

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA
Facultad de Ingeniería Química y Manufacturera



**SELECCIÓN, DISEÑO (CONSTRUCCIÓN Y
PRUEBAS PARA DETERMINAR LA
SUSCEPTIBILIDAD A LA CORROSION
POR PICADURA**

Tesis

para optar el Título Profesional de

INGENIERO QUIMICO

ARANDA NEYRA, Carlos Enrique

SANCHEZ ORTIZ, Juan Enrique

PROMOCION 88 - II

LIMA - PERU

1 9 9 3

CAPITULO I

INTRODUCCION

Pag

1.1 Introducción

CAPITULO II

CONCLUSIONES

2.1 Conclusiones y recomendaciones	10
2.1.1 Conclusiones generales	10
2.1.2 Conclusiones derivadas de los experimentos	11
2.1.3 Recomendaciones	13

CAPITULO III

REVISION BIBLIOGRAFICA SOBRE CORROSION POR PICADURA

3.1 Breve reseña histórica	15
3.1.1 Definición de corrosión por picadura	16
3.1.2 Factores que influyen a la corrosión por picadura	17
3.1.3 Mecanismos de corrosión por picadura	31
3.1.4 Problemas que causa este tipo de corrosión	49
3.2 Normas de ensayos relacionados al análisis de la corrosión por picadura	52
3.3 Recomendaciones de ensayos relacionados al	

análisis de la corrosión por picadura	112
3.4 Recomendaciones de investigadores relacionadas a la corrosión por picadura	122
3.5 Análisis de las normas y recomendaciones sobre ensayos de susceptibilidad a la corrosión por picadura	124

CAPITULO IV

SELECCION Y DISEÑO DE LOS METODOS DE ENSAYO

4.1 Selección del método de ensayo para determinar la susceptibilidad a la corrosión por picadura	127
4.2 Métodos de ensayo electroquímicos	128
4.3 Selección de los métodos electroquímicos a utilizar	133
4.4 Diseño de los equipos para la realización de los ensayos	135

CAPITULO V

CONSTRUCCION Y PRUEBAS PARA DETERMINAR LA SUSCEPTIBILIDAD A LA CORROSION POR PICADURA

5.1 Diseño del experimento	145
5.1.1 Diseño del número de ensayos	155
5.1.2 Materiales que se usarán para los ensayos	157
5.1.3 Medios que se usarán para los ensayos	158

5.2 Resultados	159
5.3 Discusión	163
5.4 Observaciones	168

CAPITULO VI

RESUMEN

6.1 Resumen	171
--------------------	------------

CAPITULO VII

EVALUACION ECONOMICA

7.1 Costo por cada tipo de ensayo	173
--	------------

BIBLIOGRAFIA	180
---------------------	------------

APENDICE	184
-----------------	------------

C A P I T U L O I

INTRODUCCION

1.1 INTRODUCCION

En nuestro medio la corrosión de los metales o materiales en forma general son causa de grandes pérdidas económicas, generando el aumento de los costos de un producto.

Un tipo especial de corrosión, es la corrosión por picadura (pitting corrosion) cuya magnitud de daño producido no guarda relación con la cantidad de material corroído y es causa del reemplazo de piezas de equipos cuyo período de vida se ve reducido grandemente.

Los metales sufren corrosión por picadura sólo a potenciales más nobles que un cierto valor crítico. Este potencial sirve como uno de los criterios fundamentales de la electroquímica para caracterizar la susceptibilidad de los metales a la corrosión por picadura. Tres son los potenciales característicos que determinan la susceptibilidad a la corrosión por picadura: el potencial de iniciación de picadura E_{np} , el potencial crítico de picadura E_{cp} y el potencial de corrosión E_{corr} . Estos valores pueden ser determinados por diferentes métodos de medición electroquímica, pero los resultados entre ellos por lo general no coinciden. En nuestro medio la selección de determinado material usar se basa en la experiencia de los técnicos o

recomendaciones de fabricantes más no en una selección entre materiales frente al medio donde va a trabajar. Por ello es importante tener métodos de ensayos electroquímicos que determinen que material es más resistente frente a otro, en las mismas condiciones, con respecto a la corrosión por picadura.

En el país tales métodos que determinen esa respuesta no son muy difundidos a menos que se consiga tal respuesta a través de una investigación, ya que en la selección de determinado material la información se encuentra muy disgregada.

El trabajo de investigación contemplada en esta tesis, tiene por objetivo lo siguiente:

1. Comparar los diferentes métodos de ensayos en la determinación de los potenciales críticos y analizar los resultados de tales mediciones para poder diferenciar cual es su significado físico.
2. Determinar la confiabilidad de cada método electroquímico en la definición de la susceptibilidad a la corrosión por picadura.
3. Hacer factible investigaciones posteriores relacionadas a la corrosión por picadura.
4. Posibilitar que el laboratorio de corrosión de la Facultad de Ing. Química pueda brindar servicios terceros.

C A P I T U L O I I

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

2.1 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

2.1 CONCLUSIONES GENERALES

1. De las pruebas se ha podido comprobar que existen tres potenciales característicos para determinar la susceptibilidad a la corrosión por picadura: potencial de iniciación de picadura E_{np} , potencial crítico de picadura E_{cp} y el potencial de corrosión E_{corr} .

2. Se ha comprobado de las pruebas que el potencial de iniciación de picadura E_{np} es el potencial por encima del cual la picadura ocurre y por debajo de este potencial la picadura no puede formarse, sin embargo las picaduras existentes pueden propagarse.

3. Se ha comprobado de las pruebas que el potencial crítico de picadura E_{cp} es el potencial por encima del cual las picaduras pueden propagarse y por debajo de este potencial el metal permanece pasivo.

4. Para propósitos prácticos E_{cp} es de más utilidad, ya que indica los valores de potenciales menores que E_{cp} , dentro del cual la picadura no puede ocurrir.

5. De las pruebas se ha podido comprobar que los

potenciales críticos E_{np} y E_{cp} dependen de la velocidad de barrido de potencial, tratamiento de la superficie y del método de ensayo.

6. Se ha comprobado que el potencial de corrosión se desplaza a valores más nobles a medida que la concentración de oxígeno aumenta en la solución.

7. Se ha podido comprobar de las pruebas que la susceptibilidad a la corrosión por picadura aumenta a medida que aumenta la concentración de oxígeno en la solución.

2.2 CONCLUSIONES DERIVADAS DE LOS EXPERIMENTOS

1. Se ha comprobado que el método que brinda más tiempo al material a que llegue al equilibrio con la solución frente a una polarización externa da los valores más reales.

2. El método potencioestático permite determinar los valores críticos que más se aproximan a lo real y por lo tanto resultan que son los valores más confiables de E_{np} y E_{cp} .

3. De acuerdo a esto el orden de confiabilidad de los métodos de mayor a menor es: Potenciostático, Quasiestacionario, Potenciodinámico y Galvanostático.

4. Se ha comprobado de las pruebas que el potencial de corrosión se estabiliza mucho más rápido a medida que la concentración de oxígeno disminuye en la solución.

5. El potencial de iniciación de picadura E_{np} y el potencial crítico de picadura E_{cp} se desplazan a valores más activos a medida que la concentración de oxígeno aumenta en la solución.

6. La susceptibilidad relativa a la corrosión por picadura depende de la relación entre E_{np} , E_{cp} y E_{corr} . A valores más pequeños de $E_{np} - E_{corr}$ es más susceptible a iniciarse la corrosión por picadura y a valores más pequeños o más negativos de $E_{cp} - E_{corr}$ es más susceptible a continuar propagandose la corrosión por picadura.

7. El método potenciostático es el que mayor tiempo consume en la determinación de los potenciales característicos, por lo que el orden de consumo de tiempo en forma decreciente para los métodos electroquímicos es: Potenciostático, Galvanostático,

Quasiestacionario y Potenciostático.

8. El método potenciostático es el que tiene mayor costo, debido a que requiere un gran número de muestras, por lo tanto consume mayor tiempo en la determinación de los potenciales característicos, de lo anterior el orden de costo en forma creciente para los diferentes métodos electroquímicos es: Potenciostático, Quasiestacionario, Galvanostático y Potenciostático

2.1.3 RECOMENDACIONES

1. Se ha establecido un procedimiento experimental para la preparación de la muestra que siguiendo su secuencia, se obtienen valores repetitivos de los potenciales característicos, determinados por los diferentes métodos electroquímicos.

2. Se han establecido procedimientos experimentales basados en las normas existentes teniendo como parámetros principales: la preparación de la muestra, barrido de potencial, el número de muestras y el tiempo que demora cada método. Se han hecho pruebas de los diferentes métodos electroquímicos en la determinación

de los potenciales característicos de picadura.

3. Para determinar en forma rápida y económica la susceptibilidad a la corrosión por picadura entre dos materiales se recomienda el método potenciodinámico.

C A P I T U L O I I I

**REVISION BIBLIOGRAFICA SOBRE
CORROSION POR PICADURA**

3.1 BREVE RESEÑA HISTORICA

Aceros al carbono, aceros inoxidable, aleaciones de níquel, aluminio, titanio, cobre y muchos otros metales o sus aleaciones pueden sufrir picadura si se encuentran sumergidos en una determinada solución, especialmente en aquellas soluciones que contienen iones cloruros que incrementan la susceptibilidad a la corrosión por picadura.

Ya que este problema ha sido materia de preocupación en la industria por más de tres décadas. Muchas investigaciones han sido realizadas por científicos para investigar cuales son las causas que conducen o favorecen a la corrosión por picadura, determinar su mecanismo y desarrollar métodos efectivos de protección.

Estas investigaciones han establecido diversos parámetros externos (composición del medio, temperatura, potencial de electrodo) e internos (composición de la aleación, preparación de la superficie, etc.) al material que influyen sobre el mecanismo de la corrosión por picadura.¹

Las investigaciones que se han realizado para determinar la susceptibilidad a la corrosión por picadura son:

1. Determinación de potenciales característicos

utilizando los diferentes métodos de medición electroquímica.

2. Efecto de los elementos aleantes.

3. Efecto de la composición electrolítica.

4. Efecto de la temperatura, pH, tratamiento térmico, etc.

5. Medidas del tiempo de inducción para la formación de las picaduras.

6. Estudio de la forma de las picaduras.

7. Estudio de la cinética de la picadura bajo condiciones potencioestáticas y galvanostáticas.

8. Investigación de las propiedades de la película óxida, estructura, espesor y conductividad.

A pesar de los progresos hechos para entender el rol de la pasividad del metal en el proceso de la corrosión por picadura, muchas preguntas aún permanecen sin respuesta.

3.1.1 DEFINICION DE CORROSION POR PICADURA

La picadura es una forma de corrosión localizada en la cual el metal es removido preferentemente de pequeñas áreas vulnerables sobre la superficie. Específicamente, la corrosión por picadura es una disolución local que permite la formación de cavidades en metales pasivados o aleaciones que son expuestas a soluciones acuosas

conteniendo aniones agresivos.

3.1.2 FACTORES QUE INFLUYEN A LA CORROSION POR PICADURA

De los diversos tipos de corrosión, aquella por picadura tiene un lugar en especial, ya que es uno de los fenómenos más incidiosos en la industria.

Los factores que influyen a la corrosión por picadura son:²

3.1.2.1 Aniones agresivos

Una condición esencial es la presencia en la solución de aniones agresivos, particularmente el Cl^- , Br^- o I^- .³ En la mayoría de los casos se origina en presencia de iones Cl^- , no sólo por su alta agresividad sino también por su amplia distribución en la naturaleza, por lo que existe una alta probabilidad de encontrarlo en medios naturales como en diversas soluciones de proceso. Otro anión que podría considerarse es el ClO_4^- ,⁴ pero en la práctica la presencia de percloratos en una solución no necesariamente causa este tipo de corrosión.

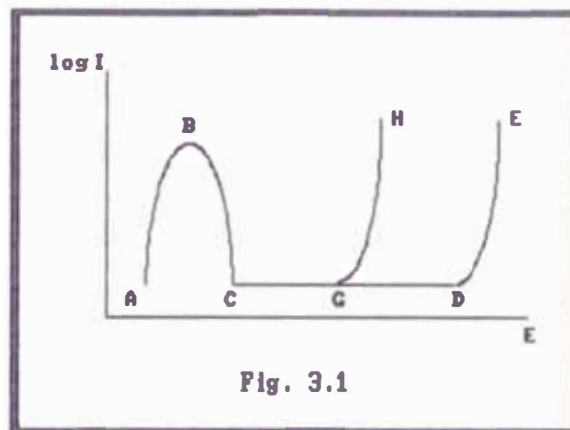
3.1.2.2 Concentración de aniones agresivos en la solución

Los aniones agresivos estimulan el desarrollo de la corrosión por picadura sólo si su concentración supera cierto valor de concentración crítica. Engell y Stolica⁵ observaron la formación de picaduras en un electrodo de hierro, pasivado en una solución de ácido sulfúrico, sólo si la solución contenía concentraciones de cloruros mayores a $3 \cdot 10^{-4}$ mol/lit. Es de esperar que la concentración crítica de un anión agresivo dependa de la naturaleza del metal o aleación, tratamiento térmico y estado de la superficie.

3.1.2.3 Influencia de los aniones agresivos en el potencial del metal

La acción de los iones agresivos en la formación de las picaduras es desplazar el potencial de corrosión a potenciales mayores que un cierto valor crítico. Esto se observa en los resultados de medidas electroquímicas aplicando técnicas potenciodinámicas,⁶ con lo que se obtienen curvas como la fig.3.1 que son típicas para muchos metales y aleaciones, incluyendo muchas aleaciones de hierro en soluciones electrolíticas ácidas. La curva ABCDE muestra la dependencia de la

velocidad de disolución del metal respecto al potencial en una solución sin iones agresivos, la curva ABCGH muestra la misma dependencia en la misma solución pero en presencia de iones agresivos.



Los experimentos han demostrado que la adición de cloruros, bromuros o ioduros influyen muy poco en la parte activa de la velocidad de disolución de los metales ferrosos, pero si lo hicieran, lo harían de una manera desacelerante. La adición de estas sales también influyen ligeramente en el potencial crítico de picadura y la velocidad de disolución dentro de un cierto rango de potenciales mayores que este valor. Sin embargo, al alcanzar un cierto potencial (G en la fig.3.1) las picaduras son formadas en la superficie y la velocidad de disolución empieza a crecer aceleradamente de acuerdo a la curva GH. Similar comportamiento se obtiene con el Al y Mg en soluciones neutras conteniendo cloruros, bromuros o ioduros.

El potencial de iniciación de picadura es una

característica muy importante para comprender la naturaleza del proceso y encontrar un método efectivo para proteger los metales de la picadura. El valor de este potencial depende de la naturaleza del metal o aleación y de la concentración de los iones agresivos. Para cada metal o aleación el valor del potencial de iniciación de picadura se desplaza en la dirección positiva en la transición de cloruros a bromuros y ioduros, tanto como cuando la concentración del anión agresivo disminuye.

3.1.2.4 Agentes oxidantes

En ausencia de polarización externa la corrosión por picadura en soluciones que contienen aniones agresivos, sólo se observa en presencia de agentes oxidantes tales como Fe^{3+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , H_2O_2 , oxígeno disuelto y otros. Hasta hace poco no había un acuerdo sobre el mecanismo de acción de los agentes oxidantes. Muchos investigadores creyeron que a diferencia de los aniones agresivos que activan la superficie del metal, los agentes oxidantes juegan en todos los casos como pasivadores. Sin embargo, no es difícil ver que en muchos casos el fenómeno se explica en forma completa con la simple acción depolarizante de los agentes oxidantes, los cuales al reducirse sobre la superficie

del metal desplazan su potencial de corrosión en la dirección positiva al potencial de iniciación de picadura.⁷ De acuerdo a esto, los datos experimentales muestran que la acción estimulante de los agentes oxidantes en el desarrollo de la corrosión por picadura depende de la naturaleza y concentración de los agentes oxidantes, naturaleza y concentración de los aniones agresivos y naturaleza del metal a corroer. Uhlig fue probablemente el primero en dar importancia al potencial de corrosión para el desarrollo de la corrosión por picadura. Él demostró que el acero inoxidable 18-8 es vulnerable al ataque en soluciones de agentes oxidantes cuyos potenciales de corrosión son mayores que el potencial de iniciación de picadura que está cercano a 0.2 V.⁸ Sin embargo, este acero no está sujeto a esta destrucción en soluciones con potencial de corrosión menores al potencial de iniciación de picadura. De lo anterior se formula que "un metal está sujeto a la corrosión por picadura sólo si el potencial de corrosión de la solución que contiene los aniones agresivos alcanza valores mayores que el potencial de iniciación de picadura". Se puede deducir entonces que los agentes oxidantes estimulan más fácilmente en soluciones que contienen cloruros, menos fácil en soluciones de bromuros y menos fácil aún en soluciones de ioduros.

3.1.2.5 Afinidad del oxígeno al metal

Se ha comprobado que la corrosión por picadura se desarrolla en metales pasivados y se debe a la acción de los aniones agresivos que provocan la ruptura de esta pasividad. Los resultados de medidas electroquímicas muestran que el potencial de iniciación de picadura alcanza valores mayores que el potencial de pasivación del metal en soluciones con el mismo pH. Al parecer, una condición esencial para la corrosión por picadura es que el metal tenga una mayor afinidad por el oxígeno que por los aniones agresivos, debido a su rol importante en la formación de la capa pasiva.

3.1.2.6 Extensión de la reacción catódica

Una característica importante de la corrosión por picadura es la localización de la reacción. Mientras la reacción anódica está concentrada a una pequeña sección activa de la superficie, la reacción catódica depolarizante (reducción de los agentes oxidantes) tiene lugar en toda la superficie, la cual permanece pasiva respecto de la reacción anódica. La diferencia en el tamaño de las áreas catódica y anódica causa una gran diferencia en las velocidades de las correspondientes reacciones por unidad de superficie

activa. Esto fue confirmado por Greene y Fontana⁷, quienes demostraron que la densidad de corriente anódica sobrepasa a la catódica en 10^5 veces.

3.1.2.7 Cambios en la composición del medio dentro de la picadura durante la reacción

Una consecuencia de la localización de las reacciones anódicas y catódicas es la notable diferencia en la composición de la solución cerca de las áreas activas con respecto a la del medio.¹⁰ De acuerdo a esto, la composición de la solución dentro de la picadura se caracteriza por una alta concentración de aniones agresivos y bajo pH, comparado con el resto de la solución. Los resultados de investigaciones muestran que los productos de corrosión que salen de las picaduras estimulan la destrucción de otras áreas en la superficie. También se demostró que removiendo los productos de corrosión de las picaduras, estos pueden ser pasivados.¹⁰

3.1.2.8 Velocidad de difusión de los aniones agresivos

Muchas de las características de la corrosión por picadura son debido a las inusuales circunstancias en las cuales la reacción anódica tiene lugar en la

picadura. Green y Fontana¹¹, usando mediciones instantáneas de corriente, observaron como la actividad de la picadura artificial cambiaba con el tiempo después de romper el circuito del sistema picadura-superficie. La disminución observada en la actividad seguía la ley de difusión no estacionaria y podría haber sido debido a la difusión de la solución concentrada de la picadura al medio.

En base a estos resultados, se puede concluir que la existencia de picaduras activas es debido a que se mantiene en ellas una solución gregiva de bajo pH y una alta concentración de aniones agresivos. Una prolongada actividad de la picadura es posible sólo si se disminuye la concentración de los aniones agresivos en la picadura, como resultado de la difusión al medio que es continuamente compensado por la transición de estos aniones a la superficie de las áreas activas por medio de una corriente externa o corriente que se incrementa por localización de las reacciones anódicas y catódicas. Cualquier violación al balance en las velocidades de los dos procesos como resultado del cambio en las condiciones de la reacción catódica o cambios en la sección transversal de la picadura cambiarán su actividad. Así, las condiciones de transporte o remoción de los componentes de la reacción tienen un gran significado para la actividad de la

picadura, así como de su existencia. Esto concuerda con la observación de muchos investigadores que demostraron que un incremento en la velocidad de disolución total del metal es por medio del incremento de la corriente anódica polarizada o concentración del agente oxidante, es como una regla que no está relacionada con el incremento en la velocidad de disolución en la picadura, pero sí, con el incremento en su número sobre la superficie del metal corroído. Varios trabajos mostraron que el número de picaduras formadas durante su polarización anódica es siempre proporcional a la corriente de polarización y no depende del potencial y de la cantidad de carga que lo atravieza.¹²

3.1.2.9 Condiciones de la reacción catódica

En ausencia de polarización externa, esto es, cuando la corrosión por picadura tiene lugar a expensas de la reducción del agente oxidante, la intensidad y desarrollo de la picadura depende grandemente de las condiciones en las cuales la reacción catódica tiene lugar. Esto se observa cuando la reducción del agente oxidante ocurre a una velocidad cercana a la velocidad límite cuando el proceso está marcado por un elevado sobrevoltaje. En experimentos con picaduras artificiales se ha observado¹¹ que si el área del

cátodo es lo suficientemente grande, el aumento en la actividad de la picadura se manifiesta en el aumento de la corriente generada que está acompañada sólo por un cambio en el potencial del ánodo, mientras que el potencial del cátodo permanece inalterable. Sin embargo, si el tamaño del cátodo decrece gradualmente, llega un momento en que un cambio en la corriente va acompañada de un cambio en el potencial del cátodo. Un efecto similar se obtiene, aumentando la velocidad total de la reacción anódica por medio de más picaduras por unidad de superficie. Una disminución en el área del cátodo por picadura lleva inevitablemente a una disminución en su actividad, la cual influye en la existencia y actividad de otras picaduras. Esto concuerda con las conclusiones de Mears y Brown quienes demostraron que la probabilidad de formación de picaduras depende del tamaño de la muestra del metal y que a un cierto tamaño mínimo llega ser igual a cero.¹³

3.1.2.10 Aniones no agresivos

No sólo la intensidad de este tipo de corrosión depende de la concentración de los aniones agresivos o agentes oxidantes, sino también de la concentración de los aniones que no poseen agresividad.¹⁴ Se ha demostrado¹⁵ que un aumento en la razón de concentración de sulfato

a cloruros o bromuros, es acompañado por un notable aumento de valor en el potencial de iniciación de picadura de la aleación Fe-Cr creado por los iones cloruro y que a un cierto valor tope de esta razón va acompañado de un fuerte cambio de potencial hacia valores positivos, con una transición simultánea de una corrosión local a general.

Fuertes inhibidores para las aleaciones de hierro son los nitratos¹⁶ y cromatos¹⁷ que en pequeñas concentraciones pueden inhibir la picadura, que de acuerdo con los resultados de Streicher¹², la mínima concentración de nitrato necesaria para inhibir la picadura de aceros inoxidable depende tanto del tipo de acero como del método de tratamiento de su superficie. Sin embargo, los nitratos y cromatos son inhibidores peligrosos en el sentido, que si bien inhiben la formación de picaduras, a la vez pueden estimular la corrosión de las picaduras ya existentes. En general, la presencia de aniones no agresivos producen tres efectos diferentes: incremento del potencial de iniciación de picadura, prolongación del período de inducción y disminución del número de picaduras.

3.1.2.11 Estructura y estado físico del metal

La susceptibilidad de los metales a la corrosión por

picadura depende grandemente de su propia naturaleza, estructura y estado de su superficie. Hasta hoy, la influencia de estos factores se han investigado para aleaciones de hierro, especialmente para aceros inoxidable, los cuales son más susceptibles a este tipo de corrosión que cualquier otro metal o aleación.¹¹ Los resultados fueron obtenidos, por comparación de la pérdida de material por la corrosión o el número de picaduras formadas en diferentes tipos de aleación o aleaciones que, bajo diferente tratamiento de fabricación, han sido colocados bajo las mismas condiciones. Se ha establecido que los aceros austeníticos poseen mayor resistencia a la corrosión por picadura que los aceros ferríticos.¹² La tendencia hacia la picadura decrece con el contenido de nitrógeno¹² y níquel¹¹ y otras adiciones que favorecen la formación austenítica. Un efecto similar, se observa cuando el contenido de Cr aumenta en los aceros al cromo.¹⁰ La resistencia del acero 18-8 a la picadura se incrementa cuando se introduce 2-3% de Mo y el contenido de carbono disminuye. De los datos disponibles, aceros que contienen adiciones de Mo poseen una alta resistencia a la picadura no sólo en soluciones de cloruros sino también en agua de mar donde no sólo hay contenido de cloruros sino también organismos que se depositan sobre la superficie del

metal y que favorecen aún más la picadura. Uhlig¹⁹, demostró que el efecto positivo del Mo en soluciones de cloruros es menor que en soluciones de bromuros. De otro lado Streicher¹² estableció que el efecto positivo de las adiciones de Mo en soluciones de cloruros depende del tratamiento preliminar del acero tanto como de la temperatura de la prueba de corrosión. La pasivación de la muestra en todos los casos disminuye el número de picaduras mientras que un aumento en la temperatura de la prueba tiene un efecto opuesto. Streicher¹², demostró que si la temperatura aumenta a 50°C desaparece el efecto positivo de las adiciones de Mo y que comparando aceros con adiciones de Mo estas poseen más picaduras que el acero 18-8 normal. La influencia favorable del Mo se incrementa si se añade Nb y Si simultáneamente. La adición del Si aumenta la resistencia a la picadura no sólo a bajas temperaturas sino también a altas temperaturas.¹² Otro factor que no favorece a la picadura es la homogeneidad de la superficie. Al presente, las investigaciones no han concordado sobre en que lugar de la superficie se inicia la picadura, pero la disminución en el contenido de carbono, que no favorece a la formación de picaduras, da una base para creer que las partículas de carburo sirven como núcleo de la picadura. Esto concuerda con las notas de Streicher¹² quien observó la

formación de picaduras en los límites de grano, especialmente en las intersecciones de los límites. Una conclusión similar tuvieron Brauns y Schwenk²⁰, quienes determinaron el lugar donde se forman las picaduras por medio del indicador ferróxil.

3.1.2.12 Efecto del pH sobre la picadura

Se han realizado pocos trabajos acerca de este punto y todos ellos concluyen que el potencial de iniciación de picadura es constante en un amplio rango de pH. Se encontró que el potencial de iniciación de picadura para la aleación Fe-Cr-Ni dentro del rango de pH de 1.6 a 12.7 sólo varía menos de 10 mV por unidad de pH.¹⁵ Leckie y Uhlig²¹, establecieron que el potencial de iniciación de picadura no se ve afectado en el rango de pH ácido y más bien se incrementa cuando está en el rango de pH alcalino. Las medidas fueron hechas en NaCl 0.1 N sobre el acero inoxidable 18Cr-8Ni.

3.1.2.13 Efecto de la temperatura

No se han realizado muchos estudios acerca de esto, pero la mayoría de las reacciones químicas y electroquímicas proceden más rápidamente a altas temperaturas. Los procesos que acompañan a la picadura

pueden ser: 1. disolución activa del metal o aleación, 2. disolución de la película óxida, 3. difusión de iones hacia y fuera de la picadura, 4. formación de sales en el fondo de la picadura.¹ Para el hierro y sus aleaciones existen datos que sugieren que el potencial de iniciación de picadura disminuye con el incremento de la temperatura. Esto indica que el potencial de iniciación de picadura se desplaza a valores más activos. Es decir, la resistencia a la picadura de los aceros decrece con el incremento de la temperatura. El efecto de la temperatura sobre el potencial de iniciación de picadura es particularmente significativo para aleaciones que son altamente resistentes a la picadura a temperatura ambiente.

3.1.3 MECANISMOS DE CORROSION POR PICADURA

Se han propuesto numerosos mecanismos sobre la corrosión por picadura como consecuencia a muchos años de investigación, sobre todo, a medida que se conocía más acerca de la naturaleza de la capa pasiva.

En el mecanismo de la corrosión por picadura pueden distinguirse dos etapas: 1. iniciación de las picaduras sobre la superficie del metal pasivado y 2. desarrollo de las picaduras.

Existen teorías que pueden ser divididas en dos grupos

dependiendo del modelo de pasividad considerado. Algunos autores sostienen que la teoría de adsorción de pasividad de la picadura es un resultado de una adsorción competitiva entre el oxígeno y los iones haluro y otros que asumen la necesidad de la existencia de una película tridimensional para obtener la pasividad.

La teoría de Hoar²², fue por mucho tiempo, mejorada por él mismo. Hoar, Mears y Rothwell asumieron que la iniciación de picaduras puede ser propio de la adsorción de los aniones agresivos sobre la superficie de la película óxida seguido por la penetración de los mismos a través de la película. Los iones de diámetro más pequeño penetran fácilmente la película por lo que los cloruros son más agresivos que los bromuros y éstos más agresivos que los ioduros. A esta penetración de aniones sin intercambio hacia la película se formuló como una alta conducción de ión inducido, contaminando la película óxida, la cual permitía hasta cierto punto, sostener una alta densidad de corriente y producir la remoción de los cationes que viajan a través de la película hacia afuera. Se planteó que la penetración de los aniones a la película se efectuaba en los límites de grano o imperfecciones del metal. Tal contaminación de la película de óxido la convertía en un mejor conductor iónico que la película original. Cuando la

densidad de corriente a través de la interfase película-solución alcanza un valor crítico, ocurre la picadura.

En otro trabajo, Hoar²⁵ postuló que los aniones adsorbidos reemplazaban a las moléculas de agua reduciendo la tensión interfacial en la interfase óxido-solución debido a la repulsión mutua entre las partículas cargadas. Eventualmente la tensión entre las fases es baja, pero la presión de los aniones sobre la capa de óxido es tal, que ésta llega a romperse. De esta manera, cualquier punto débil que cede a la presión de estos aniones, resulta en la adsorción de más aniones en esos puntos, por lo que el proceso es progresivo. Este es el llamado modelo "mecánico".

La última teoría de Hoar y Jacob²⁶ es formulada como sigue: tres o cuatro iones haluro que adsorbidos sobre la superficie de la película óxida forman un enrejado alrededor de un catión. El complejo transicional así formado será de alta energía y la probabilidad de su formación en cualquier instante será muy baja. Pero, una vez formado el complejo puede separarse rápidamente del enrejado. Este complejo formado tiene más facilidad de pasar a la solución que cualquier complejo formado en ausencia de iones haluro. Bajo un campo anódico, un nuevo catión saldrá a través de la película para reemplazar el catión saliente. El campo se incrementará

en la capa adelgazada de óxido, con el catión movilizándose hacia afuera, pero éste no encontrará a la capa de óxido estable sino a más iones haluros, por lo que el proceso es catalítico, que una vez iniciado tiene una alta probabilidad de repetirse debido al incremento del campo electrostático y por ende, acelerarse.

La teoría del complejo transicional es muy popular para el aluminio, para el cual Foroulis y Thubrikar⁴⁵ propusieron una teoría de rompimiento de pasividad debido a iones cloruro. De acuerdo a este modelo el rompimiento ocurre en dos etapas: 1. la adsorción del Cl^- sobre la interface óxido-solución bajo la influencia de un campo eléctrico en competencia con la adsorción de iones OH^- o moléculas de H_2O en la superficie de óxido hidratado. 2. la formación de una sal de cloruro básica y soluble con el catión del enrejado en un óxido hidratado de acuerdo a la reacción:



La primera ecuación describe la ionización de la superficie del óxido de aluminio hidratado cerca de la

solución neutra. Este proceso de disolución localizada de la película de óxido hidratado por medio de la formación de una sal básica de cloruro de aluminio soluble es probablemente, una vez iniciado, un tipo de reacción "autocatalítica" hasta que la película de óxido es penetrada localmente y empieza la disolución del metal.

Sobre la base de la teoría de adsorción de pasivación, Kolotyrkin² y Uhlig describieron la formación de picaduras como resultado de una adsorción competitiva de iones Cl^- y oxígeno. Las picaduras son desarrolladas en el lugar donde el oxígeno es adsorbido sobre la superficie del metal y que éstos son desplazados por los iones Cl^- . Kolotyrkin presume que durante la disolución de un metal pasivado, existe una distribución irregular de la corriente sobre la superficie del metal, que a su vez no es homogénea. En los lugares donde ocurre una fuerte adsorción de iones Cl^- , la disolución del metal se hace más rápida. De acuerdo a esta teoría, el potencial de iniciación de picadura representa el mínimo valor del potencial del electrodo, al cual los aniones agresivos son capaces de producir un desplazamiento reversible del oxígeno pasivante en la superficie del metal. Pero, como fue postulado por Uhlig y Kolotyrkin, la teoría mencionada no satisface completamente debido a que recientes

conocimientos acerca de la capa pasiva sobre metales y aleaciones, reportan la existencia de fases separadas en la picadura y no una capa químico-adsorbida.

Rozenfeld²³ adaptó la teoría del desplazamiento al caso, cuando la superficie del metal está cubierta por una película pasiva en la forma de una fase separada. El asume que el intercambio de oxígeno por iones cloruro ocurre en sitios donde los enlaces metal-oxígeno son débiles. Los aniones agresivos, los cuales desplazan el oxígeno de la superficie, penetran hacia la película pasiva y se aglomeran dentro de las picaduras. Las picaduras son estrechas rendijas cubierta por una película porosa. Rozenfeld²⁷ sugirió que la corrosión por picadura es un caso específico de la corrosión por rendija y de manera similar como en la iniciación de la corrosión por rendija, los factores geométricos determinan la corrosión por picadura.

La teoría de la resistencia de polarización de Franck²⁸, asume que en la solución de la capa pre ente sobre la superficie de la picadura la concentración del metal disuelto se incrementa considerablemente como consecuencia del alto flujo de corriente anódica. Como resultado de la polarización de concentración dentro de las picaduras se consiguen condiciones similares al electroplataado. La película así formada tiene una consistencia de una solución supersaturada la cual es

viscosa y tiene una alta resistencia óhmica. Bajo tales condiciones, la difusión del metal de la película formada hacia la solución es determinada por la velocidad de disolución del metal. La densidad de corriente en la picadura será independiente del potencial. El cambio del potencial sólo causará el cambio en la caída óhmica del voltaje en la película pulida como resultado del cambio en la resistencia de la película.

