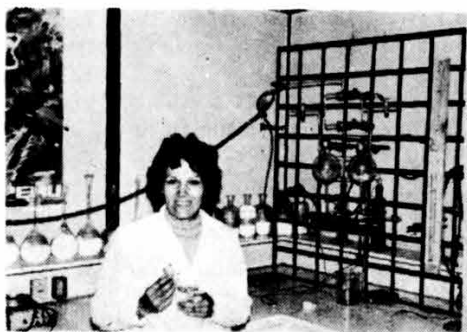


MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS PARA DETECTAR POTENCIALES DE CORROSIÓN PUNTUAL (PITTING)

ESTRELLA VILLAR CABRE-
RA, Ing. Ejec. Química U.T.E.
Profesora Departamento Me-
talurgia U.T.E.



Introducción:

La mayoría de los metales se encuentran en la naturaleza en forma de óxidos, sulfuros u otros compuestos. Para obtener metal a partir del mineral es necesario gastar una apreciable cantidad de energía. Cuanto más estable es ese compuesto, tanto mayor es la energía requerida para separar el metal.

El medio ambiente suministra oxígeno y agua, lo que hace que el sistema metal/medio ambiente sea, en la mayoría de los casos, termodinámicamente inestable. La corrosión de los metales resulta así aparentemente inevitable.

De allí la importancia del estudio de la Corrosión como un ataque destructivo del metal al reaccionar química o

electroquímicamente con su medio ambiente. Primero, se debe considerar el aspecto económico que comprende la reducción de las pérdidas de material que se producen por el desgaste progresivo o roturas repentinas de tuberías, recipientes, componentes metálicos, estructuras marinas, etc. Sólo en EE.UU. se calcula que el costo de estas pérdidas es de 10.000 millones de dólares al año. En segundo lugar se debe considerar la conservación de los recursos naturales aplicada en principio a los metales, cuya reserva mundial es ya limitada.

Los metales tienden a corroerse a potenciales más nobles que un cierto valor crítico. El pitting o picado es un ataque localizado que presentan los metales pasivos cuando el medio corrosivo contiene ciertos aniones agresivos como

haluros, nitratos, sulfatos, etc., y cuando el potencial del metal es superior a un valor crítico llamado potencial de picado o potencial de ruptura.

Esta forma de ataque es una de las más peligrosas ya que la corrosión se localiza en forma muy intensa en áreas pequeñas del orden de los mm² mientras el resto del metal permanece pasivo. La velocidad del ataque en el interior del pit puede llegar a ser de 30.000 a 1 millón de veces más rápida que el resto de la superficie. La aplicación de técnicas electroquímicas a este estudio demostró que el proceso es más complejo de lo que se suponía.

A pesar de las numerosas teorías propuestas intentando explicar el fenómeno del picado en los metales y su relación con un potencial determinado, la verdadera naturaleza del po-

tencial crítico de ruptura es aún incierta.

Las descripciones que existen en este sentido llevaron a iniciar un estudio sistemático del comportamiento anódico y la ruptura de la pasividad de metales puros para determinar las condiciones que en cada caso llevan a la aparición del pitting.

Se han propuesto 4 métodos para detectar el potencial de pitting, a saber:

- a) Método Potencioestático.
 - b) Método Galvanostático (estacionario).
 - c) Variación de la intensidad de corriente con el tiempo a potencial constante.
 - d) Variación del potencial con el tiempo a intensidad de corriente constante.
- a) Consiste en aplicar un potencial constante y registrar el valor de la intensidad de corriente en un intervalo de tiempo dado.
 - b) Consiste en mantener la muestra a una corriente dada hasta que se establece un potencial constante.
 - c) Consiste en medir los cambios que sufre la intensidad de corriente en un tiempo dado, manteniendo un potencial constante.
 - d) Consiste en medir los cambios de potencial en un tiempo dado, manteniendo una intensidad de corriente constante.

En este trabajo de investigación se hizo uso de dos de es-

tos métodos para estudiar el comportamiento del Cu en soluciones de Na Cl 1N, 0,5N y 2N usando probetas de Cu electrolítico.

Las experiencias se realizaron a $25^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ en una celda de vidrio pyrex, midiendo los potenciales en relación a un electrodo de calomel saturado, a través de un capilar de Luggin que permite efectuar medidas de potencial sobre sitios específicos de la superficie de la muestra. Se usó un electrodo auxiliar de platino para polarizar nuestro electrodo de trabajo.

Para efectuar las medidas se usó un circuito compuesto por un potencióstato Tacussel y un graficador. El potencióstato, es una fuente de poder que permite obtener una diferencia de potencial constante entre nuestro electrodo de trabajo y el de referencia (electrodo de calomel).

Antes de efectuar las mediciones, la probeta se mantuvo en contacto con el electrolito por espacio de 15 min., hasta estabilizar el potencial de equilibrio.

Las curvas de polarización se hicieron por los métodos:

- 1) Potenciostático: donde se registró la variación de la intensidad de corriente después de intervalos de 1 minuto, y
- 2) Aplicando diferencias de potencial constante para medir los cambios de la corriente con el tiempo.

Al aplicar el método potencióstático se observó un au-

mento de la intensidad de corriente a partir del potencial de corrosión, distinguiéndose un potencial característico de ruptura o pitting. (gráfico 1). Usando el método 2 se observó un descenso de la corriente con el tiempo, mientras la superficie permanecía pasiva. Luego a un cierto potencial, la corriente aumentó en la unidad de tiempo, mientras el metal estaba sujeto al pitting (gráfico 2).

Las medidas fueron reproducibles y los valores graficados corresponden al promedio de varias mediciones efectuadas.

CONCLUSION:

Según gráfico, el potencial de ruptura o pitting para el cobre estaría entre -100 y -150 mV (E.C.S.). El método 1 es satisfactorio con el método 2 para la curva 2N. Como era de esperar, el potencial de ruptura para el Cu en soluciones más diluidas se encuentra a valores más positivos, más nobles, es decir, la tendencia a la formación de pitting es menor en solución más diluidas.

Este estudio resulta de gran importancia práctica, cuando se desea determinar la tendencia de ciertos metales a corroerse por picado en algunas soluciones como, por ejemplo, el comportamiento de las cañerías de Cu en el agua potable.

Como proyección al tema, sería de interés estudiar la influencia de inhibidores en la aparición de este potencial de picado, como así mismo, la adición de ciertos aleantes en la corrosión por pitting del Cu, tema que ya se encuentra desarrollando un memorista de nuestro Departamento.

