

Sobre algunos aspectos del mecanismo de crecimiento de las picaduras en acero inoxidable X18H10T

ANA E. CEPERO Y S. MÜLLER

Dpto. de Corrosión, Centro Nacional de Investigaciones Científicas de Cuba.

Recibido en: Julio 1973

ABSTRACT. We measured the growing rate of pits in stainless steel X18H10T. The weight loss in the time unit within the pits was determined according to Faraday's law, calculating the correspondent current densities, based on the assumption that the pits have spherical shape. The current values within the pits are much greater than that of the critic current. So that we concluded that in this conditions the solution in the pit has to be oversaturated. The polarization curves in 30%, 15%, 10%, 5%, 2% y 0.5% NaCl solutions in HCl 0.05N were also measured. We found that the anodic curves displace to more positive potential values as the concentration of chloride ions decreases, which is in agreement with a model that supposes a competition mechanism with the participation of chloride ions.

RESUMEN. Se midió la velocidad de crecimiento de las picaduras en un acero inoxidable X18H10T. Se determinó la pérdida del material en la picadura en la unidad de tiempo, calculando según la ley de Faraday las densidades de corriente correspondientes, suponiendo que las picaduras tienen forma semiesférica. Los valores de corrientes en el interior de las picaduras son mucho mayores que la corriente crítica. Concluimos que en estas condiciones la solución dentro de la picadura tiene que ser sobresaturada. Se midieron potenciodinámicamente las curvas de polarización en soluciones de NaCl en HCl 0.05N al 30%, 15%, 10%, 5%, 2% y 0.5%. Encontramos que las curvas anódicas se desplazan hacia valores más positivos de potencial según la concentración de iones cloruros disminuye; lo que está de acuerdo con un modelo que supone un mecanismo de concurrencia con participación de los iones cloruros.

INTRODUCCION

Los materiales pasivos como el Ni, Cr, Al, Zn, y los aceros inoxidables que poseen en su superficie una capa de óxido muy adherente y compacta que los protege del ataque corrosivo uniforme, son especialmente susceptibles a un tipo de corrosión no uniforme llamada corrosión picadura, la cual se manifiesta notablemente en ambientes marinos así como en atmósferas industriales en las cuales haya una elevada concentración de iones cloruros, ya que son precisamente estos iones los principales responsables de este fenómeno.

Los valores elevados de la densidad de corriente que se producen en el pulido electrolítico y que estaban asociados a la existencia de una solución sobresaturada sobre

la superficie del ánodo (pieza tratada) nos hizo establecer la similitud entre este proceso y el proceso que se llevaba a cabo en el interior de las picaduras, ya que ahí también se encontraban valores altos de la densidad de corriente, existiendo además la ventaja de que en este caso, debido a la geometría de las picaduras, éstas aislaban el electrolito que se encontraba en su interior.

Por otra parte de las experiencias de polarización realizadas con electrodos que pueden sufrir corrosión picadura¹, se sabe que a determinado valor del potencial, en presencia de iones cloruros, el electrodo deviene impolarizable y el potencial no es más función de la densidad de corriente, situación ésta que se representa en el diagrama corriente-potencial como una recta vertical, paralela al eje de las corrientes.

Estas evidencias experimentales nos permitieron tratar de explicar la estabilidad de la picadura desde dos puntos de vista:

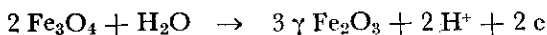
- 1) considerando que la solución en el interior de la picadura está sobresaturada,
- 2) considerando que existe además un mecanismo de concurrencia en el cual participen los iones cloruros.

De hecho en la primera consideración partimos de un estado de no homogeneidad en el sistema.

Ahora bien, no es posible explicar la estabilidad de la picadura como un área pequeña activa dentro de un área grande pasiva según las consideraciones hechas para los sistemas homogéneos, ya que se demuestra que en este caso no es posible la existencia de dos valores de potencial en un mismo lugar de la superficie. Aún con la teoría ácida² llegamos a los mismos resultados.

