PATINAS DE COBRE FORMADAS EN AGUA DE MAR Y SU RELACION CON EL MECANISMO DE SU CORROSION EN ESTE MEDIO

L. Núñez, C. Haces, E. González y M. Echagüe.

Dpto. Corrosión, Dirección de Química, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Avenida 25 y 158, Playa, Apartado Postal 6990, Ciudad de La Habana, Cuba.

Recibido: 4 de junio de 1997.

RESUMEN. Se estudió la corrosión del cobre en un acuatorio marino-tropical no contaminado, para lo que se determinó la variación en la composición de fases de sus productos de corrosión (pátinas) con el tiempo de inmersión y su influencia en la formación de incrustaciones biológicas. Las pátinas formadas en las probetas tras diferentes períodos de inmersión completa, hasta un año, fueron caracterizadas mediante técnicas IR y DRX. Las fases encontradas en los productos de corrosión fueron paratacamita, botalackita, malaquita y cuprita, siendo la primera de éstas la fase predominante durante los primeros 9 meses de ensayo. Para mayores tiempos de inmersión, el óxido de cobre (cuprita) resultó la fase mayoritaria. La cuprita forma una película compacta sobre el metal que reduce su velocidad de corrosión y limita la formación de incrustaciones biológicas.

ABSTRACT. The corrosion of copper in a non-contaminated sea water station was studied monitoring the corrosion product (patinas) composition and its relation to the amount of biofouling. Patinas obtained from different immersion time, up to a year, were characterized using IR and XRD techniques. Paratacamite, botallackite, malaquite and cuprite were the main phases found in the corrosion products being the former one the main phase for immersion time up to 9 months. For higher exposition time, copper oxide (cuprite) was the dominant phase. Cuprite forms a compact film on the metal reducing its corrosion rate and limiting the formation of biofouling.

INTRODUCCION

El corrosión del cobre en aguas potables ha sido objeto de investigación de numerosos autores. Estos han centrado su atención en el estudio de la aparición de corrosión localizada y su relación con los iones presentes en el medio y la composición de sus productos de corrosión.[1-5]

La caracterización de las fases presentes en las pátinas formadas a la atmósfera en dependencia de los contaminantes presentes[6,7] y sus posibles mecanismos de transformación,[8,9] también han sido objeto de investigación. Se sabe que cada uno de los compuestos que constituyen las pátinas, o sus mezclas, tienen gran importancia en la estructura de la capa de productos de corrosión y en la velocidad de deterioro del metal;[10] en atmósferas industriales y marinas, durante el primer año de exposición la corrosión resulta cuatro veces superior que en los diez años siguientes, debido a la formación de una capa compacta de cuprita.[11]

Pourbaix ha estudiado el comportamiento del cobre en disoluciones de cloruro en un amplio espectro de concentraciones y ha establecido las condiciones de estabilidad de las fases formadas sobre el metal, las que resume en sus diagramas pH-potencial.[12]

En el presente trabajo se estudia la variación con el tiempo de la composición de fases de las pátinas formadas sobre probetas de cobre ensayadas en condiciones de inmersión continua en un acuatorio marino-tropical no contaminado, mediante técnicas de DRX y espectroscopia IR, teniendo en cuenta las condiciones de estabilidad reportadas por Pourbaix. Se analiza, además, su influencia en la formación de incrustaciones.

MATERIALES Y METODOS

El material estudiado estuvo constituido por probetas de cobre UNS C1XXXX, de dimensiones (100X150X2) mm, las cuales fueron sometidas a ensayos de inmersión continua a 2-3 m bajo el nivel del mar, en un acuatorio no contaminado, cuyas características hidroquímicas fundamentales oscilan en los intervalos: salinidad 32,9-37,0 ‰; pH 8,2-8,6; oxígeno disuelto 4,9-5,9 mg/L; temperatura 24,9-30,2 °C.

Las probetas fueron extraídas tras diferentes períodos de ensayo, hasta un máximo de 24 meses. Las velocidades de corrosión fueron calculadas por el método gravimétrico.