De acuerdo a Vetter²⁵, quien formuló la teoría termodinámica de la corrosión por picadura, todos los puntos de vista basados en el efecto de la difusión y caída óhmica del potencial son erróneas. Él admite que la película de Frank la cual provee una coexistencia estable de los estados activo y pasivo, es en realidad, una delgada película de sal halógena. El óxido puede estar en equilibrio con la sal sobre la superficie del metal cuando las películas tienen el mismo potencial y cuando existe el equilibrio entre los iones Me^{n+} y los electrones en ambas películas. Vetter supuso que la corrosión por picadura comienza en la superficie de la película óxida no poros en el núcleo de la sal. A potenciales mayores que el potencial de iniciación de picadura, existe una tendencia a formar la película salina MeX en lugar de MeO , y a potenciales menores que el potencial de iniciación de picadura, ocurre el

fenómeno inverso.

El modelo de rompimiento de película propuesto por Nishimura y Kudo⁴⁶, está basado en el concepto de las dos capas de la estructura de la película pasiva: 1. una capa de barrera interna y 2. una capa de depósito externa. Se piensa que el fenómeno de picadura ocurre por pasos. En el paso 1 período de incubación, los iones cloruro penetran la capa de depósito a través de sus finos poros, actuando como una membrana selectiva de iones, alcanzando la capa de barrera interna. En el paso 2, nucleación de la picadura, la capa de barrera interna se rompe por acción de los cloruros. No se da una explicación acerca del tipo de ataque de estos iones. Durante el paso 3, la superficie de metal desnudo está expuesta a la solución, dando como resultado el crecimiento de la picadura. Los siguientes argumentos contradicen la teoría de la penetración y migración: 1. el proceso de nucleación es frecuentemente muy rápido para ser explicado por la migración a través de una capa continua de óxido. 2. los cloruros y los iones oxígeno poseen mayor diámetro que el ión férrico, así su transporte a través de $\Gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ debería ser menos rápido. 3. El fenómeno de picadura observado en soluciones de sulfatos, cloratos y tiocianatos no puede ser explicado de la misma manera. Estos iones poseen un diámetro muy grande para

migrar o difundirse a través de la capa de óxido.

Un modelo propuesto por Richardson y Wood⁴⁷ en 1970, puede ser clasificado dentro del mismo grupo de teorías. Este modelo se basó en hechos experimentales acerca de la existencia de imperfecciones internas en la capa pasiva del aluminio, esta observación obtenida gracias al uso del microscopio electrónico. La propagación de las picaduras se inicia en las grietas o desperfectos al otro lado de la película de óxido inerte después de la inmersión en la solución agresiva. Por encima del contacto entre la película del aluminio con la solución dependiendo de la composición posterior, la grieta o desperfecto desnudo son pasivados o disueltos esto da como resultado una picadura, dado que la grieta permanece activa. El desarrollo de la picadura está acompañado por la hidrólisis de los productos de disolución, los cuales permiten la acidificación. Consecuentemente, la disolución del metal ocurre por debajo de la capa pasiva.

De acuerdo Chao⁴⁸ y sus colaboradores, se puede considerar a una película pasiva como un material cristalino conteniendo numerosos puntos defectuosos. Se asume que durante el crecimiento de la película, existe una difusión de iones desde la interface película-solución a la interface película-metal. De otro lado,

se presenta difusión de cationes como resultado de la disolución y no por el crecimiento de la capa pasiva. Una consecuencia de la difusión de cationes metálicos desde la interface metal-película a película-solución son las vacantes metálicas en la interface metal-película. Estas vacantes tienden a sumergirse dentro del metal y desde allí desaparecer. Sin embargo, cuando la velocidad de difusión de cationes es mayor que la velocidad de vacantes sumergidos en el metal, las vacantes en el metal empezarán a ser generados y desde allí se formarán vacíos en la interface metal-película. Cuando el vacío crece a un cierto tamaño crítico, la capa pasiva sufre un colapso local. Este es el proceso del rompimiento de la película sin incorporar una regla específica de participación de los aniones haluros. En presencia de aniones haluros, se supone que el proceso de rompimiento de la capa pasiva ocurre con mayor facilidad debido a que los iones haluros en la solución se incorporan en la capa más externa de la película pasiva ocupando las vacantes aniónicas en la película. Esto no lleva a una disminución de las vacantes aniónicas y un resaltante incremento de las vacantes catiónicas. Cuando la reacción de incorporación de anión haluro procede sin impedimentos (esta reacción es dependiente de la concentración y del potencial del sistema), las vacantes catiónicas empezarán

acumularse en la interface metal-película, permitiendo un rompimiento localizado de la película.

Estos argumentos permitieron a Lin⁴⁷ y sus colaboradores, derivar una expresión analítica para el potencial de iniciación de picadura y el tiempo de iniciación de la picadura:

$$E_{np} = A - \frac{2.303RT}{\alpha F} \log a_{Cl}$$

$$t_i = B \cdot \exp\left(-\frac{zF\alpha\Delta V}{2RT}\right) + C$$

donde: A, B y C son constantes, a_{Cl} es la actividad de los iones haluros, F es la constante de Faraday, z es la valencia del catión en la película, RT es la energía térmica, α es la polarizabilidad de la interface película-solución y $\Delta V = E - E_{np}$ es el sobrepotencial de picadura.

Una asunción adicional es necesaria para usar este modelo en la explicación del rompimiento localizado que permite la picadura. Se asume que los puntos defectuosos están distribuidos en gran cantidad sobre la película pasiva.

De acuerdo al modelo del punto defectuoso, los iones cloruros se acumulan en la capa externa de la capa

pasiva y el tiempo de inducción se incrementa con el espesor de la capa pasiva. Lamentablemente, algunos de los parámetros de la ecuación descrita son desconocidos y su verificación es imposible.

En este modelo el valor de α es calculado asumiendo que la caída de potencial en la interface metal-solución es una función del potencial aplicado y del pH de la solución, pero es independiente del espesor de la película anódica.

En 1937, Hoar⁵⁰ sugirió que el desarrollo de las picaduras se debía a la hidrólisis de los productos de corrosión que ocurren en la picadura y causan la acidificación. Este punto de vista fue posteriormente comprobado experimentalmente y es de aceptación general que el bajo pH de la solución en la picadura es uno de los factores críticos que favorecen el crecimiento de la picadura.

Galvele⁵¹ desarrolló un modelo de 1976 a 1978, para explicar el fenómeno de la picadura asumiendo que los iones metálicos se hidrolizaban dentro de las micropicaduras que existían sobre la superficie y que los productos de corrosión eran transportados por difusión. Se asumía que el rompimiento de la película era constante, aún por debajo del potencial de iniciación picadura. Cuando ocurría un rompimiento de la película y el potencial de electrodo era lo

suficientemente alto, la disolución del metal ocurría de acuerdo a la siguiente reacción:



seguido por la reacción de hidrólisis:



donde el pH de la solución cerca del electrodo descenderá. Para cada metal y aleación, es necesario una acidificación crítica para no permitir una pasivación y favorecer la actividad de la picadura. La acidificación depende del producto $x \cdot i$, donde i es la densidad de corriente y x es la profundidad de la picadura.

Galvele, observó que para la mayoría de los metales (Zn, Fe, Ni, Co y Al) el pH crítico se alcanza cuando el valor de $x \cdot i$ llega a ser mayor que 10^{-6} Amp/cm. Debido a que la densidad de corriente dentro de la picadura es por lo menos 1 Amp/cm² bajo condiciones de iniciación de picadura, se puede concluir que la acidificación necesaria se puede obtener en picaduras tan pequeñas como 10^{-6} cm (100 Å).

La acidificación crítica se asume igual al pH, al cual la película de óxido pasivado se encuentra en equilibrio con la concentración de iones metálicos igual a 10^{-6} M.

Para el modelo sugerido, se considera al tiempo de inducción como aquel para alcanzar el pH crítico en la

fisura. El potencial de iniciación de picadura no tiene un significado termodinámico especial. Es el valor necesario para alcanzar una densidad de corriente para un producto $x.i$ crítico. Esto significaría que el desarrollo de picaduras se consigue a productos $x.i$ constantes.

De acuerdo al mecanismo de la acidificación localizada, el potencial de iniciación de picadura de un metal o aleación en soluciones neutras puede ser evaluado desde el comportamiento anódico del mismo material en soluciones de bajo pH. En soluciones neutras, el potencial iniciación de picadura está dado por:

$$E_{np} = E_0 + n + \phi + E_{inh}$$

donde: E_{np} es el potencial de picadura, E_0 es el potencial de corrosión en la solución acidificada, n es la polarización necesaria para obtener una densidad de corriente suficientemente alta para mantener la acidez dentro de la picadura, ϕ es la caída de potencial dentro de la picadura y E_{inh} es la contribución al potencial de iniciación de picadura de inhibidores presentes en el medio dado.

Una limitación al modelo de acidificación localizada es que no explica la influencia del pH con el potencial de picadura, conociéndose que el pH influye en este potencial de manera singular para cada tipo de material. Una nueva versión del modelo, donde se

considera una completa hidrólisis de los iones metálicos, explica el efecto del pH sobre el potencial de iniciación de picadura. En este nuevo modelo, no es necesario definir un valor arbitrario de $x.i$ para la acidificación crítica. El producto $x.i$ crítico es aquel valor por encima del cual la porción primaria de los productos de corrosión son solubles. Los hidróxidos sólidos constituyen más del 90% de los productos de corrosión. Para aleaciones divalentes, la película de óxido no es estable a valores de pH por encima de 9-10, y el potencial de iniciación de picadura está definido como aquel potencial de corrosión en la solución de la picadura que es semejante a la solución en el medio. Por encima de valores de pH de 9-10, los valores de $x.i$ se incrementan una orden de magnitud cada vez que se incrementa una unidad de pH.

Lamentablemente el modelo no explica la iniciación de las picaduras en aceros inoxidable, la acción específica de los aniones agresivos, el comportamiento de aceros pasivados sujetos a potenciales anódicos en medios ácidos y el incremento del tiempo de inducción con el aumento del espesor de la capa pasiva.

El modelo postulado por Szklarska-Smialowska⁵³, está basado en el hecho de que la lenta disolución de la película pasiva ocurre en el rango anódico de potenciales con la liberación de cationes, en un rápido

proceso, justamente en los sitios defectuosos más que en cualquier otra parte. Los iones Cl^- migran, en forma preferencial a estos sitios de disolución, formando micromanchas de sales de cloruro. Como resultado de la hidrólisis y alta concentración de iones Cl^- , ocurre una acidificación local, y esto acelera la disolución de la película pasiva por debajo de la sal clorada. Cuando el pH local alcanza un valor al cual la sal clorada precipita en el fondo de la picadura, se previene la repasivación y por ende crece la picadura debido a que la capa de sal no protege al metal de la corrosión.

Una asunción adicional es necesaria para el modelo, esto es, que la aglomeración de cationes y aniones ocurre especialmente en algunas microdepresiones y/o microcavidades, con una limitada posibilidad de mezcla con la solución del medio.

La teoría de la repasivación-depasivación asume la existencia de una competencia entre la formación de la película y la disolución del metal. Esta es una modificación de la teoría de adsorción donde existe una adsorción competitiva entre los iones Cl^- y O^{2-} sobre la superficie del metal. En 1974, Videm⁵⁴ asume la existencia de un rompimiento y reparación de la película pasiva. Se supone que en ausencia de aniones agresivos en el electrolito, los defectos de la capa

pasiva son resanados rápidamente, mientras que en presencia de ellos y a un potencial suficientemente alto, la superficie del metal llega a activarse en estos sitios defectuosos y es atacado debido a que la capa que se forma con los productos de corrosión es soluble y no protectora. En este modelo, el rol de iones cloruro está restringida más a prevenir la pasivación que a promover el rompimiento de la capa. Se piensa que la picadura ocurre cuando la velocidad de rompimiento de la capa es mayor que la velocidad de repasivación.

Repasando las teorías de la corrosión por picadura no existe un completo acuerdo sobre las causas y mecanismos de la iniciación de la picadura y desarrollo, pero toda la información acumulada permite tentar conclusiones respecto a la naturaleza de estos procesos.

Se debe tener en mente que en la práctica, todas las superficies metálicas son química y físicamente no homogéneas. Las imperfecciones están siempre presentes: inclusiones no metálicas, precipitados de segunda fase, porosidad, etc. Todos estos sitios son los más susceptibles a la corrosión por picadura.

La mayoría de los materiales sufren picadura sólo en soluciones que contienen cloruros u otros aniones halógenos aunque existen excepciones. Parece ser que

existen tres razones para el efecto específico del Cl^- :

1. la habilidad para formar complejos con cationes e hidróxidos,
2. la habilidad para incrementar la actividad del ión hidrógeno en el electrolito de la picadura y
3. la habilidad a formar una película salina en el fondo de la picadura a bajo pH.

Las siguientes observaciones experimentales pueden ser explicadas sobre la base del mecanismo de la picadura antes mencionados:²⁹

1. Adsorción localizada de los aniones haluro sobre la superficie del metal pasivado.
2. Iniciación de picaduras en imperfecciones de la superficie metálica y/o en la película pasiva.
3. Incremento del potencial de iniciación de picadura de aceros conteniendo cromo.
4. Mejor resistencia a la picadura de películas amorfas que de películas cristalinas.
5. Fácil iniciación de la picadura en películas porosas que de películas menos defectuosas.
6. Existencia de una dependencia entre la densidad de corriente crítica para la pasivación y el potencial de iniciación de picadura de varios aceros.
7. Independencia del potencial de iniciación de picadura sobre el espesor de la película.
8. Bajo ciertas circunstancias, la picadura ocurre en ausencia de iones haluro.

9. Fluctuaciones de corriente debajo del potencial de iniciación de picadura en presencia de cloruros.

Finalmente se debe poner énfasis en que todos los procesos concernientes al mecanismo de la picadura ocurren a temperatura ambiente o ligeramente encima de esta, pero no a temperaturas por encima de 100°C que recientemente se ha encontrado que la picadura existe aún en contacto con ambientes no agresivos tales como el agua.

3.1.4 PROBLEMAS QUE CAUSA ESTE TIPO DE CORROSION

Entre las diferentes formas de corrosión localizada, la picadura es una de las más dañinas y peligrosas. Aceros al carbono, aceros inoxidable, aleaciones de níquel, aluminio, titanio, cobre y muchos otros metales y sus aleaciones pueden sufrir severa picadura en diferentes ambientes, especialmente en aquellos que contienen iones cloruro.

Con el avance de la ciencia, los procesos industriales aumentan en variedad y complejidad, tecnologías que involucran metales y aleaciones que tienen una alta resistencia al medio corrosivo donde va a trabajar parece ser la solución para detener la corrosión, pero no es así, ya que en el tiempo el material sufrirá corrosión.

Los problemas que causa este tipo de corrosión se puede observar en unidades de desalinación de agua de mar, en refinerías de petróleo y gas, en industrias de procesos químicos, en la industria de pulpa y papel, en sistemas de agua de enfriamiento, etc.

Entre los problemas que causa la picadura tenemos:

1. picadura en tuberías de intercambiadores de calor de acero al carbono en la recirculación de aguas de enfriamiento a 45°C, 200 ppm Cl⁻, 5 a 10 psig de presión completamente aereado y expuesto por 18 meses.

En la recirculación del agua precipitan depósitos calcáreos en el tubo del condensador generando, debido a la presencia de oxígeno, una alta corrosión por picadura. Para evitar el avance de la picadura se recomienda ablandar el agua o utilizar otros materiales como cuproniquel o titanio.²⁹

2. corrosión por picadura en evaporadores de acero al carbono en solución acuosa de glicol etileno a 120°C, 30% de glicol etileno, 6 a 10 ppm de ácidos orgánicos, de pH 4.5, 15 a 25 psig de presión y expuesto por 3 años. Cuando la película protectora del acero se rompe o tiene imperfecciones ocurre una rápida corrosión localizada debido a la acción de la solución ácida de glicol. Para evitar que continúe la corrosión debe haber un control de alcalinidad en el evaporador o utilizar aceros más resistentes por ejemplo AISI

304L.³⁰

3. picadura en tuberías de acero inoxidable AISI 316 en agua de mar a bajas velocidades conteniendo 3.5% de NaCl, temperatura ambiente, presión atmosférica y expuesto por 1 año. Las picaduras tienen una baja relación de profundidad a ancho y no depende de la acumulación de productos ácidos de corrosión. Para evitar la picadura se debe mantener una velocidad por encima de 5 pies/seg o sustituir con materiales más resistentes por ejemplo: 90-10 Cu-Ni, titanio, aleación 625 o aleación 276.³¹

4. picadura en tanques de insecticida de acero inoxidable AISI 304 a temperatura ambiente, presión atmosférica, conteniendo cloruros orgánicos hidrolizables. La superficie externa del tanque en contacto con residuos de cloro bajo la influencia de una atmósfera húmeda crea las condiciones necesarias para una severa corrosión por picadura. Para evitar la picadura debe haber una adecuada limpieza externa del tanque para remover la contaminación del insecticida.³²

3.2 NORMAS DE ENSAYOS RELACIONADOS AL ANALISIS DE LA CORROSION POR PICADURA

3.2.1 Designación: ASTM G1 - 81³³

Preparación, limpieza y evaluación de los especímenes de prueba de corrosión.

1. Objetivo

1.1 Esta norma da procedimientos para la preparación del espécimen a ensayar para las pruebas de laboratorio de corrosión, así como para la remoción de los productos de corrosión antes y después de la prueba. Se da énfasis sobre los procedimientos relacionados a la evaluación de corrosión por mediciones de pérdida de masa y picadura.

2. Documentos aplicables

2.1 ASTM:

ASTM A 262 Norma para detectar la susceptibilidad al ataque intergranular en aceros inoxidables austeníticos.

ASTM G 31 Norma para ensayos de metales en inmersión para pruebas de corrosión.

ASTM G 46 Norma para examinar y evaluar la corrosión

por picadura.

3. Significado y Uso

3.1 Un resumen al uso y significado no es aplicable a esta norma.

4. Muestreo

4.1 La evaluación del número de ensayos está fuera del objetivo de esta norma.

5. Métodos de preparación del espécimen a ensayar

5.1 Condición de la superficie:

5.1.1 Para pruebas de laboratorio de corrosión una superficie comercial que semeje a la que será usado en servicio dará buenos resultados.

5.1.2 Para pruebas de investigación de cada metal o medio ambiente, se prefiere una superficie estándar pulida. El siguiente procedimiento es aceptable:

5.1.2.1 Desgrasado en un solvente orgánico o un limpiador alcalino caliente.

Nota 1. Las soluciones alcalinas calientes y solventes clorinados pueden atacar en exceso a los metales.

5.1.2.2 Un baño químico en una solución apropiada (la

limpieza química de la sección 7) es suficiente cuando existen óxidos o partes enmohecidas.

5.1.2.3 Raspado con una pasta abrasiva o papel abrasivo. Los filos como la superficie deben estar excentos de rayaduras.

5.1.2.4 Lavado total y secado.

5.2 Condición metalúrgica del metal. Cuando en la preparación del espécimen varían las condiciones metalúrgicas del metal, deben elegirse otros métodos o deberá corregirse las condiciones metalúrgicas por tratamiento subsecuente.

5.3 Después de la limpieza y secado del espécimen, estos serán medidos y pesados. Se sugiere dimensiones determinadas a la tercera cifra significativa y la masa determinada a la quinta cifra significativa.

6. Método para la limpieza electrolítica después de la prueba

6.1 La limpieza electrolítica es un método satisfactorio para muchos metales comunes.

6.1.1 El siguiente método es típico, después del frotado para remover ligeramente los productos de corrosión ligados al metal, electrolizar al espécimen como sigue:

Acido Sulfúrico (sp-gr 1.84) 28 ml.

Inhibidor orgánico	2 ml. (Nota 2)
Agua destilada	1 lt.
Temperatura	75 C.
Tiempo	3 min.
Anodo	C o Pb (Nota 3)
Cátodo	espécimen prueba.
Densidad de Corriente	20 Amp/dm ²

Nota 2. En lugar de usar 0.2% de volumen de cualquier inhibidor, usar aproximadamente 0.5 gr/lt de inhibidores tales como diorthotolyl thiourea, quinoline ethiodide o betanaphthol quinoline.

Nota 3. Si son usados ánodos de Pb, el plomo puede redepositarse sobre el espécimen y causar error en la pérdida de masa.

6.2 Este tratamiento electrolítico puede ocasionar una redeposición de metales, tales como el cobre, que no es un producto de corrosión y así disminuir la aparente pérdida de masa.

7. Método para la limpieza química después de la prueba

Nota 4. Estos métodos pueden ser riesgosos para el personal. Deberán ser manejados por personal calificado.

7.1 Cobre y aleaciones de Níquel. Sumergir en:

Acido Clorhídrico (sp-gr 1.19) 500 ml.

Agua destilada	1 lt.
Temperatura	ambiente
Tiempo	1 a 3 min.

7.2 Aleaciones de Aluminio. El siguiente método es aconsejable:

7.2.1 Sumergir en:

Acido Crómico	20 gr.
Acido Fosfórico (sp-gr 1.69)	50 ml.
Agua destilada	1 lt.
Temperatura	80°C.
Tiempo	5 a 10 min. o hasta limpieza.

7.2.1.1 Si hay una película remanente, sumergir en:

Acido Nítrico (HNO_3 sp-gr 1.42)	...
Temperatura	ambiente
Tiempo	1 min.

7.2.2 Sumergir en:

Acido Nítrico (HNO_3 sp-gr 1.42)	...
Temperatura	ambiente
Tiempo	15 min. o hasta limpieza.

Nota 5. Se debe remover depósitos extraños antes del tratamiento del HNO_3 para evitar reacciones violentas que puedan resultar del ataque a las aleaciones de aluminio.

7.3 Aleaciones de Estaño. Sumergir en:

Fosfato Trisódico (Na_3PO_4)	150 gr.
Agua destilada	1 lt.
Temperatura	ebullición.
Tiempo	10 min.

7.4 Aleaciones de Plomo.

7.4.1 Preferiblemente, el uso del procedimiento de la limpieza electrolítica de la Sección 6.

7.4.2 Sumergir en:

Acido Acético (99.5%)	10 ml.
Agua destilada	1 lt.
Temperatura	ebullición.
Tiempo	5 min.

7.4.3 Alternativamente sumergir en:

Acetato de Amonio	50 gr.
Agua destilada	1 lt.
Temperatura	caliente.
Tiempo	5 min.

7.4.3.1 Estos remueven el óxido de plomo (PbO) y sulfato de plomo (PbSO_4).

7.5 Zinc. Los siguientes métodos son satisfactorios:

7.5.1 Sumergir en:

Hidróxido de Amonio (sp-gr 0.90)	150 ml.
Agua destilada	1 lt.
Temperatura	ambiente.
Tiempo	varios minutos.

7.5.1.1 Después sumergir en:

Acido Crómico (HCrO_3)	50 gr.
Nitrato de Plata (AgNO_3)	10 gr.
Agua destilada	1 lt.
Temperatura	ebullición.
Tiempo	15 a 20 seg.

Nota 6. Para utilizar la solución de ácido crómico es aconsejable disolver el nitrato de plata en forma separada y añadirlo al ácido crómico en ebullición para prevenir excesiva cristalización del cromato de plata. El ácido crómico debe estar libre de sulfatos para evitar el ataque sobre el zinc.

7.5.2 Sumergir en:

Acido Yódico (HI sp-gr 1.5)	85 ml.
Agua destilada	1 lt.
Temperatura	ambiente.
Tiempo	15 seg.

7.5.2.1 Este procedimiento disuelve una pequeña cantidad de zinc y los errores deberán ser corregidos.

7.6 Aleaciones de Magnesio. Sumergir en:

Acido Crómico	150 gr.
Cromato de Plata (Ag_2CrO_4)	10 gr.
Agua destilada	1 lt.
Temperatura	ebullición.
Tiempo	1 min.

7.7 Fierro y Aceros.

7.7.1 El método del hidruro de sodio caliente es

excelente para la limpieza del fierro y acero, desde el punto de vista de fácil remoción de productos de corrosión y un mínimo ataque sobre el metal. Ya el trabajar en caliente es riesgoso y requiere de equipos sofisticados por lo que los otros métodos pueden ser preferidos. Una alternativa será la limpieza electrolítica (Sección 6).

7.7.2 Sumergir en la solución de Clarke:

HCl (sp-gr 1.19)	1 lt.
Trióxido de antimonio (Sb_2O_3)	20 gr.
Cloruro estañoso ($SnCl_2$)	50 gr.
Temperatura	ambiente.
Tiempo	arriba de 25 min.

7.7.2.1 La solución será vigorosamente agitada o el espécimen será frotado con un implemento no abrasivo de lana o caucho.

7.7.3 Sumergir en:

Acido Sulfúrico (sp-gr 1.84)	100 ml.
Inhibidor orgánico	1.5 ml.
Agua destilada	1 lt.
Temperatura	50°C.

7.8 Aceros Inoxidables.

7.8.1 Los métodos de 7.7.1 también son aplicables.

7.8.2 Sumergir en:

Acido Nítrico (HNO_3 sp-gr 1.42)	100 ml.
Agua destilada	1 lt.

Temperatura	60°C.
Tiempo	20 min.

7.8.3 Alternativamente sumergir en:

Citrato de amonio	150 gr.
Agua destilada	1 lt.
Temperatura	70°C.
Tiempo	10 a 60 min.

7.9 La limpieza mecánica en muchos casos puede ser usado en lugar de, o como un complemento a, tratamientos químicos para la remoción de depósitos adherentes. Un suave rascado o una dura brocha de cerdas para evitar rasguños será usado para remover las adherencias de la superficie del espécimen. En todo caso, este método no puede remover todos los productos de las picaduras.

7.10 En todos los métodos precedentes, los especímenes serán lavados siguiendo la limpieza y la frotación ligera con una brocha de cerdas bajo un chorreado de agua. La limpieza en inmersión puede ser repetido como sea necesario. Después de un lavado final, el espécimen será secado y pesado.

8. Cálculo de la razón de corrosión

Para corrosión general y no para corrosión por picadura.

9. Reporte

9.1 El reporte incluye la composición y tamaños del espécimen, sus condiciones metalúrgicas, preparación de la superficie y métodos de limpieza de post corrosión, así como las medidas de daños de corrosión, como la velocidad de corrosión (calculado de la pérdida de masa), máxima profundidad de picadura o pérdida de las propiedades mecánicas.

10. Precisión y exactitud

10.1 Una precisión y exactitud resumida no pueden ser hechas por esta norma.

Tabla 3.1. Densidades de metales y aleaciones.

	Densidad gr/cm ³
Aleaciones de Aluminio	
1100, 3004	2.72
1199, 5005, 5357, 6061, 6062, 6070, 6101	2.70
2024	2.77
2219, 7178	2.81
3003, 7079	2.74
5050	2.69
5052, 5454	2.68
5083, 5086, 5154, 5456	2.66
7075	2.80
Aleaciones de Cobre	
Cobre	8.94
Latones:	
Bronce Comercial 220	8.80
Latón Rojo 230	8.75
Latón Cartucho 260	8.52
Metal Muntz 280	8.39

Admiralty 442, 443, 444, 445	8.52
Latón Aluminico 687	8.33
Aleaciones de Aluminio	
Bronces:	
Bronce Aluminico, 5% 608	8.16
Bronce Aluminico, 8% 612	7.78
Composición M	8.45
Composición G	8.77
Bronce Fosfórico, 5% 510	8.86
Bronce Fosfórico, 10% 524	8.77
85-5-5-5	8.80
Bronce Silísico 655	8.52
Cupro Níquel 706, 710, 715	8.94
Níquel Plata 752	8.75
Metales Ferrosos	
Fierro Fundido Gris	7.20
Acero al Carbón	7.86
Fierro Silícico	7.00
Aceros de Baja Aleación	7.85
Aceros Inoxidables	
Tipo 201, 202, 302, 304, 304L, 321	7.94
Tipo 309, 310, 311, 316, 316L, 317,	7.98
329, 330	
Tipo 347	8.03
Tipo 410	7.70
Tipo 430	7.72
Tipo 446	7.65
Tipo 502	7.82
Durimet 20	8.02
Plomo	
Antimonial	10.80
Químico	11.33
Aleaciones de Níquel	
Níquel 200	8.89
Aleación Monel 400	8.84
Aleación Inconel 600	8.84
Aleación Incoloy 825	8.14
Illium G	8.31
Hastelloy B	9.24
Hastelloy C	8.93
Hastelloy G	8.27
Otros Metales	
Magnesio	1.74
Molibdeno	10.22
Platino	21.45
Plata	10.49
Tantalio	16.60
Estaño	7.30
Titanio	4.54
Zinc	7.13
Zirconio	6.53

3.2.2 Designación: ASTM G5 - 82³³

Método para las mediciones de polarización anódica potencioestática y potenciodinámica.

1. Objetivo

1.1 Esta norma describe un procedimiento experimental el cual puede ser usado para verificar las técnicas experimentales y de instrumentación.

1.2 Esta norma involucra materiales, operaciones y equipos de riesgo. Es responsabilidad de quien lo usa consultar y establecer prácticas apropiadas de seguridad y salud, regulando las limitaciones para su uso.

2. Documentos aplicables

2.1 ASTM:

ASTM G3 Convenciones aplicables a las mediciones electroquímicas en pruebas de corrosión.

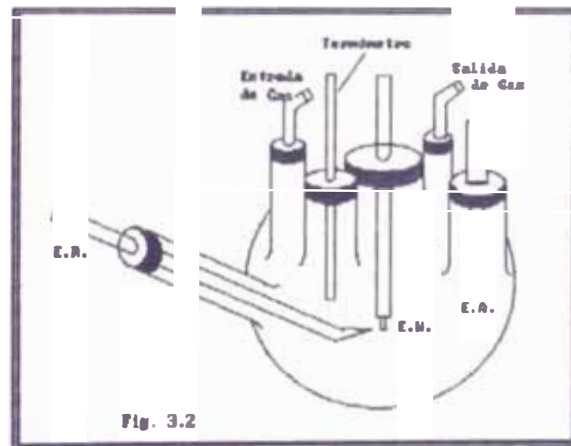
3. Aparatos

3.1 La celda de la prueba será construida para colocar

dentro de la cámara de la solución lo siguiente: el electrodo de la prueba, dos electrodos auxiliares, un capilar Luggin con conexión de puente salino al electrodo de referencia, entrada y salida para un gas inerte y un termómetro.

La celda será construida con materiales que no sean corroibles, deteriorados o contaminen la solución de la prueba.

3.1.1 Una celda podría ser la mostrada en la fig.3.2. Un frasco redondo con la adición de varias cuellos para permitir la introducción de electrodos, los tubos de gas de entrada y salida y un termómetro.

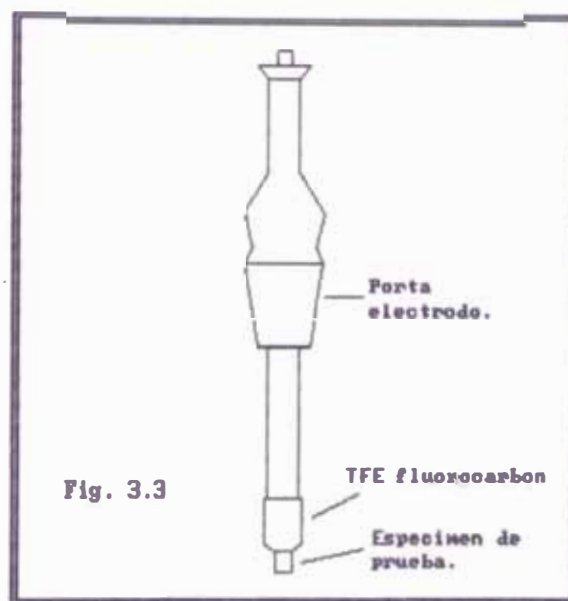


El puente salino separa el volumen de la solución del electrodo de calomel saturado y la boquilla del capilar puede ajustarse fácilmente y llevarlo a la proximidad con el electrodo de trabajo.

3.2 Portaelectrodo

3.2.1 Los electrodos auxiliar y de trabajo son montados como se muestra en la fig.3.3. Una agarradera larga es

requerida para el electrodo de trabajo que para el electrodo auxiliar. Una junta a prueba de escapes es obtenida por la propia compresión dispuesta entre el electrodo y una junta de TFE-fluorocarbon. (Suficiente presión puede causar protección en el electrodo o fracturar la agarradera de vidrio y poca presión puede causar filtraciones).



3.3 Potenciostato

3.3.1 Se recomienda un potenciostato que mantenga un potencial de electrodo dentro de 1 mV a un amplio rango de corrientes aplicadas. Para los tipos y tamaños del espécimen, el potenciostato tendrá un rango de potencial de -0.6 a 1.6 V y una corriente anódica de salida en el rango de 1.0 a 10^5 μA .

3.4 Instrumentos de medida de potencial

3.4.1 El circuito de medida de potencial tendrá una

gran impedancia de salida del orden de 10^{11} a $10^{14} \Omega$ para minimizar la corriente deducida del sistema durante las mediciones. Tales circuitos son provistos en los más modernos potenciostatos. Los instrumentos tendrán suficiente sensibilidad y exactitud para detectar un cambio de 1.0 mV sobre un rango de potencial entre -0.6 y 1.6 V.

3.5 Instrumentos de medición de corriente

3.5.1 Un instrumento que es capaz de medir corriente con una exactitud del 1% del valor absoluto sobre un rango de corriente entre 1.0 y $10^5 \mu\text{A}$ para un espécimen de aproximadamente 5 cm^2 , que será usado para las mediciones.

3.6 Circuitos de polarización anódica

3.6.1 Un esquema del potenciostato de polarización anódica es ilustrado en la fig.3.4. Notar que el miliamperímetro está situado entre el potenciostato y el electrodo auxiliar. La combinación potenciómetro-electrómetro provee la gran impedancia necesaria para las mediciones de potencial. Los más modernos potenciostatos tienen salidas de potencial y corriente así como salidas apropiadas a los registradores.