Si la solución dentro de la picadura está sobresaturada, la densidad de corriente anódica aquí será mayor que la corriente crítica, ya que como no se presentan problemas de difusión la solución puede seguir admitiendo soluto. La curva que representa la disolución anódica del metal no será ahora la curva típica de un metal pasivo, sino que tendrá la forma de una exponencial (Fig. 1), indicando la disolución continua del mismo.

En el diagrama esquemático corriente-potencial, podemos ver que el potencial de reposo del ánodo (E_{AR}) cae en la zona de activación, pero el potencial de corto circuito (E_{CC}) que se establece entre la parte pasiva y la activa está situado en el rango de la pasividad. Según esto, la picadura debía pasivarse, ya que el potencial de pasivación (E_P) que corresponde a la reacción:



que da lugar al establecimiento de la capa pasiva y al posterior descenso de la corriente hasta alcanzar el valor i_p , es más negativo que E_{OC} .

Sin embargo, la picadura no se pasiva porque como la solución en su interior está sobresaturada, no ocurre la precipitación del Fe_3O_4 y por tanto no hay posibilidad de formación del óxido pasivo γ Fe_2O_3 .

La repasivación de la picadura puede ocurrir debido a cualquier precipitación que se produzca en el interior de la misma y que hará que la curva punteada baje, cosa que puede producirse fácilmente debido al carácter metaestable del sistema.

Según este análisis, el proceso no depende de la concentración de iones cloruros en la solución, ya que se necesita solamente que la densidad de corriente en la picadura sea mayor que la corriente crítica. No obstante se han hallado en la práctica dependencias del crecimiento de las picaduras con la concentración de iones cloruros, lo que nos hace pensar en la posibilidad de una reacción que ocurra con la participación de los mismos.

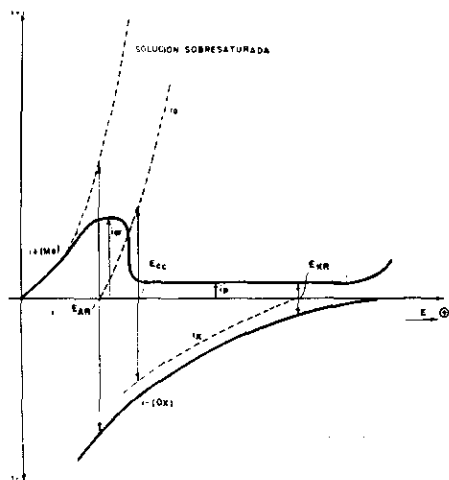


FIG 1. Curva corriente potencial que representa la sobresaturación de la solución en el interior de la picadura.

En el diagrama esquemático siguiente (Fig. 2) podemos analizar esta situación.

Para cada concentración de iones cloruros tendremos una curva anódica de expresión:

$$i_+ = K'C (1 - \theta) \exp \frac{\alpha Z F}{RT} E$$

y según ésta sea mayor, más rápida será la velocidad de reacción.

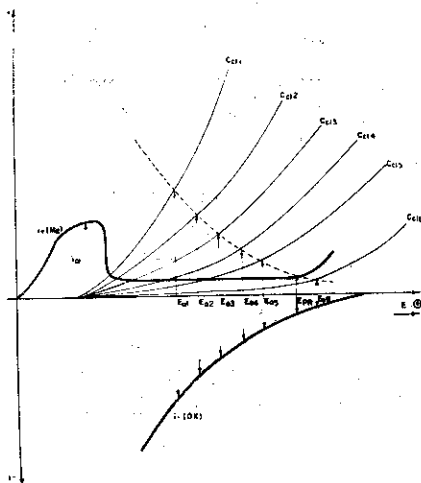
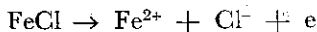


FIG. 2. Mecanismo de concurrencia con participación de los iones cloruros.

Nótese que en este caso el fenómeno puede producirse independientemente que la densidad de corriente anódica sea mayor, igual o menor que la corriente crítica, con la única diferencia que el proceso será más o menos lento, pudiendo además explicarse la necesidad de una concentración crítica, ya que si la densidad de corriente anódica para la reacción que ocurre con participación de los iones cloruros es menor que la corriente pasiva, el potencial de reposo será más noble que E_{PR} y el material no será atacado. Esta es la situación para la C_{Cl6} .