La composición de las pátinas fue estudiada por DRX y espectroscopia IR. Las fases cristalinas fueron determinadas con el empleo de la radiación KaCu en un difractómetro HZG-3 (Karl Zeiss). Para la identificación de las fases cristalinas se utilizaron los patrones de la JCPDS.[13] Los espectros IR fueron registrados en un espectrofotómetro M80(Ka rl Zeiss), por el método de la pastilla de KBr. Para su identificación, se tomaro como referencias los patrones reportados por M. Matteini y colaboradores.[14]

RESULTADOS Y DISCUSION

DRX

El análisis de los roëntgenogramas (Fig.1) demostró que las fases cristalinas que componen la pátina del Cu son: cuprita (Cu_2O), botalackita [$CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2 \cdot 3H_2O$] y malaquita [$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$] y paratacamita [$Cu_2(OH)_3Cl$].

Para realizar el análisis semicuantitativo de los productos de corrosión, se seleccionaron las líneas siguientes: cuprita, d =2 ,465 Å; malaquita, d=2 ,857 Å; paratacamita, d =5 ,44Å y botalackita, d = 5,66 Å, cada una de las cuales constituye la línea I_{100} de la fase correspondiente.

La presencia de malaquita, como fase cristalina, puede considerarse dudosa, ya que su reflexión I_{100}, poco intensa, tiene un valor muy próximo a reflexiones correspondientes a los hidroxicloruros:

malaquita, $d_{(I_{100})} = 2{,}857$ Å;
paratacamita, $d_{(I_{30})} = 2{,}897$ Å, $d_{(I_{25})} = 2{,}888$ Å,
$d_{(I_{50})} = 2{,}775$ Å, $d_{(I_{55})} = 2{,}758$ Å;
botalackita, $d_{(I_{40})} = 2{,}84$ Å .

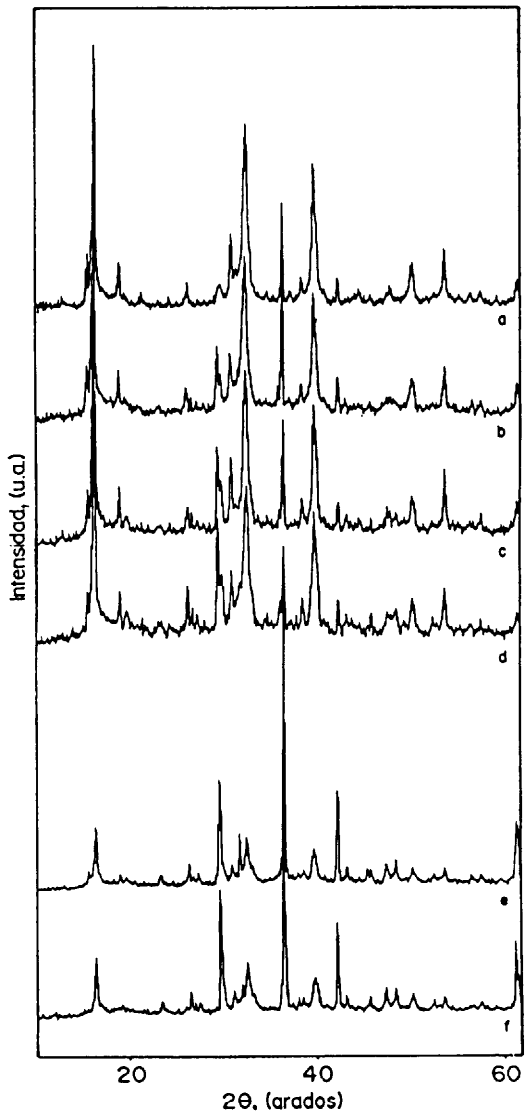


Fig.1. Roentgenogramas de las pátinas formadas tras diferentes periodos de inmersión en un acuatorio marino-tropical no contaminado.
a) 1 mes; b) 3 meses; c) 6 meses; d) 9 meses; e) 12 meses y f) 24 meses.

La variación de la relación existente entre la intensidad absoluta de cada una de las líneas I100 y la sumatoria de las intensidades absolutas de las líneas I100 de las cuatro fases componentes de la pátina, en dependencia de la duración del ensayo, se muestra en la figura 2 y en la tabla I.

