Nueva York 1973, vol. 3, p. 293.
34. U.R. EVANS, *The Corrosion and Oxidation of Metals*, Edward Arnold Ltd., London 1960, p.2.
35. J.R. GALVELE, S.M. DE DE MICHELI, I.L. MULLER, S.B. DE WEXLER e I.L. ALANIS, *Localized Corrosion*, Ed. R.W. Staehle, B.F. Brown, J. Kruger y A. Agrawal, NACE, Houston 1974, p. 580.
36. G. CRAGNOLINO y J.R. GALVELE, *Jornadas de Electroquímica y Corrosión*, La Plata, 5-7 Noviembre 1975.
37. B.E. WILDE, *Localized Corrosion*, Ed. R.W. Staehle, B.F. Brown, J. Kruger y A. Agrawal, NACE, Houston 1974, p.342.
38. I.L. ROSENFELD, *Localized Corrosion*, Ed. R.W. Staehle, B.F. Brown, J. Kruger y A. Agrawal, NACE, Houston 1974, p. 373.
39. H.W. PICKERING y R.P. FRANKENTHAL, *Localized Corrosion*, Ed. R.W. Staehle, B.F. Brown, J. Kruger y A. Agrawal, NACE, Houston 1974, p. 261.
40. B.F. BROWN, *Corrosion*, 26, 249 (1970).
41. J. NEWMAN, *Localized Corrosion*, Ed. R.W. Staehle, B.F. Brown, J. Kruger y A. Agrawal, NACE, Houston 1974, p. 45.
42. R.R. SHUCK y J.L. SWEDLOW, *Localized Corrosion*, Ed. R.W. Staehle, B.F. Brown, J. Kruger y A. Agrawal, NACE, Houston 1974, p. 190.
43. H. KAESCHE, *Z. für Physikalische N.F.*, 34, 87 (1962).
44. H.H. UHLIG, *Corrosion Handbook*, John Wiley & Sons, Inc., New York 1948, p. 167.
45. M. POURBAIX, *Corrosion*, 26, 431 (1970).

46. S. SMIALOWSKA y M. JANIK CZACHOR, *British Corrosion Journal*, 4, 138 (1969).
47. B.E. WILDE y E. WILLIAMS, *Electrochimica Acta*, 16, 1971 (1971).
48. A. BROLI, H. HOLTAN y K. PRESTRUD, *Corrosion*, 30, 427 (1974).
49. A.P. BOND y E.A. LIZLOVS, *J. Electrochem. Soc.*, 115, 1130 (1968).
50. G. HERBSLEB y W. SCHWENK, *Corrosion Science*, 13, 739 (1973).
51. Y. HISAMATSU, T. YOSHII y Y. MATSUMURA, *Localized Corrosion*, Ed. R.W. Staehle, B.F. Brown, J. Kruger y A. Agrawal, NACE, Houston 1974, p. 427.
52. M.M. LOTLIKAR y D.E. DAVIES, 3rd International Congress on Metallic Corrosion, Moscú 1966, Swetz & Zeitlinger, Amsterdam 1969, Vol. 1, p. 167.
53. Y. HISAMATSU, *Passivity and its Breakdown on Iron and Iron Base Alloys*, USA-Japan Seminar, Honolulu (Hawaii), Marzo 10-12, 1975.
54. H. BOHNI y H.H. UHLIG, *J. Electrochem. Soc.*, 116, 906 (1969).
55. H.P. LECKIE y H.H. UHLIG, *J. Electrochem. Soc.*, 113, 1262 (1966).
56. G. BIANCHI, A. CERQUETTI, F. MAZZA y S. TORCHIO, *Corrosion Science*, 10, 19 (1970).
57. W.D. FRANCE y N.D. GREENE, *Corrosion*, 26, 1 (1970).
58. R.F. STEIGERWALD, *Corrosion*, 22, 107 (1966).
59. B.E. WILDE y E. WILLIAMS, *J. Electrochem. Soc.*, 117, 775 (1970).
60. B.E. WILDE y E. WILLIAMS, *J. Electrochem. Soc.*, 118, 1057 (1971).
61. M. JANIK CZACHOR, *British Corrosion Journal*, 6, 57 (1971)
62. E.A. LIZLOVS y A.P. BOND, *J. Electrochem. Soc.*, 116, 574 (1969).