3.6.2 Un potenciostato es usado para mediciones potenciodinámicas. Tales potenciostatos tienen una salida del logaritmo de la corriente así como una salida de voltaje, el cual grafica directamente la

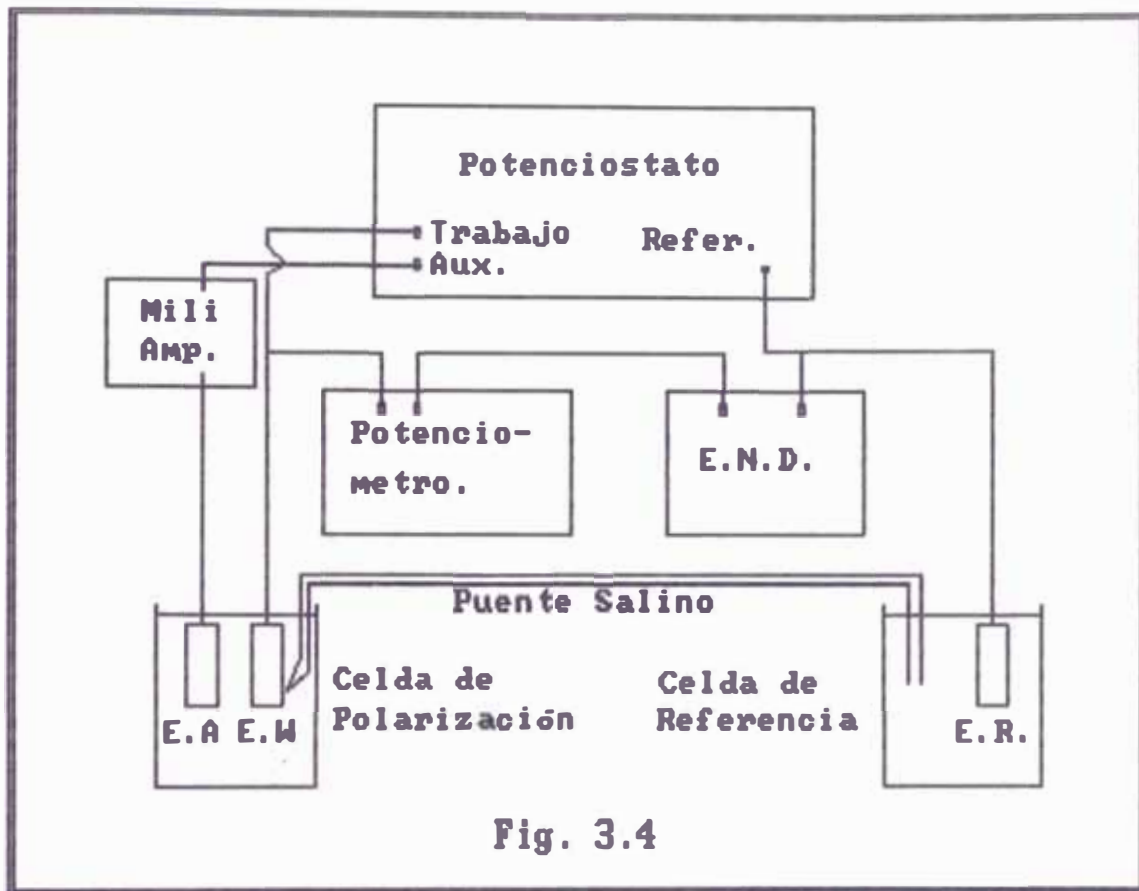


Fig. 3.4

curva potencial-logaritmo de la corriente usando un registrador X-Y.

Nota 1. Los requerimientos de instrumentos son basados en valores típicos de los instrumentos en los 15 laboratorios que suministraron los datos usados en la determinación de la gráfica de polarización estándar.

3.7 Electroodos

3.7.1 Electrodo de trabajo, preparado de 1/2" de longitud y 3/8" de diámetro. Cada electrodo es perforado, enroscado y montado como se discute en 3.2.1.

3.7.1.1 El acero inoxidable tipo 430 será usado si uno

desea reproducir la gráfica de referencia estándar. El material fue preparado y templado por 30 min. a 816°C y enfriado en aire. La composición química se muestra en la tabla 3.2.

3.7.2 Electrodo de platino. Se preparan dos electrodos auxiliares de platino de alta pureza. Cada electrodo es perforado, enroscado y montado con una junta de TFE-fluorocarbon de la misma manera que el electrodo de trabajo. Una lámina de platino que sirve como sellador dentro de la agarradera de vidrio es también aceptable.

3.7.2.1 Una superficie platinada es recomendada por el incremento de la superficie. Esto puede ser realizado por limpieza de la superficie en agua regia caliente (3 partes de HCl y una parte de HNO₃), lavado y secado. Ambos electrodos son platinados por inmersión en una solución de 3% de cloruro platínico y 0.02% de acetato de plomo y electrolizado a una densidad de corriente de 40 a 50 mA/cm² por 4 ó 5 min. La polaridad es invertida cada minuto. Absorbido el cloruro, es removido por electrolizamiento en una solución diluida de ácido sulfúrico al 10% con una polaridad invertida cada minuto. Los electrodos son lavados completamente y almacenados en agua destilada hasta que este listo para su uso. Ciertos iones pueden envenenar estos electrodos por lo que se verifican los potenciales del platino platinado contra un electrodo de referencia conocido.

3.7.2.2 Alternativamente, un electrodo auxiliar de grafito puede ser usado, pero el material retenido por el grafito puede contaminar experimentos subsecuentes. Esta contaminación puede ser minimizada usando un grafito de alta densidad o reemplazando el electrodo de grafito.

3.8 Electrodo de calomel. Se recomienda un electrodo de calomel saturado con una razón controlada de filtración (aproximadamente $3\mu\text{l/h}$). Este tipo de electrodo es durable, exacto y comercial. El potencial del electrodo de calomel será verificado periódicamente para asegurar la exactitud del electrodo.

4. Procedimiento experimental estándar

4.1 Preparación del espécimen de prueba:

4.1.1 Prepare la superficie a una hora del experimento. Lijar en húmedo con papel de SiC grano 240 y pulir en húmedo con papel de SiC grano 600 hasta que las rayaduras sean removidas, limpiar y secar.

4.1.2 Determinar la superficie, midiendo todas las dimensiones cercanas a 0.01 mm .

4.1.3 Montar el espécimen sobre la agarradera del electrodo como se describe en 3.2.1. Apretar las juntas hasta que estén aseguradas.

4.1.4 Limpiar el espécimen previo a la inmersión por

desengrasamiento por 5 min. en benceno a ebullición (**Precaución:** usar bajo campana), seguido por limpieza en agua destilada.

4.2 Prepare 1 lt. de H_2SO_4 1.0 N y agua destilada, usando 27.2 ml. de 98% H_2SO_4 /L de solución. Transferir 900 ml. de solución para limpiar la celda de polarización.

4.3 Elevar la temperatura de la solución a $30 \pm 1^\circ C$ por inmersión de la celda de prueba en un baño de agua de temperatura controlada o por otros medios convenientes.

4.4 Colocar los electrodos auxiliares platinados, el puente salino y otros componentes en la celda de prueba y temporalmente cerrar la entrada con un tapón de vidrio. Llenar el puente salino con la solución de la prueba.

Nota 2. El nivel de la solución en las celdas de referencia y polarización será la misma para evitar sifonaje.

4.5 Purgar la solución, previo a inmersión del espécimen, por un mínimo de 30 min. con un gas de hidrógeno libre de oxígeno a la razón de $150 \text{ cm}^3/\text{min}$ para remover el oxígeno de la solución.

4.6 Transferir el espécimen a la celda de prueba y ajustar el puente salino inclinado aproximadamente a 2 mm del electrodo del espécimen.

4.7 Indicar el circuito abierto y registrar el

potencial del espécimen, que es el potencial de corrosión, después de 55 min. de inmersión. Registrar el potencial de platino platinado 50 min después de la inmersión del espécimen.

4.8 Exploración del potencial.

4.8.1 Iniciar el barrido del potencial 1 hora después de la inmersión del espécimen, comenzando en el potencial de corrosión (E_{corr}) para mediciones potenciodinámicas y con incrementos de 50 mV para mediciones potencioestáticas.

4.8.2 Mantener un potencial constante y variar a razón de 50 mV cada 5 min., registrando la corriente al final de cada período de potencial.

4.8.3 Mantener un barrido de potencial a razón de 0.6 V/h ($\pm 5\%$) registrando continuamente la corriente con el cambio de potencial.

4.9 Gráficar los datos de polarización anódica sobre un papel semilogarítmico de acuerdo con la práctica G3 (ordenada-potencial, abscisa-densidad de corriente). Si es usado un potencioestato con un convertidor logarítmico, esta gráfica puede ser producida directamente durante la medición.

5. Reproducibilidad

5.1 Es posible mostrar una excelente repetición en el

mismo laboratorio siguiendo este procedimiento.

5.2 La utilidad de un procedimiento estándar, un material estándar y una gráfica estándar se expresa en la facilidad para el investigador en la verificación de sus técnicas. Esto conducirá a curvas de polarización la cual podrá ser comparada en la literatura con gran confianza lo cual ya es posible ahora.

Tabla 3.2 Composición Química del Acero Inoxidable

Tipo 430	Porcentaje en peso.
Cromo	16.52
Carbono	0.052
Manganeso	0.40
Silicio	0.49
Fósforo	0.013
Azufre	0.009
Níquel	0.27
Molibdeno	0.03
Cobre	0.07
Fierro	balance

3.2.3 Designación: ASTM G 46 - 76 (1986)³³

Examen y evaluación de la corrosión por picadura.

1. Objetivo

1.1 Esta norma es una guía en la selección de procedimientos que pueden ser usados en la identificación y examen de picaduras y en la evaluación de la corrosión por picadura para determinar la magnitud de este efecto.

1.2 Esta norma involucra materiales, operaciones y equipos de riesgo. Es responsabilidad de quien lo usa consultar y establecer prácticas apropiadas de seguridad y salud, regulando las limitaciones para su uso.

2. Documentos aplicables

2.1 ASTM:

ASTM E 3 Método de preparación de especímenes metalográficos.

ASTM G 3 Preparación, limpieza y evaluación de los especímenes de pruebas de corrosión.

ASTM G 16 Análisis estadístico de los datos de corrosión.

2.2 NACE:

RP-01-73 Colección e identificación de productos de corrosión.

3. Definición

3.1 Picadura. Es la corrosión localizada de un metal, confinado a un punto o una pequeña área, que toma la forma de cavidades.

4. Significado y uso

4.1 Es importante determinar la extensión de la picadura en un determinado servicio de aplicación, donde es necesario predecir el tiempo de vida de una estructura de metal, o en pruebas de laboratorio que pueden ser usados para seleccionar que materiales para un servicio dado son más resistentes a la picadura.

5. Identificación y examen de picaduras

5.1 Inspección visual. Un examen visual del metal corroído es benéfico con una luz ordinaria, con o sin el uso de lunas de aumento, para determinar la extensión de la corrosión y la aparente localización de las picaduras. Es conveniente fotografiar la superficie

corroída para ser comparada con la superficie limpia después de la remoción de los productos de corrosión.

5.1.1 Si el espécimen ha sido expuesto a un ambiente desconocido, la composición de los productos de corrosión pueden ser de utilidad en la determinación de la causa de la corrosión. Se recomienda seguir la NACE estándar RP-01-73.

5.1.2 Para exponer completamente las picaduras, se recomienda procedimientos de limpieza para remover los productos de corrosión y evitar soluciones que ataquen la base del metal excesivamente. Se recomienda seguir la Norma G1. Es conveniente que durante la limpieza de las picaduras se pueda determinar con una herramienta puntiaguda la extensión de la subsuperficie corroída fig.3.5.

5.1.3 Examinar el material limpio bajo una luz ordinaria para determinar el tamaño y la distribución de las picaduras. De una manera más detallada por medio de un microscopio.

5.1.4 Determinar el tamaño, la forma y la densidad de las picaduras. Las picaduras pueden tener varias formas y tamaños. Un examen visual de la superficie del metal puede mostrar aberturas redondeadas, alargadas, irregulares, pero por sí mismo provee una exacta indicación de la corrosión por debajo de la superficie. Varias formas de sección transversal de picaduras son

mostradas en la fig.3.5.

5.1.5 Examen metalográfico. Seleccionar y cortar una porción del metal conteniendo las picaduras y preparar un espécimen metalográfico según la Norma E3. Un examen microscópico para determinar la relación entre picaduras e inclusiones o microestructura, o si las cavidades son verdaderas picaduras.

5.2 Inspección no destructiva. Un número de técnicas han sido desarrolladas en la determinación de cavidades en un metal sin destruir el material. Estos métodos son menos efectivos que los antes discutidos, pero su mérito radica en que son frecuentes y usados in situ y son más aplicables para las aplicaciones de campo.

5.2.1 Radiográfico. Radiaciones, tales como los rayos X, son pasados a través del objeto. La intensidad de los rayos emergentes varía con el espesor del material. Las imperfecciones pueden ser detectadas si causan un cambio en la absorción de los rayos X. Los detectores o placas son usados para suministrar una imagen de las imperfecciones interiores. El espesor del metal a ser inspeccionado es dependiente de la energía de salida. Los poros o picaduras deben ser tan grandes como 0.5% del espesor del metal para ser detectados. Esta técnica tiene sólo una ligera aplicación en la determinación de la picadura, pero puede ser de utilidad para comparar especímenes antes y después de

la corrosión.

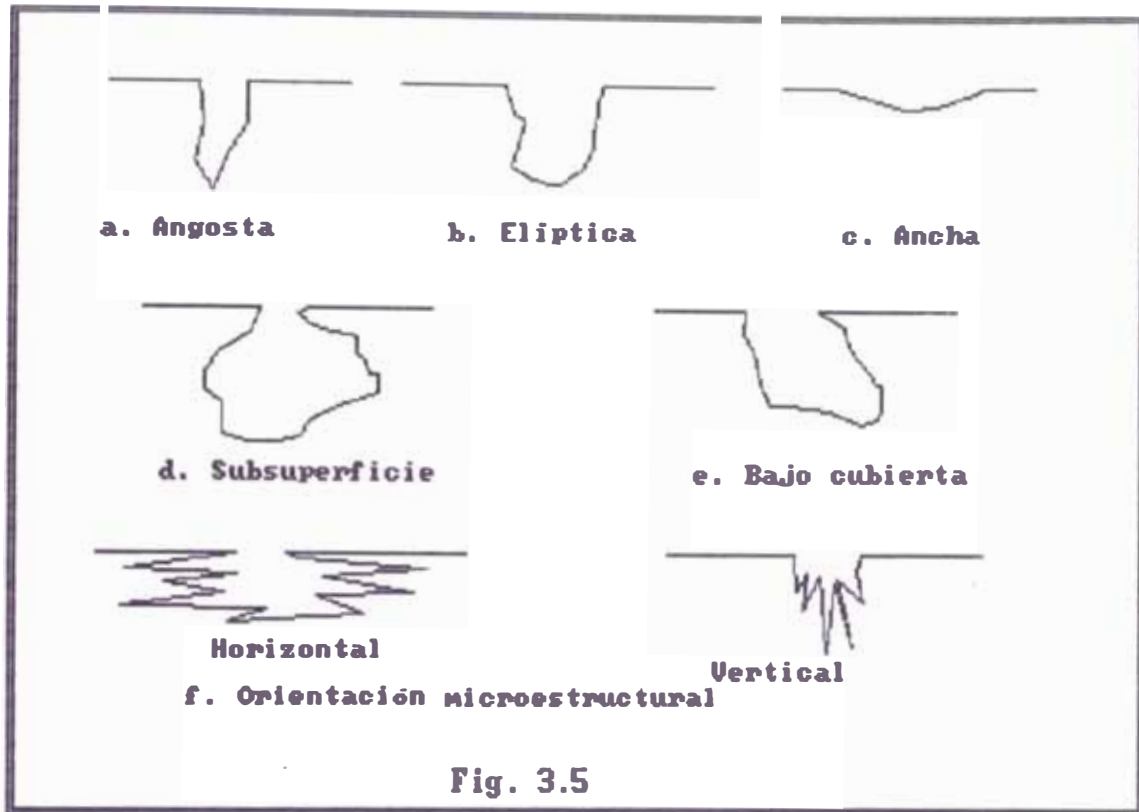
5.2.2 Electromagnético:

5.2.2.1 Las corrientes de Eddy pueden ser usadas para averiguar los defectos o irregularidades en la estructura de los materiales conductores de electricidad. Cuando un espécimen es expuesto a una variación de campos magnéticos producidos por corrientes alternantes a una bobina, las corrientes de Eddy son inducidas en el espécimen produciendo campos magnéticos, los materiales con defectos producirán campos magnéticos que serán diferentes de un material de referencia sin defectos, estos serán detectados con instrumentos apropiados que determinen estas diferencias.

5.2.2.2 La inducción de campo magnético en materiales ferromagnéticos es otro tópico para lo cual es usado. Las partículas ferromagnéticas son colocadas sobre la superficie, se hace pasar un campo magnético y las partículas serán desplazadas en cierta dirección, las pequeñas imperfecciones pueden ser detectadas por este método. Este método está limitado, ya que las imperfecciones pueden ser debido a una demagnetización del material y por el tamaño limitado que pueda ser examinado.

5.2.3 Sónicos:

5.2.3.1 En el uso de energía ultrasónica, pulsos de



sonido que son transmitidos a través de aceite o agua sobre la superficie del metal donde las ondas son reflejadas. El reflejo de estas son convertidas a señales eléctricas que pueden ser interpretadas para mostrar la localización de los defectos o picaduras. Ambos métodos de contacto e inmersión son usados. Las pruebas tienen buena sensibilidad y proveen información instantánea acerca del tamaño y la localización de los defectos. Se debe tener patrones estándar para poder comparar e interpretar los resultados.

5.2.4 Penetrantes. Los defectos abiertos a la superficie pueden ser detectados por la aplicación de líquidos penetrantes que se observa después que el

exceso penetrante ha sido removido. Los defectos son localizados mediante un rocío de tinte que reacciona con el penetrante o el penetrante contiene material fluorescente que es visto bajo una luz oscura. El tamaño del defecto es mostrado bajo la intensidad del color. Esta técnica provee sólo una aproximación de la profundidad y tamaño de las picaduras.

5.2.5 Ninguna de estas pruebas no destructivas suministra una información detallada acerca de la picadura. Estos pueden ser usados para localizar las picaduras y suministrar alguna información acerca del tamaño de las picaduras. Muchos de estos métodos fueron desarrollados para detectar los defectos en el metal pero con los más refinados desarrollos éstos pueden ser más aplicables a las mediciones de picadura.

6. Extensión de la picadura

6.1 Pérdida de masa. La pérdida de masa no es recomendado como una medida de la extensión de la picadura a menos que sea una corrosión uniforme. Si la corrosión uniforme es significativa, la contribución de la picadura a la pérdida de masa total es pequeña y los daños de la picadura no pueden ser determinados exactamente de la pérdida de masa, en cualquier caso, la pérdida de masa puede proveer información acerca de

la pérdida de masa total pero no acerca de la profundidad de las picaduras.

6.2 Medición de la profundidad de las picaduras.

6.2.1 Metalográfico. La profundidad de la picadura puede ser determinada mediante un seccionamiento vertical. La profundidad de la picadura es medida sobre una superficie lisa pulida y mediante un microscopio con calibrador. El método es muy exacto, pero requiere del buen juicio en la selección de la picadura y la buena técnica en el cortado a través de la picadura. Las limitaciones son que se requiere de mucho tiempo y que la profundidad puede no haber sido seccionada en el punto de mayor penetración.

6.2.2 Pulido. Este método requiere de una muestra lo más regular posible para la destrucción del espécimen. Se mide el espesor del espécimen entre dos áreas que no han sido afectadas por la corrosión general. Seleccionar una porción de la superficie de un lado que no sido afectado, entonces se pule la superficie opuesta donde están localizadas las picaduras hasta que desaparezca toda señal de corrosión. Se mide el espesor del espécimen entre la superficie no afectada y la superficie pulida. La diferencia entre la medida original y la medida después de pulida da la máxima profundidad de la picadura. Con este método se puede determinar el número de picaduras con determinada

profundidad hasta que la máxima profundidad sea alcanzada.

6.2.3 Micrómetro o medida de profundidad. Este método está basado en el uso de una aguja fija a un micrómetro o calibrador de medida de profundidad que penetre la cavidad de la picadura. Insertar la aguja en la picadura hasta que alcance la base donde una nueva medida es tomada. La distancia recorrida por la aguja es la profundidad de la picadura. El método está limitado a picaduras que tienen una gran abertura que permita acomodar la punta sin obstrucción.

6.2.4 Microscópico. Este método es utilizado cuando las picaduras son lo suficientemente estrechas o difícil de penetrar con los instrumentos antes mencionados.

6.2.4.1 Usar un microscopio metalúrgico con un rango de amplificación de 50 a 500X y un calibrador de perilla de foco-agudo (1 división = 0.001 mm.)

6.2.4.2 Localizar una picadura sobre la superficie del metal y centrar bajo el lente objetivo del microscopio a baja amplificación (por ejemplo 50X). Incrementar la amplificación del lente objetivo hasta que el área de la picadura cubra el mayor campo bajo el cual es visto. Fijar la superficie del espécimen en el borde de la picadura usando la perilla del foco-agudo. Registrar la lectura inicial de la perilla del foco agudo. Enfocar sobre el fondo de la picadura con la perilla del foco

agudo y registrar la lectura. La diferencia entre la lectura inicial y final es la profundidad de la picadura.

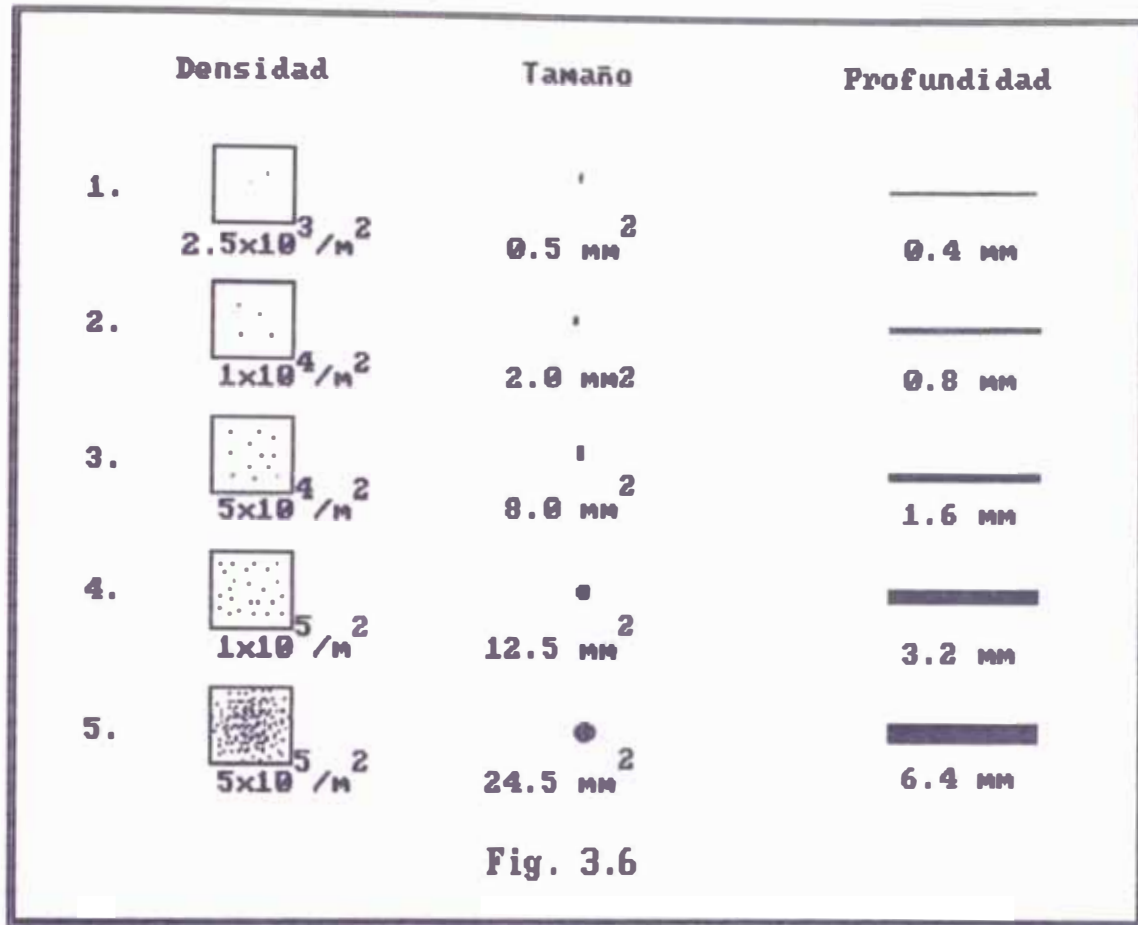
6.2.4.3. Repetir los pasos del 6.2.4.2 para obtener medidas adicionales o hasta que valores duplicados sean obtenidos. Se recomienda tomar promedios de lectura de una misma picadura.

7. Evaluación de la Picadura

7.1 Hay muchas formas por la cual la picadura puede ser descrita, ya sea dando una expresión cuantitativa para indicar su significado o el uso para predecir la vida de un material. Muchos de los métodos comúnmente usados son descritos en esta sección, no obstante es frecuente encontrar que un método en particular no es suficiente por sí mismo.

7.2 Cartas estándar:

7.2.1 La razón de la picadura en términos de densidad, tamaño y profundidad es la base de las cartas estándar como se muestra en la fig.3.6. Las columnas de densidad y tamaño relacionan la magnitud de la picadura en la superficie del metal y la columna de profundidad, la intensidad promedio de la profundidad de ataque. Una razón típica puede ser Densidad-3, Tamaño-2, Profundidad-3



7.2.2 Este método ofrece una comunicación entre quienes están familiarizados con estas cartas y tiene un significado simple para comparar con otros resultados. No obstante es tedioso y el tiempo no es justificado al medir todas las picaduras ya que el máximo valor tiene más significado que los valores promedios.

7.3 Penetración del metal.

7.3.1 Medir la profundidad de la picadura y expresar la penetración del metal en términos tanto de la máxima profundidad de la picadura o como el promedio de 10 profundidades de picadura.

7.3.2 La penetración del metal puede también ser

expresado en términos de un factor de picadura. Este es la razón de la profundidad de penetración del metal al promedio de la profundidad del metal, determinado de la pérdida de peso como se muestra en la siguiente relación:

$$\text{Factor de Picadura} = A/B$$

donde:

A = Profundidad de penetración del metal

B = Promedio de penetración del metal

Así, un factor de 1 representa corrosión uniforme, a números más grandes, mayor será la profundidad de penetración.

7.4 Estadístico.

7.4.1 La aplicación de la estadística al análisis de los datos de corrosión se muestra en detalle en la práctica G16. Más información puede ser obtenida de otras publicaciones.

7.4.2 La probabilidad de que las picaduras se inicien sobre una superficie de metal es dependiente de un número de factores tales como la tendencia del metal a picarse, la corrosividad de la solución, el área del espécimen y el tiempo de exposición. Una prueba de probabilidad de picadura puede ser conducida para determinar la susceptibilidad de los metales a la picadura, pero ello no provee información acerca de la velocidad de propagación y los resultados son sólo

aplicables a las condiciones de exposición. La probabilidad de la picadura (P) en % después de la exposición de un número de muestras puede ser expresado como sigue:

$$P = (N_p/N) \times 100$$

donde:

N_p = Número de muestras que se pican.

N = Número total de muestras.

7.5 Pérdida en las propiedades mecánicas. Si la picadura es la forma predominante de la corrosión y la densidad de la picadura es relativamente alta, entonces el cambio en una propiedad mecánica puede ser de utilidad para evaluar el grado de la picadura. Propiedades típicas que son consideradas para este propósito son la elongación, resistencia a la fatiga y resistencia a la tensión.

7.5.1 Los especímenes representativos del metal son expuestos a las mismas condiciones excepto para el medio ambiente corrosivo. Las propiedades mecánicas de los especímenes expuestos y no expuestos son medidos después de la exposición; la diferencia entre los dos resultados es atribuido a la corrosión.

8. Reporte

El reporte incluirá datos como:

8.1 Tratamiento metalúrgico, preparación de la superficie y un acabado final antes de la prueba.

8.2 Condiciones del ambiente y duración de la prueba.

8.3 Aspecto de la superficie corroída antes y después de la limpieza.

8.4 Identificación de los productos de corrosión.

8.5 La caracterización de las picaduras incluye: tamaño, forma, densidad, profundidad (promedio y máximo) y localización de las picaduras.

8.6 Cambio en las propiedades mecánicas como resultado de la corrosión y el método por cual ha sido determinado.

8.7 Información estadística.

3.2.4 Designación: ASTM G 61 - 78³³

**Mediciones cíclicas de polarización potencio-
dinámica para corrosión localizada.**

1. Objetivo

1.1 Esta norma da procedimientos para las mediciones cíclicas de polarización potenciodinámica para determinar la susceptibilidad a la corrosión localizada (corrosión por picadura y por rendija).

2. Documentos aplicables

2.1 ASTM:

ASTM G 3 Convenciones aplicables a las mediciones electroquímicas en pruebas de corrosión.

ASTM G 5 Método para las mediciones de polarización anódica potencioestática y potenciodinámica.

3. Aparatos

3.1 La celda de polarización será similar a la descrita en la Norma G 5. Otras celdas de polarización pueden ser igualmente usadas.

3.1.1 La celda tendrá una capacidad aproximada de 1 lt. y tendrá cuellos para permitir la entrada de los electrodos, los tubos de gas de entrada y salida y un termómetro. El puente salino separa la solución del electrodo de calomel saturado.

3.2 Portaelectrodo:

3.2.1 El espécimen será montado en una agarradera con exposición de 1 cm² a la solución de la prueba. Tales portaelectrodos han sido descritos en la literatura. Es importante que la junta de TFE-fluorocarbon sea perforada y maquinada para minimizar ranuras.

3.3 Potencioestato (Nota 1). Se recomienda un potencioestato que mantenga un potencial de electrodo

dentro de 1 mV a un amplio rango de corrientes. Para los tipos y tamaños del espécimen, el potencióstato tendrá un rango de potencial de -1.0 a 1.6 V y una corriente anódica de salida en el rango de 1.0 a $10^5 \mu\text{A}$. Los potencióstatos comerciales reunirán las especificaciones para estos tipos de medición.

Nota 1. Los requerimientos de instrumentos están basados en valores típicos de los instrumentos en los 5 laboratorios que suministraron los datos, usados en la determinación de la gráfica de polarización estándar.

3.4 Instrumentos de medida de potencial (Nota 1). El circuito de medida de potencial tendrá una gran impedancia de salida del orden de 10^{11} a $10^{14} \Omega$ para minimizar la corriente deducida del sistema durante las mediciones. Los instrumentos tendrán suficiente sensibilidad y exactitud para detectar un cambio en el potencial de ± 1 mV.

3.5 Instrumentos de medida de corriente (Nota 1). Se recomienda instrumento que es capaz de medir corriente con una exactitud del 1% del valor absoluto sobre un rango de corriente entre 1.0 y $10^5 \mu\text{A}$.

3.6 Circuitos de polarización anódica. Se recomienda un potencióstato para mediciones potenciodinámicas. El potencial y la corriente son graficadas continuamente usando un registrador X-Y y un convertidor logarítmico (contenido en el potencióstato o incorporado al

circuito) para la corriente.

3.7 Electrodo:

3.7.1 El acero inoxidable Tipo 304 y la aleación Hastelloy C-276 son discos planos de 0.625 pulg. de diámetro.

3.7.2 Electrodo auxiliares. Los electrodos auxiliares pueden ser preparados como se describe en la norma G5 o pueden ser preparados de platino de alta pureza. Los electrodos auxiliares tendrán un área al menos dos veces tan grande como el electrodo de prueba.

3.7.3 Electrodo de referencia. Se recomienda un electrodo de calomel saturado con una razón controlada de filtración (aproximadamente 3 μ l/h). Este tipo de electrodo es durable, exacto y comercialmente utilizado. El potencial de electrodo de calomel será verificado periódicamente para asegurar la exactitud del electrodo.

4. Procedimiento experimental estándar

4.1 Preparación del espécimen de prueba:

4.1.1 Lijar en húmedo con papel de SiC grano 240, pulir en húmedo con papel de SiC grano 600 hasta que las rayaduras sean removidas; limpiar y secar.

4.1.2 Previo al montaje en el portaespécimen, un desengrasado ultrasónico por 5 min. en detergente y

agua, limpiar en agua destilada y secar.

4.1.3 Montar el espécimen en el portaelectrodo hasta que la junta de TFE-fluorocarbon esté suficientemente ajustada para evitar filtraciones en la junta.

4.2 Preparar una solución de cloruro de sodio a 3.56% (por peso) por disolución de 34 gr de NaCl en 920 ml de agua destilada.

4.3 Montar el portaelectrodo y colocar en la celda de polarización. Transferir 900 ml de la solución a la celda de polarización, asegurarse que el espécimen permanezca encima del nivel de la solución.

4.4 Elevar la temperatura de la solución a 25 ± 1 °C por inmersión de la celda de prueba en un baño de agua de temperatura controlada o por otros métodos convenientes.

4.5 Colocar los electrodos auxiliares de platino, el puente salino y otros componentes en la celda de prueba. Llenar el puente salino con la solución de la prueba y colocarlo aproximadamente a 1 mm del electrodo de trabajo.

Nota 2. El nivel de la solución en las celdas de referencia y polarización será la misma.

4.6 Purgar la solución con un gas apropiado para remover el oxígeno antes de la inmersión del espécimen (mínimo 1 hora).

4.7 Sumergir el espécimen por una hora antes de la

iniciación de la polarización. Es importante que todo el oxígeno sea removido por purga previo a la polarización.

4.8 Registrar el potencial de platino 50 min después de la inmersión del espécimen. Registrar el potencial del espécimen en circuito abierto, que es el potencial de corrosión en el instante anterior al inicio de la polarización.

4.9 Barrido de potencial. Iniciar el barrido de potencial una hora después de la inmersión del espécimen, comenzando en el potencial de corrosión E_{corr} y buscando en la dirección noble a una velocidad de barrido de 0.6 V/h ($\pm 5\%$). Registrar la corriente continuamente con cambios en el potencial sobre un registrador X-Y usando papel semilogarítmico.

4.9.1 El ataque de corrosión localizada se ve marcado por un rápido incremento de la corriente anódica. Cuando la corriente alcanza los 5 mA ($5 \times 10^3 \mu\text{A}$), se invierte la dirección del barrido hacia potenciales más activos.

4.9.2 Continúe el barrido hasta que se cierre la curva de histéresis o hasta que el potencial de corrosión sea alcanzado.

5. Reproducibilidad

5.1 La utilidad de un procedimiento estándar, un material estándar y una gráfica estándar se expresa en la facilidad para el investigador en la verificación de sus técnicas para evaluar la susceptibilidad a la corrosión localizada.

6. Evaluación de resultados

6.1 En general, la corrosión localizada puede propagarse a potenciales más nobles. En este caso este potencial más noble, es menos probable que el E_{corr} lo exceda y menos probable que la corrosión localizada ocurra.