Asumiendo como válidos los resultados obtenidos para la malaquita, puede afirmarse que esta se presenta en proporción muy pequeña y aproximadamente constante durante los primeros 9 meses de ensayo, tras los que experimenta un ligero aumento, para permanecer prácticamente constante entre 1 y 2 años de inmersión. Esto indica que se comporta como una fase estable, lo que coincide con lo reportado en los diagramas de Pourbaix,[12] teniendo en cuenta que en el agua de mar el contenido de CO_2 total oscila entre 60 y 100 mg/L,[15] y el pH es muy próximo a 8 .

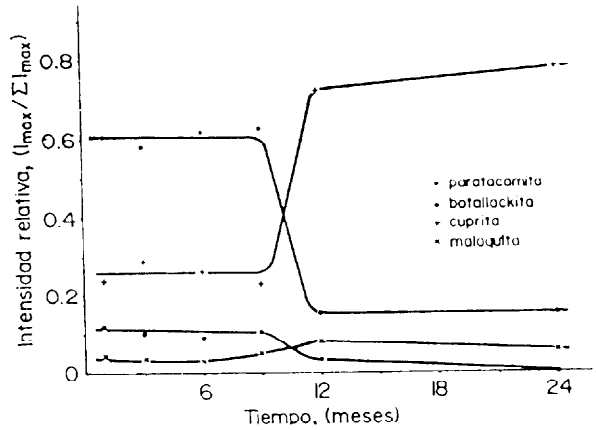


Fig. 2. Variación de las intensidades relativas de las principales reflexiones de DRX de las pátinas formadas tras diferentes periodos de inmersión en un acuatorio marino-tropical no contaminado.

Durante los primeros 9 meses de ensayo, la paratacamita resulta la fase predominante. Tras ese periodo de inmersión, su proporción en la pátina disminuye sensiblemente para permanecer prácticamente constante en las muestras ensayadas durante 1 y 2 años. La botalackita se presenta, aunque en proporción muy baja, prácticamente constante a lo largo de los primeros 9 meses de ensayo, para disminuir al cabo de 1 año y no detectarse a los 2 años de inmersión.

Según indica el diagrama pH-potencial del sistema Cu-Cl-H_2O, no es esperable el equilibrio Cu-paratacamita ni el Cu-botalackita sino que, cualquiera sea el pH, la formación de hidroxicloruros debe producirse a partir de Cu(I), bien sea como cuprita o como nantokita (esta última no se detecta). El mecanismo de formación de la pátina propuesto por Ives y Rawson, y referido por Edwards y col., [5] plantea que el cobre sumergido en un medio conductor oxigenado se corroe rápidamente para formar una capa compacta y adherente de cuprita que mantiene un buen contacto eléctrico con el metal. Este proceso es el resultado de un conjunto de reacciones que se inician en la superficie del cobre

$$Cu + 0{,}5\,H_2O \rightarrow 0{,}5\,Cu_2O + H^+ + e^-$$

Los electrones que produce esta reacción se separan por migración a través de defectos del retículo de la cuprita hasta llegar a la superficie externa del óxido, donde reducen al oxígeno disuelto. La capa de óxido cuproso funciona como un semiconductor con migración de los defectos del reticulo, que permiten que ocurran las reacciones de oxidación y reducción en su superficie. Se plantea también que la oxidación a Cu(II) se produce a través de la oxidación de la cuprita por el oxígeno disuelto

$$0{,}5\,Cu_2O + 0{,}25\,O_2 + H^+ \rightarrow Cu^{2+} + H_2O$$

El agua de mar resulta un medio ligeramente alcalino, por lo que estas reacciones serían

$$2\,Cu + 2\,OH^- \rightarrow Cu_2O + H_2O + e^-$$

$$Cu_2O + 0{,}5\,O_2 + 2\,H_2O \rightarrow 2\,Cu^{2+} + 4\,OH^-$$

Es así que, contando con la posible presencia de Cu(II) puede explicarse la formación de sales cúpricas a partir de la cuprita.

