

UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOTECNOLOGÍA

ESTUDIO DE CORROSIÓN DE ACERO INOXIDABLE AISI 316 EN SOLUCIONES CLORADAS

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

CHRISTIAN IGNACIO SOTO INFANTE

PROFESOR GUÍA:

TOMÁS VARGAS VALERO

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

LUIS CÁCERES VILLANUEVA
HUMBERTO PALZA CORDERO

SANTIAGO DE CHILE
ENERO 2013

RESUMEN

El presente trabajo de título consiste en el estudio del fenómeno de corrosión en acero inoxidable AISI 316 inmerso en soluciones ácidas con cantidades variables de cloruro. La idea es comprender como afecta el cloruro a este sistema de manera de contar con una primera aproximación del comportamiento de cátodos reales utilizados en el proceso de EW de cobre.

El estudio se llevó a cabo en una celda convencional de tres electrodos, siendo el electrodo de trabajo del material en estudio (acero AISI 316), el de referencia de Ag/AgCl, y el contraelectrodo de Pt. El electrodo de trabajo es de tipo rotatorio. Se realizaron barridos lineales de potencial en soluciones aireadas y desaireadas (N_2) de 200 g/l de H_2SO_4 y cantidades de cloruro igual a 0, 50 y 100 ppm. Además se consideraron tres velocidades de agitación del electrodo rotatorio para el sistema en el caso de la solución aireada: 0, 750 y 1500 RPM. Se observó que el aumento de cloruro produjo un aumento de I_c del acero mientras que para I_p y E_{pic} no se observaron tendencias claras.

Para estudiar la estabilidad del sistema se determinó i_L del O_2 , mediante la realización de una voltametría lineal de potencial sobre un electrodo de trabajo de Pt y aplicando posteriormente un algoritmo de supresión de ruido a los datos. La intersección entre las curvas anódicas obtenidas con la solución desaireada y las curvas de O_2 , indica la estabilidad del sistema. Se obtuvo que solo una curva de O_2 intersecta la curva anódica en un solo punto en la zona pasiva. Este caso corresponde a la solución sin cloruro y 1500 RPM de agitación. Para los demás casos la intersección ocurre en dos puntos: uno en la zona pasiva y otro en la zona activa produciéndose así un estado de inestabilidad.

Se realizó también un análisis en torno al potencial de equilibrio con tal de encontrar las expresiones cinéticas para cada curva y la velocidad de corrosión en la zona activa. Se encontró que la velocidad de corrosión en esta zona está también influenciada por la cantidad de cloruro, debido principalmente al aumento de I_c cuando aumenta el cloruro.

Finalmente se midió el potencial que induce la presencia de Fe y Cu en el electrolito de manera de trabajar a los potenciales supuestamente inducidos en un electrolito industrial. Se realizó una cronoamperometría durante 30 minutos a esos potenciales para observar indicios de picaduras en el acero. Sin embargo el resultado solo mostró que la corriente tiende a cero y por lo tanto el sistema se encuentra pasivado al menos durante el tiempo de experimentación.

Dedicado a mi familia, mi fuente inagotable de energía

Agradecimientos

Al final de este largo viaje quisiera agradecer a todas las personas que en algún grado me brindaron su apoyo y depositaron su confianza en mí. A los que estuvieron en algún lugar del camino y especialmente a los que me acompañaron a caminarlo por completo hasta incluso hoy.

Quiero agradecer a las personas que me entregaron las herramientas para poder seguir este camino y para poder concluir esta memoria, incluyendo a las personas que me ayudaron en las actividades de laboratorio y en especial a mi profesor guía Tomás Vargas por su apoyo directo en mi trabajo y a la señora Emma Fonseca por su ayuda y su disposición alegre y amable.

Agradezco también a mis queridos amigos y compañeros de la vida y en especial a Pancho. Con ellos siempre logré escaparme de la realidad.

Agradezco de corazón a mi familia por su apoyo en todo momento: Mis tías Patricia y Bernardita, mis primas Beba y Fran, e incluso al loco de mi primo Carlos, si no me hicieran reír tanto me imagino que no podría seguir. Mis primas Daniela y Maty, a pesar de la distancia siempre he sentido que están conmigo. La pequeña Isidora, me encanta verla corriendo por la casa. Mi abuela Nancy, cariño más fraternal imposible. Mi abuelo Jorge, cuyo consejo eterno y mirada fraternal aun guardo conmigo a pesar de que ya no esté aquí. Mi padre Jorge, quizá mi mejor barra y mi apoyo más incondicional.

Agradezco muy especialmente a mi abuela, mi mamita, mi Violeta. Espero que adonde sea que esté puedan llegarle estas palabras. Me encantaría poder compartir mi felicidad con ella, de hecho me imagino lo feliz que ella habría sido si me hubiese visto en estas circunstancias. Me quedo con la imagen de su sonrisa.

Finalmente agradezco a Loreto, mi madre y mi mejor amiga, lejos la mejor compañía que alguien pudiera desear. Si estoy aquí hoy en día es solo gracias a ella. No tengo palabras para expresarle cuanto la quiero. Gracias sobre todo por la paciencia.

Tabla de contenido

1	Introducción	1
1.1	Antecedentes generales	1
1.1.1	Aspectos electroquímicos	2
1.1.2	Acero inoxidable	7
1.1.3	Curvas de polarización	11
1.1.4	Corrosión de cátodos de EW	13
1.2	Descripción del trabajo	14
1.3	Objetivos	16
1.3.1	Objetivo general	16
1.3.2	Objetivos específicos	16
2	Procedimiento experimental	17
2.1	Materiales	17
2.1.1	Electrodos	17
2.1.2	Soluciones	18
2.2	Equipos	19
2.2.1	Equipo principal	19
2.1.2	Equipos complementarios	20
2.3	Procedimiento	20
2.3.1	Preparación del electrodo de trabajo	20
2.3.2	Trabajo experimental	20
3	Resultados	22
3.1	Barrido lineal de potencial con soluciones aireadas	22
3.2	Barrido lineal de potencial con soluciones desaireadas	25
3.3	Corriente límite para la curva de O ₂	26
3.4	E _{corr} para soluciones con Cu/Fe	28
3.5	Cronoamperometría	29

4	Análisis y discusiones	30
4.1	I_c y E_{pp}	30
4.2	Curva de O_2	31
4.3	Sensibilidad	33
4.4	Análisis en la zona pasiva	36
4.5	Expresiones cinéticas	40
4.6	Crecimiento de picaduras y sistema real	47
5	Conclusiones	48
6	Glosario	50
7	Bibliografía	52
8	Anexos	54
A	Fotografías superficiales del electro de acero corroído	54
B	Cálculo de la corriente límite de O_2	55
C	Cálculo de los parámetros cinéticos.....	56

Índice de tablas

Tabla N°1.1: Composición nominal del acero inoxidable AISI 316	7
Tabla N°3.1: I_c y E_{pp} para la curva anódica en presencia de O_2	24
Tabla N°3.2: I_c y E_{pp} para la curva anódica sin O_2	25
Tabla N°3.3: Potencial de reposo de acero inoxidable AISI 316 en soluciones con Cu/Fe	28
Tabla N°4.1: Corriente límite para las curvas de O_2	33
Tabla N°4.2: I_p , E_t y E_{pic} para las curvas anódicas.....	39
Tabla N°4.3: Parámetros cinéticos para las curvas del sistema, para el caso de soluciones desaireadas.....	43
Tabla N°4.4: Parámetros cinéticos para las curvas del sistema, para el caso de soluciones aireadas.	44
Tabla N°8.1: Resultados de la interpolación polinomial para las curvas de O_2	55

Índice de figuras

Figura N°1.1: Esquema de la corrosión de Fe en solución aireada neutra	2
Figura N°1.2: Diagrama de Pourbaix para el sistema Fe-H ₂ O.....	4
Figura N°1.3: Esquematación de la teoría del potencial mixto para Fe en solución desaireada.....	6
Figura N°1.4: Superficie externa de una tina de hierro corroída por pitting	8
Figura N°1.5: Esquema de corrosión por picaduras	10
Figura N°1.6: Comportamiento típico de la disolución anódica de un metal activo-pasivo.....	12
Figura N°1.7: Comportamiento de un metal activo-pasivo en presencia de un oxidante	13
Figura N°1.8: Imagen TEM superficial de un cátodo de acero inoxidable 316 con acabado superficial 2B.....	14
Figura N°1.9: Fotografías de la superficie externa de un cátodo de acero inoxidable 316, estropeado por la corrosión por picaduras y por los restos de cobre adheridos	15
Figura N°2.1: Electrodo de trabajo de acero inoxidable AISI 316	17
Figura N°2.2: Celda electroquímica utilizada	19
Figura N°3.1: Barrido lineal de potencial para acero inoxidable AISI 316 en soluciones cloradas aireadas, sin agitación del electrodo de trabajo.	22
Figura N°3.2: Barrido lineal de potencial para acero inoxidable AISI 316 en soluciones cloradas aireadas. Velocidad de rotación del electrodo de trabajo: 750 RPM.	23
Figura N°3.3: Barrido lineal de potencial para acero inoxidable AISI 316 en soluciones cloradas aireadas. Velocidad de rotación del electrodo de trabajo: 1500 RPM	23
Figura N°3.4: A) I _c en función de la cantidad de cloruro. B) E _{pp} en función de la cantidad de cloruro.....	24

Figura N°3.5: Barrido lineal de potencial para acero inoxidable AISI 316 en soluciones cloradas desaireadas. Electrodo de trabajo sin rotación	25
Figura N°3.6: Barrido lineal de potencial para la curva de O ₂ en solución sin cloruro.....	26
Figura N°3.7: Barrido lineal de potencial para la curva de O ₂ en solución con 50 ppm de cloruro.....	27
Figura N°3.8: Barrido lineal de potencial para la curva de O ₂ en solución con 100 ppm de cloruro.....	27
Figura n°3.9: Potencial de reposo en el tiempo de acero inoxidable AISI 316 en soluciones con Cu/Fe	28
Figura N°3.10: Cronoamperometría de acero inoxidable AISI 316 en solución aireada y 100 ppm de cloruro.....	29
Figura n°4.1: Curva de O ₂ y su interpolación, solución sin cloruro	32
Figura N°4.2: Curva de O ₂ y su interpolación, solución con 50 ppm de cloruro	32
Figura N°4.3: Curva de O ₂ y su interpolación, solución con 100 ppm de cloruro.....	33
Figura N°4.4: Intersección de la curva anódica con las curvas de O ₂ , solución sin cloruro.....	34
Figura N°4.5: Intersección de la curva anódica con las curvas de O ₂ , solución con 50 ppm de cloruro	35
Figura N° 4.6: Intersección de la curva anódica con las curvas de O ₂ , solución con 100 ppm de cloruro	35
Figura N° 4.7: Zoom en la zona pasiva de las curvas anódicas obtenidas con soluciones aireadas y sin rotación en el electrodo de trabajo.....	37
Figura N° 4.8: Zoom en la zona pasiva de las curvas anódicas obtenidas con soluciones aireadas y 750 RPM de rotación en el electrodo de trabajo.....	38
Figura N° 4.9: Zoom en la zona pasiva de las curvas anódicas obtenidas con soluciones aireadas y 1500 RPM de rotación en el electrodo de trabajo.....	38
Figura N° 4.10: Zoom en la zona pasiva de las curvas anódicas obtenidas con soluciones desaireadas y sin rotación en el electrodo de trabajo	39

Figura N° 4.11: Caracterización de la zona activa de un metal con comportamiento activo-pasivo.	40
Figura N°4.12: Curvas en torno al potencial de reposo. A) Solución aireada, sin rotación. B) Solución aireada, 750 RPM de rotación. C) Solución aireada, 1500 RPM de rotación. D) Solución desaireada, sin rotación	41
Figura n°4.13: Curvas obtenidas como resultado del ajuste matemático a los datos experimentales.....	43
Figura N°4.14: Curvas catódica y anódica, para el caso de soluciones desaireadas y sin agitación del electrodo de trabajo	45
Figura N°4.15: Curvas catódica y anódica, para el caso de soluciones aireadas y sin agitación del electrodo de trabajo	45
Figura N°4.16: Curvas catódica y anódica, para el caso de soluciones aireadas y velocidad de agitación del electrodo de trabajo de 750 RPM.	46
Figura N°4.17: Curvas catódica y anódica, para el caso de soluciones aireadas y velocidad de agitación del electrodo de trabajo de 1500 RPM	46
Figura N°8.1: Superficie corroída del electrodo de acero inoxidable AISI 316.....	54

1 Introducción

1.1 Antecedentes generales

La corrosión se define como el deterioro o la destrucción de un material debido a una reacción con su entorno. De manera más general, puede entenderse como la tendencia natural que tienen los materiales a buscar su forma más estable o de menor energía interna y corresponde por lo tanto a un proceso espontáneo. Es importante destacar que esta definición no solo se restringe a materiales metálicos [1].

La corrosión se manifiesta como pérdidas locales o generalizadas de material, lo que puede eventualmente causar un mal funcionamiento en los equipos o accidentes por rupturas de piezas. Es por lo tanto un problema industrial importante y existe una gran inversión por parte de las empresas para crear recubrimientos protectores o para utilizar metales o aleaciones más resistentes de manera de disminuir los efectos de la corrosión [2]. En cuanto a los costos, la NACE estima que estos superarán el trillón de dólares en el 2012 en EEUU [3]. Por otro lado La organización mundial de la corrosión estima que los costos mundiales de la corrosión ascenderán a 2.2 trillones de dólares en 2012, lo que superaría el 3% del GDP mundial, costos que podrían reducirse entre un 20 a un 25% aplicando tecnologías de control de corrosión [4]. Por otro lado es importante también considerar los efectos secundarios de la corrosión, como son la contaminación ambiental (especialmente la contaminación de agua y alimentos), la pérdida de productividad y los daños ocasionados por accidentes a personas.

Prácticamente todos los medios ambientes son corrosivos en algún grado. Algunos ejemplos son agua de mar, aire, soluciones ácidas o básicas e incluso sustancias orgánicas. El fenómeno de corrosión puede ser rápido o lento, lo que depende generalmente de las características del material así como del medio ambiente. Sin embargo variables como la temperatura y la presión también influyen a la corrosión, en particular constituyendo medios más agresivos mientras mayor sea su valor.

En Chile el tema de la corrosión es también de relevancia para diversas industrias que trabajan en condiciones especialmente agresivas como lo son por ejemplo la industria minera, tratamiento de aguas y plantas de ácido. En particular en la industria minera del cobre el tema de la corrosión cobra especial interés en los cátodos utilizados en la electro-obtención. A pesar de ser de acero inoxidable éstos presentan cierta tendencia a la corrosión debida principalmente al entorno agresivo en el que se

encuentran inmersos, entorno ácido que contiene cloruros, un agente especialmente potenciador de efectos corrosivos.

1.1.1 Aspectos electroquímicos

El fenómeno de corrosión es un proceso electroquímico en donde dos o más semi-reacciones se acoplan formando una celda. La figura n°1.1 describe gráficamente el fenómeno de corrosión para el caso de hierro en solución aireada neutra. En este esquema el hierro se disuelve cediendo electrones (constituyendo un ánodo) mientras que el oxígeno capta los electrones cedidos formando hidroxilo (constituyendo un cátodo).

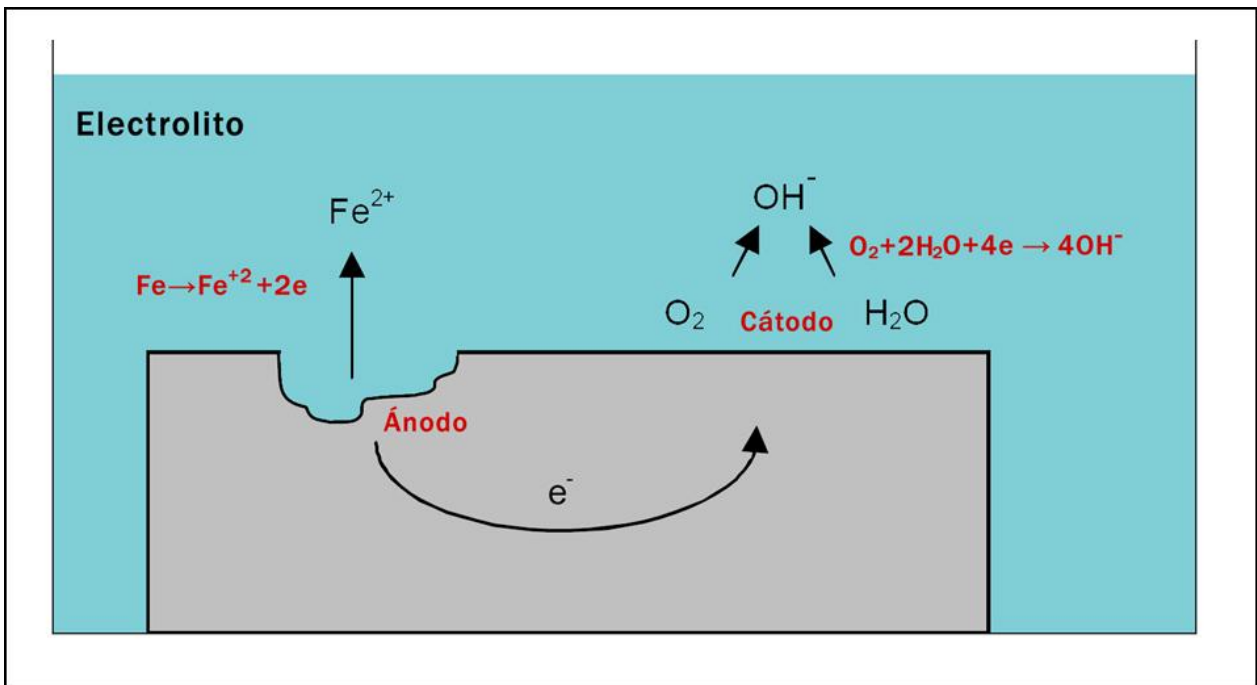


Figura N°1.1: Esquema de la corrosión de Fe en solución aireada neutra.

La diferencia de potencial que se registra en este sistema, corresponde precisamente a la diferencia de los potenciales de Nernst de cada una de las semi-reacciones, potencial que se calcula según la ecuación n°1:

$$E = E_0 + 2.3 \frac{RT}{nF} \log \frac{a_{oxid}}{a_{red}} \quad (1)$$

Donde E es el potencial de reacción, E_o es el potencial estándar de reacción, R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta, n es el número de electrones transferidos en la reacción, F es la constante de Faraday y a_{oxid} y a_{red} son las actividades (concentraciones) de las especies oxidante y reductora respectivamente (de cada una de las semi-reacciones). El esquema de corrosión procederá siempre y cuando el potencial de la semi-reacción correspondiente a la disolución del metal se mantenga por debajo del potencial de la semi-reacción oxidante (o de las semi-reacciones oxidantes si hay más de una). Si se cumple lo anterior eso no quiere decir necesariamente que el material se esté corroyendo, ya que si la velocidad de la reacción de corrosión es muy baja el material se mantendrá esencialmente inerte.