En el proceso de formación de las picaduras, el paso más lento y que por tanto determina la velocidad total del proceso es el transporte de los iones cloruros a través de la capa pasiva (Fig 3). Sin embargo, una vez que la capa pasiva está destruida, la reacción que limita es la de transferencia que ocurre con participación de los iones cloruros y que es proporcional a su concentración y al grado de cubrimiento del electrodo.

Cerca del potencial de reposo del Fe activo hay una fuerte adsorción de iones cloruros y se obtiene un orden de reacción negativo para ellos³. Bajo una polarización de 60-100 mV ocurre la adsorción en dependencia con el potencial, y a polarizaciones más elevadas ocurre la desorción según:



Ahora la velocidad de reacción depende de la concentración de iones cloruros.

Como varios de los fenómenos observados en la práctica podían ser explicados por uno u otro modelo, pasamos a realizar su comprobación experimental.

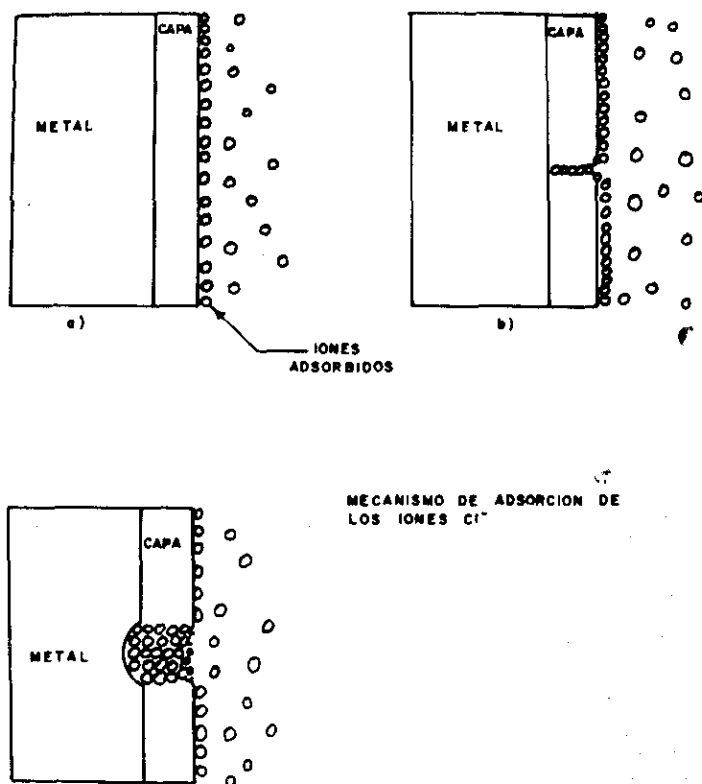


FIG. 3. Mecanismo de adsorción de los iones cloruros.

MATERIALES Y METODOS

Se utilizaron placas de acero inoxidable X18H10T, que fueron pulidas adecuadamente y cuya superficie en contacto con la solución era de 3.14 cm^2 .

Como electrolito se empleó una solución de $\text{Cl}_3\text{Fe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ al 10.8% en HCl 0.05N. Las muestras se situaron en una celda que permitía mediante el uso de un sistema óptico adecuado (cámara fotográfica adaptada a un estereoscopio) seguir el crecimiento de las picaduras en el tiempo. (Fig. 4).

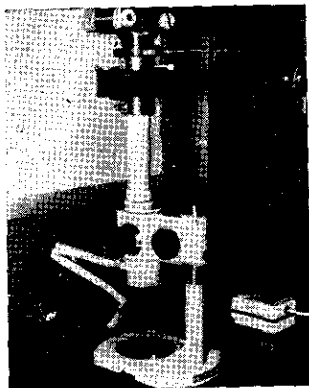


FIG. 4. Sistema óptico empleado: estereo, adaptador, cámara fotográfica.