Tabla 3.3 Composiciones Químicas de las Aleaciones Estándar, Porcentaje en peso

Elemento	Hastelloy C-276 Tipo 304	
Carbono	0.003	0.060
Cromo	15.29	18.46
Cobalto	2.05	...
Cobre	...	0.17
Fierro	5.78	balance
Manganeso	0.48	1.43
Molibdeno	16.03	0.17
Níquel	balance	8.74

Fósforo	0.018	0.029
Silicio	0.05	0.60
Sulfuro	0.006	0.014
Vanadio	0.20	...
Tungsteno	3.62	...

3.2.5 DIN 50918³⁵

Corrosión de metales y pruebas de corrosión electroquímica.

1. Objetivo.

1.1 Las pruebas de corrosión química según DIN 50905 (Corrosión de metales y pruebas de corrosión química, parte 1 a 4) para una muestra de determinado peso y área, son llevadas a cabo en un medio corrosivo bajo condiciones definidas.

El alcance de las investigaciones de corrosión electroquímica son:

- a. Investigar la dependencia del potencial de las reacciones de corrosión bajo condiciones electroquímicas.
- b. Explicar los mecanismos de la reacción de la corrosión electroquímica.
- c. Obtener la velocidad de corrosión y sus reacciones secundarias mediante las medidas electroquímicas.

d. Obtener medidas electroquímicas del potencial de electrodo en sistemas prácticos para determinar si se presenta alguna falla por corrosión o por protección electroquímica.

Para llevar a cabo las mediciones electroquímicas existen diversos métodos, los cuales son descritos en esta norma. Para la construcción de probetas y para valorar las mediciones no electroquímicas sirven las mismas indicaciones de la corrosión química (50905).

2. Documentos aplicables

DIN 50900 parte 2: Corrosión de metales, términos electroquímicos.

DIN 50905 parte 1: Corrosión de metales, pruebas de corrosión química, generalidades.

DIN 50905 parte 2: Corrosión de metales, pruebas de corrosión química, corrosión uniforme.

DIN 50905 parte 3: Corrosión de metales, pruebas de corrosión química, corrosión no uniforme.

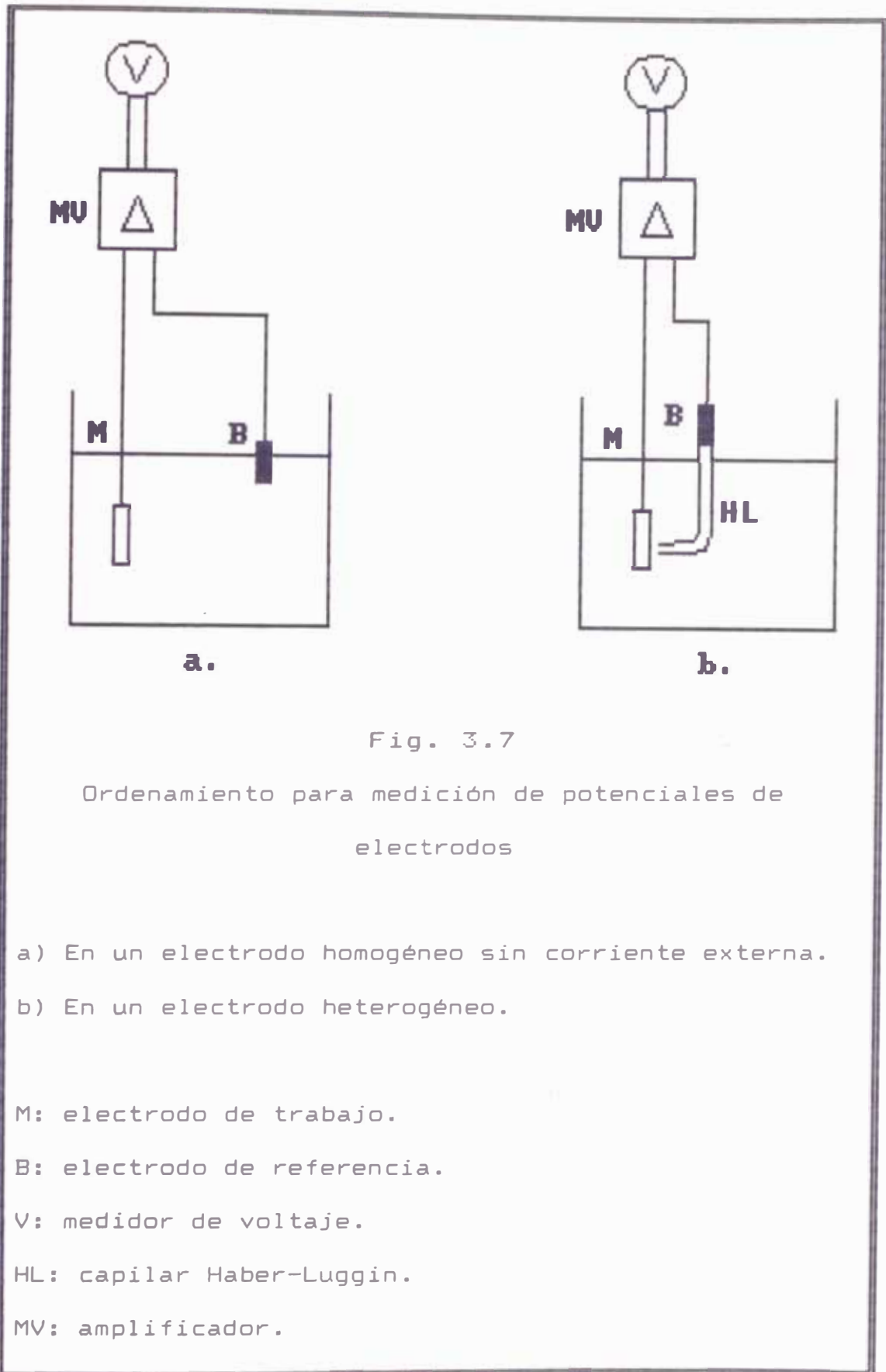
3. Magnitudes y sus determinaciones

3.1 Mediciones de potencial (figs. 3.7 y 3.8)

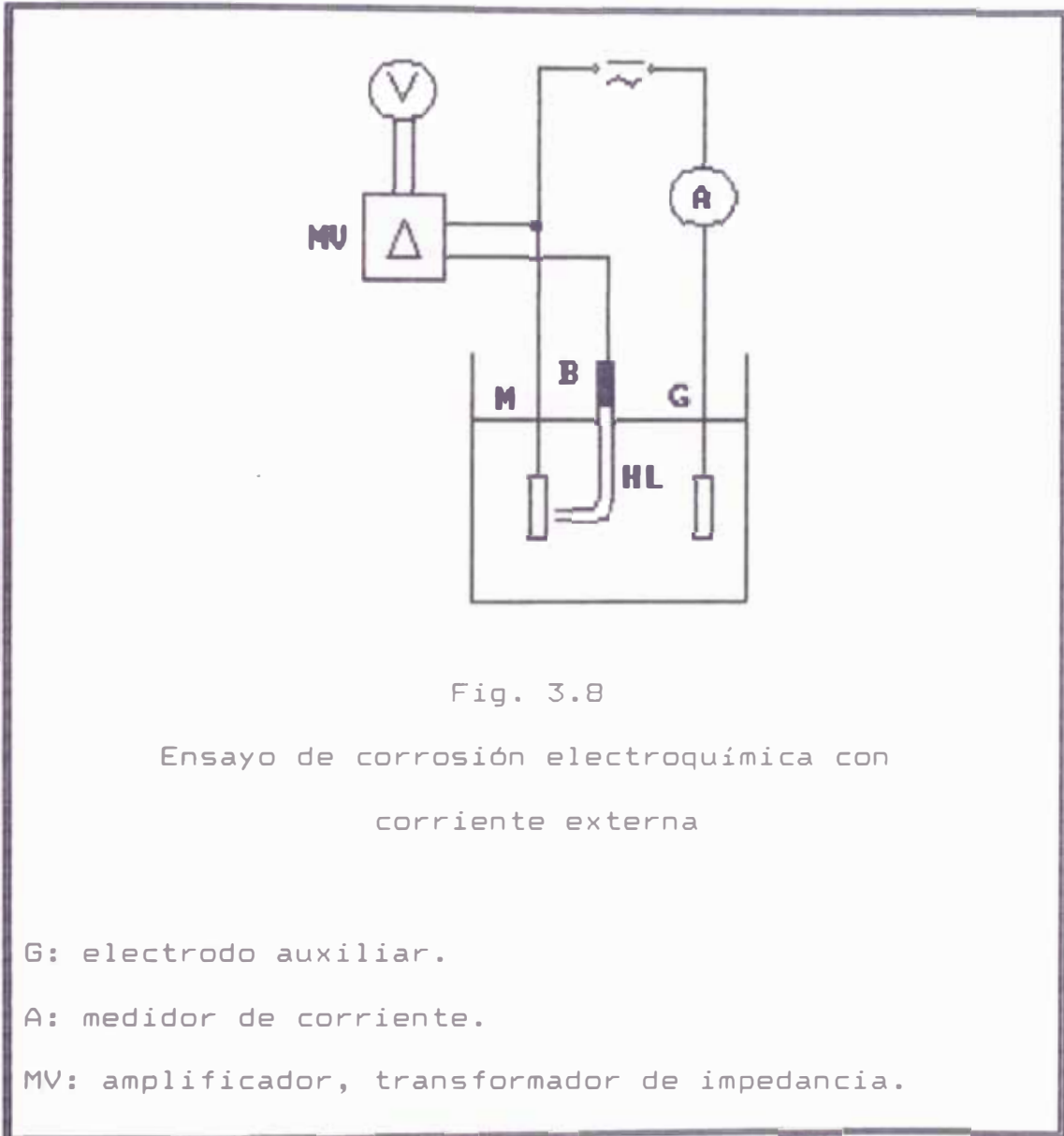
El potencial de electrodo será medido usando un electrodo de referencia y un voltímetro de alta

impedancia (fig. 3.7). En un electrodo homogéneo sin corriente externa, la posición del electrodo de referencia con respecto al electrodo de trabajo no influye en los resultados de la medición (fig.3.7a). En un electrodo heterogéneo es necesario un capilar (capilar Haber-Luggin) para registrar el potencial en un lugar en la superficie (fig.3.7b). El electrodo de referencia debe estar equipado (también para electrodos con flujo de corriente) con un capilar, el cual debe colocarse lo más cercano a la superficie, con esto se evita la caída óhmica de potencial en el electrolito, que de otra forma podría dar medidas falsas (fig.3.8). Para eliminar errores debe ser tomado en cuenta lo siguiente: el diámetro externo del capilar no debe ser mayor que el doble de la distancia del capilar a la superficie del electrodo. En electrolitos con pequeña conductividad eléctrica y para grandes densidades de corriente, el error de medición puede ser grande. En estos casos debe usarse procedimientos para ser eliminado o medido la caída óhmica de voltaje en el electrolito, por ejemplo, a través de las mediciones de los "Potenciales-Off" o a través del uso de "Métodos de Interrupción".

Para ensayos en celdas electroquímicas los electrodos deben ser preparados de tal manera que quede sumergido un área superficial definida, y se pueda obtener la



densidad de corriente. Las hendiduras deben ser evitadas. Las conexiones deben estar ubicadas y aisladas de forma que no provoquen perturbaciones en las mediciones.



Observación: Con el fin de lograr una homogénea distribución de las corrientes de polarización se recomienda construir el electrodo auxiliar en forma de

anillo, de manera que en su centro se ubique el electrodo de trabajo (también válido para los ordenamientos de las figs. 3.10 a 3.16).

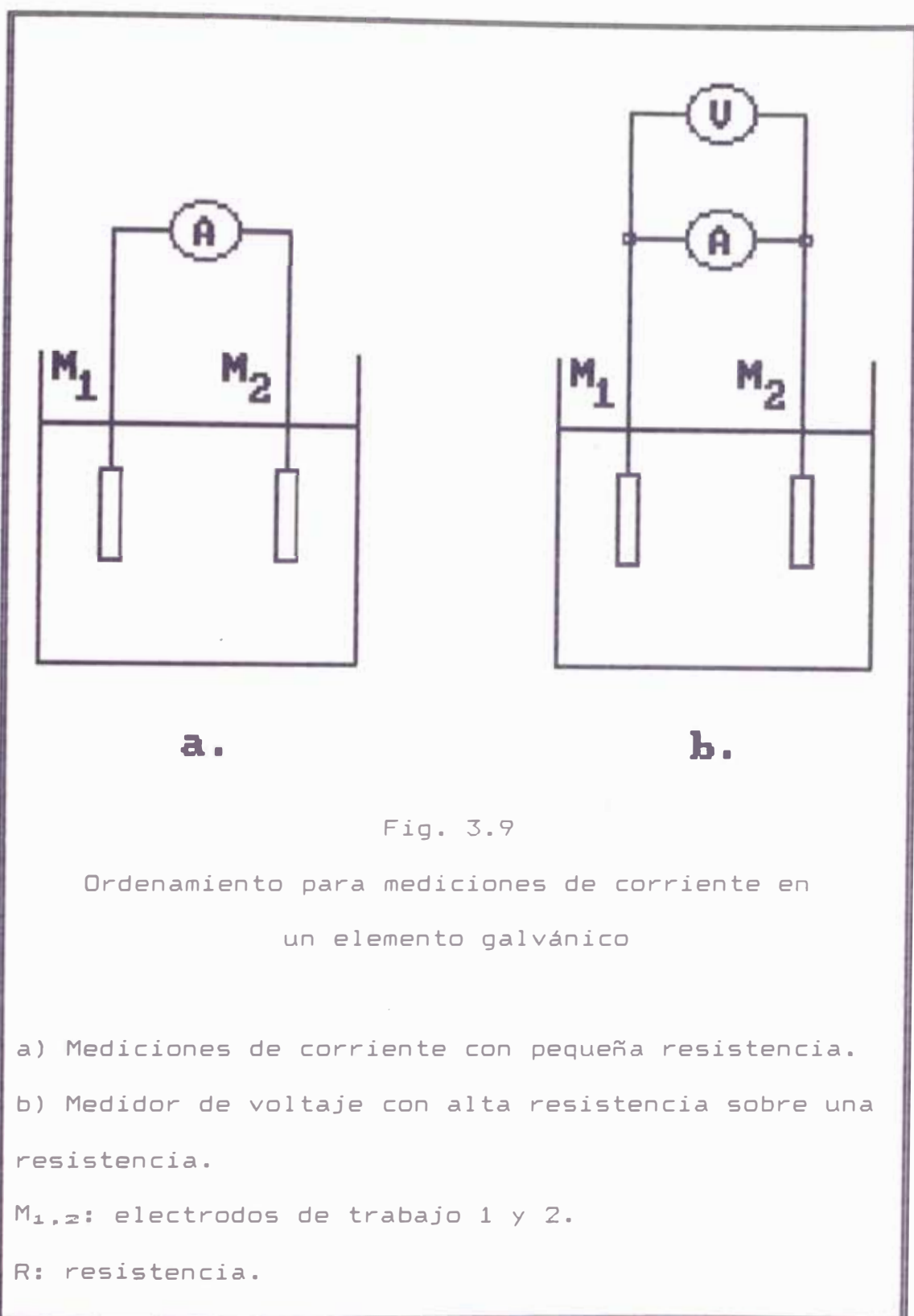
3.2 Mediciones de Corriente (fig.3.9)

Para la medición de corrientes, especialmente de corrientes de cortocircuito en un elemento galvánico, es necesario tener en cuenta, que la resistencia interna del medidor debe ser lo más pequeña posible de forma que no exista ninguna influencia importante en los resultados de la medición (fig.3.9).

Para las mediciones de corrientes en cortocircuito de elementos de corrosión sirven los medidores de corriente con pequeñísimas resistencias internas (fig.3.9a), o medidores de voltaje con altas resistencias, los cuales registran la caída de voltaje en una pequeña resistencia (fig.3.9b). En general se deben usar para ambos métodos aparatos con amplificadores incorporados. Para ensayos de corrosión electroquímica con corriente externa es de secundaria importancia el valor de las resistencias internas del medidor de corriente o de las resistencias incorporadas.

3.3 Ensayos de corrosión electroquímica con fuente de corriente externa (medidas de polarización)

Para el ensayo de corrosión electroquímica se requiere



junto con el electrodo a probar (electrodo de trabajo

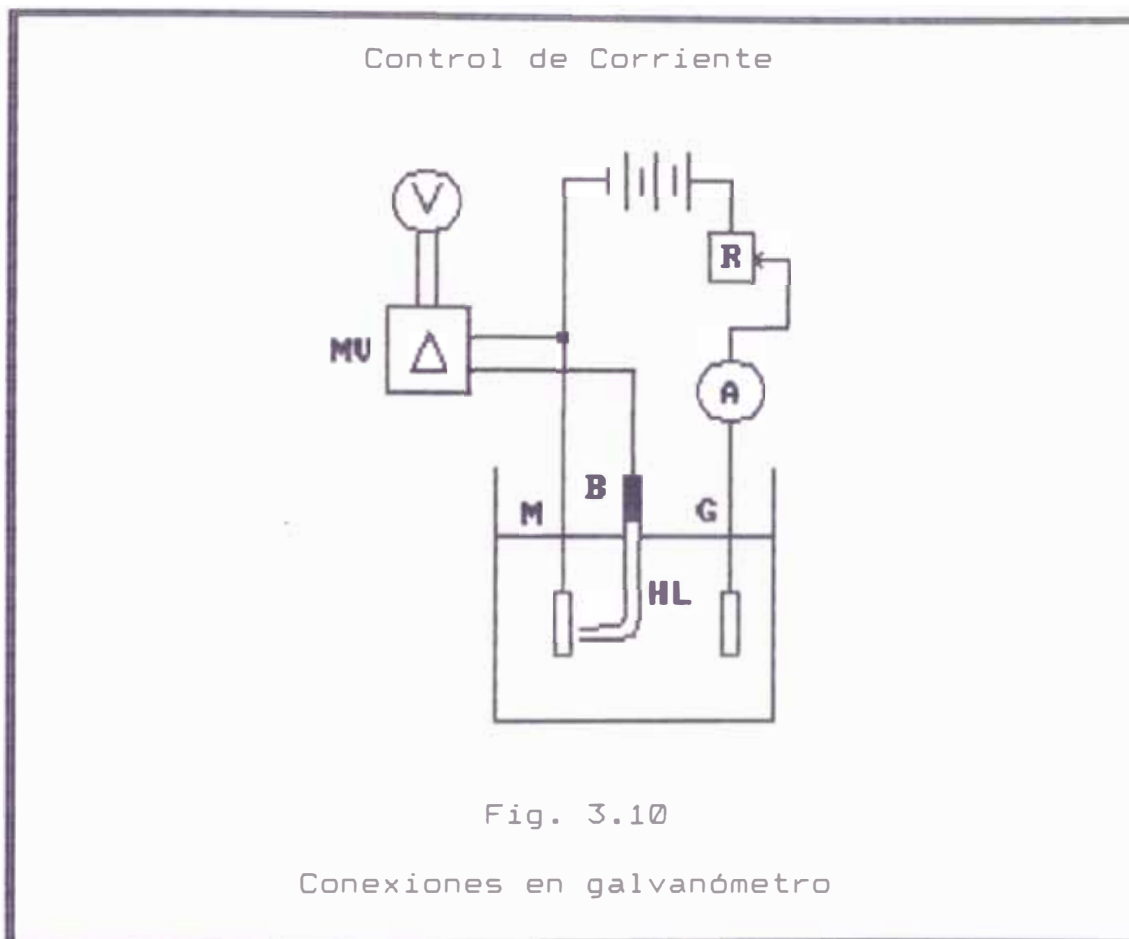
M), un electrodo auxiliar (G), un electrodo de referencia (B) y un electrolito, para formar la celda electroquímica (fig.3.8). Aquí, será usada una fuente de corriente externa con el fin de establecer en el electrodo de trabajo, el potencial deseado y mantenerlo constante, independiente del desarrollo de las reacciones electroquímicas y medir la corriente en el electrodo de trabajo. Para corrientes mantenidas constantes se pueden también registrar los potenciales correspondientes. Los resultados pueden ser mostrados como "Curvas de densidad de corriente-potencial" (DIN 50900 parte 2, fig.2).

3.3.1 Conexiones eléctricas de polarización.

Las conexiones de polarización comprende todos los elementos de corrosión, es decir, electrolito, electrodo de trabajo, electrodo auxiliar y todos los medidores y elementos eléctricos de las conexiones externas, como fuente de corriente, medidores de corriente, conductores, resistencias, etc. Dentro de las conexiones de polarización será medido la corriente como corriente de polarización. Las conexiones de polarización se describen a través de las curvas características $I = f(V)$. Una medida característica para las conexiones de polarización es la resistencia interna del ordenamiento.

3.3.1.1 Conexiones en galvanómetro (fig.3.10)

Se gobierna la intensidad de corriente por medio de la variación del valor de la resistencia, de modo que pueda permanecer constante en el tiempo.



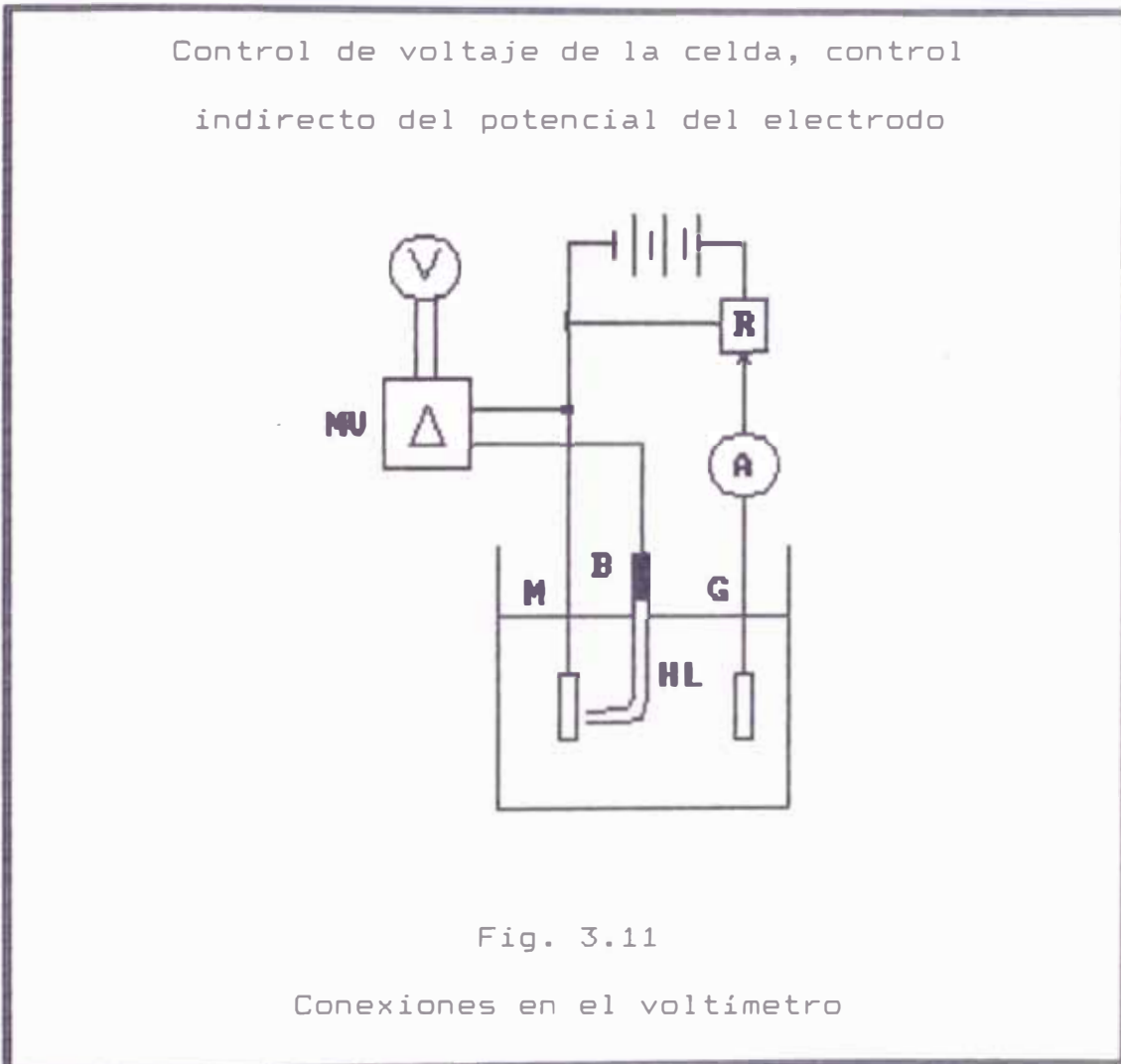
El potencial de electrodo puede luego ser medido como función de la corriente. La constancia de la corriente en este método depende principalmente de la resistencia R de las reacciones que se desarrollan en el electrodo, de la capacidad de la carga de la fuente de corriente y del período del control.

El uso de este método está limitado por el uso de

reguladores de corriente electrónicos.

3.3.1.2 Conexiones en el voltímetro (fig.3.11)

Se mantiene aquí constante el voltaje de la celda por medio del control de la resistencia R y se miden las corrientes y potenciales del electrodo.

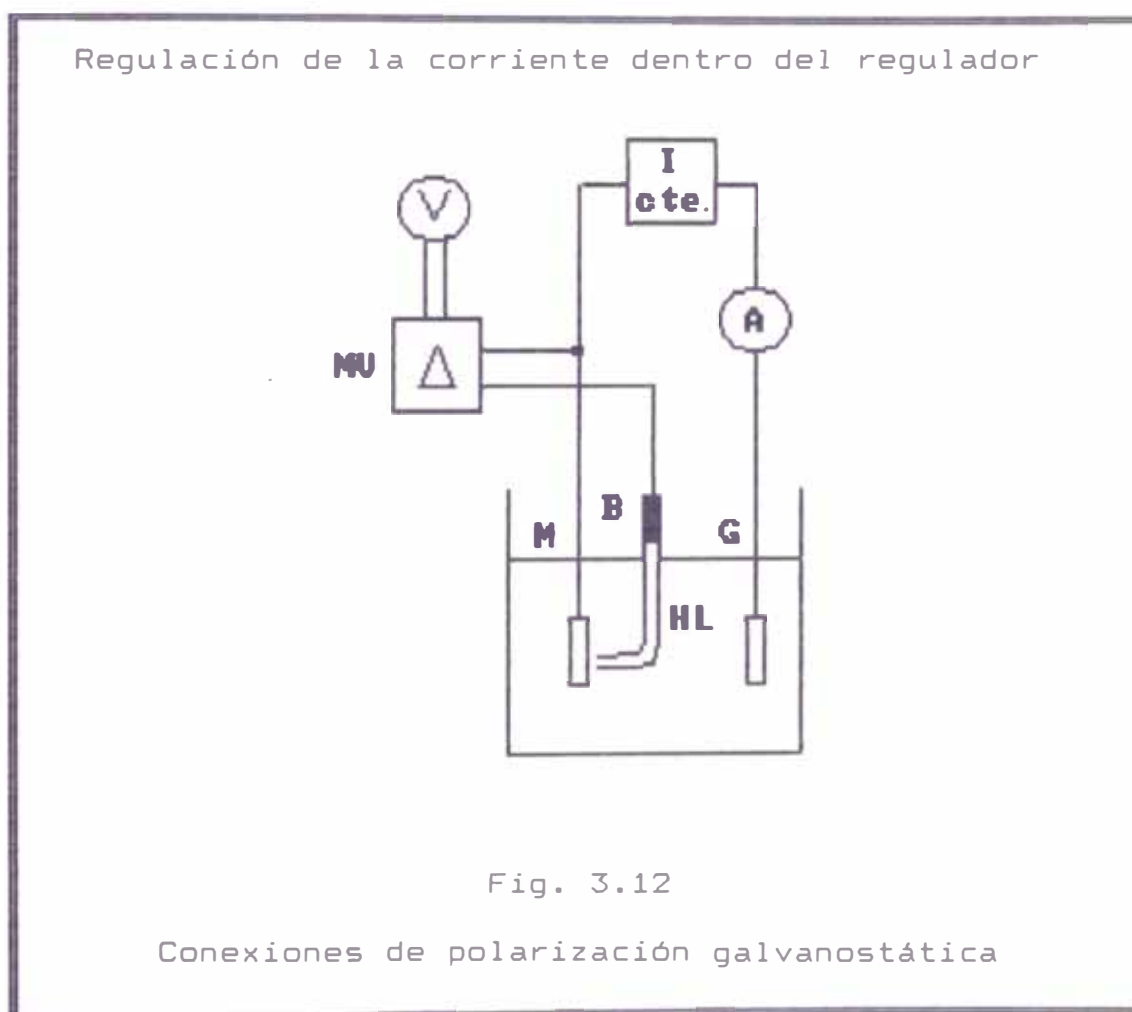


Este método permite también, controlar indirectamente el potencial del electrodo de trabajo.

La constancia en el tiempo del voltaje de la celda o del potencial del electrodo es dependiente

principalmente de la capacidad de carga de la fuente de corriente, de las reacciones que se desarrollan en el electrodo y del período del control. El uso de reguladores electrónicos han limitado grandemente el uso de este método.

3.3.1.3 Conexiones de polarización galvanostática



Por este método la corriente es independiente de las reacciones que se desarrollan en el electrodo y de la resistencia del electrolito. Se usa un regulador automático que mantiene constante la corriente en un

determinado valor y permite la medición del correspondiente potencial. La constancia de la corriente en el tiempo es dependiente del circuito del regulador (tramo de regulación, transmisores, reguladores, elementos de ajuste). En general, con este método se consiguen cumplir con las más variadas exigencias que se puedan presentar (fig.3.12).

3.3.1.4 Conexiones de polarización con voltaje de celda constante (fig.3.13)

Por este método el voltaje deseado entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar (voltaje de la celda) es independiente de las reacciones que se desarrollan en el electrodo y de la corriente. Se usa un regulador automático que mantiene constante el voltaje en un determinado valor y permite la medición de la correspondiente corriente. Bajo las siguientes condiciones (pequeña resistencia del electrolito y pequeña resistencia de polarización del electrodo auxiliar) se logra mantener constante el potencial del electrodo. La constancia del voltaje de la celda en el tiempo es dependiente de las características del circuito del regulador. Por este método se consiguen cumplir las más variadas exigencias relacionadas con la constancia del potencial, que se puedan presentar.

3.3.1.5 Conexiones de polarización con potencióstato.

Un potencióstato es un regulador diferencial

Regulación del voltaje de la celda dentro del regulador, la regulación del potencial del electrodo está condicionado.