La aplicación de la termodinámica a los fenómenos de corrosión se muestra usualmente a través de unos diagramas especiales conocidos con el nombre de diagramas de Pourbaix o diagramas Eh-pH. Estos diagramas se construyen en base a la ecuación de Nernst y a datos de solubilidad para varios compuestos. La figura n^o1.2 muestra el diagrama de Pourbaix para el sistema Fe-H₂O a 25°C. En este diagrama la línea punteada superior (b) representa la reacción de O₂ con protones para dar agua:



Mientras que la línea punteada inferior (a) representa la reacción de reducción de H₂:



Las demás zonas representan regiones de estabilidad para distintos compuestos. Notar que este diagrama representa solamente las condiciones de equilibrio del sistema y no sirve para predecir la velocidad de las reacciones.

Para estudiar la cinética de la corrosión, se parte de la ecuación base de la cinética electroquímica, conocida como la ecuación corriente – sobrepotencial [5]:

$$i = i_0 \left[\frac{C_O^S}{C_O} e^{\left(\frac{-\alpha n F}{RT} \eta\right)} - \frac{C_R^S}{C_R} e^{\left(\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta\right)} \right] \quad (4)$$

Aplicable a la semi-reacción:



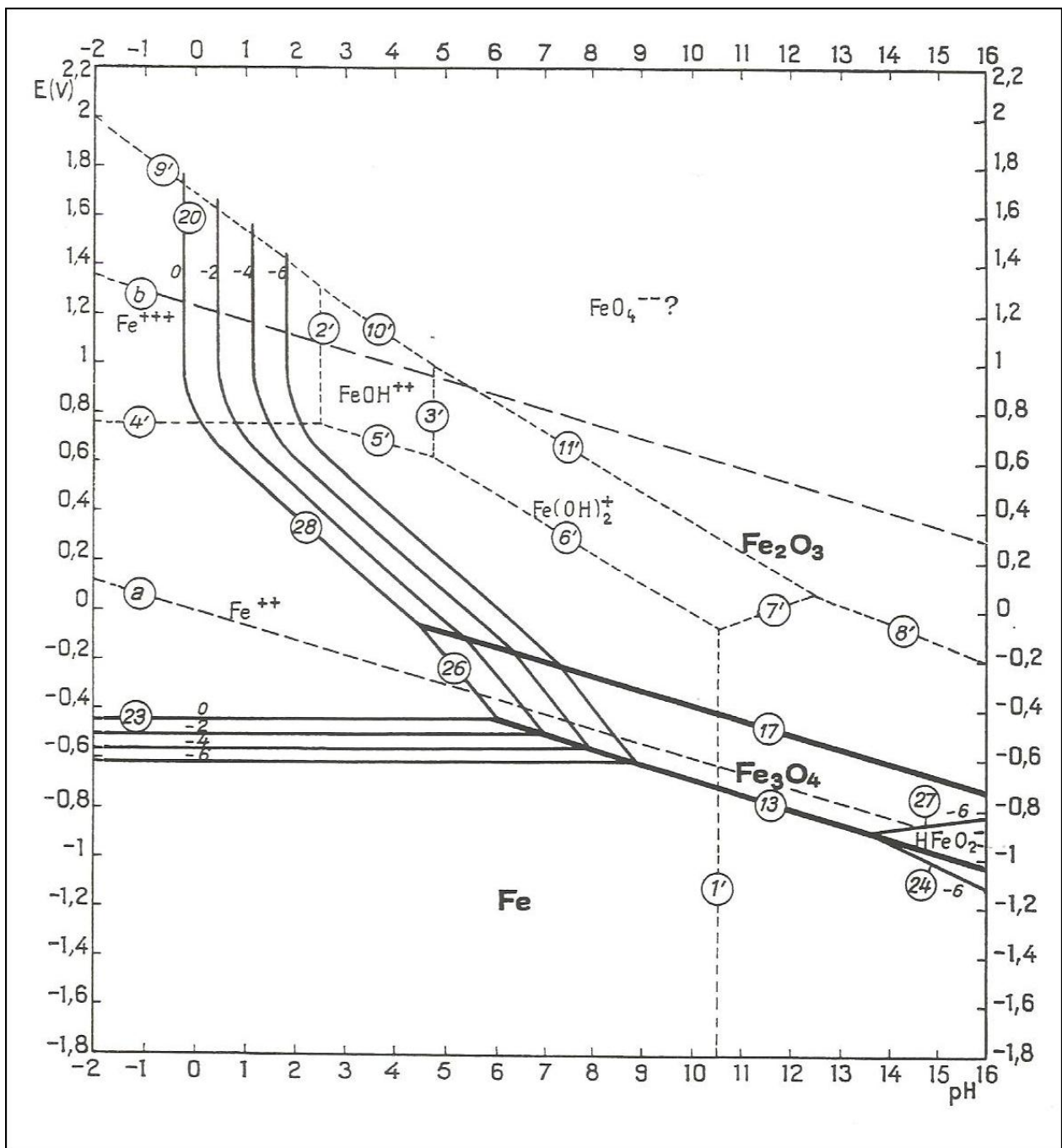


Figura N°1.2: Diagrama de Pourbaix para el sistema Fe-H₂O [6].

Donde O es la especie oxidante, R es la especie reductora, i es la densidad de corriente, i_0 es la corriente de intercambio, C_O y C_R son las concentraciones de las especies oxidante y reductora en el seno del fluido, C_O^s y C_R^s son las concentraciones de las especies oxidante y reductora en la superficie de contacto, α es el coeficiente de transferencia de carga, n es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday, R es la constante de

los gases, T es la temperatura absoluta y η es el sobrepotencial, que se define como la diferencia entre el potencial y el potencial de equilibrio (Nernst).

Cuando se trabaja a sobrepotenciales muy altos o muy bajos una de las exponenciales de la ecuación n°4 es despreciable en comparación con la otra y por lo tanto puede descartarse. Por otro lado si la reacción es controlada por transferencia de carga, el fenómeno de transferencia de masa es despreciable también (la concentración en el seno del fluido y en la superficie de contacto es aproximadamente la misma) y se obtiene así la ecuación de Tafel (en este caso para sobrepotenciales positivos):

$$i = i_0 e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta\right)} \quad (6)$$

La ecuación n°6 es aplicable por ejemplo a la reacción de oxidación de hierro:



Si el fenómeno de transferencia de masa no puede despreciarse, es posible incluirlo en la ecuación de Tafel. Para ello realizando un balance de masa en el sistema puede demostrarse que [5]:

$$\frac{C^S}{C} = \left(1 - \frac{i}{i_L}\right) \quad (8)$$

Donde i_L es la corriente límite que se expresa como:

$$i_L = \frac{DnFC}{x} \quad (9)$$

Donde D es el coeficiente de difusión y x es el grosor de la capa límite. Con las consideraciones anteriores puede obtenerse entonces la ecuación de Tafel con transferencia de masa (para sobrepotenciales negativos):

$$i = i_0 \left(1 - \frac{i}{i_L}\right) e^{\left(\frac{-\alpha nF}{RT}\eta\right)} \quad (10)$$

La ecuación n°10 es aplicable por ejemplo a la reacción de O_2 mostrada en la ecuación n°2.

Debido a la ley de conservación de la carga, un metal sumergido en un electrolito no puede acumular carga eléctrica espontáneamente, por lo tanto durante el proceso de corrosión la velocidad de generación y aceptación de electrones debe ser la misma, dicho

de otro modo, la velocidad total de oxidación debe igualar a la velocidad total de reducción. Lo anterior se conoce con el nombre de teoría del potencial mixto [1]. La figura n°1.3 muestra gráficamente lo anterior para el caso de hierro en agua desaireada. La corrosión ocurre en el único punto de intersección entre ambas curvas, es decir cuando se igualan las corrientes de cada semi-reacción. El potencial correspondiente al punto de intersección es el potencial de corrosión.

De manera más general, para un sistema con varias reacciones anódicas y catódicas la teoría del potencial mixto expresa que debe cumplirse:

$$\sum i_{cat} = \sum i_{anod} \quad (11)$$

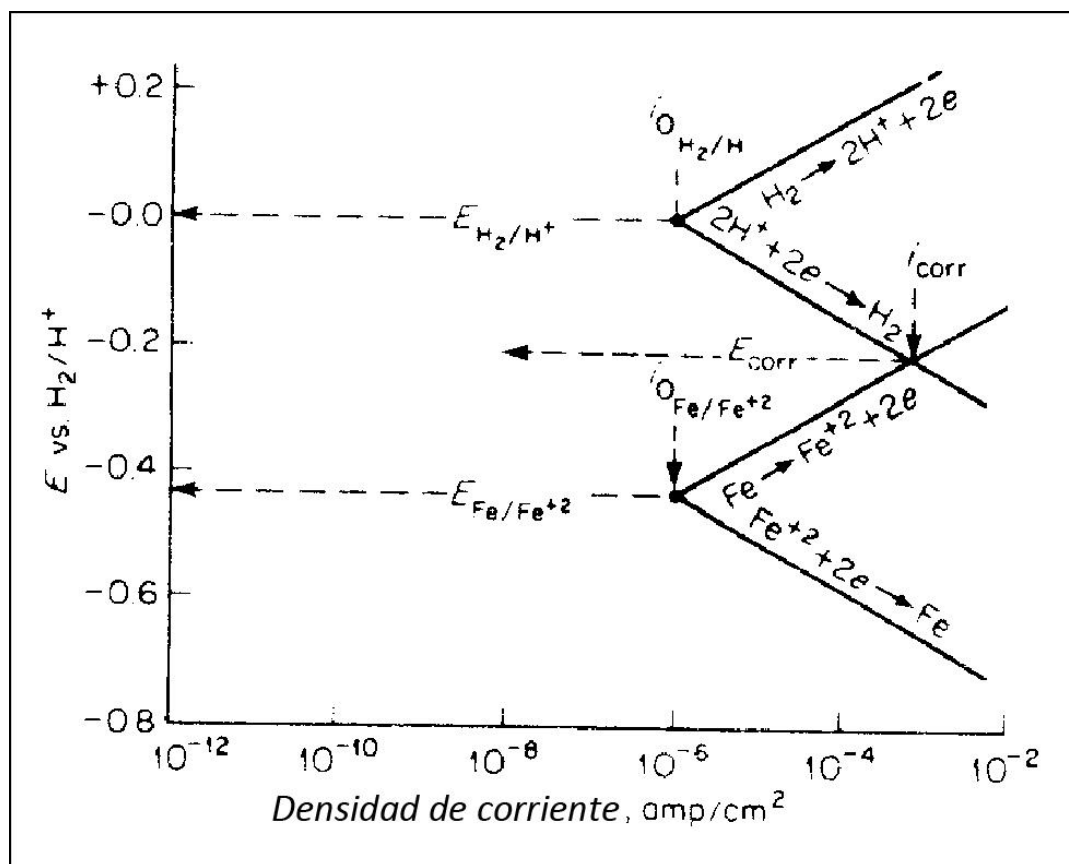


Figura N°1.3: Esquematzación de la teoría del potencial mixto para Fe en solución desaireada [1].

1.1.2 Acero inoxidable

El acero inoxidable es un tipo especial de acero que contiene elementos de aleación (cromo como elemento principal) en 11% como mínimo lo cual le permite ser inoxidable al estar expuesto al oxígeno. Es un acero de elevada pureza y resistente a la corrosión, dado que el cromo, u otros metales que contiene, poseen gran afinidad por el oxígeno y reaccionan con él formando una capa pasivadora, evitando así la corrosión del hierro. Se dividen en diversas familias, siendo las más utilizadas la ferrítica, martensítica y austenítica. De entre ellas es de especial interés la familia austenítica por constituir los aceros más comunes utilizados hoy en la industria y en particular los cátodos en los que se enfoca la presente memoria.

Los aceros austeníticos poseen una estructura centrada en las caras desde temperaturas cercanas al cero absoluto hasta cerca del punto de fusión, como resultado de la utilización de níquel y manganeso como elementos de aleación. Para formar la estructura austenítica es necesario añadir cerca de un 8% de níquel a la base de 18% de cromo para causar la transición desde ferrítico a austenítico. Comparado con la estructura ferrítica, la estructura austenítica es más resistente y moldeable. El añadido de níquel también ayuda a mejorar la resistencia a la corrosión frente a algunos corrosivos como por ejemplo materiales orgánicos y medioambientes naturales [7].

Para el caso de los cátodos en estudio, estos son de acero inoxidable 316, que es un tipo de acero austenítico que incorpora pequeñas cantidades de Mo, incrementando su resistencia a corrosión localizada. La tabla n^o1.1 muestra la composición de este tipo de acero inoxidable.

Composición Nominal (%)							
C (max)	Mn (max)	Si (max)	Cr	Ni	Mo	P (max)	S (max)
0.08	2	1	16 - 18	10 - 14	2 - 3	0.045	0.03

Tabla N^o1.1: Composición nominal del acero inoxidable AISI 316 [7].

A pesar del carácter inerte que adoptan los aceros inoxidables, en realidad si son susceptibles a la corrosión en presencia de ambientes muy agresivos y especialmente en presencia de cloruros. Una de las formas de corrosión más común que puede afectar a este tipo de aceros es el llamado pitting o corrosión por picaduras. Existe un parámetro que permite conocer a priori la resistencia que presentan los aceros a la corrosión por picadura [7]:

$$PREN = \%Cr + 3.3(\%Mo) + 30(\%N) \quad (12)$$

Para el caso del acero AISI 316 el valor del PREN es de 27.9. Valor que está por encima del valor del acero 304 (PREN = 18) y por debajo del acero 654 (PREN = 63.09) solo por mencionar algunos valores [7].

La corrosión por picaduras es un tipo extremadamente localizado de corrosión que conduce a la creación de pequeños hoyos en el material. La fuerza motriz de este tipo de corrosión es la despasivación de una pequeña área de material, convirtiéndola en un ánodo, mientras que los alrededores funcionan como un cátodo formando así una celda de corrosión. La figura n^o1.4 muestra la superficie externa de una tina de baño de hierro corroída por picaduras.



Figura N^o1.4: Superficie externa de una tina de hierro corroída por pitting [8].

Los iones de cloro facilitan las picaduras al promover la ruptura de la capa pasivadora en áreas localizadas, lo que es especialmente cierto en el caso de haber imperfecciones superficiales las que pueden ser del orden de micro grietas superficiales. El cloruro en un anión de un ácido fuerte y muchos cationes metálicos presentan una considerable solubilidad en soluciones con cloruro. Es relativamente pequeño y posee una alta difusividad, por lo que puede interferir directamente en la capa pasivadora de los metales [9].

La presencia de agentes oxidantes en un ambiente que contiene cloruros es generalmente muy perjudicial y favorecerá aún más la corrosión localizada. La mayoría de los agentes oxidantes incrementan la probabilidad de corrosión por picadura proporcionando reactivos catódicos adicionales y aumentando el potencial local. De estos el más común es el oxígeno disuelto. Sin embargo es importante también destacar que la presencia de oxidantes en el sistema puede inducir pasividad al desplazar el equilibrio del sistema como se discutirá más adelante [1].

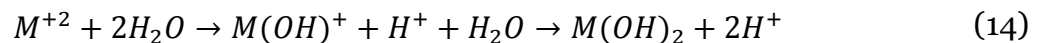
La corrosión por picaduras se considera autocatalítica en su naturaleza, esto es, cuando una picadura comienza a crecer, las condiciones locales son alteradas de tal manera que el crecimiento de la picadura se promueve. La figura n°1.5 muestra un esquema del mecanismo de corrosión por picaduras.

En el esquema de la figura n°1.5 el ambiente local de la picadura se agota en el reactivo catódico (que en este caso es oxígeno), por lo que la reacción catódica ocurre en la superficie externa fuera de la picadura, donde el reactante es más abundante. El entorno de la picadura se vuelve rico en cationes metálicos como resultado del proceso de disolución en la picadura, lo que se expresa según la reacción genérica:



La concentración de iones negativos como el cloruro también aumenta dentro de la picadura, a fin de equilibrar la carga asociada a la concentración de cationes y mantener la neutralidad de las cargas. Este enriquecimiento de aniones ocurre por electro-migración desde la solución en respuesta al gradiente de potencial que se forma como resultado de la caída de potencial a lo largo del camino entre el interior de la picadura y los sitios catódicos de la superficie fuera de la picadura.

El pH también decrece dentro de la picadura debido a la hidrólisis del catión metálico, lo que se expresa en la siguiente reacción (para un metal que se oxida cediendo dos electrones):



Por otro lado, debido a la reacción catódica, el pH crece localmente en los sitios catódicos, sin embargo la acidez producida en la picadura no es neutralizada por la reacción catódica a razón de la separación espacial de las reacciones anódicas y catódicas.

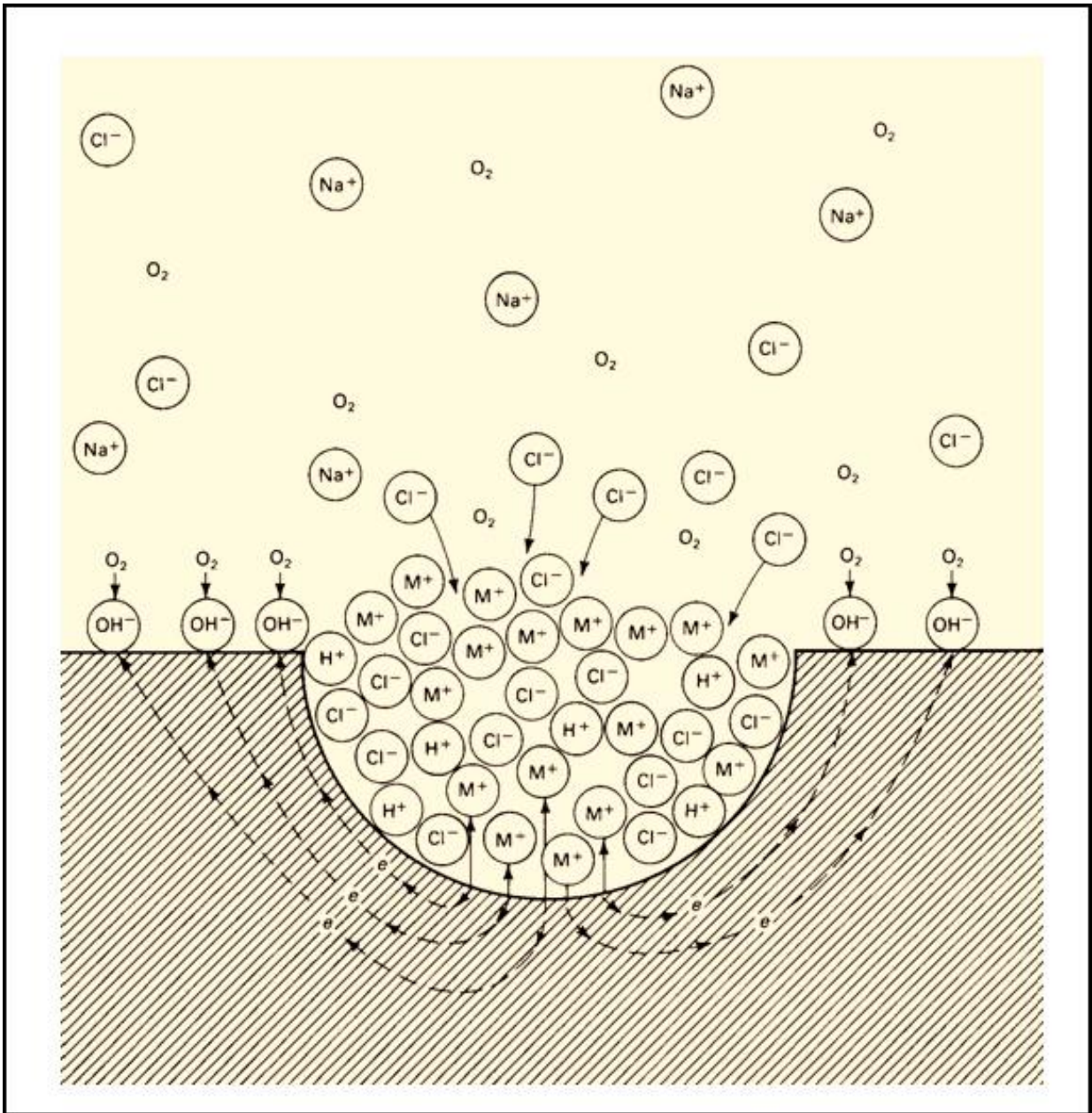


Figura N°1.5: Esquema de corrosión por picaduras [1].