Las fotos se tiraron a intervalos de 15 seg., 30 seg., y 1 min., realizándose la evaluación posterior de los diámetros de las picaduras mediante la proyección de los negativos sobre papel milimetrado.

Con estos valores se calcularon las áreas y los volúmenes de las picaduras basándonos en la suposición de que las mismas eran semiesféricas. Esto ha sido planteado en todos los modelos matemáticos o geométricos de la corrosión picadura, y pudimos comprobarlo mediante un estudio microscópico al que sometimos los cortes transversales de varias picaduras (Fig. 5).

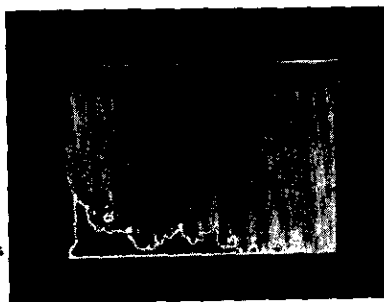


FIG. 5. Perfil de picadura 50X.

El cálculo se efectuó a partir de la pérdida de peso del material, aplicando la segunda ley de Faraday:

$$I = Z F \frac{dn}{dt}$$

donde:

Z = número de electrones involucrados en el proceso.

F = constante de Faraday.

$\frac{dn}{dt}$ = pérdida de peso.

I = corriente absoluta.

Por transformaciones matemáticas se obtuvo la expresión:

$$\frac{V_2 - V_1}{t_2 - t_1} \cdot \frac{\rho zF}{M} = I$$

siendo:

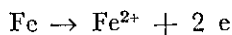
V = volumen

ρ = densidad

M = peso molecular

que nos permitía calcular posteriormente la densidad de corriente dividiendo por el área de la semiesfera.

Como en nuestro caso el proceso anódico era la disolución del Fe según:



teníamos los siguientes parámetros:

$z = 2 \text{ eq/mol}$

$M = 55.85 \text{ g/mol}$

$\rho = 7.8 \text{ g/cm}^3$

Las curvas de polarización se trazaron con ayuda de un potencióstato PS — 2 (Fig. 6) al cual se conectaron los tres electrodos: el de trabajo (acero inoxidable), el de referencia (electrodo de calomel saturado) y el auxiliar (electrodo de platino), que estaban introducidos en la celda de medición.

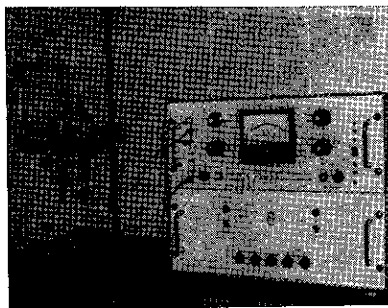


FIG. 6. Equipo usado en las mediciones electroquímicas.

El electrodo de trabajo de 1 cm^2 de área se colocó en un portaelectrodo de resina poliéster y se pulió hasta que no sobrepasara el nivel del mismo, manteniéndose el contacto con todo el circuito mediante un alambre de Cu.

Como electrolito se utilizó una solución de NaCl al 30% en HCl 0.05N.

Por otra parte se trazaron las curvas corrientes potencial para distintas concentraciones de NaCl en HCl 0.05 N: 30%, 15%, 10%, 5%, 2% y 0.5%, para comprobar la influencia de los mismos en el proceso.

Se realizó también un ensayo cualitativo con la solución de $\text{Cl}_3\text{Fe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ al 5% en HCl 0.05N para determinar el número de picaduras formadas en el mismo tiempo comparado con la solución al 10.8%.

RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados obtenidos estadísticamente mostraron valores para la densidad de corriente anódica en la picadura superiores a 1 amp/cm^2 , pudiendo verse en la (Tabla I) que los órdenes son mucho mayores que los órdenes de las velocidades de corrosión normales.