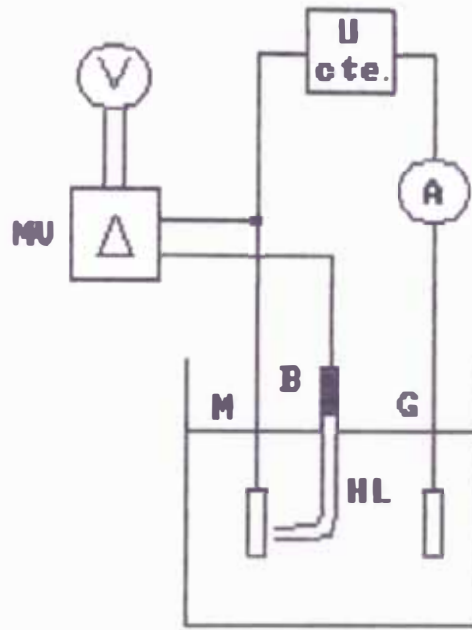


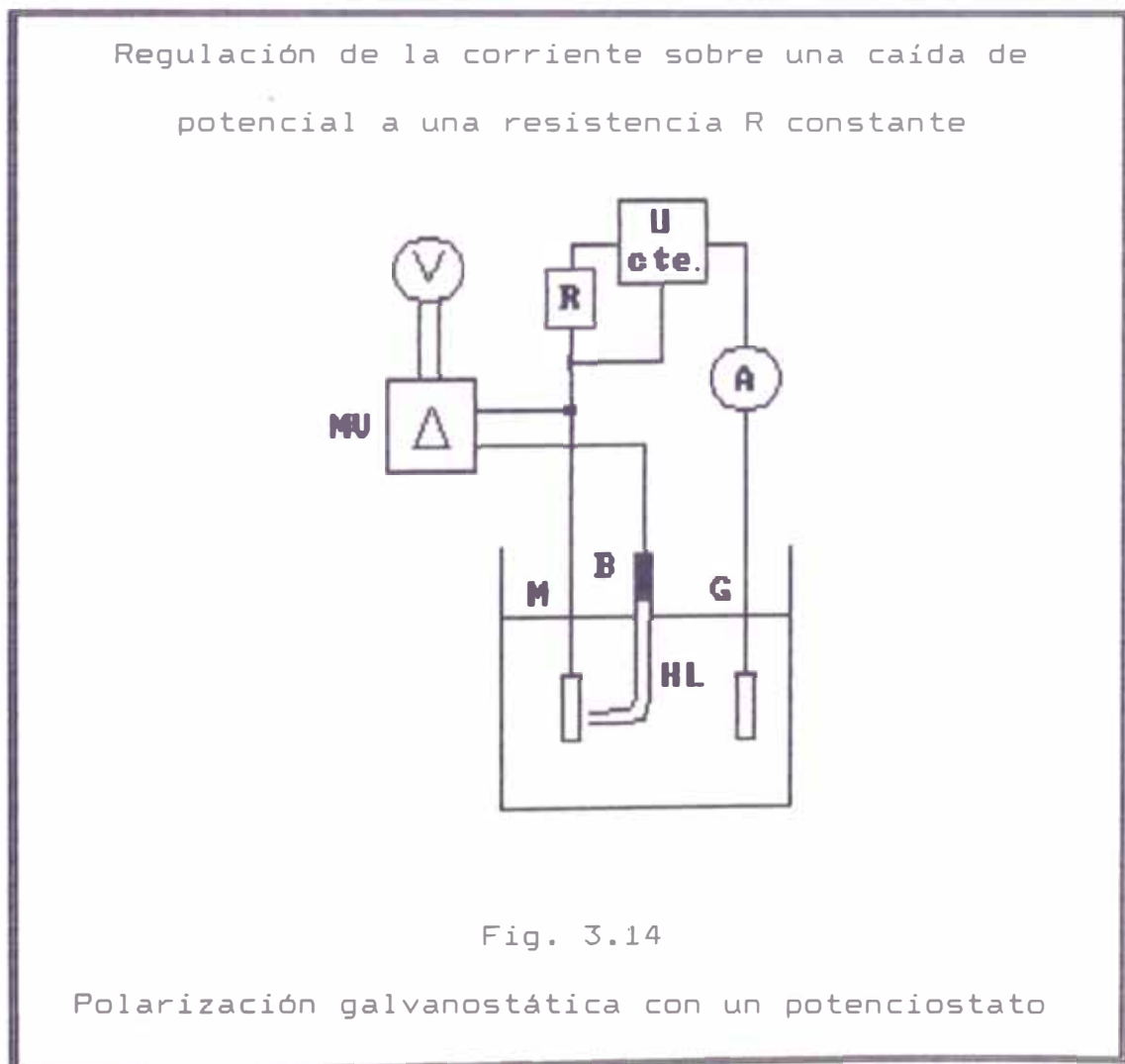
Fig. 3.13

Conexiones de polarización con voltaje de celda constante

electrónico, que mantiene constante en un valor deseado en forma automática el voltaje en un tramo de regulación, independiente de las reacciones que se desarrollan en los electrodos, del electrolito y de la resistencia de polarización. La constancia del voltaje en el tiempo es dependiente de las características del circuito del regulador (tramo de regulación,

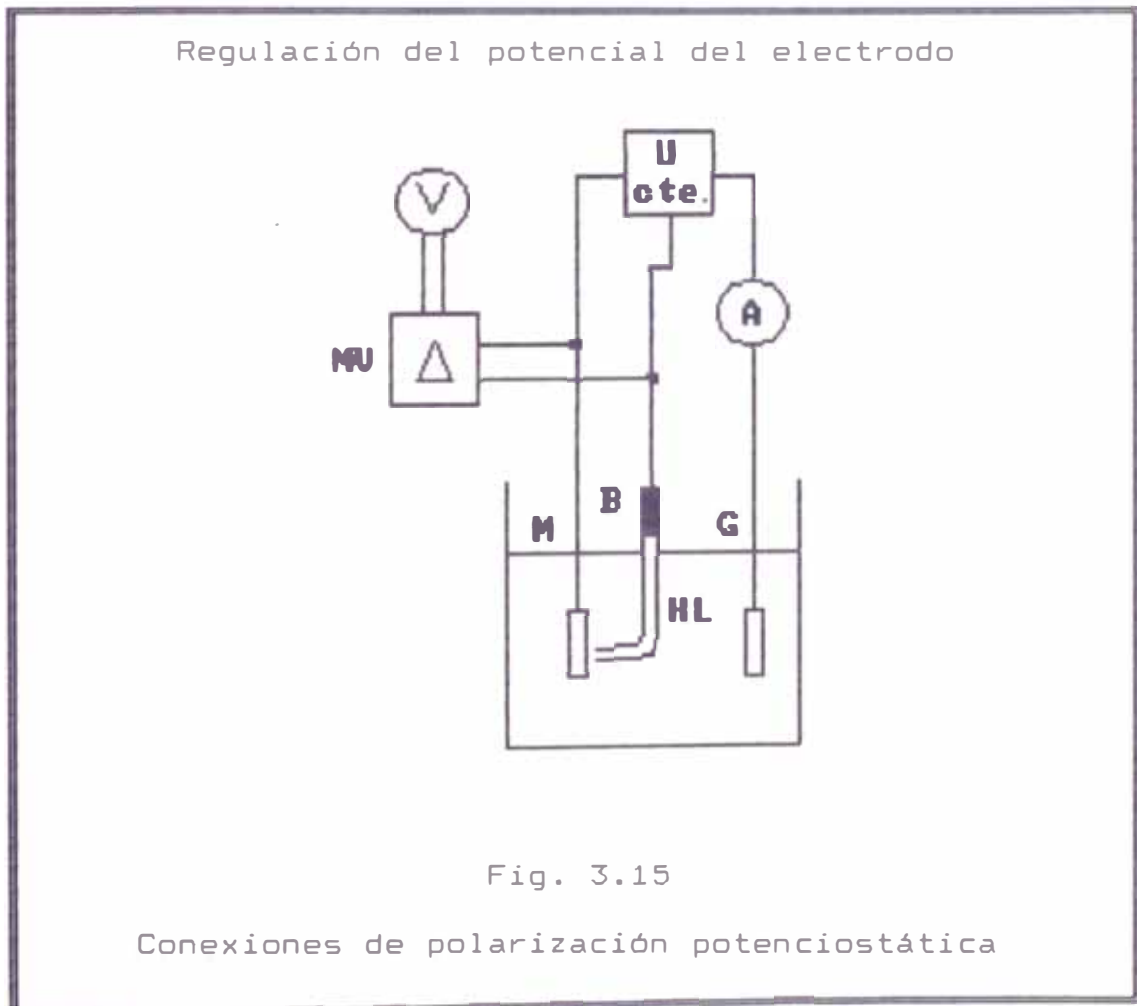
transmisores, reguladores, elementos de ajuste). En general, se consiguen cumplir con las más variadas exigencias en control de voltaje que se puedan presentar. Con el potencióstato pueden ser construidos conexiones de polarización que posean una resistencia interna cualquiera. El tramo de regulación es $I \cdot R$. La característica del método es la regulación del voltaje dentro del potencióstato.

3.3.1.5.1 Conexiones de polarización galvanostática (fig.3.14).



Aquí el tramo de regulación es la resistencia R . En este método fluye la corriente I y aparece una caída de potencial $U_{iR} = I \cdot R$. La caída de potencial U_{iR} será controlado a un valor deseado, logrando en forma indirecta que la corriente se mantenga constante, independiente del potencial del electrodo.

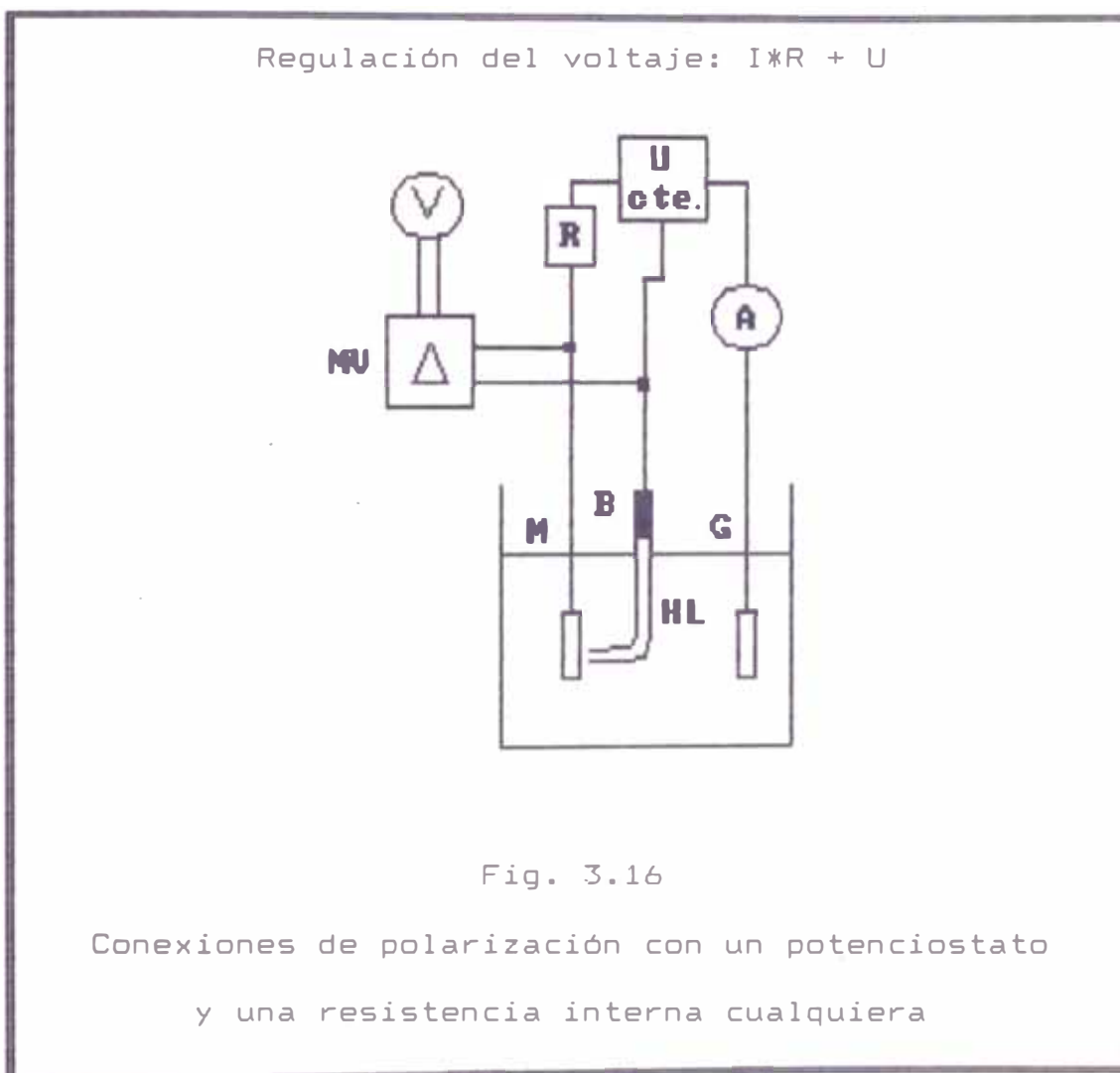
3.3.1.5.2 Conexiones de polarización potenciostática (fig.3.15).



El tramo de regulación aquí, es el electrodo y un electrodo de referencia. El potencial del electrodo

será mantenido constante en un valor deseado, independiente de la corriente.

3.3.1.5.3 Conexiones de polarización con un potencióstato, en cualquier resistencia interna (fig.3.16).



Aquí el tramo de regulación es la resistencia óhmica R - electrodo de trabajo - electrodo de referencia. Por medio de la corriente se presenta una caída de potencial sobre la resistencia R , la que se agrega al

potencial de electrodo U.

$$U_{i_{me}} = I \cdot R + U$$

Teniendo en cuenta esta relación el potencial del electrodo y la corriente son mutuamente independiente. Ninguna de ambas medidas es constante en el tiempo de modo que por lo menos una medida debe ser hecha.

La resistencia interna de las condiciones de polarización es:

$$-dU/dI = R$$

Para el caso en que R tienda a cero, las condiciones son aquellas correspondientes a las conexiones de polarización potenciostática (parte 3.3.1.5.2)

3.3.2 Procedimientos de ensayo

En ensayos de corrosión electroquímica con fuente de corriente o voltaje externo, variaciones de los parámetros eléctricos en la polarización pueden ser programados: constantes en el tiempo, continuos en el tiempo y discontinuos en el tiempo, los correspondientes procedimientos se presentan a continuación.

3.3.2.1 Ensayos estáticos.

3.3.2.1.1 Ensayos galvanostáticos.

Por este método será mantenido a un valor constante la corriente de polarización durante la duración del ensayo. Como magnitudes se tiene la curva potencial del electrodo-tiempo, apreciación de la forma de corrosión, pérdida de masa.

3.3.2.1.2 Ensayos potencioestáticos.

Por este método será mantenido a un valor constante el potencial durante la duración del ensayo. Como magnitudes se tiene la curva corriente-tiempo, apreciación de la forma de corrosión, pérdida de masa.

Observación: En literatura impresa del extranjero se conoce a este procedimiento como CRONO POTENCIOSTATICO.

3.3.2.2 Ensayos de conexión, desconexión, conmutación.

3.3.2.2.1 Ensayos galvanostáticos de conexión, desconexión, conmutación.

Por este procedimiento la corriente, inicialmente cero (será mantenido constante de acuerdo a lo descrito en la parte 3.3.2.1.1). Después de una determinada duración del ensayo, la corriente será conmutado a un valor diferente repentinamente. Como magnitudes se tiene: la curva potencial de electrodo - tiempo, apreciación de la forma de corrosión y sus modificaciones. La determinación de los potenciales de conmutación se realiza según DIN 50900 parte 2, sección 5.1.8.

3.3.2.2.2 Ensayos potencioestáticos de conexión y conmutación

Por este procedimiento será mantenido la probeta en su potencial de electrodo libre o mantenido en un determinado potencial (de acuerdo a la sección 3.3.2.1.2). Después de una determinada duración del ensayo será cambiado el potencial a un nuevo valor. Se

tiene como magnitudes la curva corriente-tiempo, la apreciación de la forma de corrosión y sus modificaciones.

3.3.2.3 Ensayos dinámicos.

3.3.2.3.1 Ensayos galvanodinámicos (galvanocinéticos)

Por este procedimiento será cambiado la corriente linealmente con el tiempo. Se tiene como magnitudes la curva corriente-potencial, en forma condicionada, la apreciación de la forma de corrosión y sus modificaciones.

3.3.2.3.2 Ensayos potenciodinámicos (potenciocinéticos)

Por este procedimiento será cambiado el potencial linealmente con el tiempo. Se tiene como magnitudes la curva corriente-potencial, forma condicionada, la apreciación de la forma de corrosión y sus modificaciones.

3.3.2.3.3. Ensayos con conexiones de polarización con resistencia interna.

Con las conexiones de polarización según la fig.3.16 pueden ser realizados los correspondientes ensayos de conexión y conmutación. Se tiene como magnitudes la curva corriente-tiempo o potencial-tiempo, la apreciación de la forma de corrosión y sus modificaciones.

3.3 RECOMENDACIONES DE ENSAYOS RELACIONADOS AL ANALISIS DE LA CORROSION POR PICADURA

3.3.1 NACE TM01-69³⁴

Pruebas de laboratorio de corrosión para la industria de procesos.

1. Generalidades.

1.1 El presente informe describe los factores que influyen en las pruebas de laboratorio. Estos factores incluyen: preparación del espécimen, aparatos, condiciones del ensayo (composición de la solución, temperatura, velocidad, aereación, volúmen, método de soporte del espécimen, duración del ensayo), métodos de limpieza del espécimen, evaluación de resultados y cálculos de las velocidades de corrosión. El informe da énfasis en la importancia de almacenar los datos y provee una manera de reportar estos datos.

1.2 La experiencia demuestra que el comportamiento de los metales y aleaciones no son parecidas debido a los múltiples factores a controlar, por lo que los resultados son sólo indicativos. Por esto, no es práctico proponer un estándar inflexible de uso general, excepto para ensayos de calificación de material, donde la estandarización es requerida.

1.3 Para el diseño de un ensayo de corrosión, tienen que considerarse todos los factores descritos, pues estos factores afectan considerablemente a los resultados obtenidos.

2. Preparación del espécimen.

2.1 En los ensayos de laboratorio, las velocidades de corrosión de dos especímenes sometidos a las mismas condiciones se deben encontrar dentro de un $\pm 10\%$ de diferencia. Las excepciones son debido a características del espécimen, por lo que se recomienda dos especímenes en cada ensayo.

2.2 Si los efectos de la corrosión son determinados por cambios en las propiedades mecánicas, una muestra debe conservarse libre de corrosión para compararla con las muestras corroídas. La propiedad mecánica utilizada es la resistencia a la tensión y el procedimiento para determinar su valor está en la ASTM E-8.

2.3 El diseño y la forma del espécimen varía con el propósito del ensayo, naturaleza del material y aparatos a utilizar. Se recomienda una alta relación de superficie a masa y una pequeña relación de área de borde a área total. Esto se consigue con especímenes circulares o rectangulares de mínimo espesor.

2.3.1 Un espécimen en forma de disco hueco de 1.5" de

diámetro exterior y 5/16" ó 7/16" de diámetro interior y un espesor de 1/8", es recomendable.

2.3.2 Los cupones desnudos (4in² 25cm²) son preferibles si los efectos de la interfase o línea de líquido va a ser motivo de ensayo, aunque esto escapa a este estándar.

2.3.3 Los errores de medición deben estar dentro del $\pm 1\%$.

2.4 Para obtener resultados uniformes, la superficie del metal debe ser removida mediante métodos químicos, electroquímicos o mecánicos (limar con papel o tela abrasiva) cuidando de no trabajar mucho la superficie, tener presente de no remover mucho material sólo 0.0001" de superficie ó 10 a 15 miligramos/pulg². Colocar el material en un desecador si no va a ser usado inmediatamente.

2.5 Se recomienda identificar adecuadamente al espécimen.

2.5.1 La etiqueta, además de identificar al espécimen, deberá indicar el trabajo en frío o tensión a que fue sometido, que puede ser responsable de la corrosión localizada y/o corrosión por stress cracking.

2.6 Se recomienda una pulida final del espécimen antes del ensayo. No deben limarse cupones de diferente material con el mismo abrasivo. Un pulido húmedo se recomienda para el acero inoxidable austenítico.

2.7 Finalmente las muestras deberán ser desengrasadas en un lavado con blanqueadores en polvo luego enjuagar con agua y solvente adecuado y un secado con aire.

2.8 Después de secado, pesar la muestra en una balanza analítica con una aproximación de ± 0.5 miligramos.

2.9 Debe especificarse el método de preparación del espécimen para facilitar la interpretación de datos de otras personas.

3. Equipos y aparatos.

3.1 Puede utilizarse un hervidor o un matraz adecuado (0.5 a 5 lt.) un condensador de reflujo con sello atmosférico, una salida o desfogue para controlar la atmósfera o aereación, una fuente térmica, un controlador de temperatura y un sistema que sujete a las muestras. Si fuera necesario agitar, un agitador magnético será recomendable. Lógicamente este es un equipo básico, por lo que el diseño final depende del juicio e ingenio del investigador.

4. Condiciones de la solución.

4.1 La selección de las condiciones del ensayo, lo determina el propósito del ensayo. Si se utiliza el ensayo para seleccionar un material para un propósito

particular, los factores de servicio son fundamentales.

4.2 El duplicado del medio así como el control para mantener un determinado medio, son importantes.

4.3 Si el ataque es uniforme las velocidades obtenidas no deben exceder $\pm 10\%$ del promedio.

4.4 Composición de la solución.

4.4.1 Las soluciones deben ser hechas conforme SCARACS (Standards of the Committee on Analytical Reagents of the American Chemical Society), a menos que desee muestra de la misma planta.

4.4.2 Las composiciones iniciales y finales del ensayo deben ser calculadas exactamente.

4.4.3 Pérdidas por evaporación deben controlarse manteniendo el volumen inicial $\pm 1\%$.

4.4.4 De preferencia un mismo tipo de metal debe examinarse en un ensayo y no una mezcla de diferentes tipos de cupones.

4.5 Temperatura de la solución. Debe mantenerse dentro de $\pm 1^\circ\text{C}$ y considerar la misma temperatura del medio para simular las épocas calurosas.

4.6 Aereación de la solución.

4.6.1 Si fuera necesario hacerlo, el espécimen debe estar lejos de la entrada de aereación.

4.6.2 Si no queremos oxígeno en el medio, utilizar técnicas de vacío y luego usar gas inerte dentro del medio.

4.7 Velocidad de la solución. El efecto de la velocidad no es determinado en pruebas de laboratorio normal, no obstante pruebas específicas han sido diseñadas para este propósito.

4.8 Volumen de la solución.

4.8.1 Debe ser lo suficientemente grande para evitar cualquier cambio apreciable en la corrosividad de los constituyentes corrosivos o acumulación de productos de corrosión que puedan afectar más adelante la corrosión.

4.8.2 La razón mínima de volumen a área recomendable es: 250 ml/pulg² (0.4 ml/mm²) como estipula la ASTM A-279-63 sobre Total inmersión corrosión test of stainless steels.

4.9 Método de sujetar el espécimen.

4.9.1 El sujetador no debe afectar o causar la contaminación en la solución.

4.9.2 Debe estar aislado física y eléctricamente del espécimen.

4.9.3 Debe asegurar un contacto libre entre el espécimen y la solución.

4.10 Duración del ensayo.

4.10.1 La duración del ensayo va de acuerdo con el propósito del ensayo.

4.10.2 Existen materiales que experimentan una severa corrosión al inicio que luego disminuye, por lo que un largo tiempo de exposición no es necesario, tratando de

no confundir este caso con la formación de la capa pasiva en aceros inoxidable.

5. Métodos de limpieza del espécimen después de la prueba.

5.1 Antes de comenzar el ensayo, el espécimen debe estar limpio, su apariencia debe ser observada y registrada para después comparar su estado al final del ensayo.

5.2 La limpieza después de la prueba es vital y hecha con cuidado para evitar errores removiendo los productos de corrosión y evitando desgaste al metal, dependiendo esto del tipo de metal y adherencia de productos de corrosión.

5.3 Los métodos de limpieza se dividen en: mecánico, químico y electrolítico.

5.3.1 La limpieza mecánica incluye un fregado, raspado, cepillado y procedimientos ultrasónicos.

5.3.2 La limpieza química implica la remoción del material de la superficie del espécimen por disolución en una solución química apropiada. Algunos de los tratamientos de uso general son mostrados en la tabla 3.4.

5.3.3 La limpieza electrolítica será precedida por un raspado para remover los productos de corrosión. Un

método para muchos metales y aleaciones es:

Solución	5%(en peso) H_2SO_4
Anodo	carbón o plomo
Cátodo	espécimen de prueba
Densidad de corriente del cátodo	20 amp/dm ²
Inhibidor	2 cc. inhibidor orgánico por litro
Temperatura	74°C (165°F)
Tiempo de exposición	3 min.

5.4 Para determinar cuanto peso se pierde con los métodos de limpieza, una muestra patrón se debe tener y por pérdida de peso determinar cuanto se pierde de espécimen durante la prueba.

6. Evaluación de resultados.

6.1 Después de la limpieza del espécimen, éste debe ser pesado para compararlo con el peso inicial. Anotar si fue posible eliminar todos los productos de corrosión, de lo contrario anotarlo.

6.2 Anotar, si hubiera, picaduras en el metal, tamaño y forma, así como de su distribución.

7. Cálculo de velocidades de corrosión.

7.1 Para corrosión general y no para corrosión localizada.

8. Reporte de los datos.

Los siguientes puntos son recomendados para el reporte:

8.1 Corrosividad media y concentración.

8.2 Volumen de la solución.

8.3 Temperatura (máxima, mínima y promedio).

8.4 Aereación. (describir condiciones o técnicas).

8.5 Agitación (describir condiciones o técnicas).

8.6 Aparatos utilizados durante el ensayo.

8.7 Duración de cada ensayo.

8.8 Composición química o nombre formal del espécimen.

8.9 Forma y condiciones metalúrgicas del espécimen.

8.10 Tamaño y forma exacta así como el área del espécimen.

8.11 Tratamiento previo del espécimen para la prueba.

8.12 Número de especímenes por cada material examinado y especificar si los especímenes fueron examinados juntos o separados.

8.13 Método usado para la limpieza del espécimen después de la prueba y el error que pudiera haber.

8.14 Pérdida de peso real de cada espécimen.

8.15 Evaluación del tipo de ataque corrosivo en la muestra.

8.16 Velocidad de corrosión en mpy.

Tabla 3.4 Métodos de limpieza química después de la prueba.

Material	Química	Tiempo	Temp.	Observaciones
Aluminio y Aleaciones de Aluminio	70% HNO ₃	2-3min.	Medio	Seguido de un suave raspado.
	2%CrO ₃ 5%H ₃ PO ₄	10min.	79-85°C	Cuando el óxido resiste HNO ₃ . Seguido por un 70%HNO ₃ descrito previamente.
Cobre y Aleaciones de Cobre	15-20%HCl	2-3min.	Medio	Seguido de un suave raspado.
	5-10%H ₂ SO ₄	2-3min.	Medio	Seguido de un suave raspado.
Plomo y Aleaciones de Plomo	1%Acido Acético	10min.	Ebullición.	Seguido de un suave raspado. Remover PbO.
	5%Acetato de Amonio	5min.	Caliente.	Seguido de un suave raspado. Remover PbO y/o PbSO ₄ .
	80g/lNaOH, 50g/lMannitol, 0.62g/l Sulfato de Hidrazina.	30min.	Ebullición.	Seguido de un suave raspado.
Hierro y Acero	20%NaOH,	5min.	Ebullición.	...
	HCl con., 50g/lSnCl ₂ 20g/lSbCl ₃	Hasta limpieza.	Frio	...

Magnesio y Aleaciones de Magnesio	15%CrO ₃ 1%AgCrO ₄	15min.	Ebullición.	...
Níquel y Aleaciones de Níquel	15-20%HCl	Hasta limpieza.	Medio	...
	10%H ₂ SO ₄	Hasta limpieza.	Medio	...
Acero Inoxidable	10%HNO ₃	Hasta limpieza.	60°C	Evitar contaminación con cloruros.
Estaño y Aleaciones de Estaño	15%Na ₃ PO ₄	10min.	Ebullición.	Seguido por raspado.
Zinc	10%NH ₄ Cl	5min.	Medio	Seguido de un raspado.
	seguido por 5%CrO ₃ , 1%AgNO ₃	20seg.	Ebullición.	...
	Acetato de Amonio Saturado.	Hasta limpieza.	Medio	Seguido de un suave raspado.
	100g/lNaCN	15min.	Medio	...

3.4 RECOMENDACIONES DE INVESTIGADORES RELACIONADOS AL ANALISIS A LA CORROSION POR PICADURA

De las recomendaciones de investigadores no existe un patrón estándar, ya que los procedimientos experimentales varía según la investigación a realizar. Cada investigador no se ciñe estrictamente a las normas o

recomendaciones, sino que crea su propio procedimiento experimental. Para la forma de la muestra, estas pueden tener varias formas como: discos planos, cilíndricos o rectangulares, así para la preparación de la superficie de aceros inoxidables AISI 304, este puede ser lijado con papel N° 600 de CSi y limpiado con agua destilada o seguir limpieza ultrasónica en agua destilada o lijar con papel N° 240 de CSi y seguir limpieza ultrasónica con detergente y desgrasado con etanol o acetona; como se observa no se sigue un procedimiento estándar a pesar de ser el mismo tipo de acero. Si desde la preparación de la superficie existen diversos procedimientos, es de esperar que en los pasos siguientes a la preparación de la superficie, los procedimientos varíen según la experiencia a realizar, desde el montaje del espécimen, las condiciones del medio ambiente, los pasos previos a la polarización del espécimen hasta los métodos electroquímicos a utilizar. Dependiendo de la investigación a realizar, cada investigador realiza su propio procedimiento experimental y sólo puede ser aplicada su recomendación si se repite su experiencia o se realiza una experiencia similar.

3.5 ANALISIS DE LAS NORMAS Y RECOMENDACIONES SOBRE ENSAYOS DE SUSCEPTIBILIDAD A LA CORROSION POR PICADURA

Para realizar pruebas de laboratorio se deben regir por estándares de modo que en la obtención de resultados de dos especímenes sometidos a las mismas condiciones se deben encontrar dentro del $\pm 10\%$ separados.

En primer lugar se debe preparar la muestra para las pruebas de laboratorio de corrosión, así en la **ASTM G1-81** describe cuales deben ser las condiciones de la superficie que incluye desgrasados con solventes orgánicos, baños químicos y raspado con abrasivos; las condiciones metalúrgicas, limpieza y secado de la muestra. Describe también la limpieza de la muestra después de la prueba que, dependiendo del metal, se debe someter a tratamientos químicos, o a limpieza mecánica que en muchos casos suele ser un complemento al tratamiento químico para la remoción de los depósitos adherentes. Por su parte la **NACE TM 01-69** describe de manera análoga los procedimientos antes mencionados y recomiendan el diseño y la forma del espécimen

En cuanto a aparatos y equipos la **ASTM G5-82** describe los diversos instrumentos necesarios para hacer corridas de laboratorio. Menciona la celda de la prueba

a construir para colocar dentro de ella la solución y los electrodos de la prueba que son tres: de trabajo, de referencia y auxiliar. Describe cuales deben ser las características del potencióstato, instrumento que es capaz de mantener y registrar potenciales muy pequeños dentro de un amplio rango de potenciales, así como registrar corriente de salida. Incluye también formas de medición para medidas potenciodinámicas y potencioestáticas.

Referente a las condiciones de la prueba estas se mencionan en la **NACE TM 01-69** que describe entre los siguientes factores la composición de la solución, la temperatura de la solución, volumen de la solución, duración de la prueba, entre otros factores.

Para las medidas electroquímicas, éstas se describen en la **ASTM G61-78** que describe el procedimiento experimental para medidas potenciodinámicas. De manera análoga se da también en la **DIN 50 918** que describe como medir valores de voltaje y de corriente, así como también muestra los circuitos de polarización de los diferentes métodos electroquímicos ya sea utilizando un potencióstato o un galvanostato para pruebas de corrosión.

Sobre el examen y evaluación a la corrosión por picadura se da en la **ASTM G46-76** que describe los procedimientos que suelen ser usados para evaluar la picadura entre los cuales tenemos: la inspección

visual, examen metalográfico, inspección no destructiva entre las cuales se mencionan los métodos radiográficos, electromagnéticos, sónicos y penetrantes, medición de profundidad de las picaduras ya sea mediante el uso de microscopio o micrómetro. La manera como evaluar la picadura también se describe en este estándar, así como también la forma de redactar el informe.

C A P I T U L O I V

SELECCION Y DISEÑO DE LOS MEDIOS DE ENSAYO

4.1 SELECCION DEL METODO DE ENSAYO PARA DETERMINAR LA SUSCEPTIBILIDAD A LA CORROSION POR PICADURA

La susceptibilidad de un metal o aleación a la picadura puede ser estimado principalmente por:³⁶

1. determinación de los potenciales característicos de picadura,
2. determinación de la temperatura crítica de picadura,
3. determinación de las concentraciones críticas de iones cloruros causantes de la picadura.

Debido a que la estimación de la susceptibilidad a la picadura por los métodos de la temperatura crítica y concentraciones críticas se realizan en ausencia de una influencia externa, estas pruebas consumen gran cantidad de tiempo, porque el ataque al material ocurre en forma natural. De lo anterior, si existiera algún método que acelere el ataque al material, con parámetros que puedan medirse, sería el más apropiado para fines prácticos.

El potencial de iniciación de picadura, es el potencial al cual la película pasiva falla localmente, ésta es una de las características más importantes de la susceptibilidad de los metales y aleaciones a la corrosión por picadura.

En 1934, Brenner³⁶ fue quien enfatizó la importancia de este parámetro. Más adelante, Pourbaix³⁷ postuló en

1963 que había que distinguir entre dos potenciales característicos de picadura, el potencial de iniciación de picadura y el potencial crítico de picadura.

Como el mecanismo general de este tipo de corrosión localizada se realiza en soluciones, involucrando procesos electroquímicos de oxidación y reducción, es de esperar que los métodos de medición electroquímica sean los llamados a auxiliarnos, preferentemente, en este tipo de problema.

De acuerdo a esto, la susceptibilidad de un metal o aleación a la picadura será estudiado por la determinación de los potenciales característicos de picadura.

4.2 METODOS DE ENSAYO ELECTROQUIMICOS

A continuación se presentan los metodos de ensayo electroquímicos utilizados comúnmente para determinar los potenciales característicos de la corrosión por picadura.

4.2.1 Construcción de la curva de polarización anódica utilizando un potencióstato.

Hay tres variantes en este método:

4.2.1.1 Estacionario, al espécimen se le asigna un potencial hasta que la lectura del valor de la corriente medida tienda a ser constante.

4.2.1.2 Potenciocinético, al espécimen se le somete a cambios graduales de potenciales a una razón constante registrando la corriente.

4.2.1.3 Quasi-Estacionario, al espécimen se le asigna cada potencial, tomando el valor de la corriente medida para cada potencial, a un tiempo preestablecido.

Utilizando los métodos del grupo 4.2.1, los cambios de potencial pueden ser realizados en la dirección positiva comenzando en el potencial de corrosión (fig.4.1a) y luego en la dirección negativa hacia el potencial de corrosión (fig.4.1b). En este caso dos potenciales característicos pueden ser distinguidos: E_{np} . potencial correspondiente a un rápido incremento de la corriente propio de la iniciación de la picadura. E_{cp} . potencial correspondiente a la pasivación de las

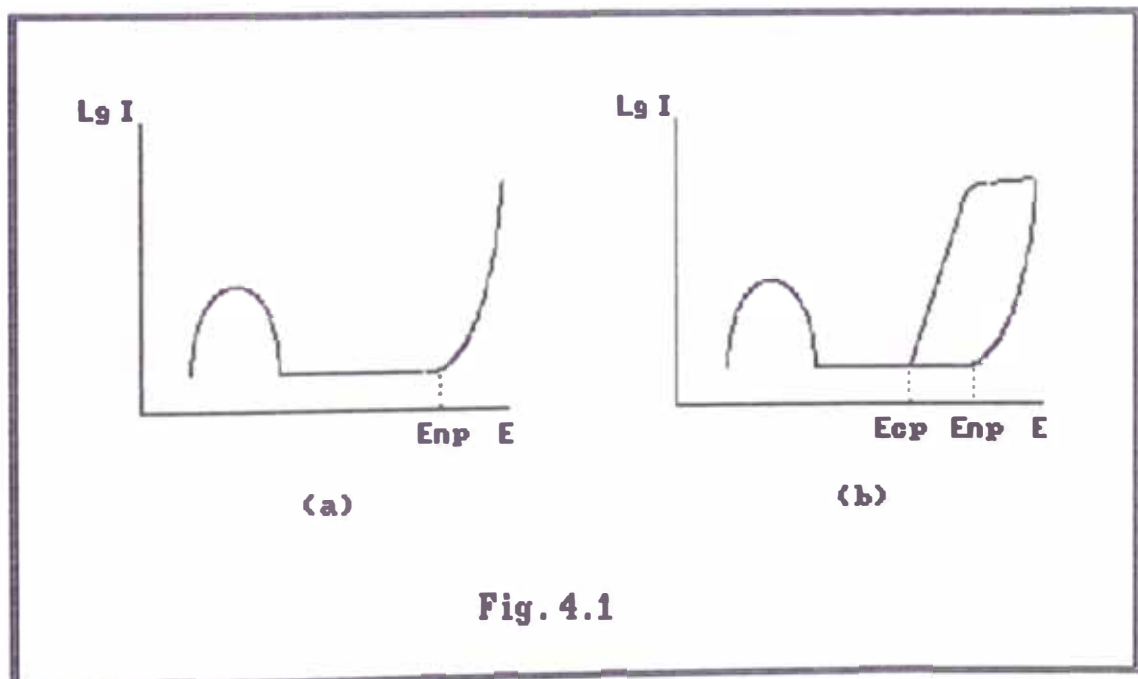


Fig. 4.1

E_{cp} . potencial correspondiente a la pasivación de las

picaduras.