El ambiente ácido y con cloruros formado dentro de la picadura es agresivo para la mayoría de los metales y tiende a evitar la repasivación y promover la propagación continua de la picadura.

1.1.3 Curvas de polarización

Las curvas de polarización muestran la interdependencia entre el potencial de electrodo y la intensidad de corriente (relaciones i vs. E). Pueden obtenerse aplicando un potencial conocido mientras se mide la corriente. En la forma más típica el potencial se varía linealmente con el tiempo, técnica conocida como barrido lineal de potencial [10].

Las curvas de polarización permiten observar si un metal es susceptible a la corrosión uniforme o localizada. Si se polariza un electrodo primero en sentido anódico y luego en sentido catódico se puede obtener pares de valores de corriente y potencial. Si se grafica el valor absoluto de la corriente en función del potencial se puede observar que existe un punto en que la corriente se anula, es decir las ramas anódica y catódica de la corriente son iguales. Ese punto corresponde al estado de corrosión.

En una solución acuosa en equilibrio la superficie alcanzará el valor de un potencial relativamente estable E_{corr} que dependerá de la habilidad y la velocidad con que los electrones pueden intercambiarse en las reacciones anódica y catódica. Cuando se aparta el valor del potencial del electrodo del valor de E_{corr} se dice que se está polarizando el electrodo, por eso la curva se denomina curva de polarización (anódica o catódica). Se obtendrá una curva de polarización anódica cuando se aplica un potencial por sobre E_{corr} , y una curva de polarización catódica cuando se aplica un potencial por debajo de E_{corr} . La figura n°1.6 muestra la curva de polarización anódica de un metal con comportamiento activo-pasivo como el acero inoxidable.

La curva de la figura n°1.6 muestra 3 zonas claramente delimitadas. En la primera zona, conocida como zona activa, el metal presenta un comportamiento similar a los metales sin pasivación, es decir, mientras el potencial aumenta el sistema presenta un comportamiento tipo Tafel y la velocidad de disolución aumenta rápidamente. Cuando el potencial excede el valor E_{pp} , se pasa a la zona pasiva. Aquí la velocidad de disolución cae bruscamente hasta un valor muy pequeño y se mantiene esencialmente constante durante una gran ventana de potencial. Este comportamiento es el resultado de la formación de una capa pasiva en la superficie del metal. Finalmente a valores de potencial muy altos superando E_t , se pasa a la zona transpasiva. En esta zona la velocidad de disolución nuevamente aumenta cuando se aumenta el potencial, lo que se debe aparentemente a la destrucción de la capa pasiva a potenciales muy altos.

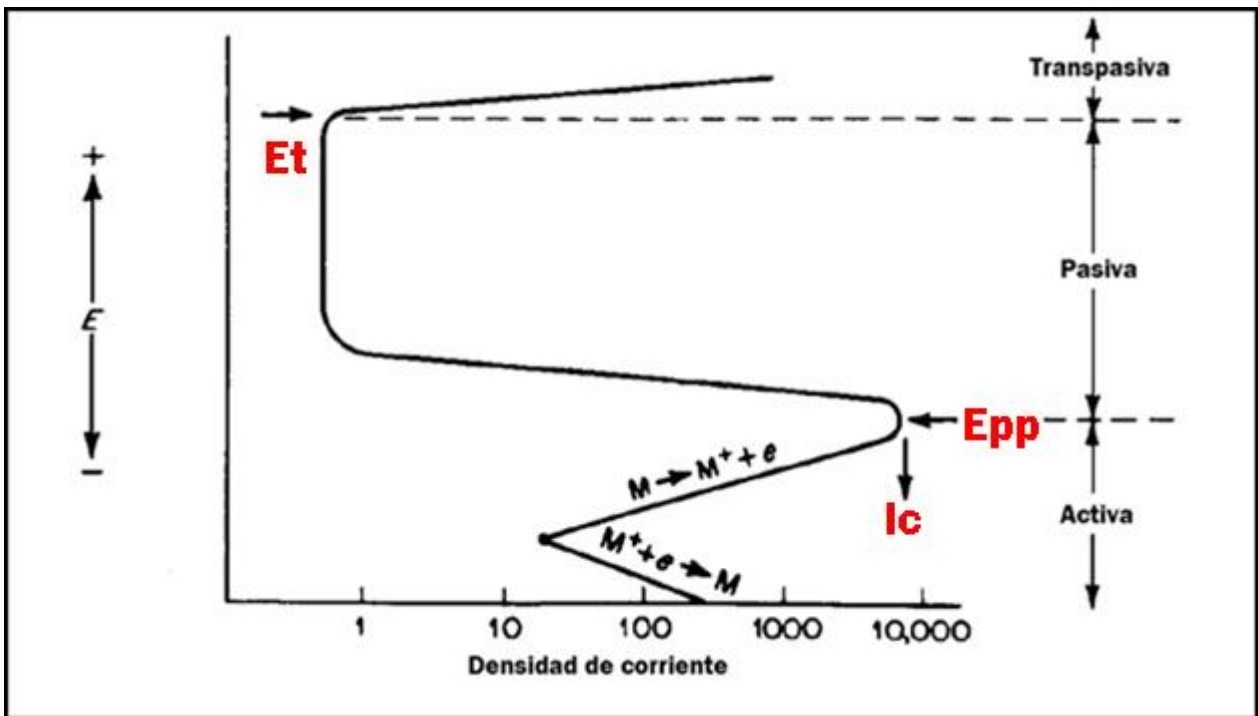


Figura N°1.6: Comportamiento típico de la disolución anódica de un metal activo-pasivo. I_c es la densidad de corriente anódica crítica para la pasivación, E_{pp} es el potencial pasivo primario y E_t es el potencial transpasivo.

El comportamiento de un metal activo-pasivo en presencia de un ambiente oxidante puede ser de tres tipos dependiendo del lugar en el que se intersectan las curvas de corriente anódica y catódica. La figura n°1.7 muestra tres casos posibles de intersección de éstas curvas. En el caso de la curva 1 hay solo un punto de intersección (punto A) que se encuentra en la zona activa y por lo tanto se observa una alta velocidad de corrosión. En el caso de la curva 2 hay 3 puntos de intersección (B, C y D). El punto C es eléctricamente inestable y por lo tanto el sistema no puede existir en esas condiciones. El punto B está en la zona activa y el punto D está en la zona pasiva. Como B y D son igualmente posibles el sistema puede encontrarse en cualquiera de esos estados y por lo tanto no es posible predecir su comportamiento. En el caso de la curva 3 hay un solo punto de intersección (punto E) en la zona pasiva, por lo que el metal espontáneamente se pasiva manteniendo una baja velocidad de corrosión, y además se mantiene así en el tiempo.

El caso 3 es obviamente el más favorable de todos. El caso 2 es el menos deseable, incluso comparándolo con el caso 1, debido a la imposibilidad de predecir su comportamiento lo que conlleva a un pobre control del fenómeno de corrosión.

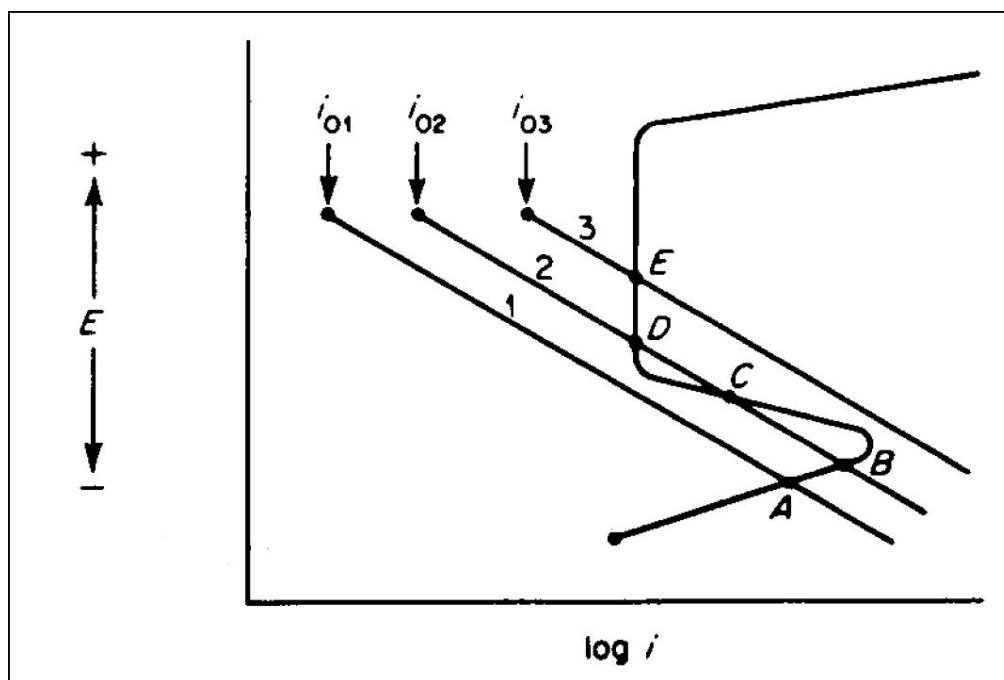


Figura N°1.7: Comportamiento de un metal activo-pasivo en presencia de un oxidante [1].

1.1.4 Corrosión de cátodos de EW

En la industria minera del cobre se utilizan cátodos de acero inoxidable AISI 316 en el proceso de electro-obtención. Estos cátodos están expuestos a un electrolito a 50°C de ácido sulfúrico que contiene además cobre y fierro en solución y pequeñas cantidades de cloruro (hasta 100 ppm), lo que lo convierte en una atmósfera potencialmente dañina. Por otro lado su superficie está intencionadamente alterada generándole micro grietas como muestra la figura n° 1.8, de manera de que una vez depositado el cátodo de cobre sobre el acero, este se mantenga enganchado a él y no se caiga. Estas micro grietas favorecen otro tipo de corrosión localizada conocida como crevice, cuyo mecanismo es similar al del pitting pero que se favorece por las pequeñas cantidades de solución estancada que quedan en los intersticios superficiales permitiendo que los iones de cloro estén más tiempo cerca de la capa pasiva del acero y por lo tanto aumentando la probabilidad de atacarla. Por otro lado también se produce una baja concentración de O_2 en los intersticios superficiales (debido al consumo y a la baja difusividad de éste) lo que contribuye a la formación de un cátodo y un ánodo distanciados, paso fundamental en la corrosión localizada.

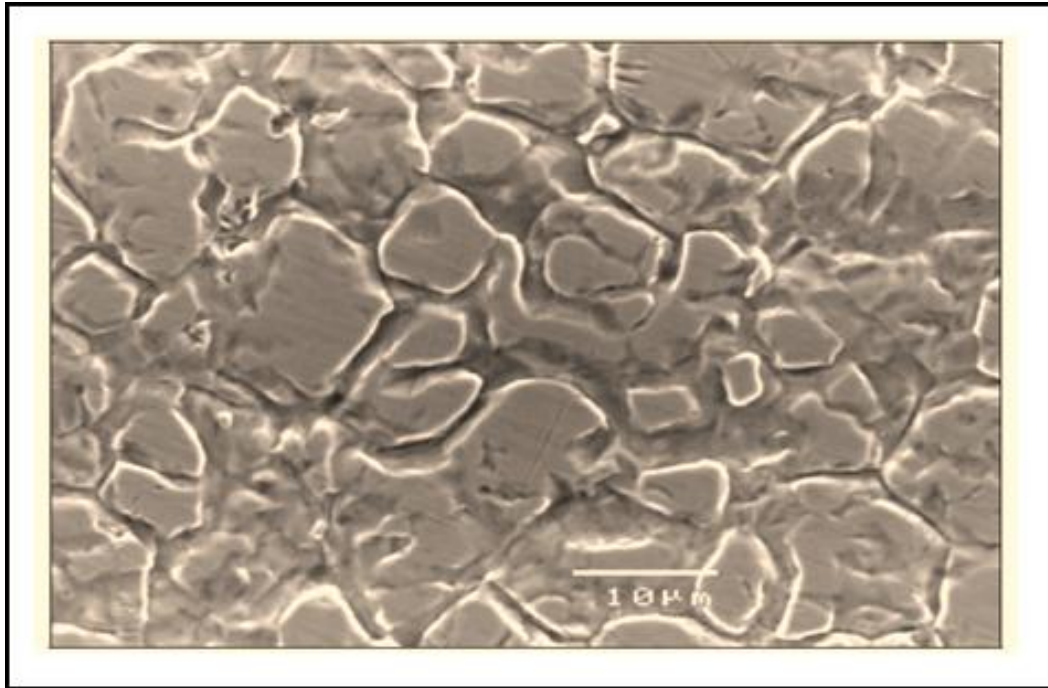


Figura N°1.8: Imagen TEM superficial de un cátodo de acero inoxidable 316 con acabado superficial 2B [11].

Debido a la corrosión de los cátodos de acero, el cátodo de cobre que se deposita en su superficie queda demasiado adherido a ella y se hace complicado retirarlo teniendo incluso que utilizar herramientas mecánicas que terminan por dañar el acero hasta eventualmente causar su ruptura como puede verse en la figura n°1.9. Este problema es la motivación principal para el presente estudio de corrosión de manera de aportar al mejor entendimiento del fenómeno y constituir una base para un futuro estudio de alguna mitigación para el problema mencionado.

1.2 Descripción del trabajo

El proyecto consiste en el estudio de la corrosión de acero inoxidable AISI 316 en solución a 50°C de 200 g/l de H_2SO_4 y distintas cantidades de cloruro. Para el estudio se ocupará acero 316 convencional (sin el acabado mostrado en la figura n°1.8) y soluciones ideales sintetizadas en el laboratorio. El estudio por lo tanto puede ser considerado como una primera aproximación del comportamiento de los cátodos de acero frente al medio en cuestión.

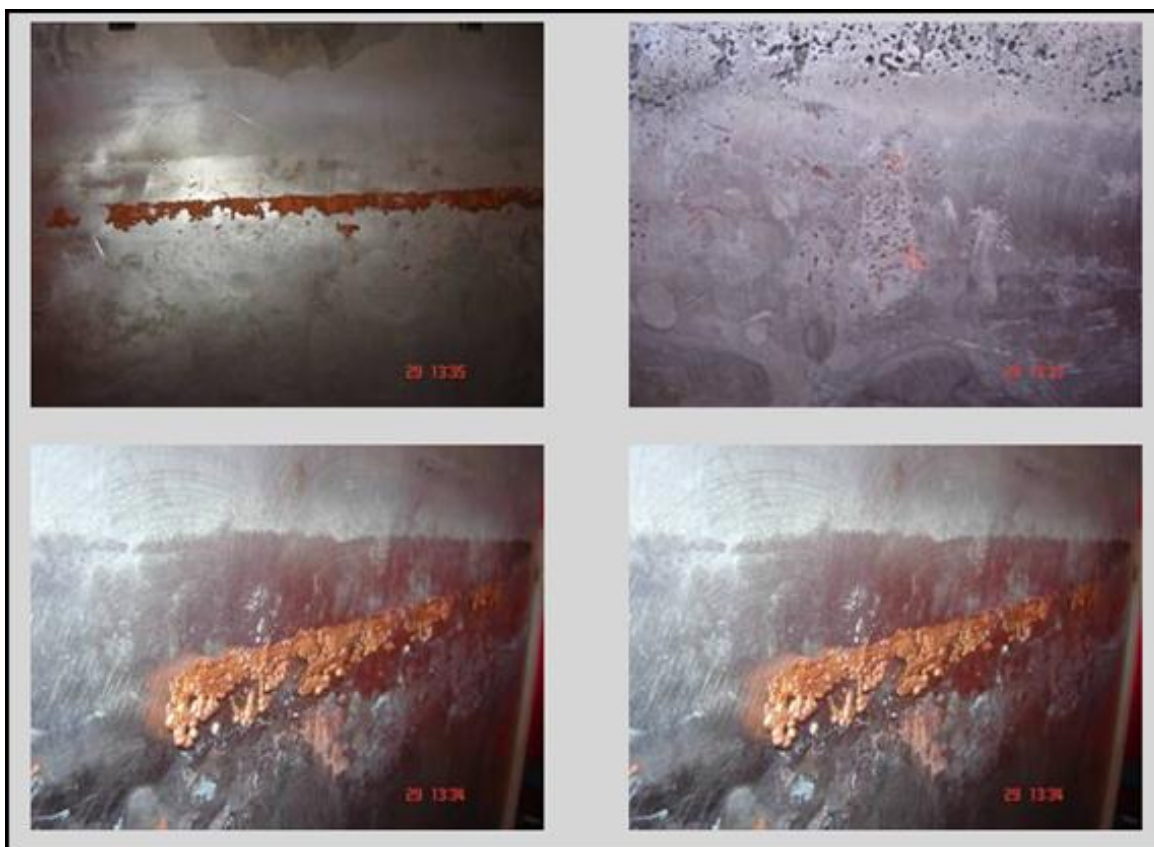


Figura N°1.9: Fotografías de la superficie externa de un cátodo de acero inoxidable 316, estropeado por la corrosión por picaduras y por los restos de cobre adheridos [12].

Para llevar a cabo la experiencia se realizaron cinco series experimentales en un electrodo rotatorio, con el fin de observar el comportamiento del sistema:

- Primera serie: Consiste en la realización de un barrido lineal de potencial a condiciones atmosféricas normales, es decir en presencia de O_2 . La idea es comprobar como varían I_c y E_{pp} en función de la cantidad de cloruro y la agitación del sistema.
- Segunda serie: Similar a la primera serie salvo que se realizará en ausencia de O_2 (atmósfera de N_2) y sin rotación. La idea es poder obtener la curva anódica sin la interferencia de la curva catódica de O_2 (aún se mantiene la influencia de la curva catódica de H_2), en función de la cantidad de cloruro.
- Tercera serie: Consiste en la medición de i_L de la curva de O_2 para este sistema. Para ello se realizará un barrido de potencial en presencia de O_2 ocupando un electrodo de trabajo de Pt.

- Cuarta serie: Consiste en la medición del potencial de reposo (E_{corr}) en soluciones que incluyen cobre y hierro aproximándose más a un electrolito industrial.
- Quinta serie: Consiste en una cronoamperometría del sistema a los potenciales calculados en la tanda anterior, para comprobar si bajo ese escenario es posible observar la formación de picaduras (al menos en el tiempo de experimentación de 30 minutos).

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

- Estudiar y caracterizar la corrosión de cátodos de acero inoxidable AISI 316 en electrolitos de H_2SO_4 conteniendo ion cloruro.