TABLA I

d_1 (cm)	d_2 (cm)	t (seg)	i (amp/cm ²)
1.5	1.6	30	1.087
1.4	1.5	30	1.117
1.5	1.9	30	4.608
1.9	2.0	30	1.098
1.7	1.8	30	1.108
1.5	1.7	30	2.244
1.2	1.5	30	3.439
1.2	1.8	30	6.964
1.8	1.9	30	1.144
1.9	2.2	30	3.480
1.5	1.6	30	1.087
1.6	1.9	30	3.411
1.6	1.7	30	1.151
1.9	2.0	30	1.098
2.5	2.7	30	2.318
2.7	3.1	30	4.627
3.1	3.4	30	3.847
1.8	1.9	30	1.144
3.0	3.5	30	4.973
1.4	1.5	30	1.117
1.6	1.7	30	1.151
1.5	1.7	30	2.244
1.4	1.6	30	2.065
1.5	1.9	30	4.608
1.7	2.0	30	3.195
1.3	1.4	30	1.146

TABLA I. d_1 = diámetro al tiempo t_1 ; d_2 = diámetro al tiempo t_2 ; t = intervalo de tiempo; i = densidad de corriente — anódica en la picadura.

Se observó también que tanto el establecimiento como el crecimiento de las picaduras es un proceso bastante rápido en los dos primeros minutos. En la (Fig. 7) se muestra la secuencia de crecimiento de algunas picaduras, pudiendo comprobarse que unas se pasivan de principio, pero que en otras el proceso continúa en el tiempo.

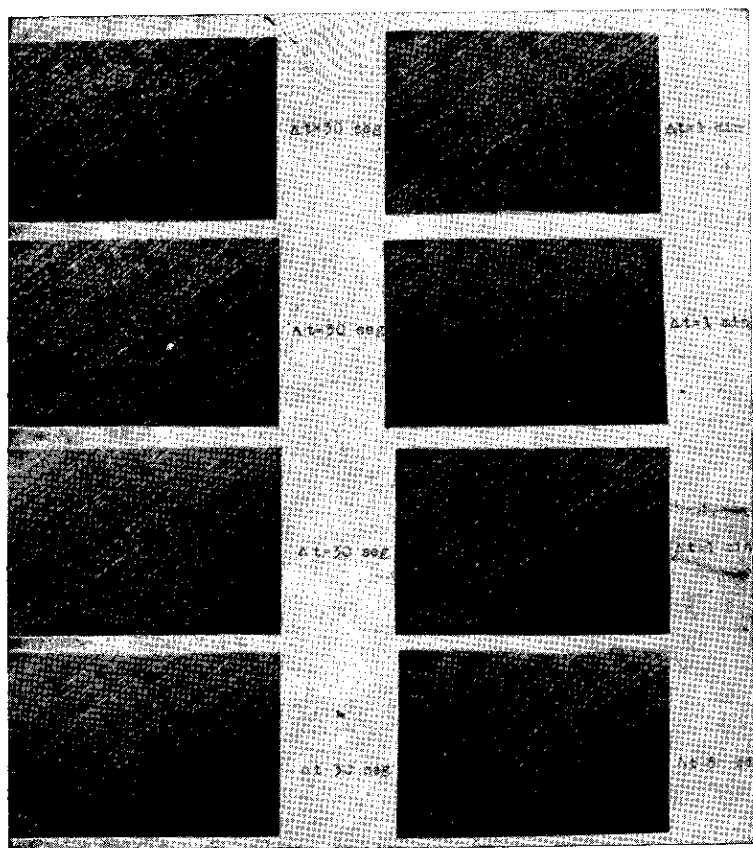


FIG. 7. Secuencia de crecimiento de picaduras.

Por otra parte de las curvas cinéticas (Figs. 8 y 9) se obtuvo un valor para la corriente crítica en el rango de 200 a 215 mA/cm² variando las condiciones experimentales (Tabla II).

Los resultados demuestran que la densidad de corriente anódica con que se disuelve el material en el interior de la picadura es mucho mayor que la corriente crítica y que por tanto la solución está sobresaturada.

Sin embargo, en todos estos experimentos se trabajó con una concentración de iones cloruros constantes, por lo que no podemos asegurar que éste sea el único mecanismo que se está produciendo en el sistema.