TABLA I
Principales reflexiones en DRX

Fase	Tiempo (meses)											
	1		3		6		9		12		24	
	d(Å)	$I_m/\sum I_m$	d(Å)	$I_m/\sum I_m$	d(Å)	$I_m/\sum I_m$	d(Å)	$I_m/\sum I_m$	d(Å)	$I_m/\sum I_m$	d(Å)	$I_m/\sum I_m$
Paratacamita[a]	5,434	0,611	5,434	0,582	5,401	0,616	5,434	0,622	5,434	0,144	5,467	0,151
Cuprita[b]	2,460	0,233	2,460	0,284	2,453	0,262	2,460	0,225	2,460	0,714	2,460	0,773
Malaquita[c]	2,838	0,040	2,835	0,034	2,835	0,028	2,831	0,048	2,812	0,112	2,820	0,076
Botalackita[d]	5,676	0,117	5,712	0,101	5,640	0,094	5,712	0,105	5,712	0,030	—	—
Calcita	—	—	3,026	0,154	3,016	0,196	3,026	0,308	3,026	0,265	3,036	0,340

I_m Intensidad absoluta de la reflexión I_{100}.
$\sum I_m = I_{m(a)} + I_{m(b)} + I_{m(c)} + I_{m(d)}$.

Tomando en cuenta lo anterior y el hecho de que en el agua de mar limpia no es de esperar la presencia de reductores, la disminución en la proporción de hidroxicloruros y el aumento paralelo del contenido de cuprita, es posible explicarlos por dos vías:

- que los hidroxicloruros puedan formarse no sólo a partir de la cuprita, sino también por oxidación del cobre metálico a Cu(II) con lo cual, si al aumentar el tiempo de ensayo aumenta la compacticidad de la cuprita, llegará un momento en que no pueda continuar este proceso a través de la capa de óxido cuproso, por lo que sólo se formarían las sales cúpricas a partir de la oxidación de la cuprita, que sería un paso menos favorecido que la propia formación del óxido cuproso;
- que con el aumento del tiempo de inmersión, las características de la capa de cuprita cambien y que con el incremento de su compacticidad resulte menos reactiva y su oxidación a Cu(II) disminuya sensiblemente, quedando como reacción predominante la formación del óxido cuproso.

De las dos hipótesis planteadas, la primera tendría en su contra que, al igual que se detiene la formación de Cu(II) a partir del metal, cesaría la oxidación de este a cuprita y no se registraría un aumento en la proporción del óxido.

La segunda tendría en su contra que la proporción de malaquita, también sal de Cu(II), no experimenta disminución sensible con el tiempo (Fig. 3) como ocurre con los hidroxicloruros.

Sí resulta evidente que la disminución de la concentración de los iones cobre en el medio disminuye al pasar la cuprita a fase predominante, pues sobre las probetas sumergidas durante 12 meses se puede apreciar la presencia de pequeños poliquetos y para períodos de inmersión superiores se encuentran, inclusive, balanos y briozoos (Fig. 4). Si durante los primeros nueve meses de ensayo no se presentó incrustación biológica fue a causa de que la concentración de iones cobre en el medio inmediato a las placas del metal resultaba biocida o, al menos, biostática.

La presencia de carbonatos de calcio cristalinos no se detecta en las muestras de un mes de ensayo. Para períodos de ensayo iguales o mayores a 3 meses se presenta, junto a la pátina, calcita y aragonito. La variación del contenido de calcita cristalina con el tiempo de ensayo tiene tendencia al aumento, pero los valores resultan dispersos (Fig. 2). La forma en que varía el contenido de aragonito no resulta determinable, ya que se encuentra en pequeña proporción y su reflexión más intensa [$d_{(I_{100})}$ = 3,396 Å] , muy próxima a una de las reflexiones de la paratacamita [$d_{(I_{13})}$ = 3,412 Å], que resulta la fase mayoritaria durante los primeros nueve meses de ensayo. La ausencia de incrustaciones biológicas en probetas de menos de un año de inmersión permite atribuir la presencia de estos carbonatos de calcio a incrustaciones de origen inorgánico.