1.3.2 Objetivos específicos

- Familiarizarse con el uso de equipos propios para estudios de fenómenos electroquímicos como el BAS100 así como con el uso de técnicas electroquímicas clásicas como el barrido lineal de potencial y la cronoamperometría.
- Estudiar la influencia del cloruro en I_c y E_{pp}
- Obtener las expresiones cinéticas para cada subproceso anódico y catódico en una vecindad del potencial de reposo y a partir de eso determinar la velocidad de corrosión en la zona activa para cada caso.
- Calcular los potenciales inducidos por la presencia de cobre y hierro en el sistema y comprobar si a estos potenciales es posible observar la formación de picaduras en el acero.

2 Procedimiento experimental

2.1 Materiales

2.1.1 Electrodo

El sistema se estudia en una celda convencional de tres electrodos. El electrodo de trabajo es de acero inoxidable AISI 316. Un esquema de este electrodo puede verse en la figura n°2.1. El electrodo fue mandado a construir a la Universidad de Antofagasta al profesor Luis Cáceres. El acero se adquirió en Aceros Inoxidables Sonam, calle Julio Bañados 2162, comuna de Quinta Normal, Santiago.

El electrodo de referencia utilizado es de Ag/AgCl y el contraelectrodo es un alambre de Pt.

El electrodo de trabajo de Pt utilizado para las pruebas de corriente límite de O_2 posee un diámetro interno igual a 2.5 mm y se encontraba disponible en el Laboratorio de Hidro-electro metalurgia del Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología.

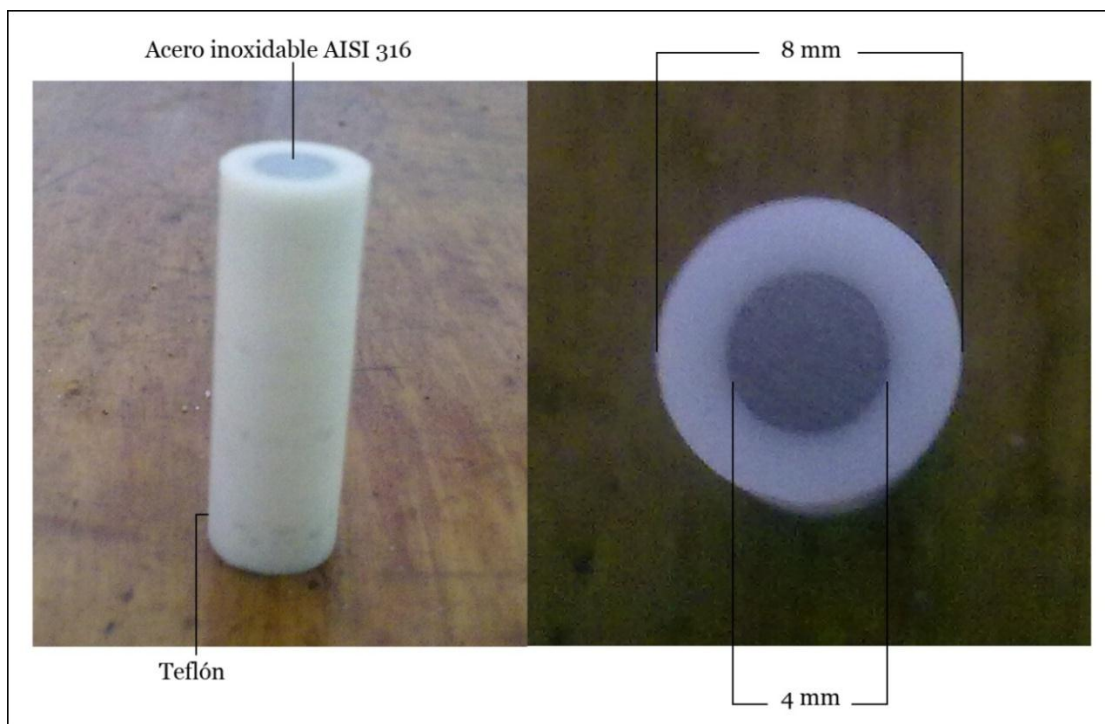


Figura N°2.1: Electrodo de trabajo de acero inoxidable AISI 316.

2.1.2 Soluciones

Se preparan en total 5 soluciones. Para cada una se ocupó agua destilada y reactivos de grado analítico. Las 5 soluciones incluyen como base 200 g/l de H_2SO_4 . Las primeras 3 soluciones fueron ocupadas en todas las series experimentales salvo en la cuarta y solo varían en la cantidad de cloruro:

- Solución n^o1: Sin cloruro.
- Solución n^o2: 50 ppm de cloruro.
- Solución n^o3: 100 ppm de cloruro.

El cloruro se agregó en forma de cloruro de sodio.

Las siguientes dos soluciones se ocuparon en la cuarta serie experimental:

- Solución n^o4: 100 ppm de cloruro y 40 g/l de Cu^{+2} , agregado en forma de sulfato de cobre.
- Solución n^o5: la misma solución n^o4 con el agregado de 2.5 g/l de Fe^{+2} y 2.5 g/l de Fe^{+3} (en total 5 g/l de Fe), agregados en forma de sulfato ferroso y sulfato férrico respectivamente.

Los reactivos ocupados se detallan a continuación:

- H_2SO_4 : Marca Merck. Pureza: 95-97%. $\rho=1.84$ l/kg.
- Cl⁻: Se agrega como NaCl. Marca Merck, para análisis. Pureza $\geq 97\%$.
- Cu^{+2} : Se agrega en forma de sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuO}_4\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Marca Merck, para análisis. Pureza $\geq 99\%$.
- Fe^{+2} : Se agrega en forma de sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Marca Merck, para análisis. Pureza $\geq 99.5\%$.
- Fe^{+3} : Se agrega en forma de sulfato férrico hidratado ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$). Marca Sigma-Aldrich. Pureza $\geq 97\%$.

2.2 Equipos

2.2.1 Equipo principal

La celda electroquímica utilizada puede verse en la figura n°2.2. Tiene una capacidad de 100 ml y fue montada con los tres electrodos mencionados anteriormente. La celda va conectada al equipo BAS100 a través de los electrodos y se incluye además un calefactor externo con el fin de mantener la temperatura constante. El equipo finalmente envía los datos a un computador. Cabe destacar que es también posible instalar una entrada de gas N_2 con el fin de trabajar bajo una atmósfera inerte (Sin O_2).

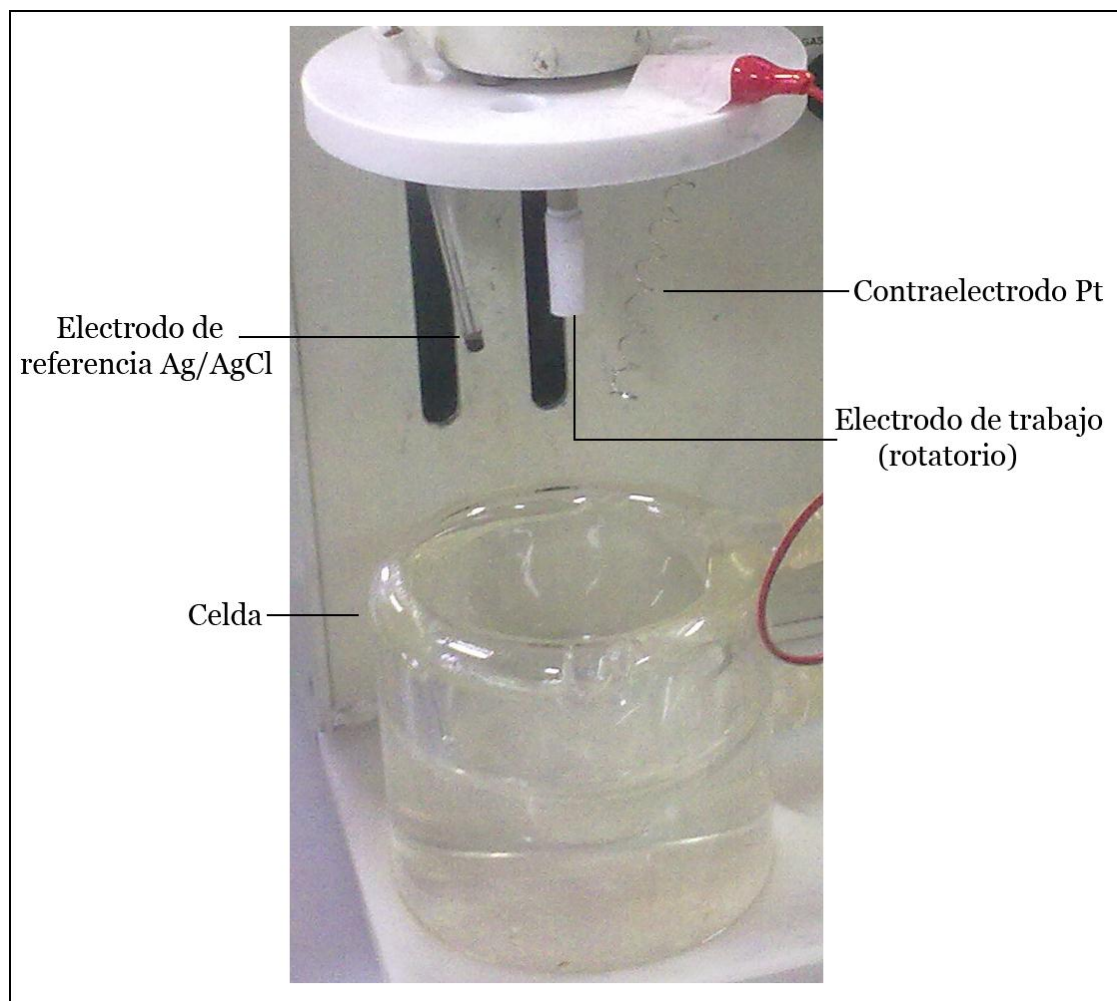


Figura N°2.2: Celda electroquímica utilizada.

2.2.2 Equipos complementarios

Se utilizó un multímetro digital 7150 Solartron Schlemberger, con el fin de comprobar los contactos eléctricos sobre todo para el caso del electrodo de trabajo.

El electrodo de trabajo es pulido antes de ocuparlo. Para ello se ocupó el equipo Arotec APL4 usando una lija al agua gruesa n°400 marca Sia y finalmente dando el acabado con una lija más fina n°1200.

2.3 Procedimiento

2.3.1 Preparación del electrodo de trabajo

Para el pulido del electrodo se utilizó un plato pulidor Arotec APL4. En este proceso se debe eliminar cualquier impureza superficial, sobre todo picaduras de procesos anteriores. Para ello se utilizó papel lija n°400 que es suficientemente grueso para cumplir con este objetivo. El proceso de pulido se comprobó con observaciones al microscopio. Para el acabado se usó una lija más fina como es la n°1200. En esta etapa también se utilizó un microscopio para comprobar la calidad del pulido. Este esquema de pulido es suficiente para este tipo de estudios según recomiendan Cáceres et al. [13]. Una vez pulido el electrodo, se lava con acetona y agua destilada y se conecta inmediatamente a la celda para dar inicio a la experiencia.

2.3.2 Trabajo experimental

Como se mencionó anteriormente, la parte experimental consistió en 5 series experimentales. Inicialmente se esperó a que el calefactor alcanzara el estado estacionario a 50°C (midiendo con un termómetro). Una vez ingresadas las soluciones a la celda, se esperó a que alcanzaran los 50°C antes de empezar la experiencia.

Los parámetros de operación del potenciostato fueron:

- Sensibilidad: 10^{-4} A/V
- Velocidad de barrido: 1 mV/s.

La descripción de cada etapa experimental se detalla a continuación:

- Primera etapa: Barrido lineal de potencial desde -250 a 1320 mV vs EHE en presencia de O_2 utilizando las soluciones n^o1, 2 y 3, con tres velocidades de rotación de electrodo: 0, 750 y 1500 RPM.
- Segunda etapa: Barrido lineal de potencial desde -250 a 1320 mV vs EHE en ausencia de O_2 utilizando las soluciones n^o1, 2 y 3. Para ello, el electrolito se burbujeo con N_2 15 minutos antes de la experiencia y luego se mantuvo un burbujeo suave por sobre su superficie de manera de evitar el contacto con el aire. El electrodo de trabajo se mantuvo sin agitación debido a que la oxidación de Fe es una reacción controlada por transferencia de carga [1] [10].
- Tercera etapa: Barrido lineal de potencial a un electrodo de trabajo de Pt, desde 1000 a 0 mV vs EHE en presencia de O_2 utilizando las soluciones n^o1, 2 y 3, con tres velocidades de rotación de electrodo: 0, 750 y 1500 RPM.
- Cuarta etapa: Medición del potencial de reposo (E_{corr}) del electrodo de acero con las soluciones n^o4 y 5. Para ello se registraron valores de potencial de reposo en el tiempo hasta alcanzar un valor estacionario.
- Quinta etapa: Realización de una cronoamperometría al electrodo de acero con la solución n^o3 ocupando los potenciales obtenidos en la cuarta etapa. La idea es ver si en este escenario (que es el peor por contener más cloruro y los potenciales inducidos) se muestra algún registro que indique la formación de una picadura. El tiempo de experimentación fue de 30 minutos [14].

3 Resultados

3.1 Barrido lineal de potencial con soluciones aireadas

Los barridos lineales de potencial de la primera serie experimental se muestran en las figuras n°3.1, 3.2 y 3.3. Los valores de I_c y E_{pp} se muestran en los gráficos de tendencia de la figura n°3.4 y en la tabla n°3.1. Se observa una clara tendencia a aumentar I_c así como a disminuir E_{pp} , al aumentar la cantidad de cloruro en el sistema.

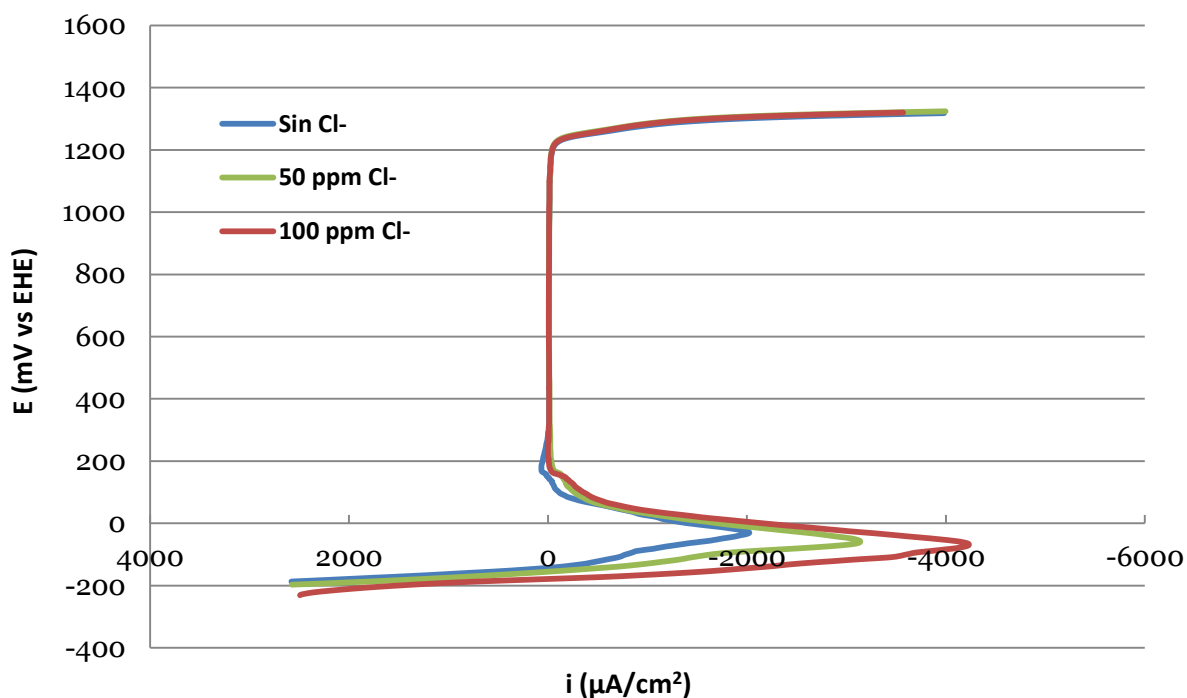


Figura N°3.1: Barrido lineal de potencial para acero inoxidable AISI 316 en soluciones cloradas aireadas, sin agitación del electrodo de trabajo.

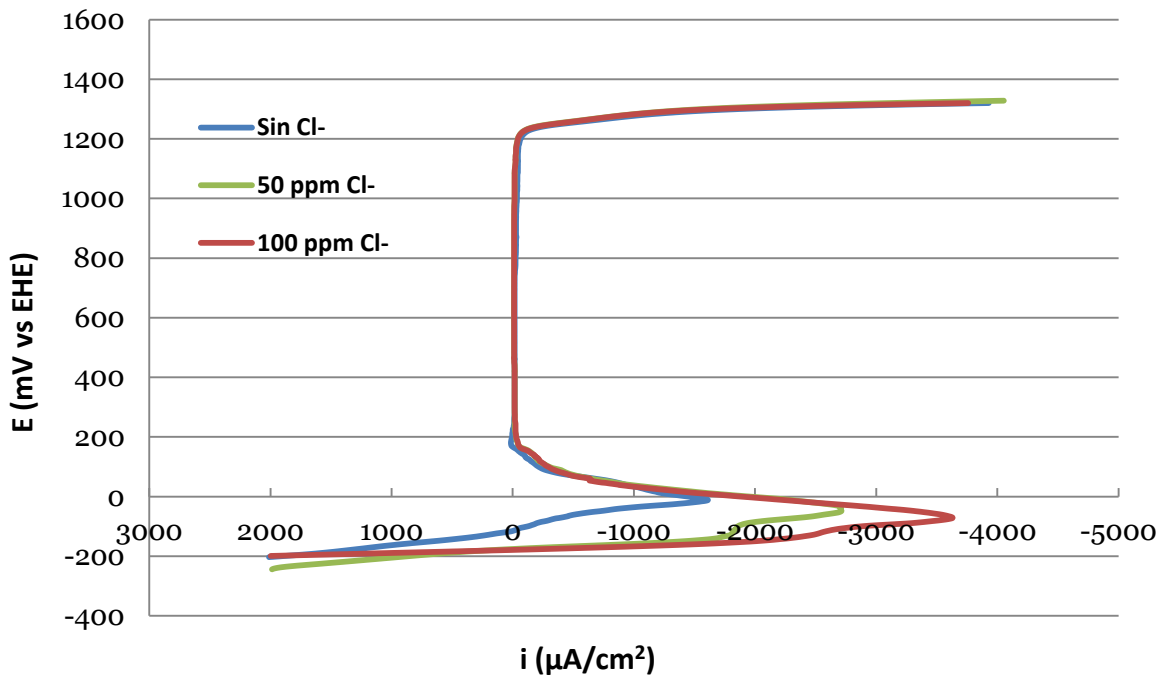


Figura N°3.2: Barrido lineal de potencial para acero inoxidable AISI 316 en soluciones cloradas aireadas. Velocidad de rotación del electrodo de trabajo: 750 RPM.