TABLA II

Condiciones de trabajo	sin O ₂	E O	E = -1200 mV durante 1 hora
i _{cr} (ma/cm ²)	210	200	215

TABLA II. Valores de densidad de corriente crítica.

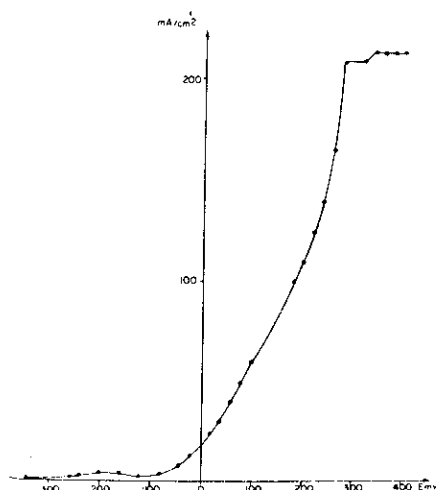


FIG. 8. Curva i — E para el electrodo de acero inoxidable en solución de NaCl al 30% en HCl 0.05N.

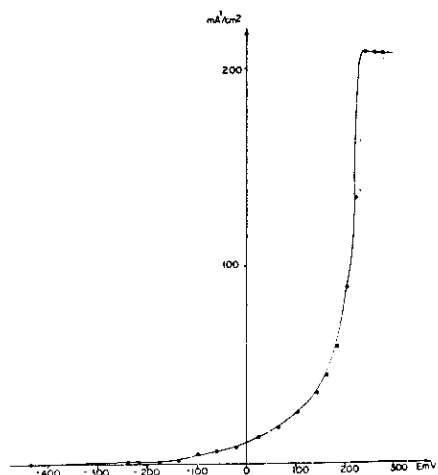


FIG. 9. Curva i — E para el electrodo de acero inoxidable en solución de NaCl al 30% en HCl 0.05N (sin O₂).

Al someter los electrodos a la acción de la misma solución de $\text{Cl}_3\text{Fe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pero tomando esta vez la mitad de la concentración, pudimos comprobar de una forma cualitativa que tanto el establecimiento como el crecimiento de las picaduras se producía de forma más lenta, encontrándose también diferencias en su tamaño.

Las curvas de polarización mostraron que según la concentración de iones cloruros iba disminuyendo, el aumento de la corriente comenzaba a valores más positivos del potencial (Fig. 10) y que el valor máximo que la corriente alcanzaba era menor también.

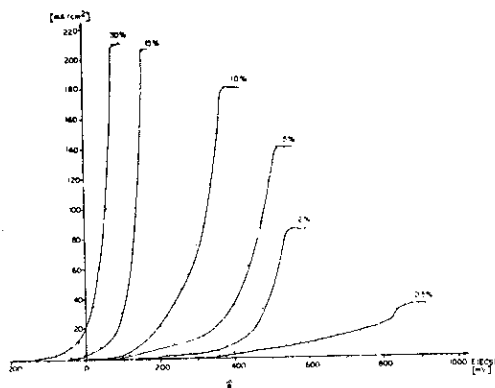
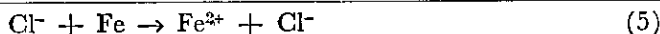
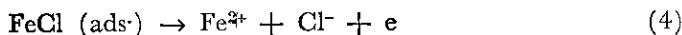
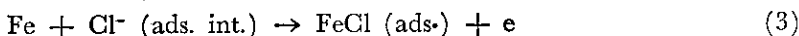
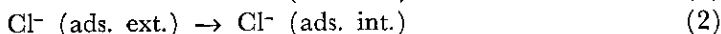


FIG. 10. Influencia de la concentración de iones cloruros en el proceso.

El hecho de que la corriente límite disminuyera según la concentración de iones cloruros fuera menor podía interpretarse considerando que se formaban menos picaduras independientemente del valor que la densidad de corriente alcanzara en el interior de las mismas. No obstante, mediante la observación microscópica de la superficie del electrodo pudimos comprobar que la diferencia en el tamaño y profundidad era considerable, no así el número de ellas formadas.