63. E.A. LIZLOVS y A.P. BOND, *Corrosion*, 31, 219 (1975).
64. W. SCHWENK, *Corrosion Science*, 5, 245 (1965).
65. G. HERBSLEB y W. SCHWENK, *Corrosion Science*, 9, 615 (1969).
66. S. SMIALOWSKA y M. JANIK CZACHOR, *Corrosion Science*, 7, 65 (1967).
67. M. JANIK CZACHOR, E. LUNARSKA y S. SMIALOWSKA, *Corrosion*, 31, 394 (1975).
68. T.P. HOAR, *Corrosion Science*, 7, 341 (1967).
69. M. DE CASTRO y J.R. GALVELE, Resúmenes Ira. Reunión Latinoamericana de Electroquímica, La Plata, Agosto 1972, p. 163.
70. C.J. SEMINO y J.R. GALVELE, *Corrosion Science*, 16, 297 (1976).
71. T. KOIZUMI y H.H. UHLIG, *J. Electrochem. Soc.*, 121, 1137 (1974).
72. N. PESSALL y C. LIU, *Corrosion Science*, 16, 1987 (1971).
73. P.E. MORRIS y R.C. SCARBERRY, *Corrosion*, 28, 444 (1972).
74. J. AUGUSTYNSKI, F. DALARD y J.C. SOHM, *Corrosion Science*, 12, 713 (1972).
75. J. AUGUSTYNSKI, *Corrosion Science*, 13, 955 (1973).
76. S. SMIALOWSKA, *Corrosion Science*, 11, 209 (1971).
77. K.S. RAJAGOPALAN, K. VENU y M. VISWANATHAN, *Corrosion Science*, 9, 169 (1969).
78. H. KAESCHE, *Z. für Physikalische Chemie N.F.*, 26, 138 (1960).
79. K. SUGIMOTO, Y. SAWADA y S. MORIOKA, *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 13, 345 (1972).
80. I.L. MULLER, Tesis, Universidad Nacional de Rosario, Argentina, 1974.
81. J. HORVATH y H.H. UHLIG, *J. Electrochem. Soc.*, 115, 791 (1968).
82. F.G. HODGE y B.E. WILDE, *Corrosion*, 26, 146 (1970).
83. N.D. TOMASHOV, G.P. CHERNOVA y O.N. MARCOVA, *Corrosion*, 20, 166t (1964).