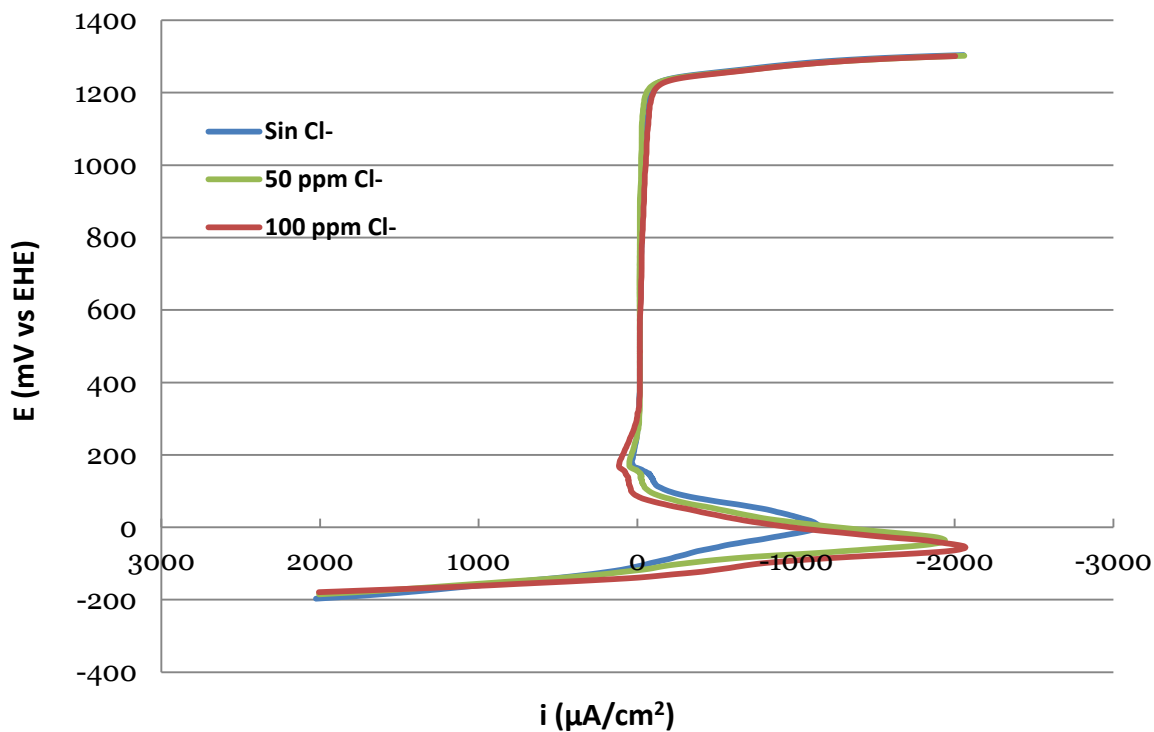


Figura N°3.3: Barrido lineal de potencial para acero inoxidable AISI 316 en soluciones cloradas aireadas. Velocidad de rotación del electrodo de trabajo: 1500 RPM.

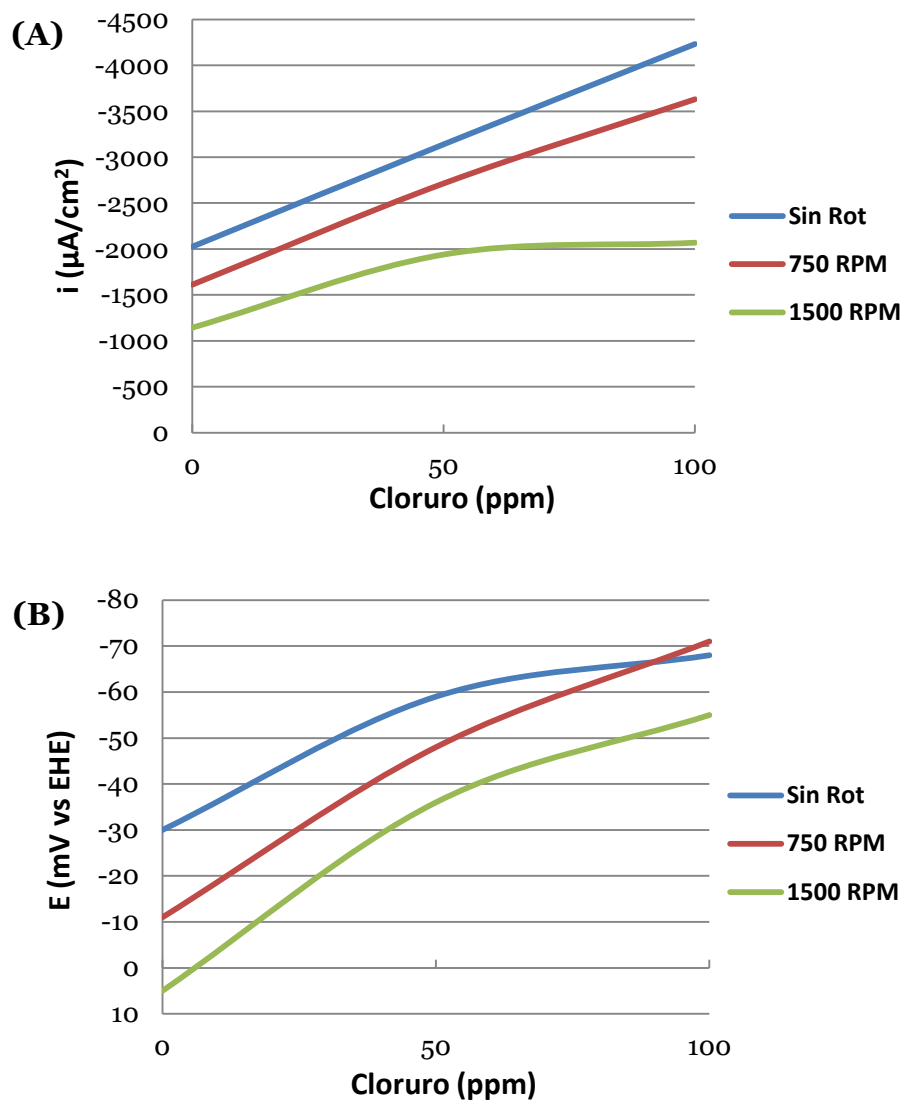


Figura N°3.4: A) I_c en función de la cantidad de cloruro. B) E_{pp} en función de la cantidad de cloruro.

Rotación (RPM)	0			750			1500		
Cloruro (ppm)	0	50	100	0	50	100	0	50	100
I_c ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	-2024.5	-3139.3	-4231.9	-1610.6	-2713.6	-3630.3	-1142.7	-1939.3	-2068.2
E_{pp} (mV vs EHE)	-30	-59	-68	-11	-48	-71	5	-36	-55

Tabla N°3.1: I_c y E_{pp} para la curva anódica en presencia de O_2 .

3.2 Barrido lineal de potencial con soluciones desaireadas

La curva anódica sin la influencia de O_2 se obtuvo de manera similar a la curva en presencia de O_2 pero con la salvedad de que se trabajó con una atmósfera inerte de N_2 . Esta atmósfera se indujo burbujando directamente N_2 a la celda. El electrodo de trabajo se mantuvo sin agitación debido a que la oxidación de Fe está controlada por la transferencia de carga [1][10]. La figura n°3.5 muestra las curvas obtenidas. La tabla n°3.2 muestra los valores de I_c y E_{pp} .

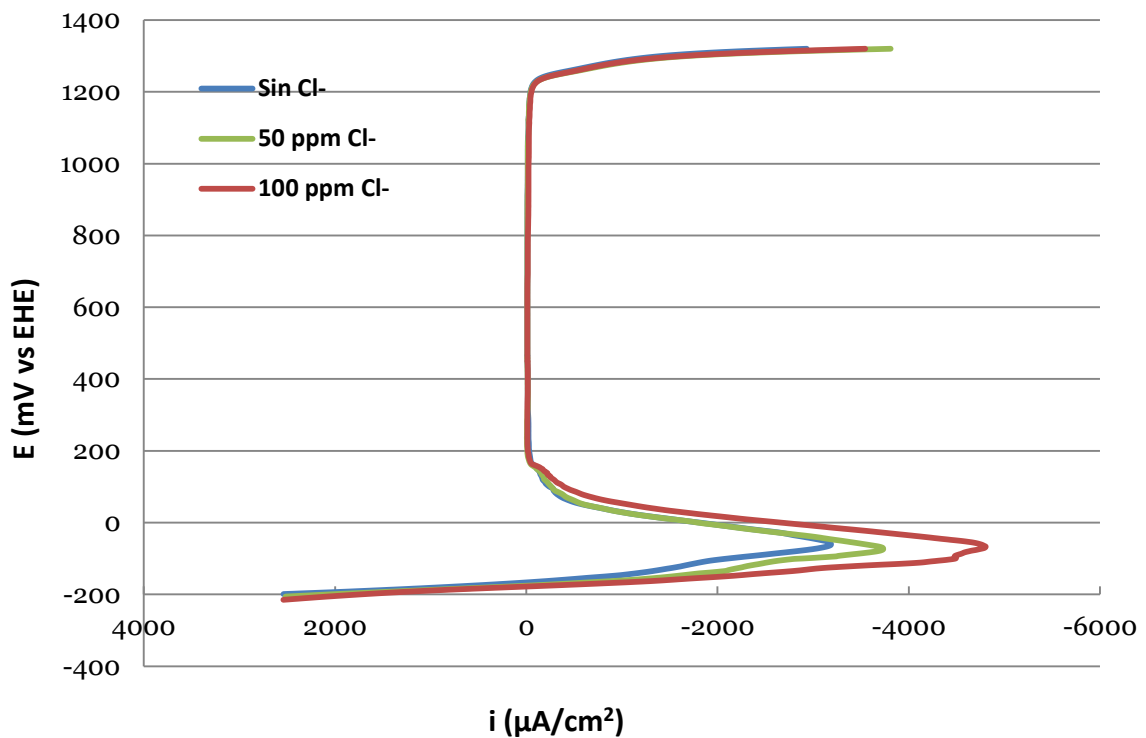


Figura N°3.5: Barrido lineal de potencial para acero inoxidable AISI 316 en soluciones cloradas desaireadas. Electrodo de trabajo sin rotación.

Cloruro (ppm)	0	50	100
I_c ($\mu A/cm^2$)	-3187.1	-3733.8	-4805.7
E_{pp} (mV vs EHE)	-60	-73	-67

Tabla N°3.2: I_c y E_{pp} para la curva anódica sin O_2 .

3.3 Corriente límite para la curva de O₂

Para obtener la corriente límite de O₂ se realizó un barrido lineal de potencial a un electrodo de trabajo de Pt. Se utilizó nuevamente rotación en el electrodo de trabajo debido a que la curva de O₂ presenta un control mixto (de masa y de carga) [13]. En este caso para lograr una mejor observación en los gráficos, se ocupó una escala logarítmica para la corriente. Las figuras n^o3.6, 3.7 y 3.8 muestran las curvas obtenidas. Cabe mencionar que el brusco aumento de la corriente a potenciales cercanos a 0 mV VS EHE se debe a la aparición de la semi-reacción de H₂ mostrada en la ecuación n^o3, que en este sistema se ve catalizada por el electrodo de trabajo de Pt.

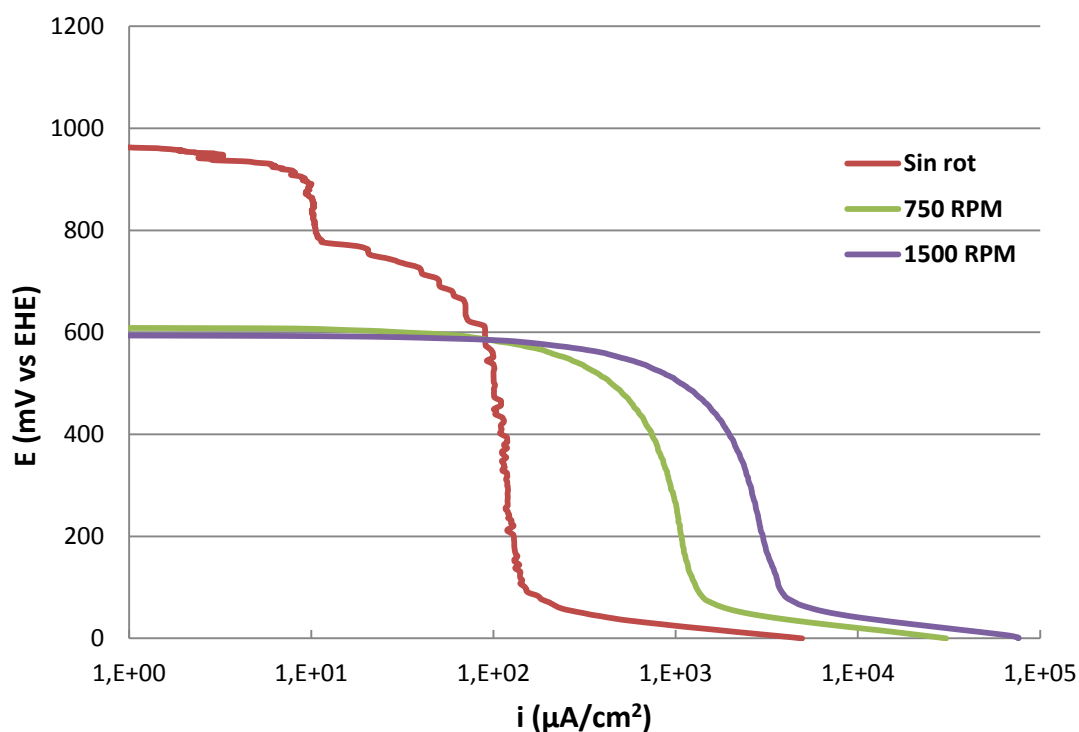


Figura N^o3.6: Barrido lineal de potencial para la curva de O₂ en solución sin cloruro.

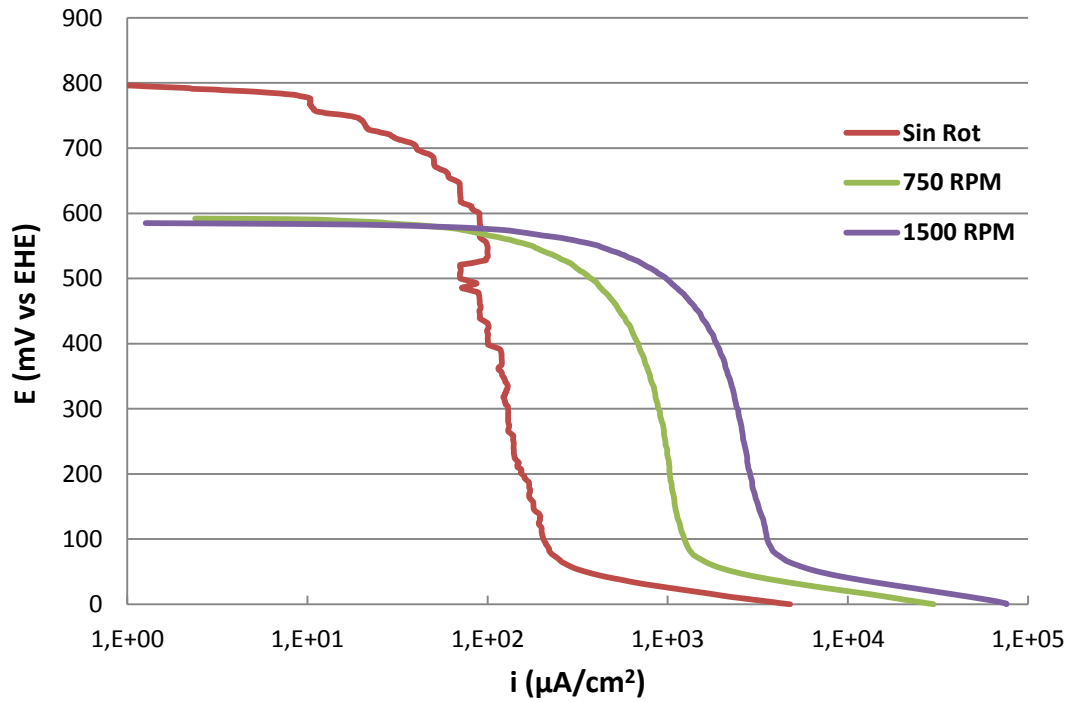


Figura N°3.7: Barrido lineal de potencial para la curva de O₂ en solución con 50 ppm de cloruro.

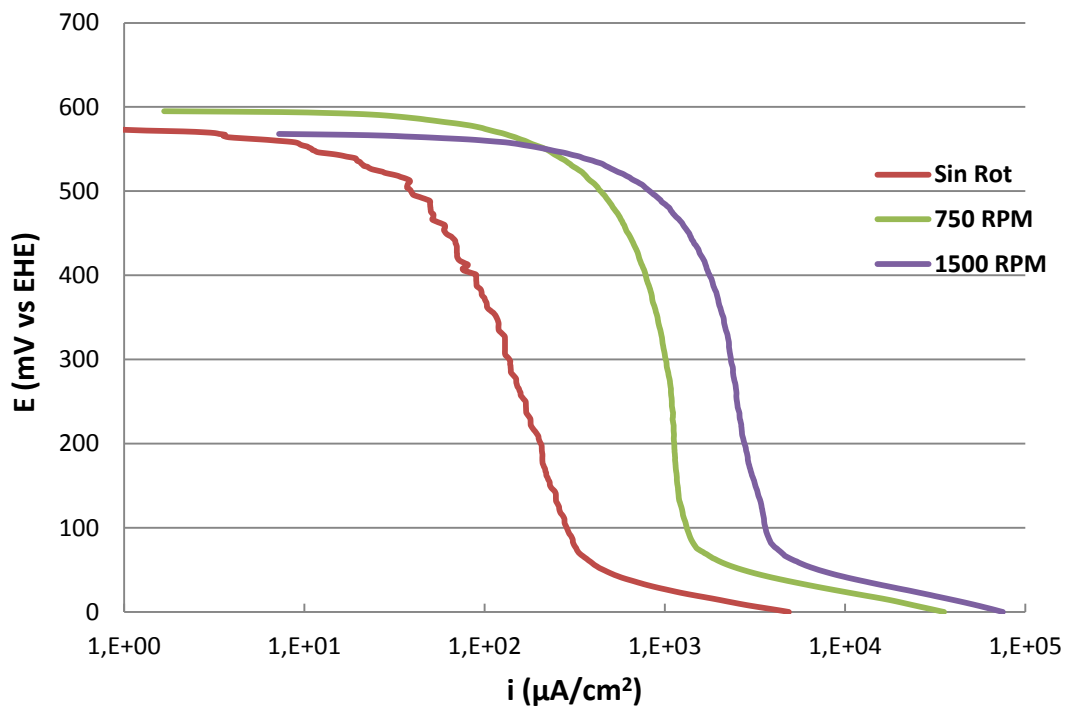


Figura N°3.8: Barrido lineal de potencial para la curva de O₂ en solución con 100 ppm de cloruro.

3.4 E_{corr} para soluciones con Cu/Fe

Las mediciones de potencial de reposo para soluciones con Cu/Fe se realizaron para poder determinar el efecto de estas especies sobre el potencial de equilibrio del acero para lo cual se trabajó con las soluciones n°4 y 5. Se escogió un valor de Cu similar al de un electrolito industrial (40 g/l) y un valor de Fe un poco mayor al promedio de manera de fijar un caso extremo (5 g/l) [15]. En cuanto a la cantidad de cloruro también se seleccionó la mayor concentración posible, es decir 100 ppm. Se agregó Fe en forma de ferroso y férrico en cantidades equivalentes. La imagen n°3.9 muestra el potencial de reposo en el tiempo para estas soluciones. La tabla n°3.3 muestra los potenciales de reposo finalmente obtenidos.