De acuerdo a todo lo discutido, nosotros proponemos el posible mecanismo de reacción siguiente:



En el proceso inicial de formación de picaduras la reacción más lenta es la (2) que implica el transporte a través de la capa pasiva, pero después, el paso limitante es la reacción (3).

Asumiendo como válida la isoterma de Freundlich para un proceso rápido como $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}^- (\text{ads. ext.})$, tenemos que:

$$C (\text{ads. ext.}) = KC^n \quad (6)$$

Aplicando la primera ley de Fick de la difusión al paso (2):

$$\frac{dn}{dt} = \frac{D^* C (\text{ads. ext.}) - C (\text{ads. int.})}{X} \quad (7)$$

$$\frac{dn}{dt} = \frac{D^* KC^n - C (\text{ads. int.})}{X} \quad (8)$$

Según la ecuación (3)

$$E = E^0 + RT \ln \frac{\text{FeCl} (\text{ads.})}{\text{Fe. Cl} (\text{ads. int.})} \quad (9)$$

Despejado en (8)

$$C (\text{ads. int.}) = KC^n - \frac{dn}{dt} \frac{X}{D^*} \quad (10)$$

Finalmente sustituyendo en (9) queda:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \text{Fe Cl} (\text{ads.}) - \frac{RT}{zF} \ln \left[KC^n - \frac{dn}{dt} \frac{X}{D^*} \right] \quad (11)$$

De aquí vemos que un gráfico de E vs. log C debe darnos una recta de pendiente

igual a $\frac{nRT}{zF}$, y como z en este proceso de transferencia es igual a uno, este valor

debe ser n60 mV.

Para un acero 18-8 CrNi⁴ en solución de NaCl se obtuvo un valor de $n = 2.9 \sim 3$ que indica una dependencia del establecimiento del potencial de picadura con la tercera potencia de la concentración de iones cloruros.

Estas mismas consideraciones referentes a la velocidad de reacción con respecto a la concentración de iones cloruros fueron encontradas por Engell y Stolika mediante evaluaciones cinético-químicas de la constante de reacción⁵.

Con el símbolo FeCl hemos querido representar un complejo intermedio que se forma y en el cual intervienen los iones cloruros. No es de ninguna manera una fórmula estequiométrica. En esta situación es difícil dilucidar si se trata de un compuesto unido por fuerzas químicas a la superficie del electrodo, o simplemente de capas de adsorción unidas por fuerzas físicas.

CONCLUSIONES

Comprobamos que en el sistema de la corrosión picadura (acero inoxidable + $\text{Cl}_2\text{Fe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) se tiene que la solución dentro de la picadura es una solución sobresaturada, pero que además, dentro del mecanismo de reacción existe una reacción electroquímica anódica en la que participan los iones cloruros y que no es precisamente la reacción de oxidación de los mismos, ya que su potencial de equilibrio es 1.358 v, es decir, mucho más positivo que el potencial de picadura.

Pudimos comprobar también que a pesar de que el resultado final de la reacción es la disolución del Fe metálico a iones de Fe II, la cinética del proceso es distinta en el caso del acero inoxidable con relación al Fe y al carbono,³ ya que en estos casos se encontró un orden de reacción negativo con respecto a los iones cloruros, mientras que en nuestro sistema se halló que según aumentaba la concentración de iones cloruros, aumentaba la velocidad de crecimiento de la picadura.

Dentro de todo el proceso existen dos pasos limitantes, uno de difusión en el momento de establecimiento de la picadura, y otro de transferencia durante la disolución y crecimiento de la misma.

REFERENCIAS

- 1) KAESCHE H. Z. *Phys. Chem. N. F.*, **26**, 138, 1960.
- 2) HOAR T. P. *Discussions Faraday Society*, **1**, 299, 1947.
- 3) SCHWABE K. Y VOIGT CH. *Electrochimica Acta*, **14**, 853, 1969.
- 4) CARIUS C. ABC der Stahlkorrosion, S. 144. Düsseldorf, Mannesman. AG, 1958.
- 5) ENGELL H. J. Y STOLIKA N. D. *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge*, Bd. 20, S. 113-120, 1950.