84. H. BOHNI y H.H. UHLIG, *Corrosion Science*, 9, 353 (1969).
85. M. JANIK CZACHOR, A. SZUMMER y S. SMIALOWSKA, *British Corrosion Journal*, 7, 90 (1972).
86. E. LUNARSKA, S. SMIALOWSKA y M. JANIK CZACHOR, *Corrosion*, 31, 231 (1975).
87. M.A. STREICHER, *Corrosion*, 30, 77 (1974).
88. H.H. UHLIG, *Corrosion Handbook*, John Wiley & Sons Inc., New York 1948, p. 165.
89. M. ZAMIN y M.B. IVES, *J. Electrochem. Soc.*, 121, 1141 (1974).
90. I.G. MURGULESCU, O. RADOVICI y M. BORDA, *Corrosion Science*, 5, 613 (1965).
91. K.J. VETTER y H.H. STREHBLow, *Localized Corrosion*, Ed. R.W. Staehle, B.F. Brown, J. Kruger y A. Agrawal, NACE, Houston 1974, p. 240.
92. J. POSTLETHWAITE, *Electrochimica Acta*, 12, 333 (1967).
93. M.F. ABD RABBOH y P.J. BODEN, *Localized Corrosion*, Ed. R.W. Staehle, B.F. Brown, J. Kruger y A. Agrawal, NACE, Houston 1974, p. 653.
94. K. SUGIMOTO y Y. SAWADA, *Corrosion*, 32, 347 (1976).
95. H.H. UHLIG y J.R. GILMAN, *Corrosion*, 20, 289t (1964).
96. K. VENU, K. BALAKRISHNAN y K.S. RAJAGOPALAN, *Corrosion Science*, 5, 59 (1965).
97. J. POSTLETHWAITE, R.A. BRIERLEY, M.J. WALMSLEY y S.C. GOH, *Localized Corrosion*, Ed. R.W. Staehle, B.F. Brown, J. Kruger y A. Agrawal, NACE, Houston 1974, p. 415.
98. F. MANSFELD, *J. Electrochem. Soc.*, 118, 1412 (1971).
99. A.I. TSINMAN, V.S. KUZUB y A.N. KATREVICH, *Soviet Electrochemistry*, 2, 513 (1966).
100. M. LEVY y D. SEITZ Jr., *Corrosion Science*, 9, 341 (1969).
101. L.I. FREIMAN, LAP LE MIN y G.S. RASKIN, *Zashchita Metallov.*, 9, 680 (1973).

102. F. FRANZ y P. NOVAK, Localized Corrosion, Ed. R.W. Staehle, B.F. Brown, J. Kruger y A. Agrawal, NACE, Houston 1974, p. 576.
103. N. SATO, T. NAKAGAWA, K. KUDO y M. SAKASHITA, Localized Corrosion, Ed. R.W. Staehle, B.F. Brown, J. Kruger y A. Agrawal, NACE, Houston, 1974, p. 447.
104. N. SATO, T. NAKAGAWA, K. KUDO y M. SAKASHITA, Transactions of the Japan Institute of Metals, 13, 103 (1972).
105. G. BUTLER, P. STRETTON y J.G. BEYNON, British Corrosion Journal, 7, 168 (1972).
106. R.P. FRANKENTHAL y H.W. PICKERING, J. Electrochem. Soc., 119, 1304 (1972).
107. K.J. VETTER y H.H. STREHLOW, Berichte der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie, 74, 1024 (1970).
108. M. ZAMIN y M.B. IVES, Corrosion, 29, 319 (1973).
109. I. GARZ, H. WORCH y W. SCHATT, Corrosion Science, 9, 71 (1969).
110. M. KESTEN, Corrosion Science, 14, 665 (1974).
111. J. YAHALOM e I. WEISSHAUS, Localized Corrosion, Ed. R.W. Staehle, B.F. Brown, J. Kruger y A. Agrawal, NACE, Houston, 1974, p. 410.
112. J.A. RICHARDSON y G.C. WOOD, Corrosion Science, 10, 313, (1970).
113. T.R. BECK, J. Electrochem. Soc., 120, 1317 (1973).
114. M. JANIK CZACHOR y S. SMIALOWSKA, Corrosion Science, 8, 215 (1968).
115. W. SCHATT y H. WORCH, Corrosion Science, 9, 869 (1969).
116. G. WRANGLLEN, Corrosion Science, 9, 585 (1969).
117. G. WRANGLLEN, Corrosion Science, 14, 331 (1974).
118. G.S. EKLUND, J. Electrochem. Soc., 121, 467 (1974).
119. S. SMIALOWSKA, Corrosion, 28, 388 (1972).