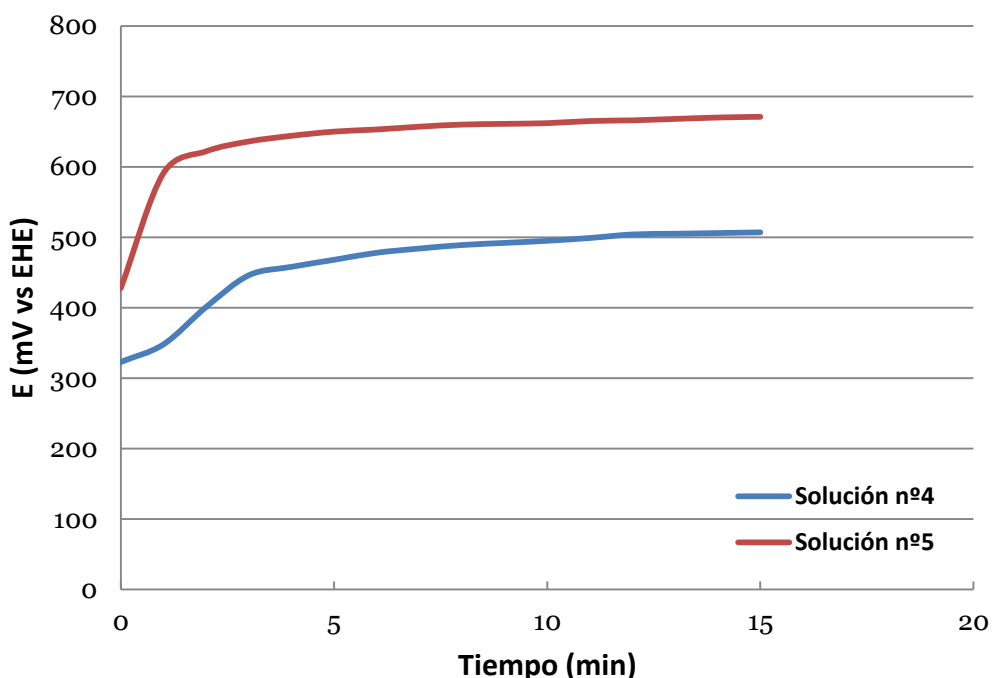


Figura n°3.9: Potencial de reposo en el tiempo de acero inoxidable AISI 316 en soluciones aireadas con Cu/Fe.

	Solución n°4	Solución n°5
Potencial de Reposo (mV vs EHE)	500	670

Tabla N°3.3: Potencial de reposo de acero inoxidable AISI 316 en soluciones con Cu/Fe.

3.5 Cronoamperometría

Se realizó una cronoamperometría al electrodo de acero utilizando los potenciales mostrados en la tabla n°3.2 y un potencial algo mayor para suponer un caso más desfavorable (por ejemplo variaciones en las cantidad de Cu o Fe). Se utilizó la solución n°3 de manera de trabajar en el peor escenario posible (en cuanto a cloruro). Se pretende observar algún indicio de formación de picaduras en la corriente medida. La figura n°3.10 muestra los resultados obtenidos.

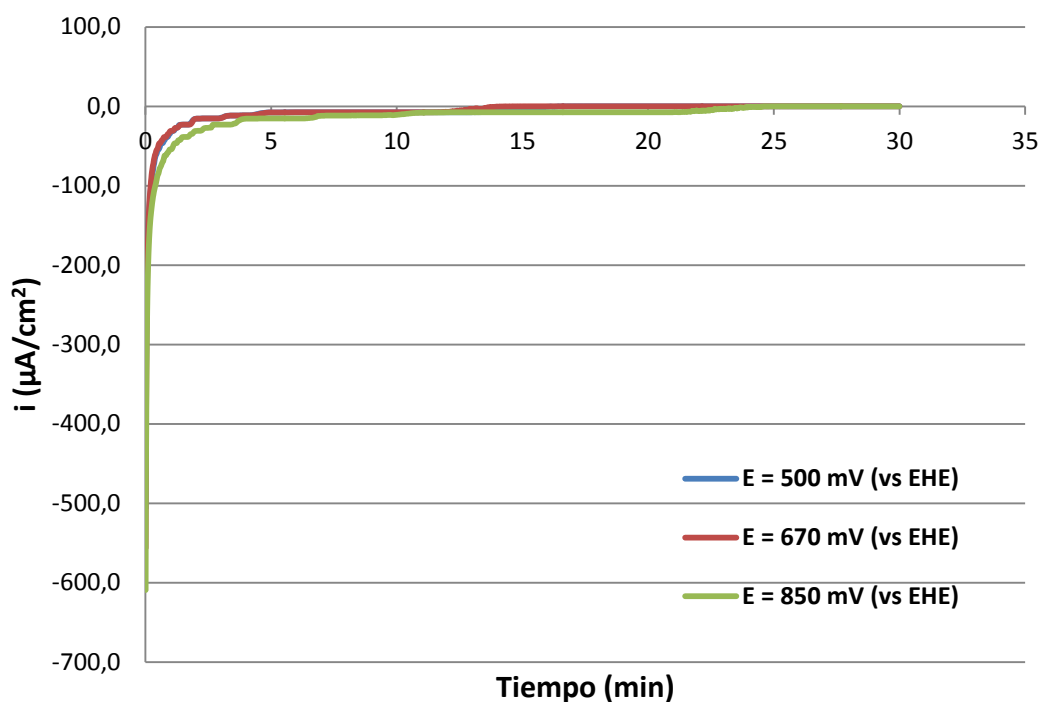


Figura N°3.10: Cronoamperometría de acero inoxidable AISI 316 en solución aireada y 100 ppm de cloruro.

4 Análisis y discusiones

4.1 I_c y E_{pp}

El efecto del cloruro en I_c y E_{pp} se observa de manera general en las figuras n°3.1, 3.2, 3.3 y más claramente en la figura n°3.4 y en la tabla n°3.1.

Para I_c en el caso de las soluciones aireadas, se observa que su valor aumenta a medida que aumenta la cantidad de cloruro en el sistema. Este aumento es bastante notorio y puede de hecho observarse a simple vista en las figuras n°3.1, 3.2 y 3.3 y llega a ser incluso superior a $2000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ al variar la cantidad de cloruro de 0 a 100 ppm (en los casos en que la velocidad de agitación del electrodo de trabajo fue 0 y 750 RPM). Esta tendencia se observa nuevamente en el caso de las soluciones desaireadas como muestra la figura n°3.5 y la tabla n°3.2. Lo anterior concuerda con los datos de tendencia encontrados en la literatura [1]. Por otro lado de la figura n°3.4 puede también desprenderse que I_c disminuye cuando aumenta la agitación en el sistema. Lo anterior se justifica en lo observado en las figuras n°3.6, 3.7 y 3.8, es decir, que la corriente del O_2 crece cuando aumenta la agitación del sistema. Este crecimiento se debe a que la curva refleja un mecanismo de control por transferencia de masa [10] [13], por lo que se comporta según lo mostrado en la ecuación n°10. En esta ecuación el valor de la corriente crece con la agitación debido a que aumenta la corriente límite, aumento que se justifica en la ecuación n°9 pues al aumentar la agitación del sistema disminuye el grosor de la capa límite. Como la corriente del O_2 es una curva catódica, al aumentar su valor decrece el valor de la corriente total del sistema (pues la corriente total del sistema es negativa en este caso).

Para E_{pp} en el caso de las soluciones aireadas, se observa que su valor decrece a medida que aumenta la cantidad de cloruro en el sistema. Sin embargo esta variación es pequeña y de hecho no puede observarse a simple vista en las figuras n°3.1, 3.2 y 3.3, llegando a ser cuando mucho de 60 mV al aumentar el cloruro de 0 a 100 ppm (en el caso en que la velocidad de agitación del electrodo de trabajo fue de 750 RPM), valor pequeño comparado con la escala de trabajo. Al ser tan pequeña la variación de E_{pp} puede asumirse que en realidad ésta es debida a la variabilidad probabilística del fenómeno o a ruidos en los datos. De este modo E_{pp} no varía con la cantidad de cloruro. Para el caso de las soluciones desaireadas, no se observa una tendencia clara en los datos de E_{pp} como muestra la tabla n°3.2, sin embargo la variación de su valor al variar el cloruro, nuevamente es pequeña y despreciable por las mismas razones mencionadas

anteriormente. Ante esto se concluye que E_{pp} no depende del cloruro para ninguno de los sistemas estudiados. Esto último concuerda con los datos de tendencia encontrados en la literatura [1].

4.2 Curva de O_2

Para observar el efecto del cloruro en la curva de O_2 se calculan primero las corrientes límites asociadas a cada una de las curvas. Las figuras 3.6, 3.7 y 3.8 presentan un crecimiento notorio de la corriente mientras el potencial se acerca a 0 mV vs EHE. Esto se debe a que a ese potencial comienza a ocurrir la reacción de hidrógeno mostrada en la ecuación n°3. Para calcular la corriente límite de las curvas se usó interpolación polinomial de los datos, ocupando el software Matlab. El detalle de los polinomios obtenidos para cada caso así como el procedimiento de cálculo se indica en el anexo B. Las figuras n°4.1, 4.2 y 4.3 muestran las curvas de O_2 y la curva de ajuste obtenida. La tabla n°4.1 muestra el valor de la corriente límite para cada caso.

Los valores de corriente límite no varían sustancialmente en función de la cantidad de cloruro en el sistema y además no siguen una tendencia clara. Lo anterior no concuerda con lo encontrado en la literatura [1][10], en donde se plantea que i_L del O_2 debería disminuir con el aumento del cloruro en el sistema debido al aumento de la viscosidad del electrolito. Para el caso en estudio, la cantidad de cloruro varía muy poco como para influir de manera apreciable en la viscosidad del electrolito por lo que se puede deducir que este efecto queda minimizado y oculto por la variabilidad probabilística del fenómeno.

En cuanto a la velocidad de rotación del electrodo, se observa que i_L aumenta notablemente su valor al aumentar la agitación, aumento justificado anteriormente debido a que la curva de O_2 presenta un mecanismo de control por transferencia de masa.

Del análisis de las curvas anódica y catódica puede concluirse entonces que el efecto del cloruro, para el sistema en estudio, está más que nada en la curva anódica del acero, mientras que la curva catódica está más bien influenciada por la velocidad de rotación del electrodo de trabajo.

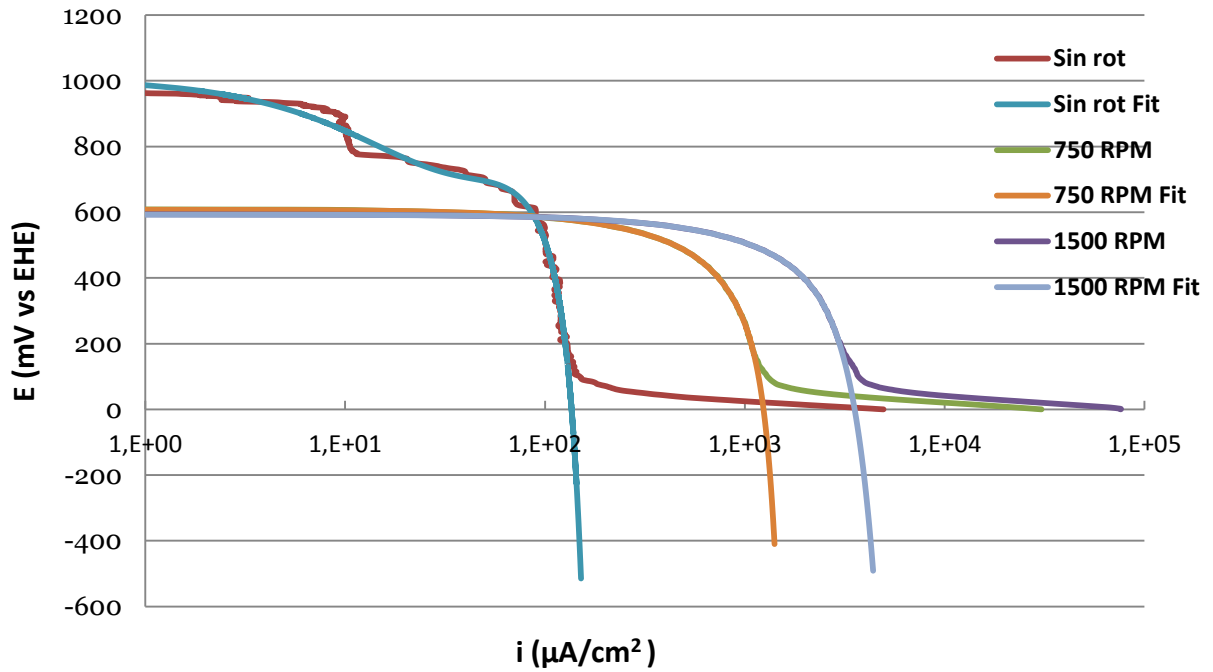


Figura nº4.1: Curva de O₂ y su interpolación, solución sin cloruro.

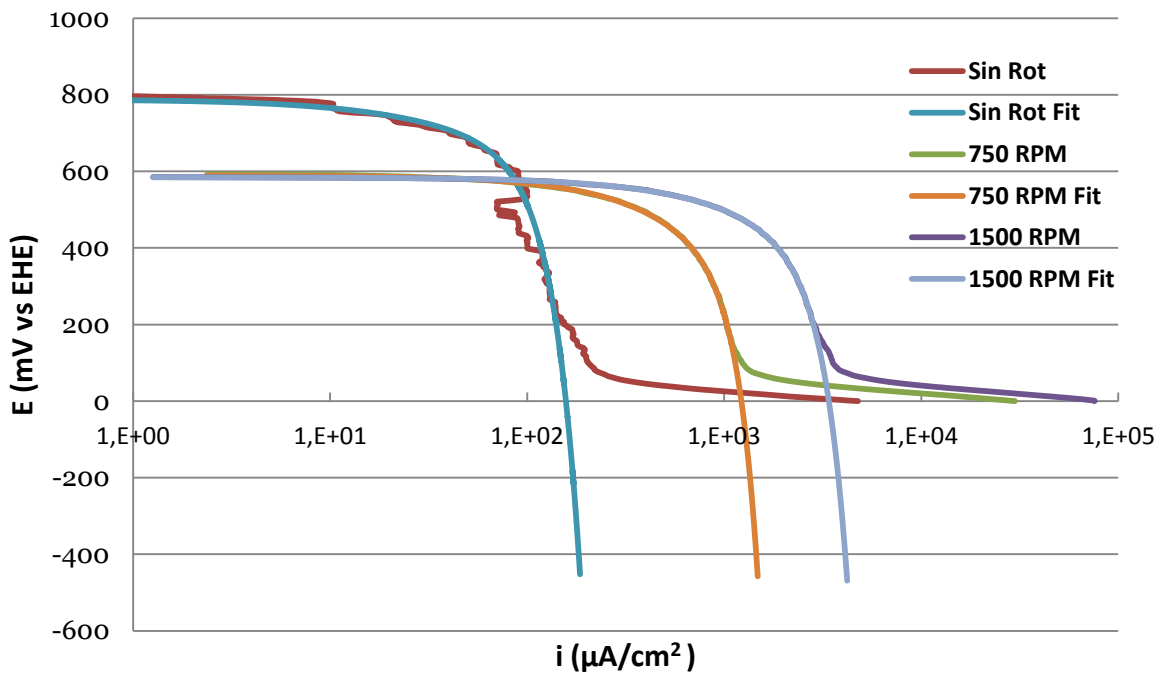


Figura Nº4.2: Curva de O₂ y su interpolación, solución con 50 ppm de cloruro.

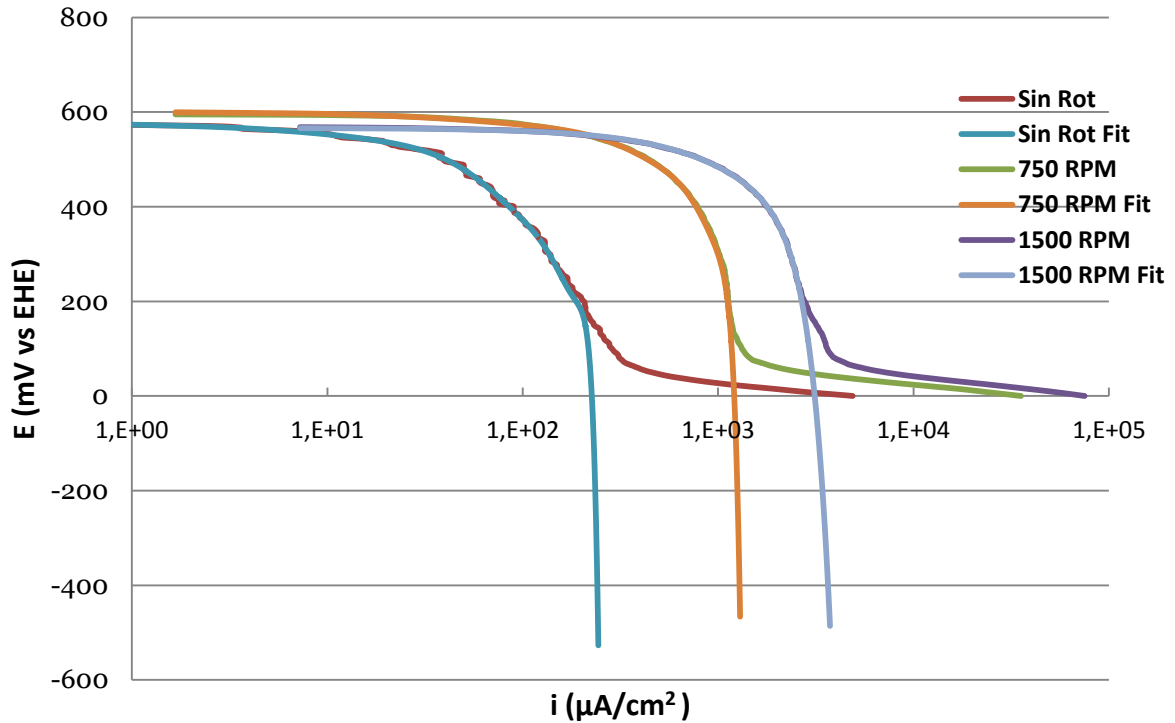


Figura N°4.3: Curva de O₂ y su interpolación, solución con 100 ppm de cloruro.

Corriente límite (μA/cm ²)			
Cloruro (ppm)	0	50	100
Sin rotación	141.1	169.7	231.6
750 RPM	1297	1313.4	1247.2
1500 RPM	3722.8	3632	3354.4

Tabla N°4.1: Corriente límite para las curvas de O₂.

4.3 Sensibilidad

Para el análisis de sensibilidad basta comprobar los puntos de intersección entre las curvas interpoladas de O₂ y las curvas anódicas de la figura n°3.5. El lugar de la intersección indica la zona en la que se encontrará el sistema y por lo tanto dará una idea de su comportamiento. Las figuras n°4.4, 4.5 y 4.6 muestran las intersecciones de las curvas. Cabe destacar que para que el sistema se encuentre pasivado basta que i_L del O₂ sea mayor que I_c de la curva anódica, de este modo se asegura que no ocurra intersección de las curvas anódica y catódica en la zona activa.