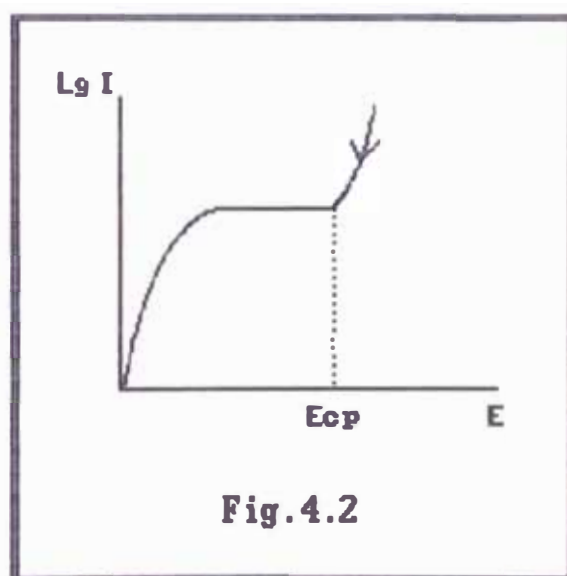
4.2.2 Construcción de la curva de polarización anódica E-I por método galvanostático.

Hay dos variantes en este método:

4.2.2.1 Estacionario, al espécimen se le asigna una corriente hasta que la lectura del potencial medido tienda a ser constante registrandose el potencial.

4.2.2.2 Quasi-Estacionario, al espécimen se le asigna una corriente, tomando el valor del potencial medido para cada corriente a un tiempo preestablecido.

Por el método 4.2.2.1, a medida que se disminuye la densidad de corriente el potencial sufre ligera variación, hasta una densidad de corriente en la cual se observa un gran cambio en el potencial. Por este



método grandes cambios en la densidad de corriente no causan variación significativa en el potencial (fig.4.2).

Por el método 4.2.2.2 cambios en el potencial de electrodo son registrados, comenzando a una baja densidad de corriente, entonces el valor máximo de potencial E_{np} es medido sobre la curva E-I. A medida

que se incrementa la densidad de corriente el potencial del ánodo decrece hasta que un valor cuasiestacionario E_{cp} sea alcanzado.

4.2.3 Mediciones de cambio de densidad de corriente con el tiempo a potencial constante.

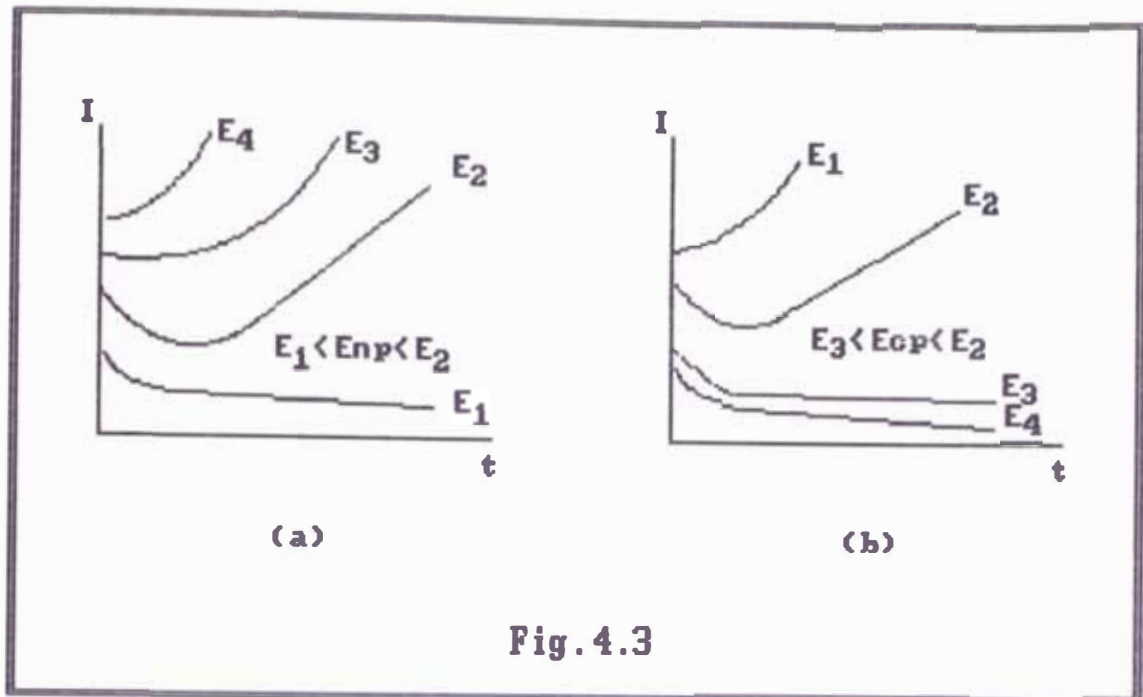
Hay dos variantes:

4.2.3.1 Determinación de la densidad de corriente vs. tiempo a varios potenciales constantes, usando una nueva muestra para cada curva.

4.2.3.2 Determinación de la densidad de corriente vs. tiempo a un potencial constante, precedido por la activación de la muestra a un alto potencial anódico correspondiente a una fácil iniciación de la picadura, usando una nueva muestra para cada curva.

En el método 4.2.3.1 el potencial E_{np} es determinado, cuando $E < E_{np}$, la densidad de corriente decrece con el tiempo y la superficie del metal permanece pasiva. Sin embargo, a $E \geq E_{np}$, la densidad de corriente se incrementa con el tiempo, ya que el metal está sujeto a la corrosión por picadura (fig.4.3a).

En 4.2.3.2 un procedimiento similar es aplicado después de la activación de la superficie del metal a $E \gg E_{np}$ hasta que las picaduras estén formadas. Entonces, el potencial es desplazado a $E < E_{np}$, y la densidad de corriente vs. tiempo es graficada. En este caso el valor de E_{cp} es determinado. A un $E \geq E_{cp}$ ocurre la



propagación de las ya existentes picaduras, y la densidad de corriente continua incrementándose con el tiempo, mientras que a un $E < E_{cp}$ las picaduras sufren repasivación y la densidad de corriente decrece con el tiempo (fig.4.3b).

4.2.4 Mediciones del potencial vs. tiempo a una corriente constante.

Hay dos variantes:

4.2.4.1 Medición de cambios en el potencial de ánodo a una densidad de corriente constante empezando del potencial de corrosión. Ambos E_{np} y E_{cp} pueden ser determinados (fig.4.4).

4.2.4.2 Medición de la disminución del potencial en el tiempo a una densidad de corriente constante (E_{cp} puede ser determinado).

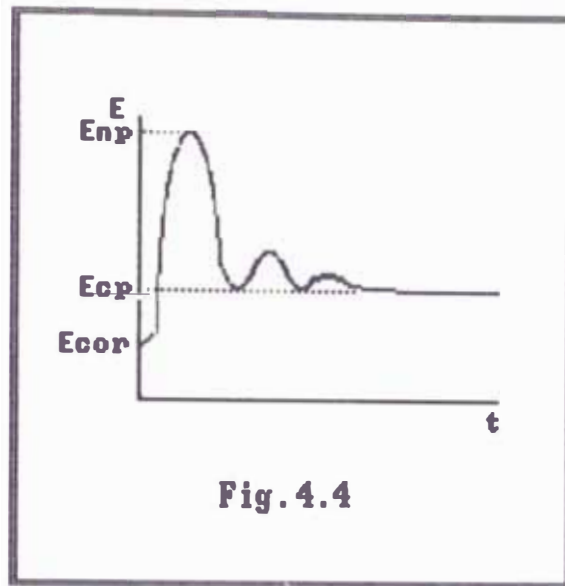


Fig. 4.4

4.3 SELECCION DE LOS METODOS ELECTROQUIMICOS A UTILIZAR

Debido a la gran variedad de métodos electroquímicos para determinar los potenciales característicos, nos hemos visto en la necesidad de realizar pruebas para todos los métodos, a fin de seleccionar aquellos métodos electroquímicos que nos determinen una respuesta rápida y confiable, por lo que a continuación pasamos a señalar las ventajas o desventajas de cada uno de ellos:

Los métodos electroquímicos del grupo 4.2.1, el método estacionario consume una gran cantidad de tiempo para determinar un valor de la curva E-I, debido a que su corriente se debe mantener constante en el tiempo, los métodos potenciocinético y quasiestacionario, permiten

una respuesta más rápida que el antes mencionado por lo que estos dos últimos métodos nos serán de utilidad para determinar los potenciales característicos de picadura.

Los métodos electroquímicos del grupo 4.2.2, sólo el método estacionario nos permite una respuesta rápida y confiable para determinar el potencial característico de picadura. Por el método quasiestacionario se realizaron pruebas, pero debido a la poca o nula información bibliográfica y a la gran cantidad de tiempo que consume, no se obtuvieron los valores de los potenciales característicos de picadura.

Los métodos electroquímicos del grupo 4.2.3, ambos métodos hallan en forma separada los potenciales característicos, por lo que estos métodos nos serán de utilidad para determinar los potenciales característicos de picadura.

Los métodos electroquímicos del grupo 4.2.4, el método por cambios en el potencial de ánodo a una densidad de corriente constante empezando en el potencial de corrosión, nos será de utilidad para determinar los potenciales característicos de picadura, en tanto que el método de la disminución del potencial en el tiempo a una densidad de corriente constante es una consecuencia del primero, por lo que no habrá necesidad de hallar el potencial característico de picadura por

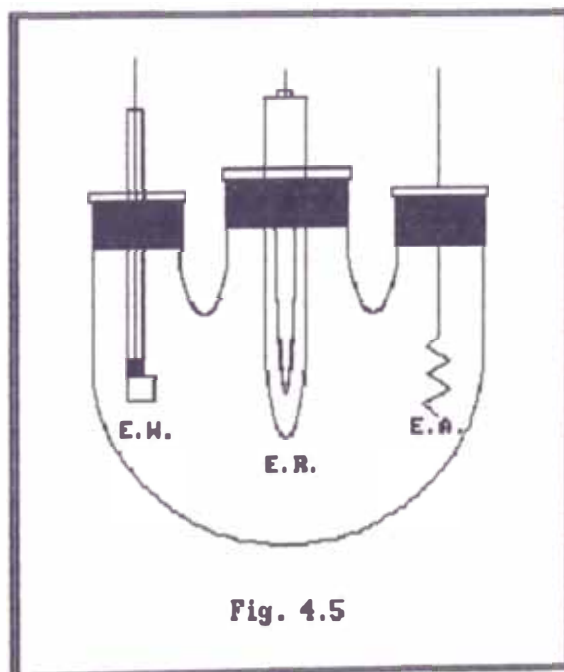
este método.

4.4 DISEÑO DE LOS EQUIPOS PARA LA REALIZACION DE LOS ENSAYOS

4.4.1 CELDA DE PRUEBA

La celda de prueba debe contener: el electrodo de trabajo (E.W.), el electrodo de referencia (E.R.) y el electrodo auxiliar (E.A.), como se muestra en la fig.4.5

La celda tendrá una capacidad mínima de 500 ml. y tendrá cuellos para permitir la entrada de los electrodos.



4.4.2 PORTAELECTRODOS

Los tres electrodos serán sostenidos por corchos de jebe. Los corchos serán adecuados para que pasen los electrodos de trabajo, de referencia y auxiliar.

4.4.3 ELECTRODOS

4.4.3.1 De acuerdo a las recomendaciones de las normas, para el volumen de solución mencionado (500 ml.), el área de trabajo será como máximo de 12.5 cm². Por limitaciones en el uso de los equipos y facilidad de trabajo, el electrodo de trabajo tendrá por dimensiones: 1 cm. de lado por 1/16" de espesor.

4.4.3.2 El electrodo auxiliar, que debe tener la característica de ser inerte al medio, será de platino de alta pureza que facilitará la conducción de electrones para medidas de corriente.

4.4.3.3 El electrodo de referencia podrá ser de calomel saturado o de plata/cloruro de plata, ya que estos electrodos no contaminan la solución seleccionada y trabajan a las temperaturas de la experiencia con una velocidad controlada de filtración (aproximadamente 3µl/h) como recomiendan las normas.

4.4.4 POTENCIOSTATO

El modelo utilizado POS 73, es un equipo versátil, capaz de poder mantener control sobre los potenciales y corriente en cualquier celda electroquímica, desde fijar el valor a partir del cual se inicie la prueba, rango de trabajo, tipo de variación de voltaje durante la corrida, etc., así como también de un amplio rango de valores de potenciales sobre los cuales poder trabajar. Adicionalmente posee, para las virtudes mostradas, conexiones de entrada, las cuales se adaptan para todos los casos de ensayos eletroquímicos, así como, salidas para registrar las respuestas de los sistemas a trabajar, fig.4.6.

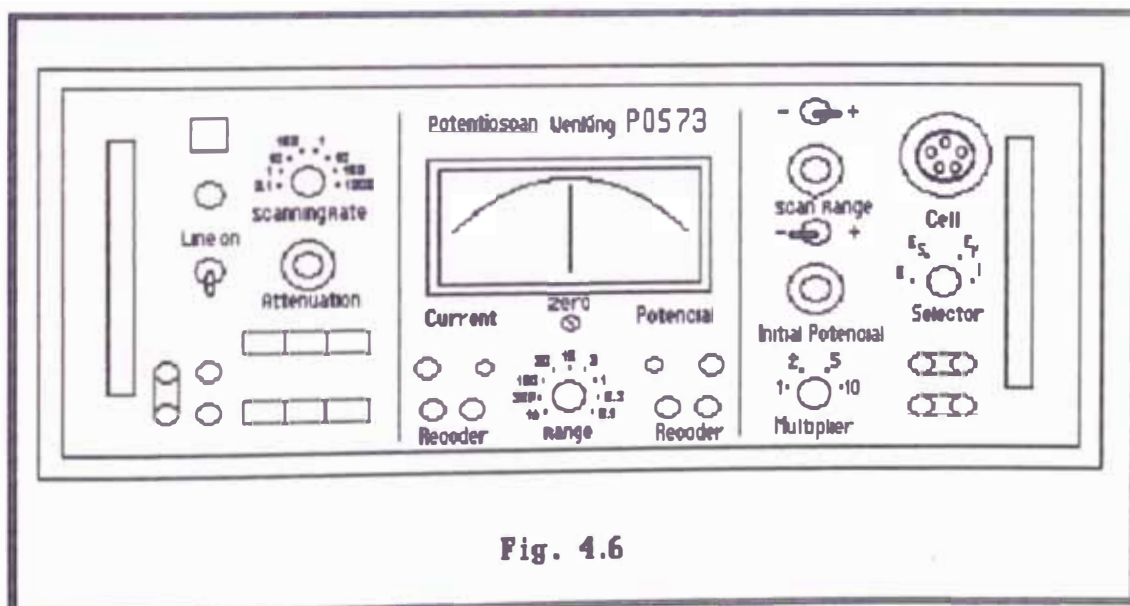


Fig. 4.6

ESPECIFICACIONES

Ganancia Buffer de la Unidad de Potencial:

Impedancia de entrada	$> 10^{11}$ ohms, 5 pF en paralelo
Rango de entrada	± 10 V
Entrada de corriente	$< 10^{-11}$ A a 25°C temp. ambiente
Amplitud de banda	2 MHz
Señales en el tiempo	$< 3 \cdot 10^{-7}$ seg.
Velocidad de cambio	10 V/ μ seg
Salida de potencial	Resistencia origen de 200 ohms
Salida de ruido	$< 20 \mu$ V rms murmullos insignificantes.
Impulso	$< 200 \mu$ V/10h, 500 μ V/100h, 200 μ V/°C

Potenciostato:

Control entrada resistencia	100 K
Aprox. superposición	0.1%
Control de rango de entrada	± 10 V
Ganancia de lazo abierto	> 1 M a d.c.
Parada de lazo	20 dB/decada de frecuen-

	cia.
Ganancia unitaria	300 kHz aprox.
Tiempo de aumento en pequeñas señales.	< 3μseg
Velocidad de salida	1 V/μseg
Salida completa	10 kHz
Control de entrada referido al ruido.	30 μV rms, murmullos insignificantes.
Control referido al impulso.	200μV/10h , 500μV/100h , 20μV/°C
Límites de operación	± 80 V a ± 1.2 A ± 65 V a ± 1 A
Potencia de salida	65 watts
Scanner:	
Modos de operación	Rampa simple, triangular simple, triangular periódica, iniciado desde el panel de control ó un disparador externo.
Velocidad de rastreo	8 posiciones para los 0.1, 1, 10, 100 mV/seg. 1, 10, 100, 1000 V/seg., con un ajuste fino de sobreposición, calibra-

Potencial inicial y rango de barrido	Seleccionable separadamente en polaridad y amplitud, 1000 divisiones del dial corresponden a 1000 mV \pm 0.25% en el "multiplicador" posición "1".
Multiplicador de salida	Multiplicador base para potenciales de inicio, rango de barrido y velocidad de barrido con factor de escala 1, 2, 5, y 10 \pm 0.25%
Término de estabilidad de salida de voltaje	\pm 1 mV multiplicado con el factor "multiplicador".
Impulso	< 0.01% de velocidad de barrido
Señal de ruido	Superior a 80 dB
Salida	Final simple, flotante o conectado a tierra, protección contra cortos circuitos con resistencias menores de 1 ohm.

4.4.5 MULTIMETRO

El multímetro utilizado es un instrumento digital altamente sensible el cual mide voltajes de corriente continua y alterna (DC y AC).

Posee una serie de botones de presión para seleccionar el rango de voltajes a trabajar, con conexiones tanto en la parte frontal como en la parte posterior, con las siguientes características principales:

1. Pantalla de 4½ dígitos LED.- Una pantalla de fácil lectura que muestra hasta 20,000 unidades de información con indicación automática de polaridad.

2. Resolución $1\mu\text{V}/1\text{m}\Omega$.- El multímetro es capaz de leer voltajes DC tan bajos como $1\mu\text{V}$ y resistencias de hasta $1\text{m}\Omega$.

3. Panel frontal cero.- El multímetro posee un control en el panel frontal que es usado para compensar los efectos termales o fugas en las resistencias cuando se hacen medidas.

4. Salida análoga.- Una salida análoga de 1V por cada 10,000 unidades sobre el área de gráficos, fig.4.7.

ESPECIFICACIONES

Voltaje DC

Rangos	Máxima Lectura	Aproximación	Entrada Máx.
		18° - 28°C	Permitida
20 mV	19.999	0.04% ± 2d	1200 V
200 mV	199.99	0.04% ± 1d	1200 V
2 V	1.9999	0.03% ± 1d	1200 V
20 V	19.999	0.03% ± 1d	1200 V
200 V	199.99	0.03% ± 1d	1200 V
1200 V	1200.0	0.035% ± 1d	1200 V

Coeficiente de temperatura (0°-18°C y 28°-55°):
 $\pm(0.005\% + 0.1 \text{ digitos})/^{\circ}\text{C}$ excepto $\pm(0.005\% + 0.6 \text{ digitos})/^{\circ}\text{C}$ en un rango de 20 mV.

Resistencia de entrada: 10 M Ω ± 0.5%

Voltaje AC

Rango	Lectura Máxima	Aproximación
		18° - 28°C
200 mV	199.99	0.5% + 15d
2 V	1.9999	0.5% + 15d
20 V	19.999	0.5% + 15d
200 V	199.99	0.5% + 15d
1000 V	1000.0	0.5% + 15d

Aproximación de la frecuencia extendida (45Hz-20kHz):
 $\pm(0.7\% + 15 \text{ dígitos})$

Coeficiente de temperatura (0°-18°C y 28°-55°C; 45Hz-20kHz): $\pm(0.05\% + 2 \text{ dígitos})/^{\circ}\text{C}$

Factor de cresta: 3

Impedancia de entrada: $1\text{M}\Omega \pm 1\%$

Máximo voltaje de entrada permitido.- 1000 V rms,
 1400 V peak, 10⁷ Hz máximo.

RESISTENCIA

Rango	Máxima Lectura	Aproximación 18°-28°C	Coef.Temper. 0°-18°y 28°-55°C	Corr.Nom. Aplicada
20Ω	19.999	0.05%+3d	0.004%+0.6d	1mA
200Ω	199.99	0.05%+2d	0.004%+0.2d	1mA
2kΩ	1.9999	0.04%+1d	0.004%+0.2d	1mA
20kΩ	19.999	0.04%+1d	0.004%+0.2d	100μA
200kΩ	199.99	0.04%+1d	0.004%+0.2d	10μA
2000kΩ	1999.9	0.04%+1d	0.005%+0.2d	1μA
20MΩ	19.999	0.10%+1d	0.02% +0.2d	0.1μA

Máxima entrada permitida: 350 V como pico.

Voltaje en circuito abierto: 5 Volts.

Pantalla: cinco dígitos de 0.5" LED, con indicación de punto decimal y polaridad.

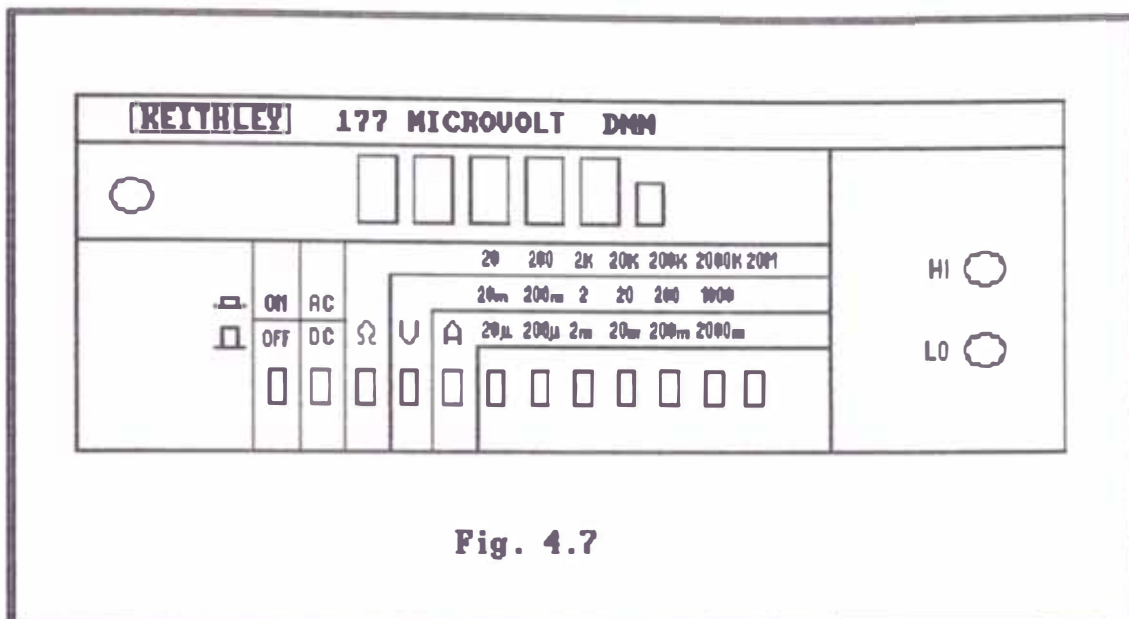


Fig. 4.7

Período de conversión: 400 mS.

Indicación de sobrelectura: Muestra ceros a valores por encima de 19999 unidades.

Salida análoga:

Salida de voltaje: 1 V = 10,000 unidades

Salida de resistencia: 5000 Ω

Medio ambiente: 0°C - 55°C; 0% a 80% H.R. a 40°C.

Almacenamiento: -25°C a +65°C.

C A P I T U L O V

**CONSTRUCCION Y PRUEBAS PARA
DETERMINAR LA SUSCEPTIBILIDAD
A LA CORROSION POR PICAIDURA**

5.1 DISEÑO DEL EXPERIMENTO

1. Este diseño describe los métodos para las mediciones electroquímicas que determinarán los potenciales característicos de la corrosión por picadura.

2. Los documentos sobre los cuales se basa este diseño son:

G 1³³: Preparación, limpieza y evaluación de los especímenes para la prueba de corrosión.

G 5³³: Métodos para las mediciones de polarización anódica potencioestática y potenciodinámica.

G 46³³: Examen y evaluación de las muestras sujetas a corrosión por picadura.

G 61³³: Mediciones cíclicas de polarización potenciodinámica para corrosión localizada.

DIN 50918³⁵: Corrosión de metales, pruebas de corrosión electroquímica.

NACE TM 01-69³⁴: Ensayos de laboratorio de corrosión para la industria de procesos.

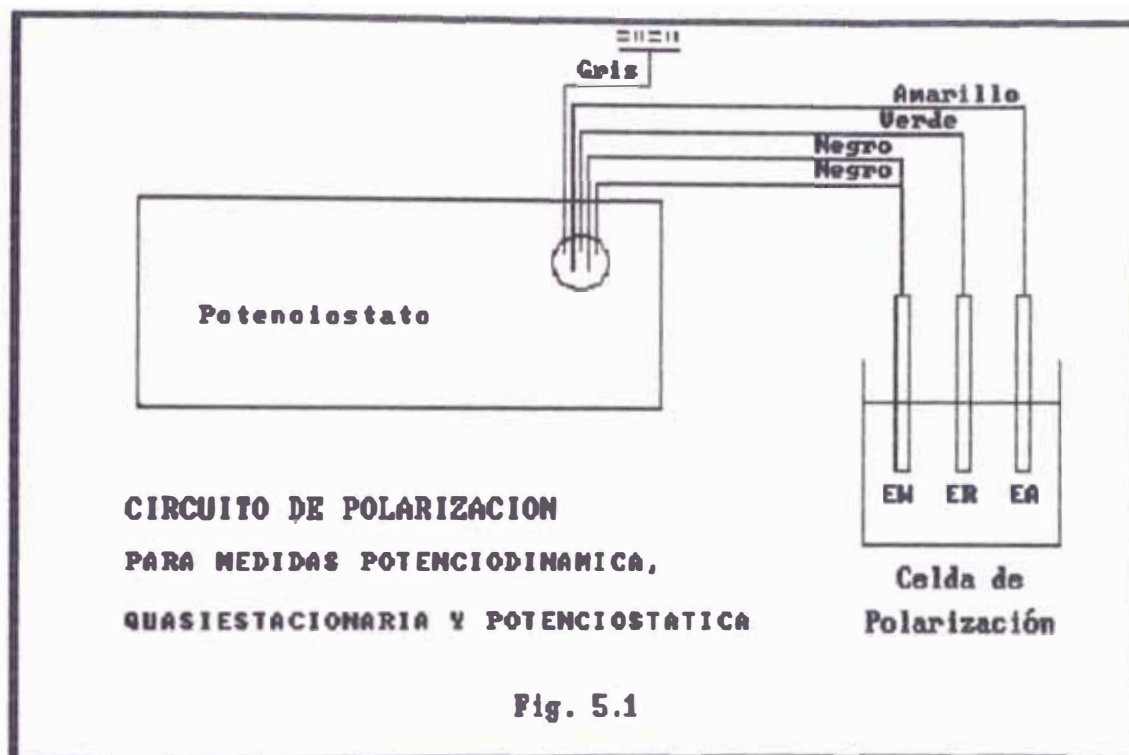
3. Disposición de los equipos para las pruebas de laboratorio

3.1 Circuito de polarización anódica

Los esquemas de polarización anódica mediante un potencioestato varían según el método electroquímico a

aplicar:

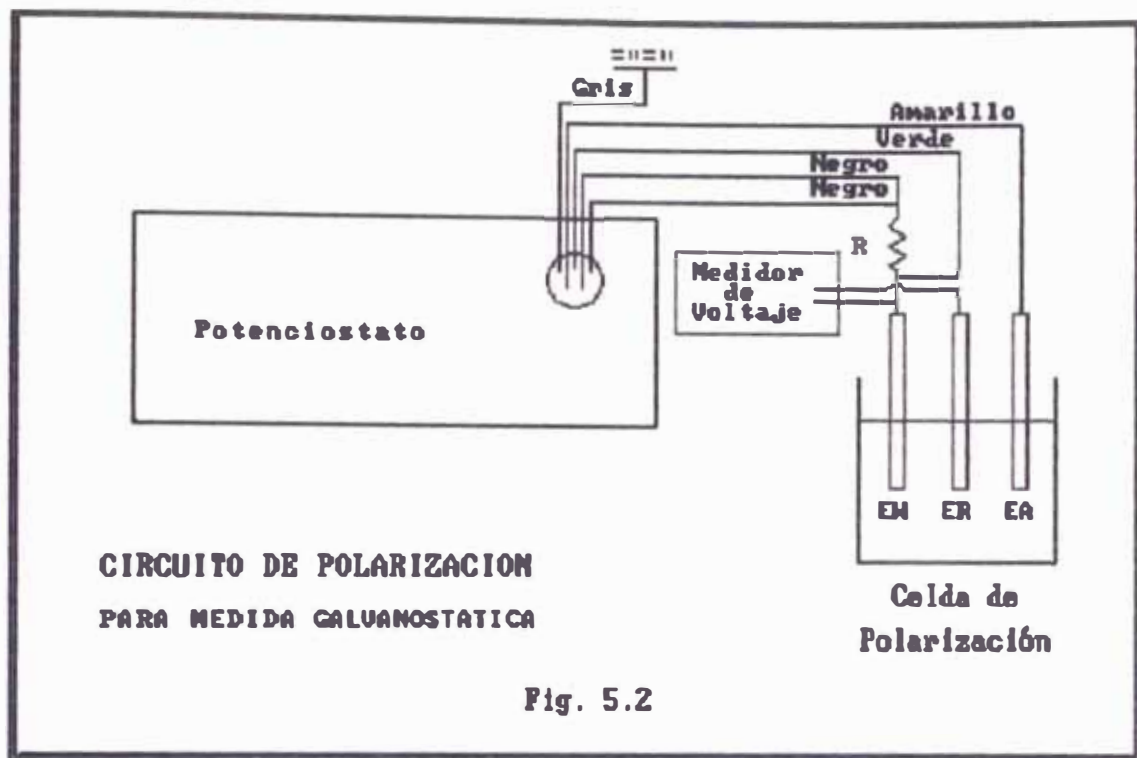
3.1.1 Para medidas potenciodinámicas, cuasiestacionarias y potencioestáticas se tiene el siguiente circuito. Fig.5.1



3.1.2 Para medidas galvanostáticas se tiene el siguiente circuito. Fig.5.2

3.2 Electrodo

3.2.1 De acuerdo a las recomendaciones de las normas, para el volumen de solución mencionado (500 ml.), el área de trabajo será como máximo de 12.5 cm². Por limitaciones en el uso de los equipos y facilidad de trabajo, el electrodo de trabajo tendrá por dimensiones: 1 cm. de lado por 1/16" de espesor.



3.2.2 El electrodo auxiliar, que debe tener la característica de ser inerte al medio, será de platino de alta pureza que facilitará la conducción de electrones para medidas de corriente.

3.2.3 El electrodo de referencia podrá ser de calomel saturado o de plata/cloruro de plata, ya que estos electrodos no contaminan la solución seleccionada y trabajan a las temperaturas de la experiencia con una velocidad controlada de filtración (aproximadamente $3\mu\text{l/h}$) como recomiendan las normas.

4. Procedimiento experimental

4.1 Preparación del espécimen de prueba. Para pruebas de laboratorio todos los materiales a ser utilizados

deben seguir un mismo tratamiento.

4.1.1 Cortar las muestras de acero de 1/16" de espesor (en guillotina de pie) con las siguientes dimensiones: 1.1 cm x 1.6 cm.

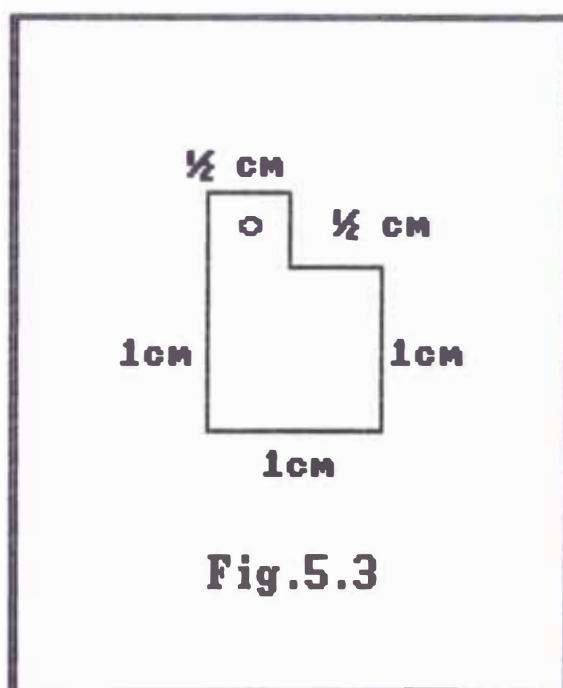
4.1.2 Proceder a pulir las muestras de acero con lija de carburo de silicio, procurando seguir el siguiente orden de grano: N°: 80, 120, 220, 320, 500 y 1000; puliendo tanto las superficies como los bordes por espacio de 45 a 60 segundos por cada superficie, en la pulidora Struers DAP-7, hasta obtener una superficie uniforme.

4.1.3 Cortar las muestras de acero según la forma y dimensiones que se muestran en la fig.5.3, luego, proceder a perforar con broca de 1/16" de acero rápido.

4.1.4 Volver a pulir con lija de grano N° 1000 hasta que los bordes y las superficies se

encuentren exentas de rayaduras.

4.1.5 Lavar la muestra con agua destilada, desengrasar con etanol y nuevamente lavar la muestra con agua destilada, finalmente secar.



4.1.6 Analizar la muestra de acero utilizando el microscopio. Observar las superficies como los bordes anotando todas sus características (rayaduras, imperfecciones, etc).

4.1.7 Determinar las dimensiones de la muestra a la segunda cifra significativa para el cálculo de la densidad de corriente.