120. A. SZUMMER, S. SMIALOWSKA y M. JANIK CZACHOR, *Corrosion Science*, 8, 827 (1968).
121. S. SMIALOWSKA, A. SZUMMER y M. JANIK CZACHOR, *British Corrosion Journal* 5, 159 (1970).
122. M. SMIALOWSKI, S. SMIALOWSKA, M. RYCHCIK y A. SZUMMER, *Corrosion Science*, 9, 123 (1969).
123. W. SCHATT y H. WORCH, *Corrosion Science*, 11, 623 (1971)
124. T.P. HOAR y W.R. JACOB, *Nature*, 216, 1299 (1967).
125. T.P. HOAR, D.C. MEARS y G.P. ROTHWELL, *Corrosion Science*, 5, 279 (1965).
126. A.F. BECK, M.A. HEINE, D.S. KEIR, D. VAN ROOYEN y M.J. PRYOR, *Corrosion Science*, 2, 133 (1962).
127. M.A. HEINE y M.J. PRYOR, *J. Electrochem. Soc.*, 110, 1205, (1963).
128. M.A. HEINE, D.S. KEIR y M.J. PRYOR, *J. Electrochem. Soc.*, 112, 24 (1965).
129. M.A. HEINE y M.J. PRYOR, *J. Electrochem. Soc.*, 114, 1001 (1967).
130. G.C. WOOD, W.H. SUTTON, J.A. RICHARDSON, T.N.K. RILEY y A.G. MALHERBE, *Localized Corrosion*, Ed. R.W. Staehle, B.F. Brown, J. Kruger y A. Agrawal, NACE, Houston 1974, p. 526.
131. F.D. BOGAR y R.T. FOLEY, *J. Electrochem. Soc.*, 121, 599 (1974).
132. V. ASHWORTH, P.J. BODEN, J.S.LI. LEACH y A.Y. NEHRU, *Corrosion Science*, 10, 481 (1970).
133. H.J. ENGELL y N.D. STOLICA, *Z. für Physikalische Chemie*, N.F., 20, 113 (1959).
134. N. STOLICA, *Corrosion Science*, 9, 205 (1969).
135. S. SMIALOWSKA y J. MANKOWSKI, *Corrosion Science*, 12, 925 (1972).

136. C.EDELEANU y U.R. EVANS, *Trans. Faraday Soc.*, 47, 1121 (1951).
137. T. HAGYARD y J.R. SANTHIAPILLAI, *J. Appl. Chem.*, 9, 323 (1959).
138. M. JANIK CZACHOR, A. SZUMMER y S. SMIALOWSKA, *Corrosion Science*, 15, 775 (1975).
139. T. SUZUKI, M. YAMABE y Y. KITAMURA, *Corrosion*, 29, 18 (1973).
140. J. MANKOWSKI y S. SMIALOWSKA, *Corrosion Science*, 15, 493 (1975).
141. H.W. PICKERING y R.P. FRANKENTHAL, *J. Electrochem. Soc.*, 119, 1297 (1972).
142. S.B. DE WEXLER y J.R. GALVELE, *J. Electrochem. Soc.*, 121, 1271 (1974).
143. B.F. BROWN, C.T. FUJII y E.P. DAHLBERG, *J. Electrochem. Soc.*, 116, 218 (1969).
144. J.A. DAVIES, *Localized Corrosion*, Ed. R.W. Staehle, B.F. Brown, J. Kruger y A. Agrawal, NACE, Houston, 1974, p.168.
145. M. MAREK y R.F. HOCHMAN, *Corrosion*, 30, 208 (1974).
146. J. VAN MUYLDER, M. POURBAIX y P. VAN LAER, *Cebelcor, Rapport Technique N° 127*, Mai 1965.
147. M.H. PETERSON, T.J. LENNOX Jr. y R.E. GROOVER, *Materials Protection and Performance*, 9, 23 (1970).
148. M. MAREK y R.F. HOCHMAN, *Corrosion*, 26, 5 (1970).
149. J.A. SMITH, M.H. PETERSON y B.F. BROWN, *Corrosion*, 26, 539 (1970).
150. G. SANDOZ, C.T. FUJII y B.F. BROWN, *Corrosion Science*, 10, 839 (1970).
151. Yu.M. KOROVIN e I.B. ULANOVSKI, *Corrosion*, 22, 16 (1966).
152. R. PICCININI, M. MAREK, A.J.E. POURBAIX y R.F. HOCHMAN, *Localized Corrosion*, Ed. R.W. Staehle, B.F. Brown, J. Kruger y A. Agrawal, NACE, Houston, 1974, p. 179.