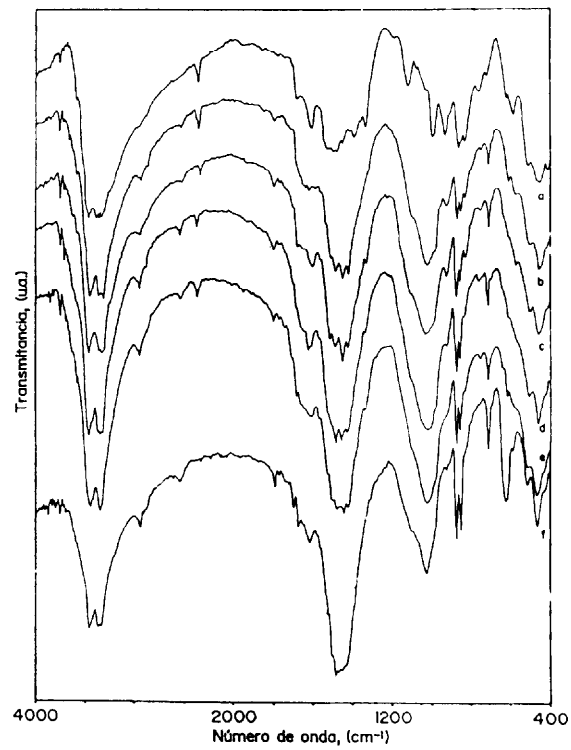
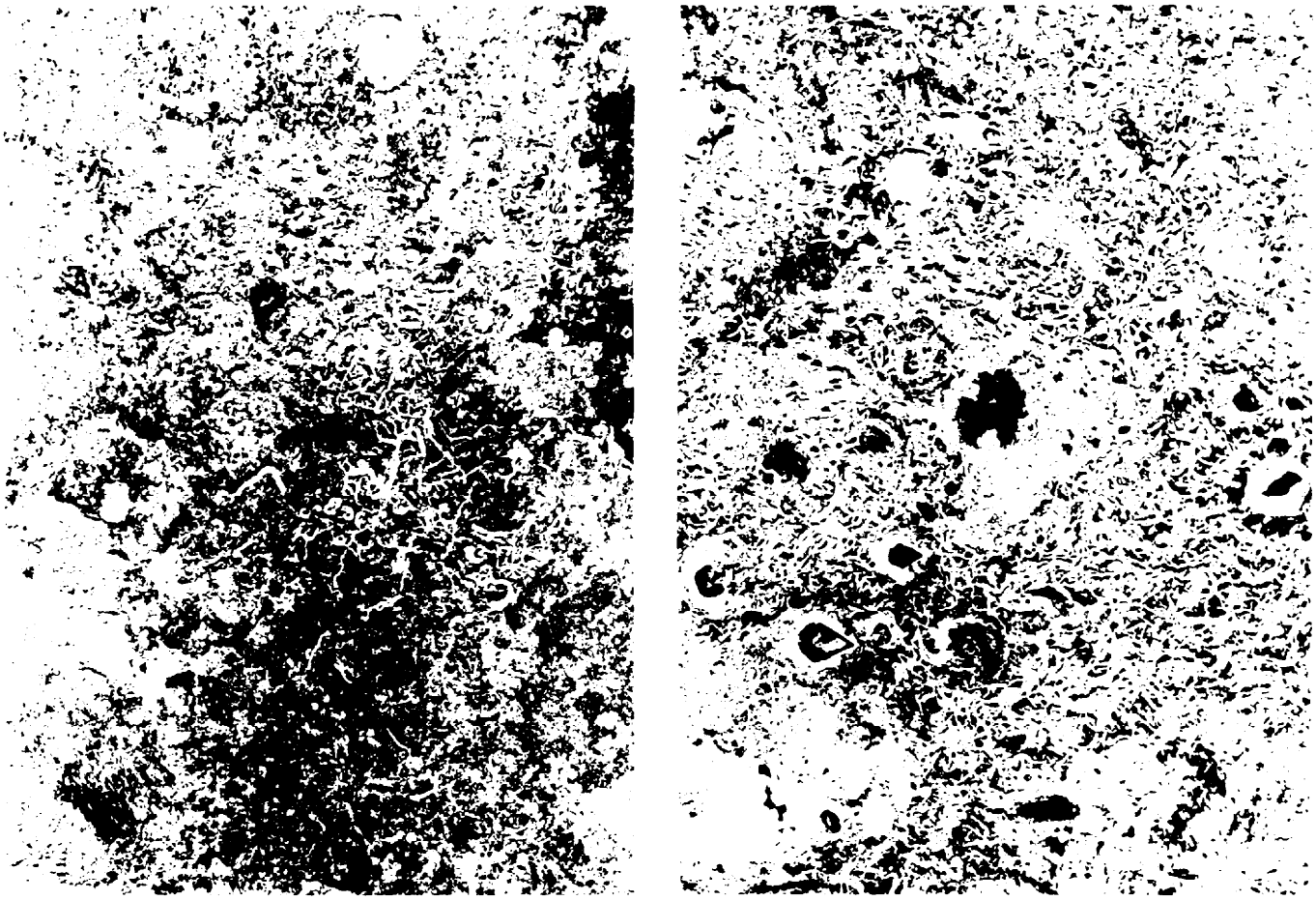