Se observa que en la figura nº4.4 hay dos intersecciones para las curvas de O_2 obtenidas con velocidad de rotación de electrodo de 0 y 750 RPM, por lo tanto se trata de puntos inestables en los que el sistema puede comportarse como cualquiera de los dos puntos. Para la curva de O_2 obtenida con una velocidad de rotación de 1500 RPM, se obtiene un solo punto de intersección en la zona pasiva y por lo tanto el sistema se comporta de manera estable pasivado. En la figura nº4.5 se observan solo puntos inestables ya que todas las curvas de O_2 intersectan en 2 puntos a la curva anódica. Lo mismo sucede con la figura nº4.6. Lo anterior viene a demostrar el efecto más notorio del cloruro en estos sistemas, así como también la contribución de la agitación. El aumento de I_c debido al aumento del cloruro en el sistema favorece la inestabilidad pues se requiere una mayor corriente límite de la curva catódica para evitar la intersección en la zona activa de la curva anódica. El aumento de la velocidad de agitación en el sistema favorece el aumento de la corriente límite de la curva de O_2 ayudando a que sobrepase el valor de I_c de la curva anódica y por lo tanto favoreciendo la estabilidad del sistema en la zona pasiva.

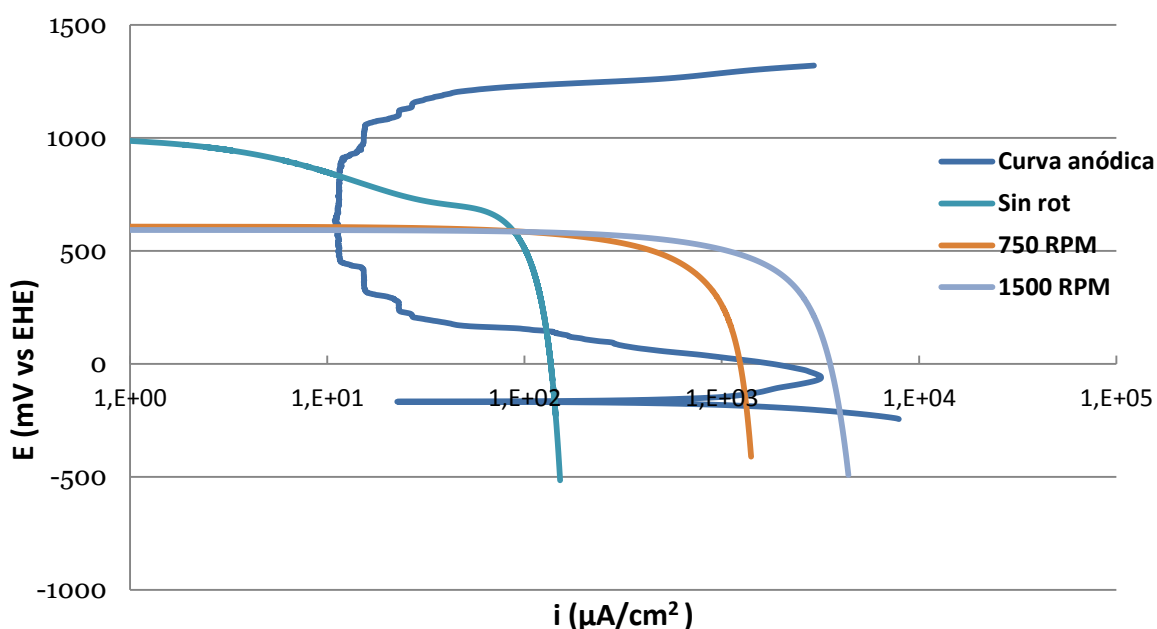


Figura N°4.4: Intersección de la curva anódica con las curvas de O_2 , solución sin cloruro.

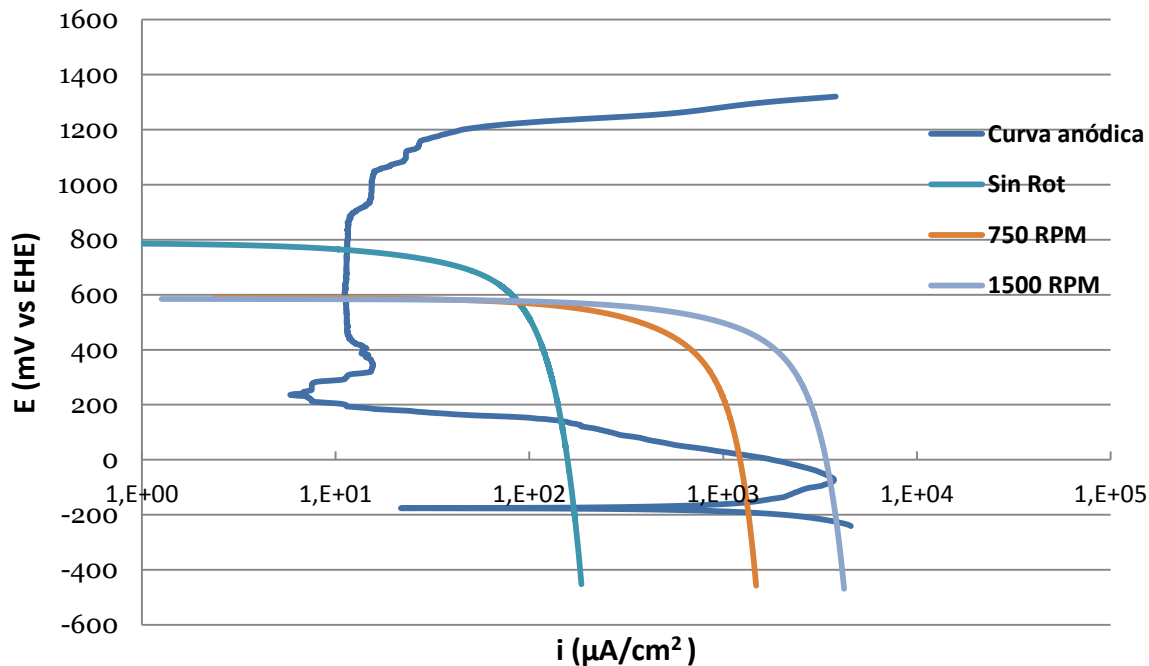


Figura N°4.5: Intersección de la curva anódica con las curvas de O₂, solución con 50 ppm de cloruro.

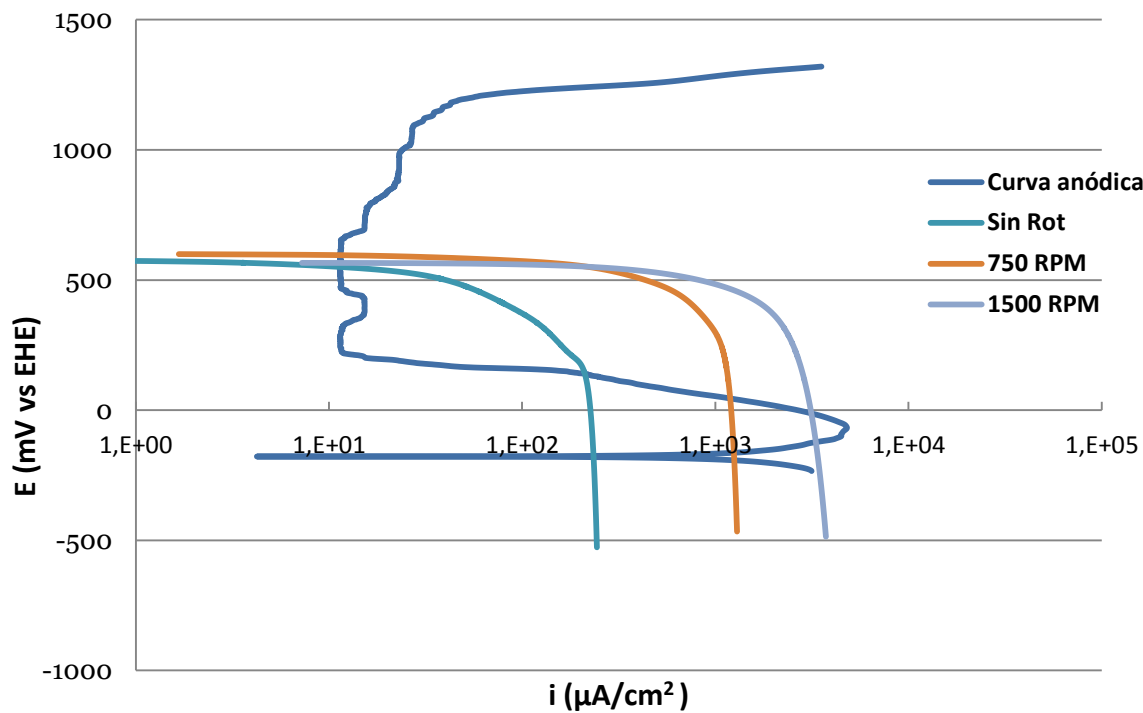


Figura N°4.6: Intersección de la curva anódica con las curvas de O₂, solución con 100 ppm de cloruro.

4.4 Análisis en la zona pasiva

Para observar el comportamiento del sistema en los alrededores de la zona pasiva se realizó un zoom a las curvas obtenidas con soluciones aireadas de las figuras n°3.1, 3.2 y 3.3 así como también a las curvas obtenidas con soluciones desaireadas de la figura n°3.5. La idea es poder observar las variaciones de la corriente en la zona de pasivación (I_p) en función de la cantidad de cloruro, así como E_t y el potencial al que se muestra el indicio de la primera picadura (E_{pic}). El zoom obtenido puede observarse en las figuras n°4.7, 4.8, 4.9 y 4.10. Los valores obtenidos de I_p , E_t y E_{pic} se muestran en la tabla n°4.2.

Para I_p en el caso de las soluciones aireadas, no se observa una tendencia clara en los datos aunque los valores se encuentran dentro de un rango pequeño (entre 10 y 15 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$), por lo que se puede asumir que su variación se debe a la variabilidad estocástica del fenómeno o a ruidos en los datos, y el efecto del cloruro queda oculto (debido a la pequeña cantidad utilizada). Para las soluciones desaireadas se observa que I_p aumenta cuando aumenta el cloruro, tendencia que concuerda con los datos de la literatura [1].

Para E_t , no se observa una variación significativa para ninguno de los casos estudiados, por lo que se puede concluir que su valor es independiente de la cantidad de cloruro en el sistema.

Para E_{pic} en el caso de las soluciones aireadas, no se observa tendencia alguna en los datos. Lo anterior no concuerda con la tendencia esperada, esto es, que E_{pic} disminuya con la cantidad de cloruro [1]. Esto se debe al hecho de que es demasiado pequeña la variación en la cantidad de cloruro entre los casos estudiados y por lo tanto pesa más la variabilidad probabilística del fenómeno que la influencia del cloruro en el sistema. Loto et Al. [16] encontraron una tendencia más cercana a la esperada al realizar sus experimentos con una cantidad mucho más significativa de cloruro, utilizando 20 g/l de NaCl lo que se traduce en 12000 ppm de cloruro, es decir, 120 veces más cloruro que la utilizada en la presente experiencia. Para el caso de las soluciones desaireadas, si se obtiene la tendencia esperada.

En la figura n°4.7, se observa un leve aumento de la corriente para las tres curvas una vez que el potencial excede E_{pic} (y se mantiene por debajo de E_t). Lo anterior se debe a la iniciación y propagación de picaduras metaestables. Estas picaduras son similares a las estables salvo que se repasan en un corto periodo de tiempo (1 a 20 segundos) [17]. Al seguir aumentando el potencial finalmente se llega a la zona transpasiva sin poder llegar a la formación de picaduras estables.

En la figura n°4.8, las curvas se comportan de manera similar a las curvas de la figura n°3.18 aunque se observa un aumento más marcado de la corriente con el potencial en la curva sin cloruro, indicio de la formación de picaduras algo más estables.

En la figura n°4.9, se observa un aumento más significativo en la corriente una vez que el potencial excede E_{pic} . Lo anterior se debe a que una o más picaduras metaestables pueden haberse estabilizado, posiblemente por la formación de depósitos de corrosión producto de la actividad de picaduras metaestables previas.

En la figura n°4.10 se observa un comportamiento similar al de las curvas de la figura n°3.17, es decir solo formación de picaduras metaestables.

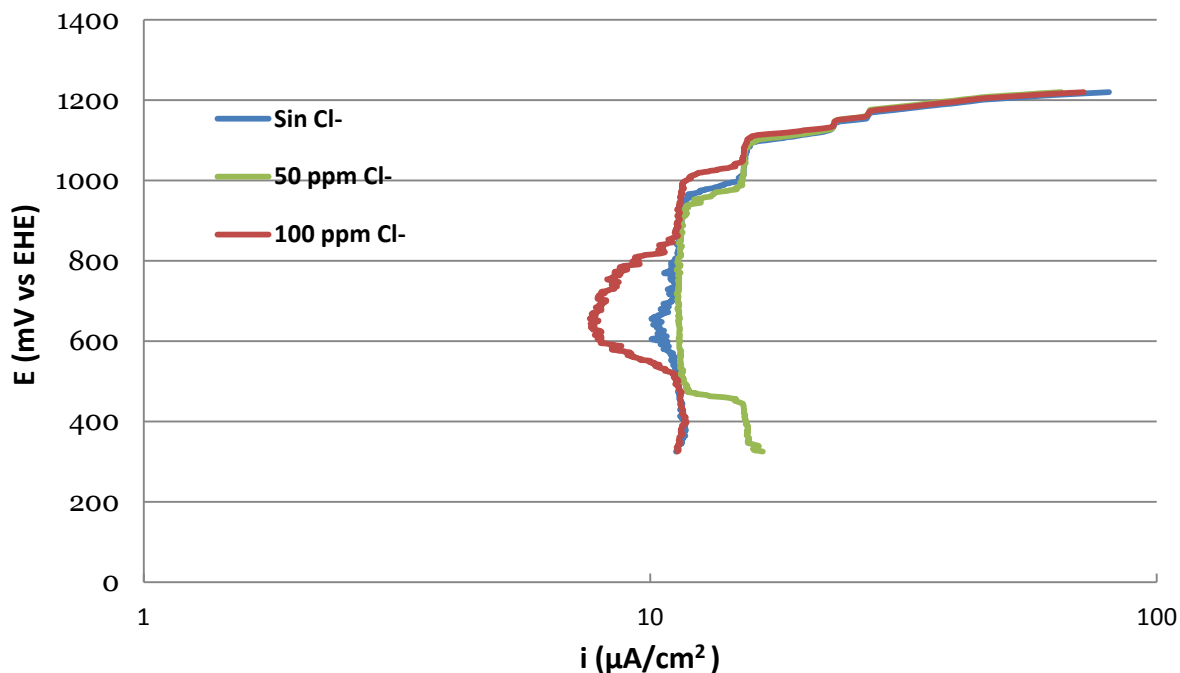


Figura N°4.7: Zoom en la zona pasiva de las curvas anódicas obtenidas con soluciones aireadas y sin rotación en el electrodo de trabajo.

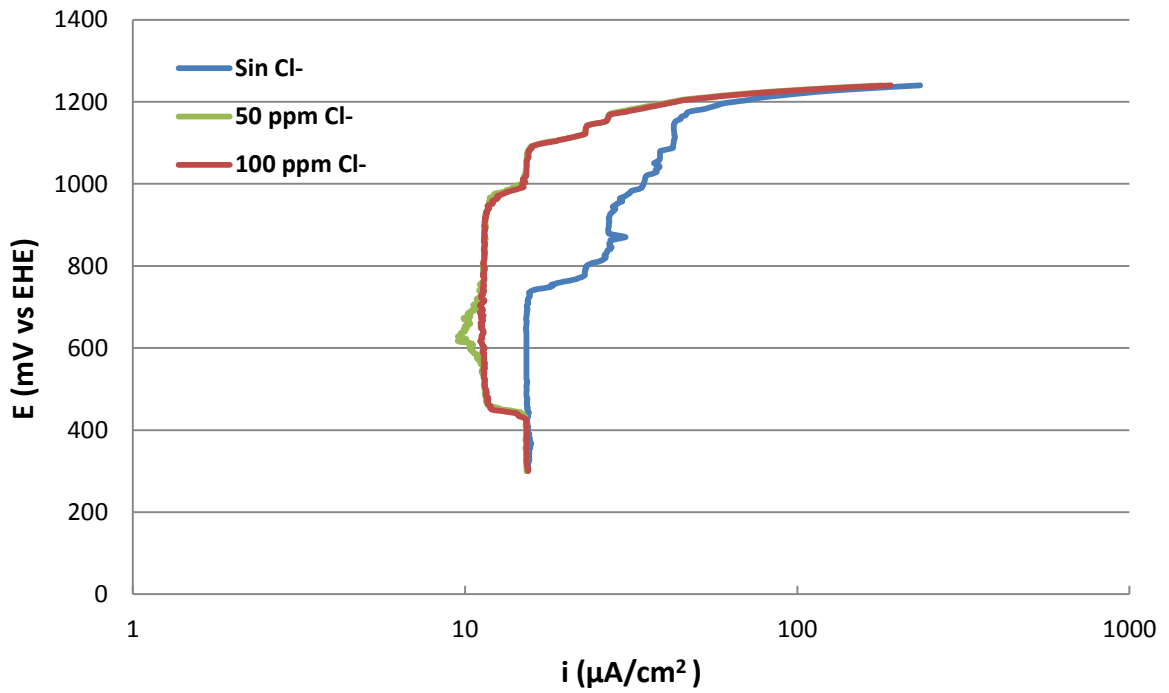


Figura N°4.8: Zoom en la zona pasiva de las curvas anódicas obtenidas con soluciones aireadas y 750 RPM de rotación en el electrodo de trabajo.

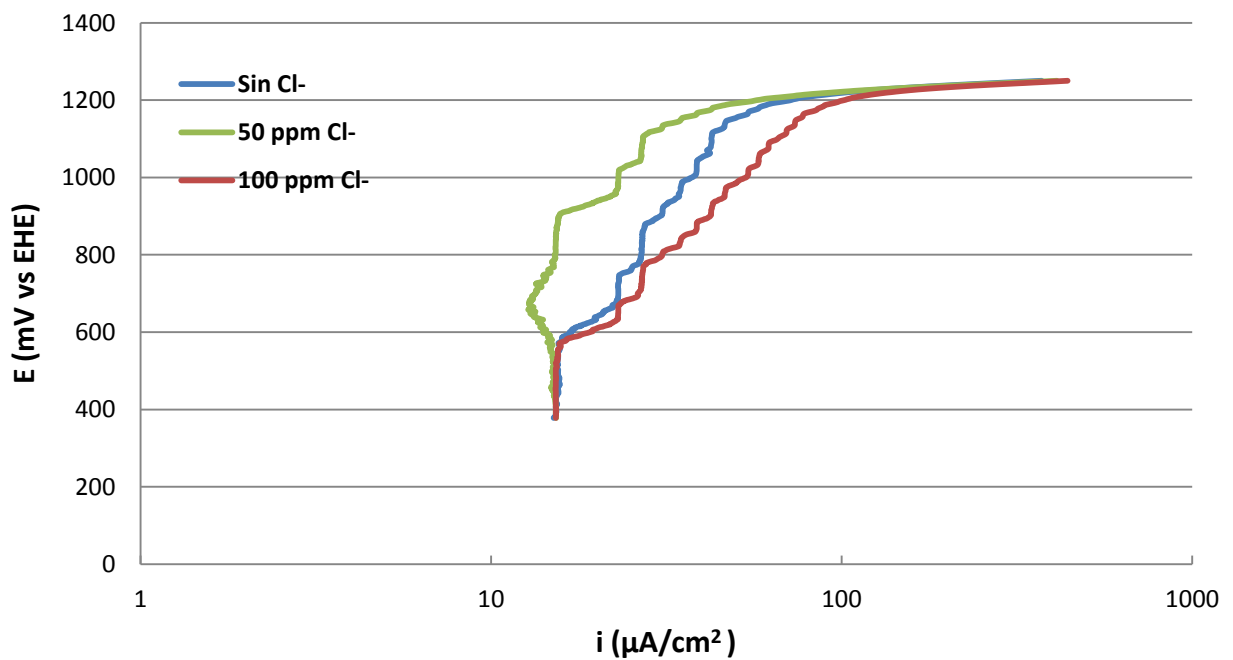


Figura N°4.9: Zoom en la zona pasiva de las curvas anódicas obtenidas con soluciones aireadas y 1500 RPM de rotación en el electrodo de trabajo.