153. J. KRUGER, Passivity and its Breakdown on Iron and Iron Base Alloys, Japan-USA Seminar, Honolulu (Hawaii), Marzo 10-12, 1975.
154. T.P. HOAR, *Electrode Processes*, Butterworths, London 1961, p. 299.
155. T.P. HOAR, *Trans. Faraday Soc.*, 33, 1152 (1937).
156. H. KAESCHE, *Localized Corrosion*, Ed. R.W. Staehle, B.F. Brown, J. Kruger y A. Agrawal, NACE, Houston 1974, p. 516.
157. M.J. PRYOR, *Localized Corrosion*, Ed. R.W. Staehle, B.F. Brown, J. Kruger y A. Agrawal, NACE, Houston 1974, p. 2.
158. C.L. MCBEE y J. KRUGER, *Localized Corrosion*, Ed. R.W. Staehle, B.F. Brown, J. Kruger y A. Agrawal, NACE, Houston, 1974, p. 252.
159. J. ZAHAVI y M. METZGER, *J. Electrochem. Soc.*, 119, 1479 (1972).
160. J. ZAHAVI y M. METZGER, *Localized Corrosion*, Ed. R.W. Staehle, B.F. Brown, J. Kruger y A. Agrawal, NACE, Houston, 1974, p. 547.
161. J. ZAHAVI y M. METZGER, *J. Electrochem. Soc.*, 121, 268 (1974).
162. G. CRAGNOLINO y J.R. GALVELE, *Ira. Reunión Latinoamericana de Electroquímica*, La Plata, Agosto 1972.
163. N. SATO, *Electrochimica Acta*, 16, 1683 (1971).
164. D. GILROY y J.E.O. MAYNE, *J. Appl. Chem.*, 12, 382 (1962).
165. F.A. CHAMPION, *Corrosion Testing Procedures*, Chapman & Hall, Londres 1964, p. 194.
166. F.A. CHAMPION, *Corrosion Testing Procedures*, Chapman & Hall, Londres 1964, p. 192.
167. S.E.S. EL WAKKARD, A.M. SHAMS EL DIN y H. KOTB, *J. Electrochem. Soc.*, 105, 47 (1958).

168. H. KAESCHE, *Electrochimica Acta*, 9, 383 (1964).
169. M. POURBAIX, *Atlas of Electrochemical Equilibria*, Pergamon Press, Oxford 1966, p. 409.
170. C.J. SEMINO, Tesis, Universidad de Cambridge, Inglaterra, 1974.
171. J.W. JOHNSON, Y.C. SUN y W.J. JAMES, *Corrosion Science*, 11, 153 (1971).
172. M. POURBAIX, *Localized Corrosion*, Ed. R.W. Staehle, B.F. Brown, J. Kruger y A. Agrawal, NACE, Houston 1974, p. 12.
173. M. POURBAIX, *Atlas of Electrochemical Equilibria*, Pergamon Press, Oxford 1966, p. 499.
174. G. OKAMOTO, *Corrosion Science*, 13, 471 (1973).
175. G. OKAMOTO, *Passivity and its Breakdown on Iron and Iron Base Alloys*, USA-Japan Seminar, Honolulu (Hawaii), Marzo 10-12, 1975.
176. A.T. FROMHOLD, *Passivity and its Breakdown on Iron and Iron Base Alloys*, USA-Japan Seminar, Honolulu (Hawaii), Marzo 10-12, 1975.
177. J.C. SCULLY, *Proceedings of the Third Annual S.E.M. Symposium I.I.T. Research Institute, Chicago, Abril 1970*, p. 313.
178. H. KRUG y H. BORCHERS, *Electrochimica Acta*, 13, 2203 (1968).
179. T.S. LEE, *J. Electrochem. Soc.*, 120, 707 (1973).
180. *Metals Handbook*, A.S.M. 1973, Vol. 8, p. 308.
181. M. HANSEN, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hills Book Company, Inc. 1958, p. 737.
182. M. POURBAIX, *Atlas of Electrochemical Equilibria*, Pergamon Press, Oxford 1966, p. 417.
183. J.W. JOHNSON, E. DENG, S.C. LAI y W.J. JAMES, *J. Electrochem. Soc.*, 114, 424 (1967).
184. R. PIONTELLI, *Scientific Papers 1935-1971*, Milan 1974, p. 2820.