Fig. 3. Espectros IR de las pátinas formadas tras diferentes períodos de inmersión en un acuatorio marino-tropical no contaminado. a) 1 meses; b) 3 meses; c) 6 meses; d) 9 meses; e) 12 meses y f) 24 meses.

Espectros IR

El espectro IR de los productos de corrosión del cobre (Fig. 3) sumergido durante 1 mes presenta en la región 1 000-800 cm^{-1}el patrón de cinco bandas de la paratacamita (985, 920, 905, 860 y 825 cm^{-1}). En la zona característica de los carbonatos aparecen las bandas en 1 390 y 1 500 cm^{-1}, así como un hombro en 1 425 cm^{-1}, que son atribuibles a la malaquita presente en pequeña proporción como lo indica la in-

tensidad de las pequeñas bandas en 1 030 y 1 080 cm^{-1}, de las que, especialmente la primera, usualmente es intensa. Las bandas del carbonato de cobre entre 900 y 700 cm^{-1} aparecen sobrelapadas con las de los hidroxicloruros. La complejidad de la región de 1 300-1 600 cm^{-1} evidencia la presencia de carbonatos de calcio, no detectados por DRX, lo que hace presumible su condición amorfa o concentraciones muy bajas, lo que explicaría la no aparición del doblete fino en 850 y 975 cm^{-1}, correspondiente al aragonito y a la calcita, respectivamente.



(a) (b)

Fig. 4. Aspecto de las superficies de probetas de cobre sumergidas en un acuatorio marino-tropical no contaminado durante (a) 12 y (b) 24 meses de ensayo.

Según los difractogramas, la botalackita también está presente en la pátina, aunque en pequeña proporción, pero su identificación por IR no resulta posible, ya que las bandas que la caracterizan aparecen en zona próxima a los 700 cm^{-1} y se superponen con las de la malaquita, aragonito y calcita, en 710 cm^{-1}. El resto de las bandas de la botalackita aparecen de 750 a 900 cm^{-1}; en esta región coinciden con las bandas de la malaquita, la paratacamita y de los carbonatos de calcio, por lo que tampoco sería evidencia de su presencia.

El aumento en la concentración de malaquita en la pátina formada tras tres meses de inmersión, resulta evidente en la banda de 1 050 cm^{-1}, cuya intensidad se mantiene prácticamente constante a lo largo del resto del periodo de ensayo.

Entre 12 y 24 meses se aprecia un notable aumento en la intensidad de las bandas correspondientes a los carbonatos, lo que es atribuible al aragonito y a la calcita ya que, por una parte, el hombro en 820 cm^{-1} y la pequeña banda en 750 cm^{-1}, correspondientes a la malaquita, no presentan variación y por otra, las bandas en 850 y 875 cm^{-1}, del aragonito y la calcita, aumentan sensiblemente. Este aumento en el contenido de carbonatos de calcio, es el resultado de la aparición y desarrollo de incrustaciones biológicas a partir de los 12 meses de ensayo.

Por otra parte, para periodos de inmersión superiores a un mes, la paratacamita se pone de manifiesto a través de sus bandas en 825, 905 y 920 cm^{-1}, si bien esta última se presenta a partir de los 3 meses como un hombro junto a la banda intensa de la malaquita en 1 050 cm^{-1}. En los espectros correspondientes a los productos de corrosión de 12 y 24 meses, las absorciones en 825 y 905 cm^{-1} aparecen también como hombros, lo que indica la disminución de la concentración de paratacamita en los periodos superiores de ensayo, lo que coincide con lo obtenido por DRX.