4.2 Diseño de la probeta o electrodo de trabajo

4.2.1 Por la perforación de la muestra pasar el alambre de cobre (diámetro 1/16") y trenzarlo fuertemente.

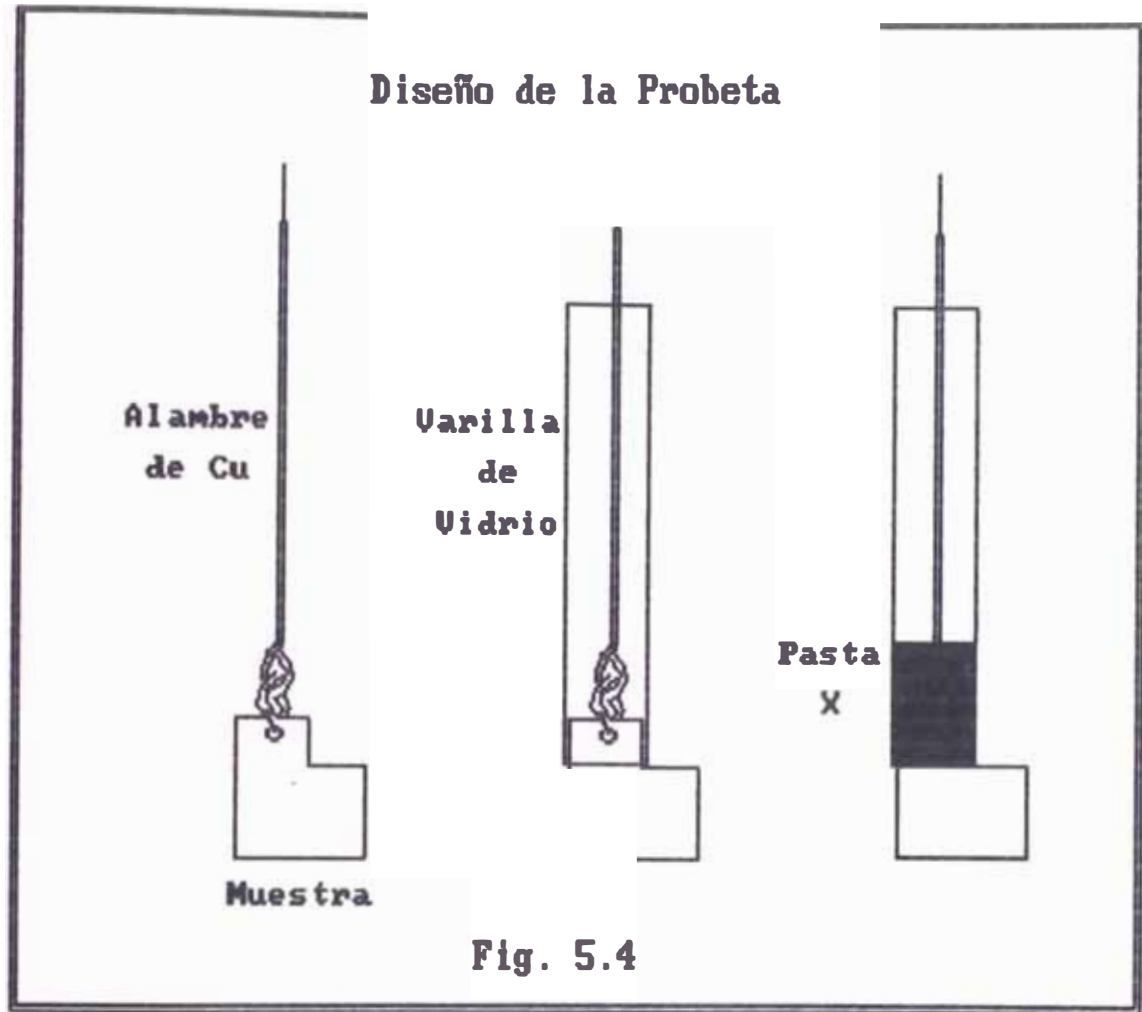
4.2.2 Introducirlo en la varilla de vidrio (diámetro interno mayor a 0.5 cm.) y rellenarlo con la pasta X (Apéndice 1) y dejar secar por 24 horas. Como muestra la fig.5.4.

4.2.3 Una vez seca la probeta, desengrasar con etanol y lavar con agua destilada, tanto el acero como la varilla, antes de sumergir la probeta en la solución a trabajar. Si la probeta no va ser utilizada inmediatamente, colocarla en un desecador hasta su posterior uso.

Nota. El alambre de cobre no debe estar en contacto con la solución, así se evitará cualquier lectura errónea causada por la participación de la disolución del cobre en el proceso anódico.

4.3 Preparación de la solución

En general, utilizar el mismo tipo de solución donde el



material va a trabajar.

Para propósito del ensayo, se preparó una solución de NaCl 0.1N. La razón mínima de volumen a área es 38.75 ml/cm², como estipula la ASTM A 279-63 (Prueba de corrosión para aceros inoxidable en total inmersión). Se debe medir la conductividad, pH y temperatura antes de iniciar la experiencia. Se transfiere el volumen necesario de 0.1N NaCl a la celda de polarización hasta llenarla completamente para desplazar el aire de la celda.

Nota. Se recomienda que en todas las pruebas se utilice una misma solución, por lo que se debe preparar grandes volúmenes de solución.

4.4 Purgar la solución, previo a la inmersión de la probeta, por un tiempo mínimo de 20 min. con un gas inerte (Nitrógeno) a un burbujeo constante para remover el oxígeno de la solución.

4.5 Colocar los electrodos dentro de la celda de polarización, ajustando los corchos para evitar que el aire penetre en la celda.

4.6 Dejar la celda, con los electrodos en reposo el tiempo suficiente para que el electrodo de trabajo se encuentre en equilibrio con la solución.

4.7 Después registrar su potencial de corrosión.

Nota. Se ha observado que para el acero 304 y 316 en presencia de atmósfera inerte, el potencial de corrosión se estabiliza a los pocos minutos después de sumergir la muestra. Mientras que en presencia de oxígeno, el potencial de corrosión se estabiliza a las 14 y 10 horas para el acero 304 y 316 respectivamente.

4.8 Barrido de potencial. El barrido de potencial va a depender del método electroquímico a utilizar.

4.8.1 Método Potenciodinámico.

Fijar el potencial inicial de barrido a 300 mV más negativos que el potencial de corrosión, previamente medido. Fijar a una velocidad de barrido igual a 0.2

mV/seg siguiendo la dirección: catódica a anódica. Registrar, en forma continua, la variación de la corriente, así como la de potencial. El inicio del ataque localizado se ve marcado por un rápido incremento de la corriente anódica a un determinado valor de potencial, denominado como potencial de iniciación de picadura E_{np} . Cuando el valor de la densidad de corriente alcanza los 2.5 mAmp/cm², se invierte la dirección del barrido hacia potenciales más activos, con la finalidad de obtener la curva de histéresis.

Con este método se pueden determinar ambos potenciales característicos, el potencial de iniciación de picadura E_{np} y potencial crítico de picadura E_{cp} .

4.8.2 Método Quasiestacionario.

Fijar el potencial inicial de barrido a 300 mV más negativos que el potencial de corrosión, previamente medido. Incrementar al valor de potencial en 50 mV cada 5 minutos (tiempo suficiente para que se estabilice el valor de la corriente), registrando la corriente al final de cada período de potencial. A medida que se alcanza el potencial de iniciación picadura, disminuir el cambio de potencial, registrando siempre la corriente (al cabo de 5 min.) al final de cada período de potencial. Cuando se alcanza los 2.5 mAmp/cm², se invierte la dirección del barrido hacia potenciales más

activos. Continuar el barrido hasta que se cierre la curva de histéresis. Se determinan ambos potenciales característicos, potencial de iniciación de picadura E_{np} y potencial crítico de picadura E_{cp} .

4.8.3 Método Potenciostático.

Los potenciales característicos de la corrosión por picadura se hallan en forma separada.

1. Potencial de iniciación de picadura (E_{np}). Se fija un potencial inicial y se registra la densidad de corriente con el tiempo en un registrador continuo. Si la densidad de corriente decrece con el tiempo, entonces el metal permanece pasivo, es decir, el potencial está por debajo del potencial de iniciación de picadura. Por el contrario, si la densidad de corriente crece con el tiempo, entonces el metal está sujeto a picadura, es decir, el potencial está por encima del potencial de iniciación de picadura. Se utiliza una muestra por cada curva.

2. Potencial crítico de picadura (E_{cp}). Se inicia con la activación de la muestra (la cual se alcanza después de fijar un potencial por encima del potencial de iniciación de picadura o hasta cuando se alcance una densidad de corriente de hasta 6 mAmp/cm²) por espacio de 15 minutos. A continuación se fija un potencial por debajo del potencial de activación y se registra la densidad de corriente con el tiempo en un registrador

continuo. Si la densidad de corriente crece con el tiempo, entonces ocurre la propagación de las ya existentes picaduras, es decir, el potencial está por encima del potencial crítico de picadura. Por el contrario, si la densidad de corriente decrece con el tiempo, entonces las picaduras sufren repasivación, es decir, el potencial está por debajo del potencial crítico de picadura. Se utiliza una muestra por cada curva.

4.8.4 Método Galvanostático.

Hay dos formas de hallar los potenciales característicos:

1. Estacionario. Se activa la muestra a 1.5 mAmp/cm^2 por 15 minutos. A continuación se disminuye la densidad de corriente a la décima parte, es decir, 0.15 mAmp/cm^2 y se registra el potencial hasta que tienda a ser constante en el tiempo en un registrador continuo. Nuevamente se disminuye la densidad de corriente a la décima parte, y así corrientes sucesivas hasta determinar el potencial crítico de picadura E_{cp} .

2. Cambios en el potencial del ánodo a densidad de corriente constante empezando del potencial de corrosión. Se fija una densidad de corriente de $10 \text{ } \mu\text{Amp/cm}^2$ y se registra el potencial hasta que tienda a estabilizarse en el tiempo en un registrador continuo. Se corta el paso de la densidad de corriente

y se espera a que su potencial retorne a su potencial de corrosión (aprox. 10 a 15 min.). La densidad de corriente se incrementa en $5 \mu\text{Amp}/\text{cm}^2$, siempre registrando el potencial con el tiempo. El potencial de iniciación de picadura se ve marcado por un rápido incremento del potencial en los primeros segundos de la prueba, después de la cual el potencial decrece hasta un potencial monótono, el cual es el potencial crítico de picadura. Por lo tanto, se espera que con 5 lecturas en la misma probeta se pueda determinar ambos potenciales característicos E_{np} y E_{cp} .

Las condiciones de los equipos para las corridas de los métodos electroquímicos se dan en el Apéndice 2.

5.1.1 DISEÑO DEL NUMERO DE ENSAYOS

El número de ensayos depende del método electroquímico para determinar los potenciales característicos de la corrosión por picadura. Así, para medidas potencio-dinámicas, se necesita una sola muestra para obtener ambos potenciales característicos, potencial de iniciación de picadura E_{np} y potencial crítico de picadura E_{cp} por lo que el número mínimo de muestras recomendadas deberá ser 3, para verificar los valores correspondientes entre una y otra muestra. Para medidas quasiestacionarias de manera análoga que el método

potenciodinámico, es decir, 3 muestras. Para medidas potencioestáticas, para determinar E_{cp} se requiere un mínimo de 4 muestras para determinar un rango inicial de E_{cp} , luego 3 muestras adicionales para trabajar dentro de este rango de E_{cp} y finalmente 3 muestras para determinar un rango aún más cerrado de E_{cp} , previa activación de cada una de ellas. Por lo que el número de muestras para determinar E_{cp} dependerá del grado de exactitud que uno desee. Para determinar E_{np} se requiere igual número de muestras que E_{cp} , por lo que el número de muestras para determinar ambos potenciales dependerá del grado de exactitud que uno desee.

Observación. El número de muestras por el método potencioestático puede ser reducido, si se hace una prueba potenciodinámica para determinar los valores iniciales de los potenciales característicos de picadura.

Para medidas galvanostáticas hay dos formas de determinar ambos potenciales característicos E_{cp} y E_{np} . En la primera forma, para la determinación de solo E_{cp} se requiere un mínimo de 3 muestras previa activación de cada una de ellas y en la segunda forma, para la determinación de ambos potenciales, empezando del potencial de corrosión E_{corr} , se requiere un mínimo de 3 muestras. Por lo que para medidas galvanostáticas se requiere un mínimo de 6 muestras.

5.1.2 MATERIALES QUE SE USARAN PARA LOS ENSAYOS³⁹

El ataque por picadura se da en el aluminio y en los aceros inoxidablesumergidos en soluciones acuosas que contengan cloruros. Existen más de 70 tipos de aceros inoxidables y muchas aleaciones especiales. Estos aceros se producen en forma forjada (tipos A.I.S.I.) y como aleaciones coladas (tipos A.C.I.). Estas aleaciones son muy populares en las industrias de procesamiento. Son resistentes al calor y a la corrosión, no contaminantes y de fabricación sencilla, en formas complejas.

De los 3 grupos de aleaciones inoxidables: 1. martensítica, 2. ferrítica y 3. austenítica, los aceros inoxidables austeníticos son los más resistentes a la corrosión. Estos aceros contienen de 16 a 26% de cromo, de 6 a 22% de níquel, con un contenido de carbono que se mantiene bajo (0.08%) para minimizar la precipitación de carburos. En el grupo inoxidable, el níquel mejora la resistencia a la corrosión por encima de los aceros inoxidables al cromo. Aún así, los aceros de cromo y níquel, sobre todo las aleaciones 18-8, funcionan mejor en condiciones oxidantes, puesto que la resistencia depende de la película de óxido sobre la superficie de la aleación. Las condiciones reductoras y los iones cloruros destruyen esta película y provocan

un ataque rápido. Por lo expuesto, los materiales más didácticos ha utilizar, serán los aceros inoxidables austeníticos del tipo 304 y 316, que tienen por composición los siguientes elementos:⁴⁰

Elemento	AISI 304	AISI 316
Cromo	18.0 - 20.0	16.0 - 18.0
Níquel	8.0 - 10.50	10.0 - 14.0
Carbono	0.08 máx.	0.08 máx.
Manganeso	2.0 máx.	2.0 máx.
Fósforo	0.045 máx.	0.045 máx.
Azufre	0.03 máx.	0.03 máx.
Silicio	1.0 máx.	1.0 máx.
Molibdeno	--	2.0 - 3.0
Fierro	balance	balance

5.1.3 MEDIOS QUE SE USARAN EN LOS ENSAYOS

Una condición esencial es la presencia en la solución de aniones agresivos, particularmente Cl^- , Br^- o I^- .² La formación de picaduras se da más frecuentemente en presencia de iones Cl^- , debido a su presencia abundante

en la naturaleza que lo hacen un agente agresivo de gran importancia. Para que aparezca la picadura es necesario que la concentración del anión agresivo sea superior a una concentración límite, que en el caso del hierro debe ser mayor de 3×10^{-4} mol/lit. Se hicieron pruebas para 0.01N, 0.1N y 0.25N de NaCl, mediante medida potenciodinámica, tratando de reproducir los valores de bibliografías encontradas, con resultados satisfactorios. Por lo que se eligió en forma arbitraria la solución de 0.1N de NaCl.

5.2 RESULTADOS

Las gráficas A muestran los resultados para 2 horas de reposo en atmósfera inerte y las gráficas B muestran los resultados para 24 horas de reposo en presencia de oxígeno.

Para obtener las medidas electroquímicas, se debe tener un potencial de corrosión E_{corr} constante en el tiempo. Las gráficas 1A y 1B muestran los cambios del E_{corr} vs. tiempo en 0.1N NaCl a temperatura ambiente ($25 \pm 1^\circ\text{C}$) para el acero 304 y 316.

La gráfica 1A, muestra la comparación del potencial de corrosión vs. tiempo al cabo de 2 horas para los aceros 304 y 316.

La gráfica 1B, muestra que después de 14 horas y 10

horas se obtiene un potencial de corrosión constante para el acero 304 y 316 respectivamente.

Las gráficas 2A, 3A, 2B y 3B muestran, las curvas de polarización potenciodinámica para el acero 304 en 0.1N NaCl a una velocidad de barrido de 0.2 mV/seg.

Las gráficas 4A, 5A, 4B y 5B muestran, las mismas curvas de polarización potenciodinámica para el acero 316 bajo las mismas condiciones que para el acero 304.

El potencial de iniciación de picadura E_{np} , se obtiene de la intersección entre la pendiente construida con los valores de la curva potencial-corriente, que sufre un rápido incremento de la corriente, con el eje de potencial. Este mismo procedimiento se hace para los dos tipos de acero.

El valor del potencial crítico de picadura (E_{cp}), es aquel potencial que corresponde a la intersección que se obtiene cuando se cierra la curva de histéresis.

Las gráficas 6A, 7A, 6B y 7B (Acero 304) y 8A, 9A, 8B y 9B (Acero 316) muestran, las curvas de polarización cuasiestacionaria de los aceros en 0.1N NaCl para la velocidad de barrido que se indica en el diseño de experimentos (Cap.V, 5.1, 4.8.2). El procedimiento para obtener los valores de E_{np} y E_{cp} , es el mismo que para las medidas potenciodinámicas.

Se observa que el E_{np} , obtenido por el método cuasiestacionario es más activo que el E_{np} , obtenido

por el método potenciodinámico.

Las gráficas de la 10 a la 13 muestran, las curvas de densidad de corriente vs. tiempo a potenciales constantes.

De la gráfica 10A, para el acero 304, uno puede deducir que el potencial de iniciación de picadura E_{np} , se encuentra entre 75 y 100 mV. A potenciales por debajo de 75 mV la muestra está pasivada y por encima de 100 mV la muestra sufre picadura. De manera similar, de la gráfica 10B el E_{np} para el acero 304 se encuentra entre 100 y 120 mV.

De manera análoga la gráfica 12A, para el acero 316, el E_{np} se encuentra entre 325 y 350 mV. De manera similar, de la gráfica 12B el E_{np} para el acero 316 se encuentra entre 375 y 390 mV.

La gráfica 11A, para el acero 304 activado a 200 mV muestra que E_{cp} se encuentra entre -25 y 0 mV. De manera similar, la gráfica 11B, para el acero 304 activado a 200 mV, muestra que E_{cp} se encuentra entre -200 y -190 mV, además se hicieron medidas adicionales para potenciales de -210 y -225 mV, en ambos casos las corrientes registradas resultaron ser negativas.

La gráfica 13A, para el acero 316 activado a 600 mV muestra que E_{cp} se encuentra entre 25 y 50 mV. De manera similar, la gráfica 13B, para el acero 316 activado a 600 mV, muestra que E_{cp} se encuentra entre

-100 y -75 mV, además se hizo una medida adicional de -125 mV, registrando corrientes negativas.

La gráfica 14A y 14B, para el acero 304, medida del tipo galvanostática-estacionaria, activado a 1.5 mAmp/cm², sólo determina el E_{cp} que es obtenido del desfase de potenciales generado, se observa que grandes cambios en la densidad de corriente causa una ligera variación en el potencial, así para el acero 304 en atmósfera inerte tenemos que el valor de E_{cp} es -55 mV.

La gráfica 16A y 16B, para el acero 316, medida del tipo galvanostática-estacionaria, activado a 1.5 mAmp/cm², determina de manera análoga el E_{cp} , así para el acero 316 en atmósfera inerte tenemos que el valor de E_{cp} es -80 mV.

Las gráficas 15A, 15B y 17A, 17B para el acero 304 y 316 respectivamente bajo condiciones galvanostáticas partiendo del potencial de corrosión, determinan ambos valores de E_{np} y E_{cp} , entre cada medida de corriente se debe esperar aproximadamente entre 10 a 15 min. para que se restablezca el potencial de corrosión, así para el acero 304 en atmósfera inerte tenemos que los potenciales característicos de picadura son:

E_{np} : 590 mV y E_{cp} : 33 mV

Las medidas hechas por los diferentes métodos electroquímicos se resumen en la tabla A y tabla B.

El número de horas que demora cada método

electroquímico para determinar ambos potenciales característicos de la corrosión por picadura se resumen en la tabla siguiente:

Método	Tiempo (horas)
Potenciodinámico	8
Quasiestacionario	10
Potenciostático	15
Galvanostático	12

5.3 DISCUSION

El valor del potencial de corrosión se desplaza a valores más nobles a medida que aumenta la concentración de oxígeno en la solución, debido a que el oxígeno al reducirse, lo hace sobre la superficie del metal desplazando su potencial de corrosión hacia valores más nobles.

El potencial característico medido por los métodos de las figs.4.1a y 4.3a es el valor del potencial al cual la picadura está formada, este valor es el potencial de iniciación de picadura E_{np} .

Se observa que el valor de E_{np} determinado por el métodos quasiestacionario es más activo que el obtenido por el método potenciodinámico, y que el valor de E_{np}

determinado por el método potencioestático es más activo que el obtenido por el método cuasiestacionario; así por ejemplo para el acero 316 en atmósfera inerte tenemos: $E_{np}(\text{potenciodinámico: } 440 \text{ mV}) > E_{np}(\text{quasiestacionario: } 408 \text{ mV}) > E_{np}(\text{potencioestático: } 338 \text{ mV})$.

Las mediciones hechas por los métodos cuasiestacionario y potenciodinámico depende de la velocidad de barrido de potencial⁴¹. Cuando la velocidad de barrido es alta, un rápido incremento en la densidad de corriente puede ser sólo observado a potenciales correspondientes a un tiempo de inducción muy corto. Esto significa que a una alta velocidad de barrido, E_{np} es más positivo que a bajas velocidades de barrido, así por ejemplo para el acero 316 en presencia de oxígeno tenemos: $E_{np}(\text{potenciodinámico: } 470) > E_{np}(\text{quasiestacionario: } 395)$.

Otro potencial a tener en cuenta es el llamado potencial crítico de picadura E_{cp} , que es el potencial por debajo del cual no ocurre la picadura, dentro del rango de potencial de E_{cp} a E_{np} , la propagación de las ya existentes picaduras continúan, pero el inicio de nuevas picaduras está restringida y sólo puede ocurrir a $E \geq E_{np}$.

De manera análoga, el valor de E_{cp} depende de la velocidad de barrido de potencial, es decir, que el E_{cp} disminuye con el incremento de la velocidad de barrido de potencial⁴², así por ejemplo, para el acero 316 en

presencia de oxígeno tenemos: $E_{cp}(\text{potenciodinámico: } -225) < E_{cp}(\text{quasiestacionario: } -180)$.

El valor de E_{np} y E_{cp} medido por los métodos quasiestacionario y potenciodinámico dependen del procedimiento experimental tales como: tratamiento de la superficie (E_{np} depende del tratamiento de la superficie, en tanto que E_{cp} no), velocidad de barrido, etc. A diferencia de los dos métodos anteriores el método potencioestático que consiste en la medición de densidad de corriente vs. tiempo a varios potenciales constantes utilizando una muestra para cada curva, da teóricamente un valor exacto y por lo tanto más confiable de E_{np} . La ventaja de este procedimiento es que las medidas sobre cada muestra son hechas a un solo potencial definido. Esto excluye fenómenos que puedan ocurrir a otros potenciales y que puedan influir en la medición. El inconveniente de este método es que es muy largo ya que en la vecindad de E_{np} , el tiempo de inducción es muy largo.

La medición de la densidad de corriente vs tiempo a potencial constante previa activación de la muestra a un elevado potencial anódico da teóricamente un valor exacto y por lo tanto más confiable de E_{cp} . El procedimiento de este método es simple en el sentido que sólo se fija un potencial para la activación de la muestra y luego se fija otro potencial para determinar

la tendencia de la corriente en el tiempo, por lo que se requiere un mayor número de probetas para determinar E_{cp} y por lo tanto consume más tiempo que los métodos quasiestacionario y potenciodinámico.

El valor de E_{np} medido por el método potencioestático depende del tratamiento de la superficie en tanto que E_{cp} medido por este mismo método depende del metal en sí. Así, se observó que diferentes muestras de un mismo acero con diferentes tratamientos de superficie se obtienen valores diferentes de E_{np} , en tanto que, diferentes muestras de un mismo acero con diferentes tratamientos de superficie se obtienen valores similares de E_{cp} .

Las medidas de potencial vs. tiempo a densidad de corriente constante (método galvanostático-estacionario) permite una rápida y fácil determinación de E_{cp} . Después que se activa la muestra, se disminuye la corriente en forma sucesiva, registrando un potencial que permanece casi constante, hasta un valor de corriente al cual el potencial sufre una gran variación, el valor previo al cambio de potencial es el potencial crítico de picadura E_{cp} , así para el acero 304 en atmósfera inerte tenemos que, el valor de E_{cp} es -55 mV.

Bajo condiciones galvanostáticas partiendo del potencial de corrosión se determinan ambos potenciales

E_{cp} y E_{np} , así para el acero 304 en atmósfera inerte tenemos que, el valor de E_{np} es 590 mV y el valor de E_{cp} es 33 mV. El valor de E_{np} ocurre en los primeros segundos de la polarización galvanostática y luego se observa un decrecimiento monótono del potencial hasta un valor estacionario, que es E_{cp} . La aparición de un máximo en la curva de potencial vs. tiempo es causado por la competición entre dos procesos⁴³: iniciación de picaduras y pasivación de picaduras. Cuando una densidad de corriente más alta que la corriente crítica de pasivación es aplicada, al comienzo el potencial del ánodo se incrementa rápidamente, necesario para la formación de una película pasiva, pero la formación de picaduras a un alto potencial noble provoca una tendencia a decrecer el potencial a E_{cp} . A más alta la densidad de corriente, más noble será E_{np} y también más rápida la velocidad de pasivación. Se observa que E_{np} obtenido por este método es más noble que el E_{np} medidos por los métodos potenciodinámico, quasies-tacionario y potencioestático.

El significado físico de los potenciales característicos E_{np} , E_{cp} y E_{corr} en forma puntual no es suficiente para determinar que material es más susceptible a la corrosión por picadura. Pero, la diferencia entre sus valores, sí. Es decir, que la susceptibilidad relativa a la corrosión por picadura

para diferentes metales depende de la relación entre E_{np} , E_{cp} y E_{corr} .⁴⁴ A valores más pequeños de $E_{np} - E_{corr}$ es más susceptible a iniciarse la corrosión por picadura y a valores más pequeños o más negativos de $E_{cp} - E_{corr}$ es más susceptible a continuar propagandose la corrosión por picadura, tal como se observa en la tabla C.

Tomando como base el método potencioestático, para el cual se cumple la susceptibilidad relativa a la corrosión por picadura, cuando la diferencia de $E_{np} - E_{corr}$ y $E_{cp} - E_{corr}$ son considerables, es de esperar un comportamiento similar para los métodos cuasiestacionario y potenciodinámico, en tanto que, cuando las diferencias de $E_{np} - E_{corr}$ y $E_{cp} - E_{corr}$ son pequeñas este comportamiento no se cumple siempre para los métodos cuasiestacionario y potenciodinámico.

5.4 OBSERVACIONES

De las gráficas 1A y 1B se observa que el potencial de corrosión en presencia de oxígeno es más noble que en atmósfera inerte.

Se observa que el potencial de corrosión en presencia de atmósfera inerte, se estabiliza mucho más rápido que en presencia de oxígeno.

De las medidas electroquímicas, se observa que el

método potenciodinámico permite una rápida determinación de los potenciales característicos E_{np} y E_{cp} . La determinación del E_{np} es la intersección de la pendiente de la curva y el eje de potencial. Por su parte E_{cp} será determinado cuando se cierre la curva de histéresis.

El método cuasiestacionario también permite una rápida determinación de los potenciales característicos E_{np} y E_{cp} , sus potenciales se hallan de manera análoga que el método potenciodinámico, lo laborioso radica en que hay que asignar potenciales y registrar los valores de corriente en un tiempo preestablecido continuamente. El potencial de iniciación de picadura E_{np} es un valor referencial, más no exacto y va depender de la velocidad de barrido, es decir, a más altas velocidades de barrido mayor será E_{np} y viceversa (para materiales que tienen su propia capa pasiva). Por su parte el potencial crítico de picadura E_{cp} depende también de la velocidad de barrido, es decir, a más altas velocidades de barrido menor será E_{cp} y viceversa.

El método potencioestático, halla en forma separada los potenciales característicos. Sólo los valores obtenidos por este método son los más confiables, la ventaja que tiene es que las medidas son hechas a un solo potencial definido, con esto se excluye fenómenos que puedan ocurrir a otros potenciales, la desventaja que presenta

es que es muy largo y se requiere un mayor número de probetas para determinar los potenciales característicos.

De las tablas 1A y 1B se observa que los potenciales de iniciación de picadura E_{np} y potencial crítico de picadura E_{cp} son más positivos en atmósfera inerte que en presencia de oxígeno.

El método galvanostático, que también halla en forma separada los potenciales característicos, permite una rápida determinación de los potenciales característicos, sólo que los resultados difieren de los métodos anteriores considerablemente.

De la tabla C se observa que se cumple la susceptibilidad a la corrosión por picadura y que la susceptibilidad a la corrosión por picadura aumenta a medida que la concentración de oxígeno aumenta en la solución.

TABLA A

TABLA RESUMEN

ACERO 316

Tipo de Medición	Potencial de Corrosión	Potencial de Protección	Potencial de Fisadura
Potenciodinámico	-100 ± 10 mV	$-115 - -105$ mV	$435 - 445$ mV
Quasiestacionario	-100 ± 10 mV	$-70 - -60$ mV	$405 - 410$ mV
Potenciostático	-100 ± 10 mV	$25 - 50$ mV	$325 - 350$ mV
Galvanostático	-100 ± 10 mV	$-85 - -75$ mV	--
	-100 ± 10 mV	$50 - 70$ mV	$880 - 900$ mV

TABLA RESUMEN

ACERO 304

Tipo de Medición	Potencial de Corrosión	Potencial de Protección	Potencial de Fisadura
Potenciodinámico	-140 ± 10 mV	$-105 - -95$ mV	$380 - 390$ mV
Quasiestacionario	-140 ± 10 mV	$-70 - -55$ mV	$345 - 355$ mV
Potenciostático	-140 ± 10 mV	$-25 - 0$ mV	$75 - 100$ mV
Galvanostático	-140 ± 10 mV	$-60 - -50$ mV	--
	-140 ± 10 mV	$25 - 40$ mV	$580 - 600$ mV

TABLA B

TABLA RESUMEN

ACERO 316

Tipo de Medición	Potencial de Corrosión	Potencial de Protección	Potencial de Piedura
Potenciodinámico	$1 \pm 10 \text{ mV}$	$-220 - -230 \text{ mV}$	$465 - 475 \text{ mV}$
Quasiestacionario	$1 \pm 10 \text{ mV}$	$-185 - -175 \text{ mV}$	$390 - 400 \text{ mV}$
Potenciostático	$1 \pm 10 \text{ mV}$	$-100 - -75 \text{ mV}$	$375 - 390 \text{ mV}$
Galvanostático	$1 \pm 10 \text{ mV}$	$-70 - -60 \text{ mV}$	--
	$1 \pm 10 \text{ mV}$	$30 - 50 \text{ mV}$	$700 - 730 \text{ mV}$

TABLA RESUMEN

ACERO 304

Tipo de Medición	Potencial de Corrosión	Potencial de Protección	Potencial de Piedura
Potenciodinámico	$-35 \pm 10 \text{ mV}$	$-375 - -365 \text{ mV}$	$145 - 155 \text{ mV}$
Quasiestacionario	$-35 \pm 10 \text{ mV}$	$-265 - -255 \text{ mV}$	$135 - 145 \text{ mV}$
Potenciostático	$-35 \pm 10 \text{ mV}$	$-200 - -190 \text{ mV}$	$100 - 120 \text{ mV}$
Galvanostático	$-35 \pm 10 \text{ mV}$	$-65 - -55 \text{ mV}$	--
	$-35 \pm 10 \text{ mV}$	$10 - 30 \text{ mV}$	$670 - 690 \text{ mV}$

TABLA C

SUSCEPTIBILIDAD A LA CORROSION POR PICADURA

TABLA RESUMEN

ACERO 316

Tipo de Medición Atmósfera	Enp – Ecorr		Ecp – Ecorr	
	Inerte	Oxígeno	Inerte	Oxígeno
Potenciodinámico	540 mV	469 mV	-10 mV	-226 mV
Quasiestacionario	508 mV	394 mV	35 mV	-181 mV
Potenciostático	438 mV	382 mV	138 mV	-89 mV
Galvanostático	--	--	20 mV	-66 mV
	990 mV	714 mV	160 mV	39 mV

TABLA RESUMEN

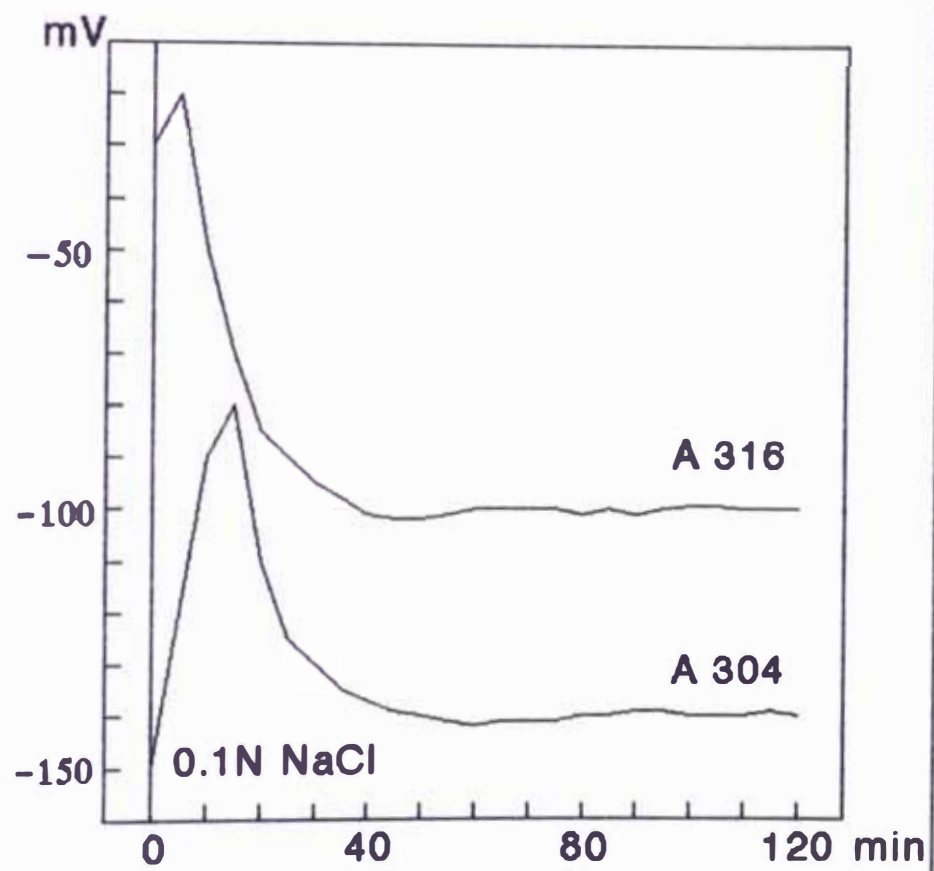
ACERO 304

Tipo de Medición Atmósfera	Enp – Ecorr		Ecp – Ecorr	
	Inerte	Oxígeno	Inerte	Oxígeno
Potenciodinámico	525 mV	185 mV	40 mV	-335 mV
Quasiestacionario	490 mV	175 mV	77 mV	-225 mV
Potenciostático	223 mV	145 mV	127 mV	-160 mV
Galvanostático	--	--	85 mV	-25 mV
	730 mV	715 mV	173 mV	55 mV

TIEMPO VS POTENCIAL DE CORROSION

ACERO 304 – ACERO 316

Atmósfera Inerte



A 304: $E_{corr} = -140$ mV

A 316: $E_{corr} = -100$ mV

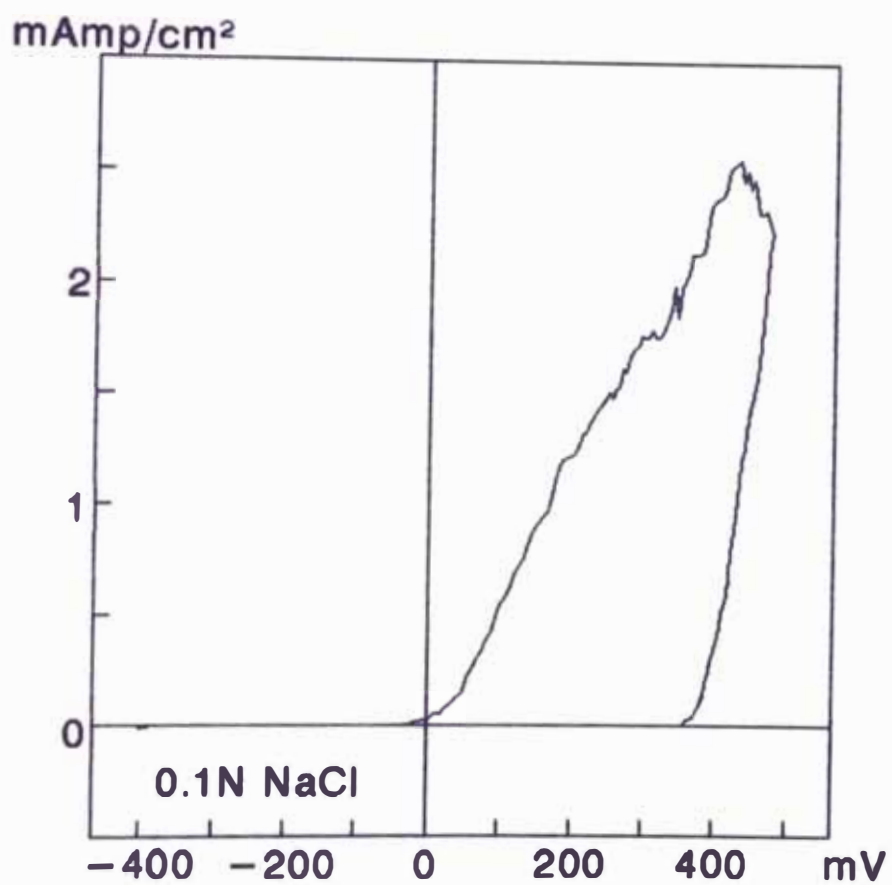
Graf. 1 A

POTENCIAL VS. DENSIDAD DE CORRIENTE:

MEDIDA POTENCIODINAMICA

ACERO 304

Atmósfera Inerte



$$E_{cp} = -106 \text{ mV}$$

$$E_{np} = 390 \text{ mV}$$

$$E_{corr} = -145 \text{ mV}$$

Velocidad de barrido: 0.2 mV/seg.