185. M. NAGAYAMA y M. COHEN, *J. Electrochem. Soc.*, 109, 781 (1962).
186. C.J. SEMINO, Tesis, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UBA, 1972.
187. G.W. MELLORS, M. COHEN y A.F. BECK, *J. Electrochem. Soc.*, 105, 332 (1974).
188. S. SMIALOWSKA, H. VIEFHAUS y M. JANIK-CZACHOR, *Corrosion Science*, 16, 649 (1976).
189. M. POURBAIX, *Atlas of Electrochemical Equilibria*, Pergamon Press, Oxford 1966, p. 596.
190. M. POURBAIX, *Atlas of Electrochemical Equilibria*, Pergamon Press, Oxford 1966, p. 312.
191. J.R. GALVELE, *Passivity and its Breakdown on Iron and Iron Base Alloys*, USA-Japan Seminar, Honolulu (Hawaii), Marzo 10-12, 1975.
192. J.R. GALVELE, *J. Electrochem. Soc.*, 123, 464 (1976).
193. L.G. SILLEN y A.E. MARTELL, *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, Chemical Society Special Publication N° 7, Londres 1964.
194. K. KUDO, T. SHIBATA, G. OKAMOTO y N. SATO, *Corrosion Science*, 8, 809 (1968).
195. N. SATO, *Passivity and its Breakdown on Iron and Iron Base Alloys*, USA-Japan Seminar, Honolulu (Hawaii), 1975.
196. N. SATO y K. KUDO, *Electrochimica Acta*, 19, 461 (1974).
197. Mencionado por N. Sato, *General Theory of Passivity*, PMM/A-227, Buenos Aires, 1977, p. 78.
198. K.E. HEUSLER y L. FISCHER, *Werkstoffe u.Korr.*, 27, 551 (1976).
199. I. GARZ, H. WORCH y W. SCHATT, *Corrosion Science*, 9, 71 (1969).
200. J.R. GALVELE, *4th International Symposium on Passivity*,

Virginia, Octubre 1977.

201. J.R. GALVELE, J.B. LUMSDÉN y R.W. STAEHLE, J. Electrochem. Soc., en publicación.
202. K. SCHWABE, 3rd International Congress on Metallic Corrosion, Moscú 1966, Swetz & Zeitlinger, Amsterdam 1969, vol. 1, p. 52.
203. M. PRAZHAK, Ya. TOUSHEK y V. SPANILYI, Z. Metallov., 5, 371 (1969).
204. J.N. BUTLER, Ionic Equilibrium. A Mathematical Approach, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., USA, 1964, p. 264.
205. M. POURBAIX, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press, Oxford 1966, p. 415.
206. Enthalpies Libres de Formation Standards, a 25°C, CEBELCOR, Rapport Technique N° 87, Bruselas, Junio 1960.
207. K.J. VETTER, Electrochemical Kinetics, Academic Press, Nueva York 1961, p. 180.