En la región 850-860 cm^{-1} coincide una banda de la paratacamita con otra intensa y fina del aragonito. Si se tiene en cuenta que la proporción en que se encuentra este carbonato de calcio (según se infiere por DRX) es muy baja, la banda en 860 cm^{-1} en los espectros de 3 a 9 meses, se debe, fundamentalmente, a la paratacamita, que resulta la fase mayoritaria para tiempos de inmersión menores a un año.

En los espectros de 1 y 2 años, donde la pátina aparece mezclada no sólo con las incrustaciones inorgánicas, sino también, con las de origen biológico, la presencia y aumento de la banda fina en 850 cm^{-1} puede atribuirse, fundamentalmente, al aragonito, como resultado de la aparición y desarrollo de incrustaciones, pues la paratacamita pasa a ser una fase minoritaria.

Velocidad de corrosión

La corrosión de las probetas de cobre resultó no localizada. La disminución de la velocidad de corrosión con el tiempo de ensayo (Fig. 5), puede atribuírsele a la formación de una película de cuprita cuya compacticidad aumenta con el tiempo, lo que se traduce en el establecimiento de concentraciones de iones cobre suficientemente bajas, en el medio circundante, para que permita el establecimiento y desarrollo de incrustaciones biológicas a partir del año de inmersión.

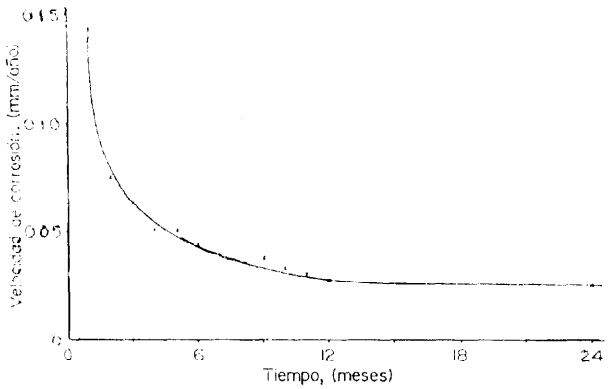


Fig.5. Dependencia de la velocidad de corrosión del cobre del tiempo de inmersión en agua de mar.

CONCLUSIONES

La pátina formada sobre el cobre sumergido en un acuatorio marino-tropical no contaminado está constituida por: paratacamita, cuprita, botalackita y malaquita, esta última poco cristalina.

En períodos de ensayo menores o iguales 9 meses, la paratacamita se mantiene en proporción aproximadamente constante y constituye la fase predominante. Para períodos de ensayo superiores a 9 meses, la cuprita es la fase predominante y la proporción en que se encuentran los hidroxicloruros, tiende a disminuir.

El aumento en la proporción y compacticidad de la capa de cuprita presente en la pátina, se traduce en una disminución de la velocidad de corrosión del cobre en el tiempo y permite la formación de incrustación biológica.

BIBLIOGRAFIA

1. Reiber S. **Jour. AWWA, 81,** 114,1989.
2. Cruse H. and y Pomeroy R.D. **Jour. AWWA, 67,** 479, 1974.
3. Campbell H.S. **Jour. Inst. Metals, 77,** 345, 1950.
4. Mattsson E. and Fredrikksson A.M. **Brit. Corros. Jour, 3,** 246, 1968.
5. Edwards M., Ferguson J.F. and Reiber S. **Jour. AWWA, 86,** 74, 1994.
6. Graedel T.E., Nassau K. and Franey J.P. **Corr. Scl., 27** , 639, 1987.
7. Galdo A., Haces C., Corvo F. y González E. *Memorias de Quimindustria '90*, Ciudad de La Habana, 1990.
8. Graedel T.E. **Corr. Scl., 27,** 721, 1987.
9. Graedel T.E. **Corr. Scl., 27,** 741, 1987.
10. Nielsen N. **Mater. Perform., 23,** 1984.
11. Baboian R. and Blaine E. **Mater. Perform., 25,** 80, 1986.
12. Pourbaix M. *Rapport Techniques, CEBELCOR,* **128,** R. T. 232, 25C, 1976.
13. JCPDS, Powder Diffraction Files, 1989.
14. Matteini M., Moles A. and Lalli C. **Stud. Conserv., 22, 18, 1984.**
15. LaQue F.L. Marine Corrosion; Causes and Prevention, Part one, Chpt. 4, John Willey & Sons, New York., 95-163, 1975.