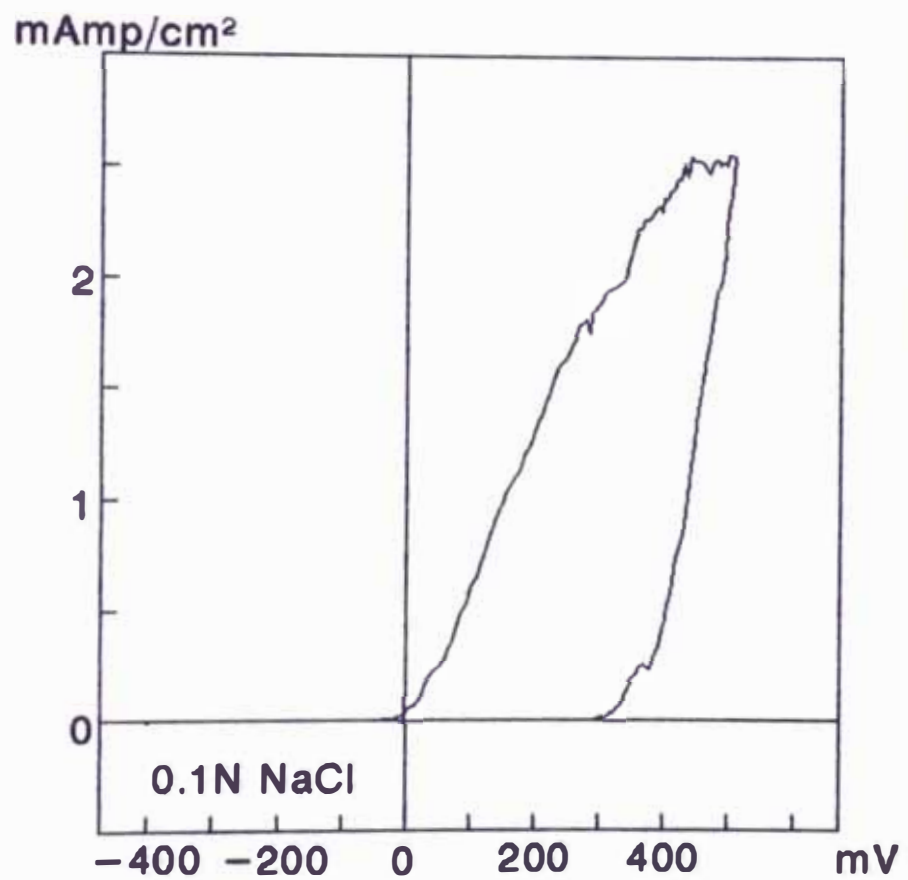
Graf. 2 A

POTENCIAL VS. DENSIDAD DE CORRIENTE

MEDIDA POTENCIODINAMICA

ACERO 304

Atmósfera Inerte



$E_{cp} = -95 \text{ mV}$

$E_{np} = 382 \text{ mV}$

$E_{corr} = -140 \text{ mV}$

Velocidad de barrido: 0.2 mV/seg.

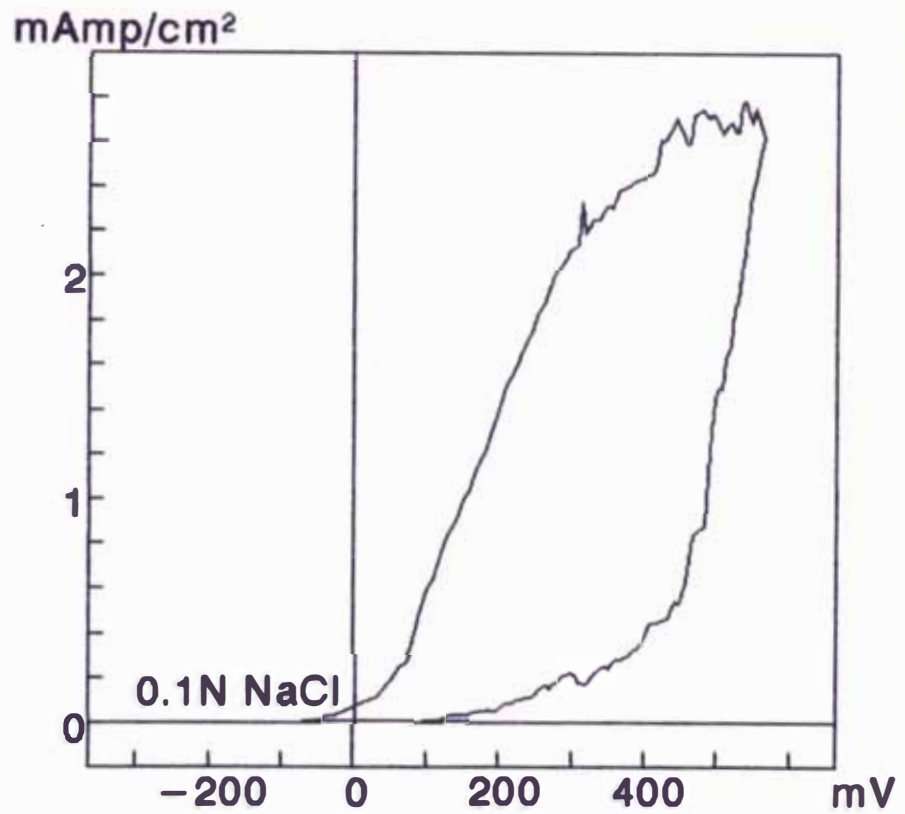
Graf. 3 A

POTENCIAL VS DENSIDAD DE CORRIENTE

MEDIDA POTENCIODINAMICA

ACERO 316

Atmósfera Inerte



$E_{cp} = -116 \text{ mV}$

$E_{np} = 435 \text{ mV}$

$E_{corr} = -95 \text{ mV}$

Velocidad de barrido: 0.2 mV/seg

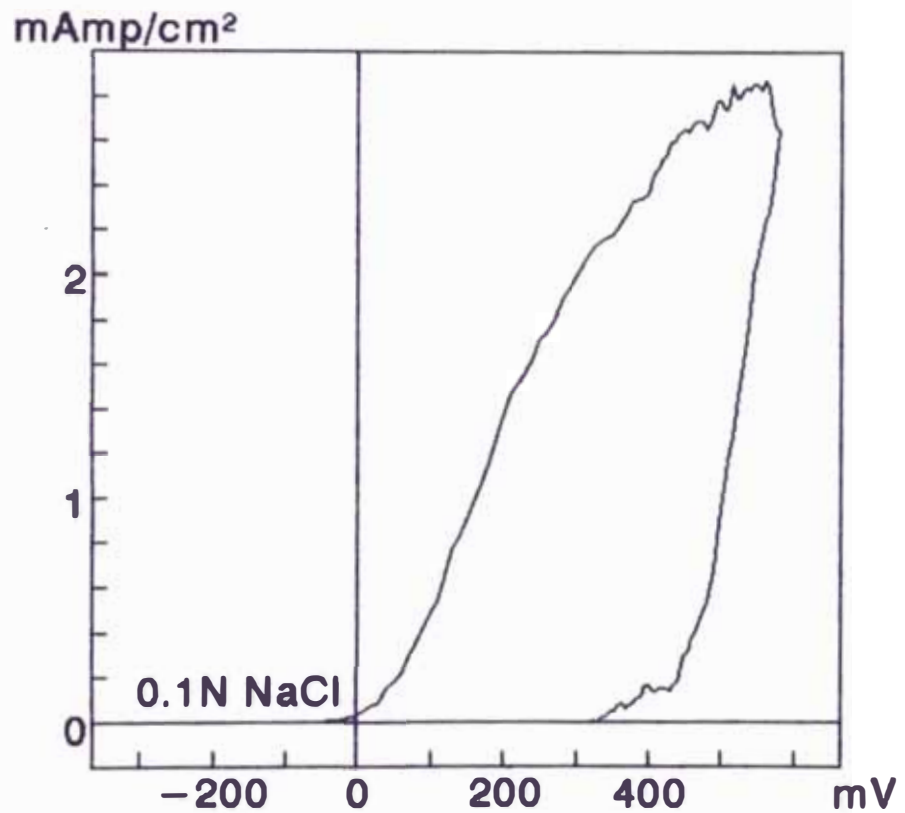
Graf. 4 A

POTENCIAL VS DENSIDAD DE CORRIENTE

MEDIDA POTENCIODINAMICA

ACERO 316

Atmósfera inerte



$E_{cp} = -105 \text{ mV}$

$E_{np} = 445 \text{ mV}$

$E_{corr} = -110 \text{ mV}$

Velocidad de barrido: 0.2 mV/seg

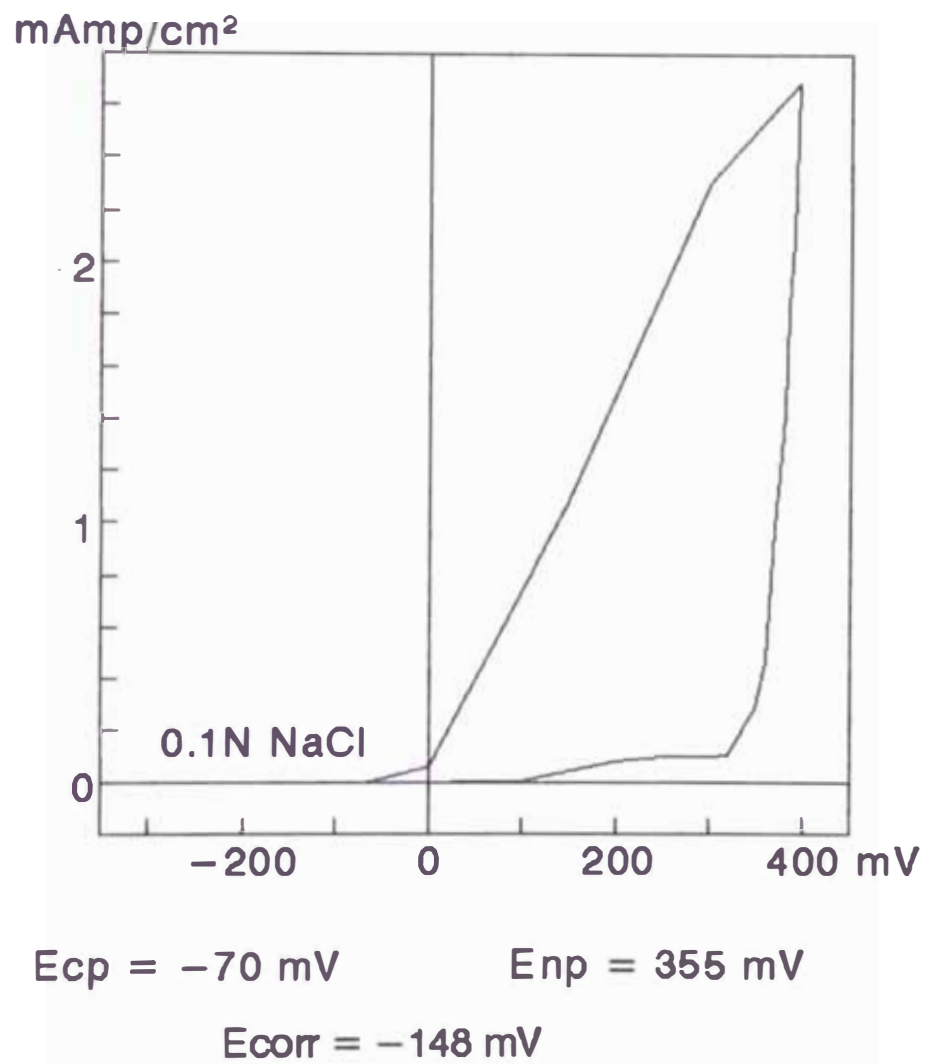
Graf. 5 A

POTENCIAL VS. DENSIDAD DE CORRIENTE

MEDIDA QUASIESTACIONARIA

ACERO 304

Atmósfera Inerte



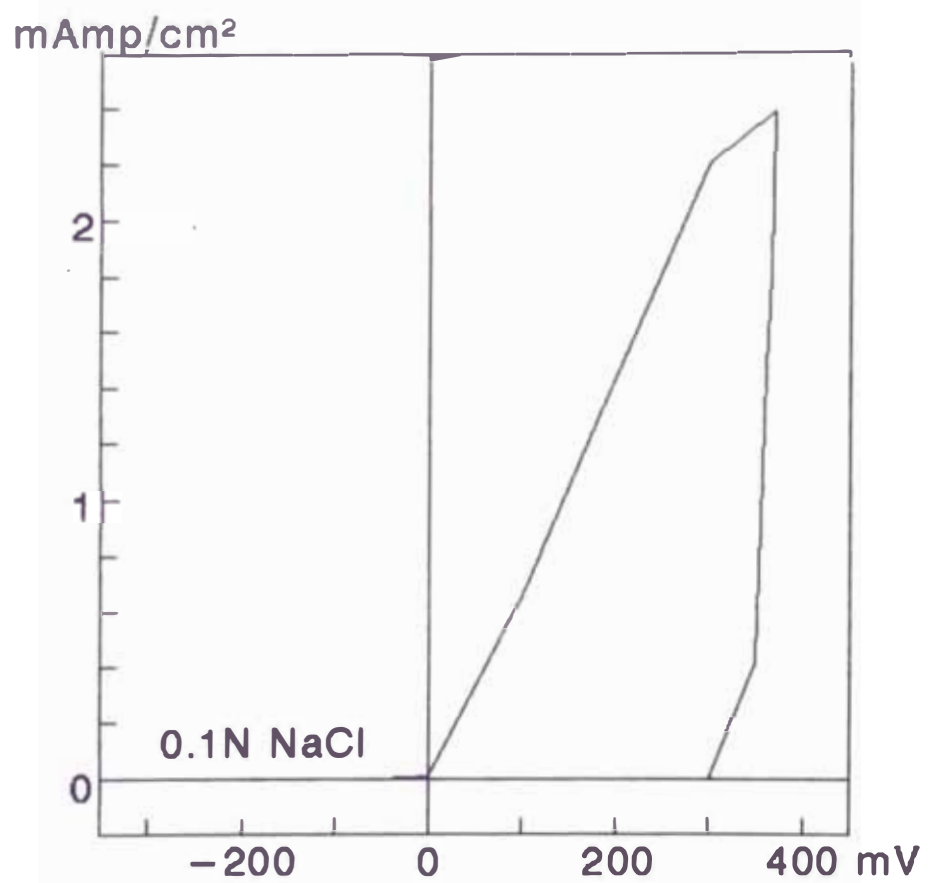
Graf. 6 A

POTENCIAL VS. DENSIDAD DE CORRIENTE

MEDIDA QUASIESTACIONARIA

ACERO 304

Atmósfera inerte



$E_{cp} = -55 \text{ mV}$

$E_{np} = 345 \text{ mV}$

$E_{corr} = -135 \text{ mV}$

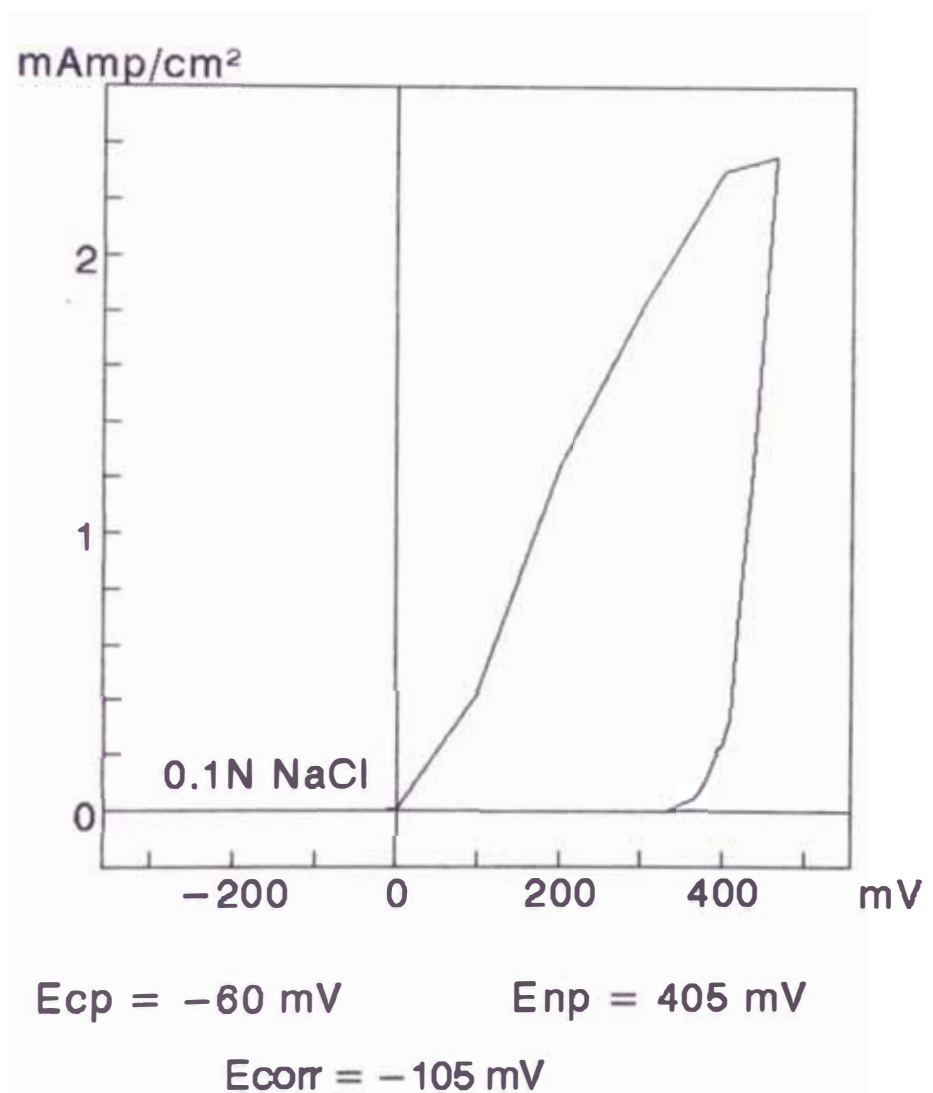
Graf. 7 A

POTENCIAL VS. DENSIDAD DE CORRIENTE

MEDIDA QUASIESTACIONARIA

ACERO 316

Atmósfera Inerte



Graf. 8 A

C A P I T U L O VI

RESUMEN

6.1 RESUMEN

Entre las diferentes formas de corrosión localizada, la corrosión por picadura es una de las más dañinas y destructoras, ya que el daño producido no guarda relación con la cantidad de material corroído.

En nuestro medio la selección de determinado material a utilizar se basa en experiencias anteriores o recomendaciones de fabricantes, más no en una selección entre materiales frente al medio donde va a trabajar.

De las diferentes formas de determinar la susceptibilidad a la corrosión por picadura, se optó por la determinación de los potenciales característicos de picadura. Es de conocimiento que los metales sufren corrosión por picadura sólo a potenciales más nobles que un cierto valor crítico. Para ello, se deben tener métodos electroquímicos que determinen los potenciales característicos tales como: potenciodinámico, quasies-tacionario, potencioestático y galvanostático.

Teniendo como base las normas americanas y alemanas, así como, las recomendaciones de la NACE, creamos un procedimiento para la preparación de la muestra y procedimientos experimentales para los diferentes métodos electroquímicos y así poder determinar sus potenciales característicos: potencial de iniciación de picadura E_{np} , potencial crítico de picadura E_{cp} y

potencial de corrosión E_{corr} .

Así, para determinar los potenciales característicos por los diferentes métodos electroquímicos se utilizaron los aceros 304 y 316, que de los valores obtenidos de las pruebas experimentales, sólo el método potencioestático puede dar los valores teóricamente exactos y por lo tanto más confiables de E_{np} y E_{cp} . Se concluye de los resultados que el orden de confiabilidad de los métodos electroquímicos de mayor a menor es: Potencioestático, Quasiestacionario, Potencidinámico y Galvanostático.

Además, se verifica la susceptibilidad relativa a la corrosión por picadura, que depende de la relación entre E_{np} , E_{cp} y E_{corr} .

C A P I T U L O V I I

EVALUACION ECONOMICA

7.1 COSTO POR CADA TIPO DE ENSAYO

Para considerar los costos por cada tipo de ensayo se considera la inversión de capital fijo, que incluye los costos de los equipos a utilizar, y los costos de la prueba, que incluye el personal a trabajar en la experiencia y alquiler del local a trabajar.

7.1.1 Inversión de Capital Fijo

Se considera los costos de los equipos a utilizar durante las pruebas experimentales los cuales son:

<u>Equipo:</u>	<u>Costo CIF</u>
	(\$)
Potenciostato	8407.00
Multímetros(2)	4065.00
Registrador Continuo	2083.00
Microscopio	10778.00
Pulidora	8788.00

Se considera una vida útil de 12 años para los equipos de investigación a 10 pruebas experimentales por mes tomando como base el método potenciodinámico.

Se considera como base el método potenciodinámico por ser un método rápido y de fácil determinación de sus potenciales característicos.

De acuerdo a ello el número de horas a utilizar cada

equipo dependerá del método electroquímico, tomando en cuenta el número de muestras como se describe en el diseño del número de ensayo (Cap.V, 5.1.1). Así, para cada método se tiene un número de horas por cada equipo.

Método Potenciodinámico

<u>Para 3 muestras/prueba:</u>	<u>N° horas</u>
Potenciostato	8
Multímetros(2)	8
Pulidora	2
Microscopio	1

Método Quasiestacionario

<u>Para 3 muestras/prueba:</u>	<u>N° horas</u>
Potenciostato	10
Multímetros(2)	10
Pulidora	2
Microscopio	1

Método Potenciostático

<u>Para 20 muestras/prueba:</u>	<u>N° horas</u>
Potenciostato	15
Multímetros(2)	15
Registrador Continuo	15
Pulidora	6

Microscopio 4

Método Galvanostático.— De acuerdo a los resultados se determinará el costo para el método de cambios en el potencial del ánodo a densidad de corriente constante empezando del potencial de corrosión.

<u>Para 3 muestras/prueba:</u>	<u>N° horas</u>
Potenciostato	12
Multímetros(2)	12
Registrador Continuo	12
Pulidora	2
Microscopio .	1

El costo por hora para cada equipo va estar determinado como sigue:

$$C = \frac{CE}{D * N * P * H}$$

Así, para el potenciostato:

CE = Costo del equipo: \$ 8407.00

D = Depreciación/año: 12 años

N = N° meses/año: 12

P = N° pruebas/mes: 10

H = N° horas/prueba: 8

C = Costo/hora del potenciostato: \$ 0.73/hr.

Tomando como base el método potenciodinámico el costo/hora para los diversos equipos es:

<u>Método</u>	<u>Costo/hora(\$)</u>
Potenciostato	0.73
Multímetros(2)	0.35
Registrador Continuo	0.18
Pulidora	3.05
Microscopio	7.48

Con estos datos se construye la siguiente tabla:

Método	Costo Inv-Cap/prueba(\$)
Potenciodinámico	22.22
Quasiestacionario	24.38
Potenciostático	67.12
Galvanostático	28.70

7.1.2 Costos de la Prueba

Se considera los siguientes costos:

Costo del ambiente/hora(\$/hr):	1.25
Técnico(\$/hr):	5.00
Supervisor(30% del costo total):	38.53

Los porcentajes del supervisor dependerá del método

electroquímico, así para los métodos potenciodinámico, cuasiestacionario y galvanostático será de 30% del costo total y para el método potencioestático será del 20% del costo total.

Los gastos por estos tres rubros se muestran en la siguiente tabla:

<u>Método</u>	<u>Gasto/prueba(\$)</u>
Potenciodinámico	88.53
Quasiestacionario	107.32
Potencioestático	147.66
Galvanostático	127.02

Gastos de laboratorio: Estos gastos va depender de cada método electroquímico. Se considera como gastos de laboratorio:

<u>Método Potenciodinámico:</u>	<u>Gasto/prueba(\$)</u>
Resina:	1.00
Agua destilada(5 lt.)	2.50
Alcohol	0.80
Algodón	0.60
Lijas(12 lijas de CSi)	8.00
Hoja de sierra(1)	1.40
<u>Broca de 1/16" (2)</u>	<u>3.40</u>
Total de gasto por prueba:	17.10

De manera análoga se hace los gastos de laboratorio (\$/prueba) para cada método electroquímico, obteniéndose la siguiente tabla:

<u>Método</u>	<u>Gasto/prueba(\$)</u>
Potenciodinámico	17.70
Quasiestacionario	17.70
Potenciostático	54.80
Galvanostático	17.70

Con estos datos se construye la siguiente tabla:

Método	Costo/prueba(\$)
Potenciodinámico	106.23
Quasiestacionario	125.02
Potenciostático	202.46
Galvanostático	144.72

Si se realiza para el método potenciostático, una prueba potenciodinámica para determinar los valores iniciales de los potenciales característicos de picadura, el costo por el método electroquímico potenciostático sería: \$ 189.52

El costo total para cada método electroquímico será:

Costo total = Costo Inversión de Capital Fijo + Costo de la prueba.

Método	Costo Total/prueba(\$)
Potenciodinámico	128.45
Quasiestacionario	149.40
Potenciostático	189.52
Galvanostático	173.42

B I B L I O G R A F I A

BIBLIOGRAFIA

1. Z. Szklarska-Smialowska. Pitting Corrosion, Nace, 1 (1986).
2. JA. M. Kolotyrkin. Corrosion, 19, 261-266 (1963).
3. U.R. Evans. J. Chem. Soc. (London), 1020 (1927).
4. T.P. Hoar. Discuss. Faraday Soc., 103, 375 (1956).
5. H.J. Engell, N.D. Stolica. Z. Phys. Chem., 20, 113 (1959).
6. JA. M. Kolotyrkin. Progress of Chemistry (USSR), 21, 322 (1962).
7. JA. M. Kolotyrkin, V.M. Kniazheva. J. Physik. Chem. (USSR), 30, 1990 (1956).
8. N. Ohtoni, H. Sugawara. J. Electrochem. Soc. Japan, 26, E83 (1958).
9. A. Umedsana, S. Marioka. J. Japan Inst. Metals, 24, 630 (1960).
10. H. Uhlig. Corrosion Handbook, p167, J. Wiley & Sons, Inc. (1948).
11. N.D. Green, M.G. Fontana. Corrosion, 15, 32t-38t, 39t-44t, January (1959).
12. M.A. Streicher. J. Electrochem. Soc., 103, 375 (1956).
13. R.B. Mears, R.H. Brown. Ind. Eng. Chem., 29, 1087 (1937).
14. C. Carius. Arch. Eisenhüttenwes, 27, 323, 401

- (1956).
15. JA. M. Kolotyrkin, G.V. Golovina, G.M. Floriano-
vitch. Proc. Acad. Sci. (USSR), 148,1106 (1963).
 16. M. Stern. J. Electrochem. Soc., 104, 56, 645
(1957).
 17. G.T. Calegate. Metallurgia, 41, 254 (1950).
 18. W. Schwenk. Korrosion, 13, p 20 (1960).
 19. H. Uhlig. Trans. Am. Inst. Min. Metallurg. Engr.,
140, 422 (1940).
 20. E. Brauns, W. Schwenk. Arch. Eisenhüttenwes, 32,
387 (1961).
 21. H.P. Leckie & H. Uhlig. J. Electrochem. Soc., 113,
1261 (1966).
 22. T.P. Hoar & W.R. Jacob. Nature, Lond., 216, 1299
(1967).
 23. I.L. Rozenfeld & I.S. Danilov. Corr. Sci., 7, 129
(1967).
 24. H. Kaesche. Die Korrosion der Metalle, Springer
Vlg., Berlin (1966).
 25. T.P. Hoar. Corr. Sci., 7, 341 (1967).
 26. K. Lorenz & G. Medawar. Tyssenforschung, 1, 97
(1969).
 27. I.L. Rozenfeld & I.K. Marshakov. Corrosion, 20,
115 (1964).
 28. Z. Szklarska-Smialowska. Pitting Corrosion, Nace,
402-403 (1986).

29. C.P. Dillon. Nace Handbook 1, 25 (1982).
30. C.P. Dillon. Nace Handbook 1, 28 (1982).
31. C.P. Dillon. Nace Handbook 1, 32 (1982).
32. C.P. Dillon. Nace Handbook 1, 31 (1982).
33. Annual Book of ASTM Standard, Section 3, Volume 03.02 (1986).
34. Technical Practices Committee Nace Standard.
35. DIN West Germany Standards, 1975
36. S. Brennert. J. Iron Steel Inst. 135, 101 (1935);
and Metal Progr. 31, 641 (1937).
37. M. Pourbaix, L. Klimzack-Mathieu, Ch. Martens.
Corros. Sci. 3, 217 (1963).
38. Z. Szklarska-Smialowska. Pitting Corrosion, Nace,
39, (1986).
39. R. Perry. Bibliot. Ing. Químico, Mc Graw-Hill, 23-
18 (1986).
40. H. Uhlig. Corrosion & Corrosion Control, Wiley,
299 (1972).
41. P. Leckie. J. Electrochem. Soc., 117, 1152 (1970).
42. T. Yoshi, T. Takeyama. J. Japan Inst. Metals,
Vol. 36, 750 (1972).
43. Z. Szklarska-Smialowska & M. Janik-Czachor. Corr.
Sci., Vol. 11, 901-914 (1971).
44. D. Bennett & C. Federowicz. Mat.Perfom., Vol. 21,
N° 4, 39-43 (1982).
45. Z. Foroulis, M. Thubrikar. J. Electrochem. Soc.,

Vol. 122, p. 1296 (1975).

46. R. Nishimuro, K. Kudo. Proc. 8th Int. Cong. Met. Corros., Mainz, DECHEMA, Frankfurt am Main, Vol. 1, p. 6 (1981).
47. J. Richardson, G. Wood. Corros. Sci., Vol. 10, p. 313 (1970).
48. C. Chao, L. Lin. J. Electrochem. Soc., Vol. 128, p. 1187 (1981).
49. L. Lin, C. Chao. J. Electrochem. Soc., Vol. 128, p. 1194 (1981).
50. T. Hoar. Trans. Faraday Soc., Vol. 33, p. 152 (1937).
51. J. Galvele. J. Electrochem. Soc., Vol. 123, p. 464 (1976).
52. K. Heusler, L. Fischer. Werkst. Korros., Vol. 27, p. 551 (1976).
53. Z. Szklarska-Smialowska. Proc. 7th Int. Cong. Met. Corros., Rio de Janeiro, Associacao Brasileira de Corrosao, Vol. 1, p. 14 (1978).
54. K. Videm. Kjeller Report KR-140, Institutt for Atomenergi, Kjeller, Norway (1974).
55. N. Sato, M. Seo. Proc. 8th Int. Cong. Met. Corros., Mainz, DECHEMA, Frankfurt am Main, Vol. 1, p. 108 (1981).