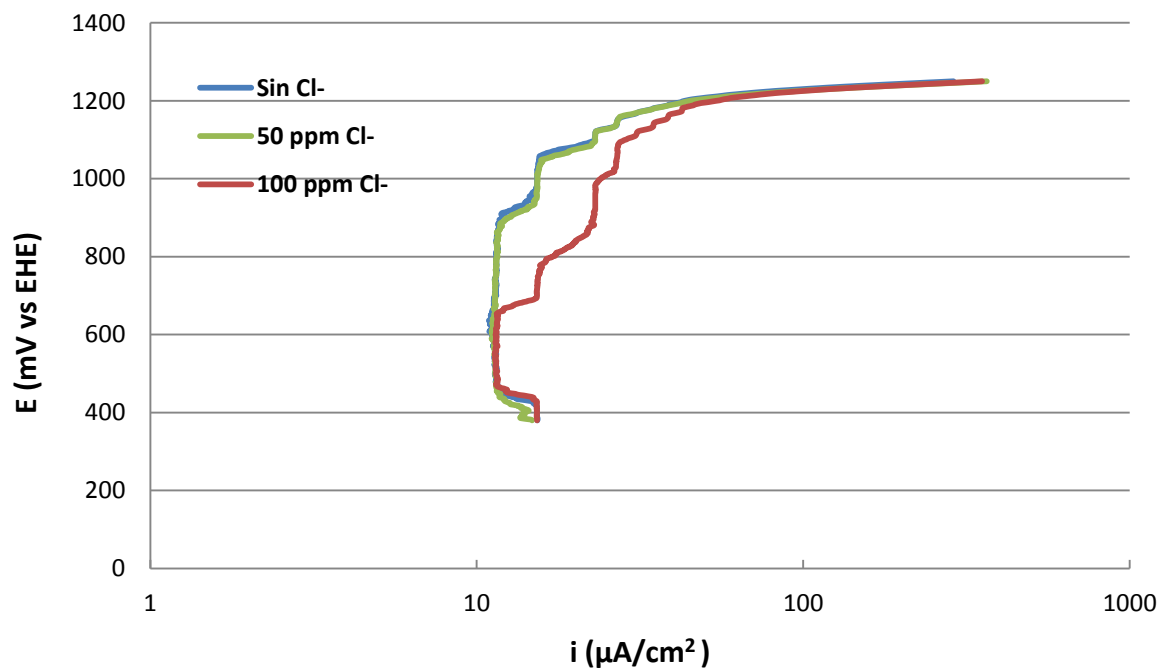


Figura N°4.10: Zoom en la zona pasiva de las curvas anódicas obtenidas con soluciones desaireadas y sin rotación en el electrodo de trabajo.

Rotación (RPM)	0			750			1500		
Soluciones aireadas									
Cloruro (ppm)	0	50	100	0	50	100	0	50	100
E _{pic} (mV vs EHE)	940	920	980	730	940	950	570	890	560
I _p (μA/cm ²)	11.2	11.5	10.1	15.4	11.1	11.5	15.5	14.7	15.4
E _t (mV vs EHE)	1160	1160	1160	1160	1160	1160	1180	1180	1180
Soluciones desaireadas									
Cloruro (ppm)	0	50	100						
E _{pic} (mV vs EHE)	900	870	640						
I _p (μA/cm ²)	11.3	11.4	11.6						
E _t (mV vs EHE)	1170	1170	1170						

Tabla N°4.2: I_p, E_t y E_{pic} para las curvas anódicas.

4.5 Expresiones cinéticas

En la sección nº4.3 se determinó la estabilidad del sistema, obteniéndose que para la mayoría de los casos en estudio la intersección de las curvas anódica y catódica ocurría en dos puntos: uno en la zona activa y otro en la zona pasiva. Para calcular la velocidad de corrosión en la zona activa, se procederá a determinar las expresiones cinéticas para cada uno de los subprocessos involucrados, en una vecindad del potencial de reposo. Finalmente ocupando la ecuación nº11 se calculará I_{corr} para cada caso. Se calculará también I_{corr} en la zona activa para las curvas obtenidas con soluciones desaireadas.

Para un metal con comportamiento activo-pasivo, la zona activa está definida entre los puntos A y C de la figura nº4.11. La zona entre B y C comprende la zona anódica de la curva. Cuando la corriente se acerca a I_c (punto C) la curva anódica se desvía del comportamiento típico de un metal activo debido a la proximidad de la zona pasiva, por lo que para obtener los parámetros cinéticos correctos, es necesario limitar la zona activa a valores por debajo del punto C. Notar que cuando la curva anódica se desvía del comportamiento de un metal activo típico, cambia su concavidad, por lo tanto en ese punto debe cumplirse que:

$$\frac{\partial^2 i}{\partial E^2} = 0, \quad E \in [E_{corr}, E_{pp}] \quad (15)$$

La ecuación nº15 permite fijar un criterio para la determinación de la vecindad del potencial de reposo a utilizar para el cálculo de las expresiones cinéticas. Los gráficos de la figura nº4.12 muestran los intervalos de potencial obtenidos para cada caso.

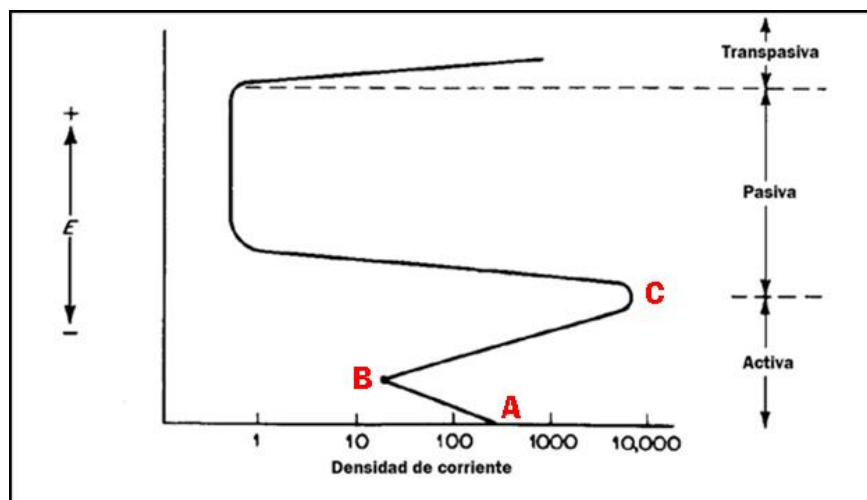


Figura Nº4.11: Caracterización de la zona activa de un metal con comportamiento activo-pasivo.

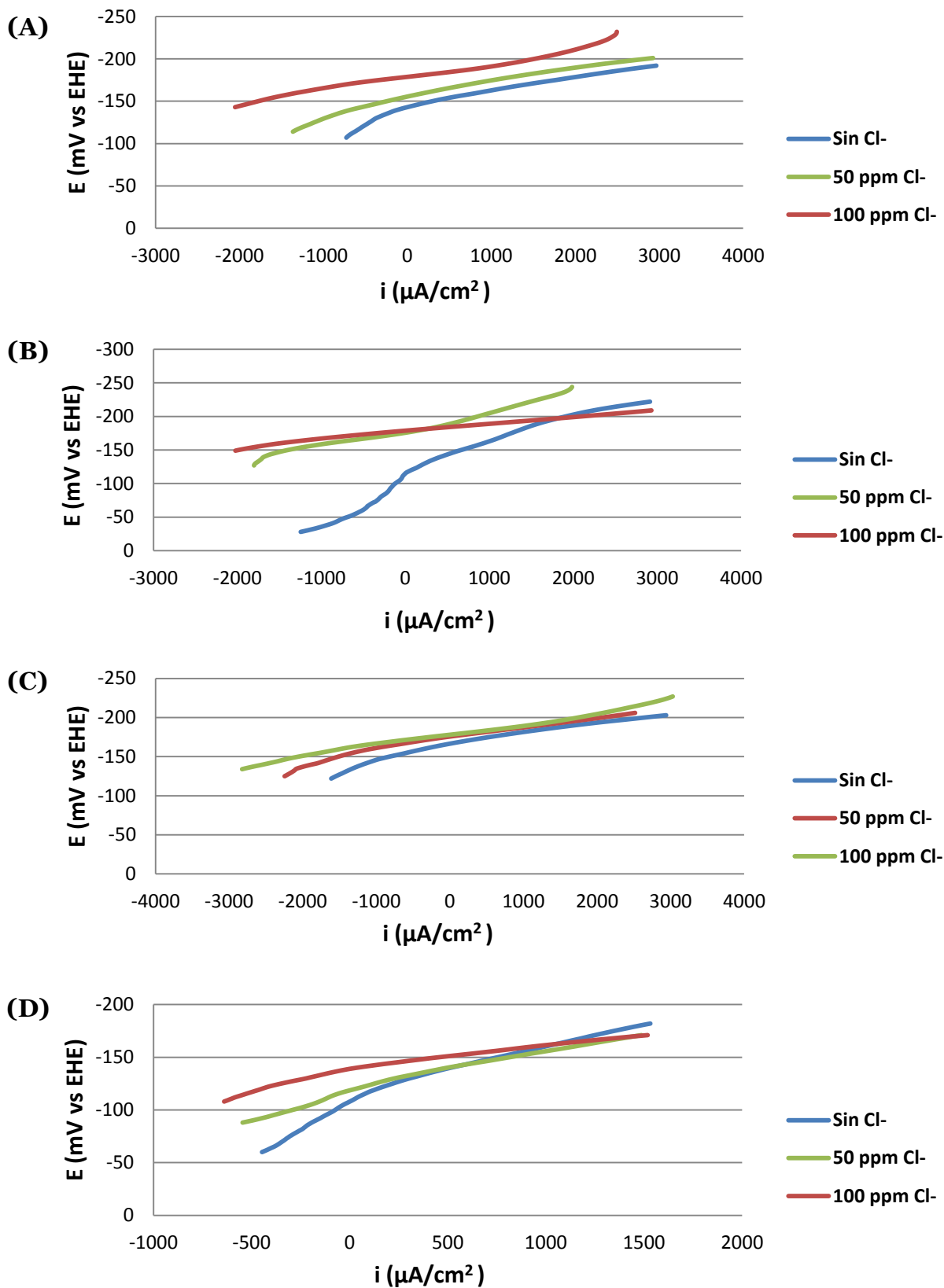


Figura N°4.12: Curvas en torno al potencial de reposo. A) Solución aireada, sin rotación. B) Solución aireada, 750 RPM de rotación. C) Solución aireada, 1500 RPM de rotación. D) Solución desaireada, sin rotación.

Para el cálculo de las expresiones cinéticas, se asume que las curva de H₂ y de Fe están solo controladas por transferencia de carga mientras que la curva de O₂ presenta un control mixto [1] [10]. De este modo las cinéticas de H₂ y Fe se rigen por la ecuación de Tafel, mientras que la cinética del O₂ se rige por la ecuación n°10. Se define la pendiente de la curva de Tafel anódica como:

$$t_a = \frac{2.3RT}{(1 - \alpha)nF} \quad (16)$$

Y análogamente la pendiente de la curva de Tafel catódica como:

$$t_c = -\frac{2.3RT}{\alpha nF} \quad (17)$$

Reemplazando en la ecuación de Tafel se obtiene:

$$i_{Fe} = i_{oFe} e^{\left(\frac{2.3}{t_{Fe}}\eta\right)} \quad (18)$$

$$i_{H2} = i_{oH2} e^{\left(\frac{2.3}{t_{H2}}\eta\right)} \quad (19)$$

Por otro lado notar que para valores de potencial muy catódicos la corriente del O₂ tiende al valor de su corriente límite. De hecho de las figuras 4.4, 4.5 y 4.6 se puede deducir que al llegar a la zona del potencial de reposo de la curva anódica, la corriente de O₂ es esencialmente la corriente límite. Así una de las cinéticas puede simplificarse asumiendo:

$$i_{O2} = i_{LO2} \quad (20)$$

El ajuste de parámetros para las otras dos cinéticas se realizó mediante el software de optimización desarrollado en Matlab por Cáceres et al. [13] [18]. Este software asume que la corriente total es igual a la suma de las corrientes de los semi-procesos, es decir:

$$i = i_{Fe} + i_{H2} + i_{O2} \quad (21)$$

$$i - i_{O2} = i_{oFe} e^{\left(\frac{2.3}{t_{aFe}}\eta\right)} + i_{oH2} e^{\left(\frac{2.3}{t_{cH2}}\eta\right)} \quad (22)$$

La corriente total *i* se obtiene de las mediciones del equipo. El software obtiene los parámetros de la ecuación anterior por el método de minimización de la suma de los

errores cuadráticos. El anexo C muestra el detalle del cálculo de los parámetros. La figura n°4.13 muestra un cálculo representativo de los ajustes realizados (se tomó el caso con 50 ppm de cloruro y 1500 RPM). La tabla n°4.3 resume los parámetros para todas las curvas obtenidas con soluciones sin O₂. La tabla n°4.4 resume los parámetros para todas las curvas obtenidas con soluciones con O₂. Los datos para la curva sin cloruro y 1500 RPM de agitación no se calcularon por ser un sistema estable cuya velocidad de corrosión está en la zona pasiva como muestra la figura n°4.4.

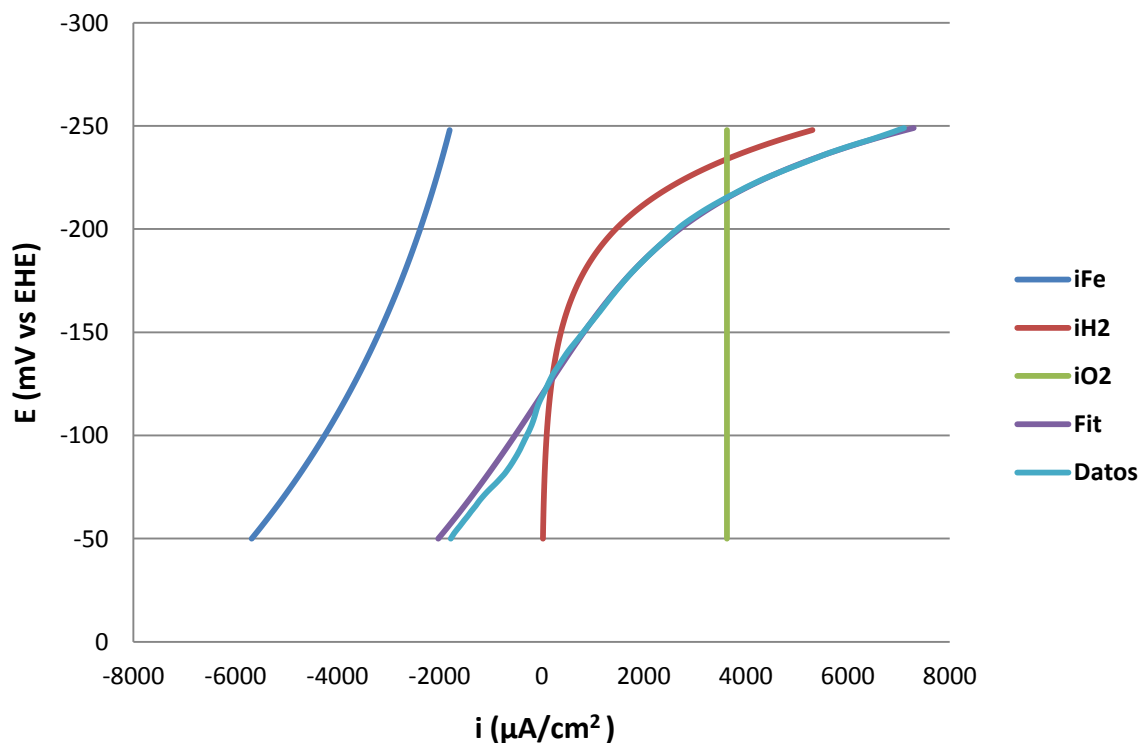


Figura n°4.13: Curvas obtenidas como resultado del ajuste matemático a los datos experimentales.

Cloruro (ppm)	i_{oFe} (µA/cm ²)	t_{Fe} (mV/dec)	i_{oH_2} (µA/cm ²)	t_{H_2} (mV/dec)	E_{corr} (mV/dec)	I_{corr} (µA/cm ²)
0	55.6	302.6	32.5	113.9	-163.9	2195.9
50	20.0	219.0	169.3	178.3	-171.3	2730.3
100	28.8	213.0	976.5	353.8	-176.8	3975.8

Tabla N°4.3: Parámetros cinéticos para las curvas del sistema, para el caso de soluciones desaireadas.

Cloruro (ppm)	Agitación (RPM)	i_{oFe} ($\mu A/cm^2$)	t_{Fe} (mV/dec)	i_{oH_2} ($\mu A/cm^2$)	t_{H_2} (mV/dec)	i_{LO_2} ($\mu A/cm^2$)	E_{corr} (mV/dec)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)
0	0	30.5	294.9	40.1	117.3	141.1	-138.3	1440.4
	750	12.8	252.7	4.4	96.6	1297.0	-112.0	1456.3
	1500	-	-	-	-	3722.8	591.4	15.04
50	0	462.4	697.0	60.7	127.1	169.7	-155.6	2230.2
	750	44.7	250.0	392.1	353.8	1313.4	-178.1	2922.3
	1500	194.0	396.6	2.3	85.2	3632.0	-119.5	3797.4
100	0	1.1	136.9	284.7	244.7	231.6	-176.6	2395.0
	750	63.9	264.4	53.4	132.2	1247.2	-174.3	3438.0
	1500	575.0	575.0	19.4	106.5	3354.4	-135.4	4197.1

Tabla N°4.4: Parámetros cinéticos para las curvas del sistema, para el caso de soluciones aireadas.

La figura n°4.14 muestra las curvas catódica y anódica y su intersección para el caso de soluciones sin O_2 . Las figuras n°4.15, 4.16 y 4.17 muestran las curvas anódica y catódica (H_2+O_2) y su intersección para el caso de soluciones con O_2 .

Para las curvas obtenidas con las soluciones sin O_2 , no se observa una tendencia clara de i_o ni de la pendiente de Tafel para Fe, en relación con la cantidad de cloruro. Para el H_2 se observa un aumento tanto de i_o como de la pendiente de Tafel cuando aumenta la cantidad de cloruro en el sistema. E_{corr} se mantiene aproximadamente constante mientras que I_{corr} aumenta con el cloruro.

Para las curvas obtenidas con soluciones con O_2 , no se observa tendencia alguna ni para i_o ni para la pendiente de Tafel, para ninguna de las curvas en relación con la cantidad de cloruro. La velocidad de corrosión crece cuando aumenta la cantidad de cloruro en el sistema así como también al aumentar la velocidad de agitación del electrodo de trabajo, aumento que se justifica por el incremento de la corriente límite del O_2 . E_{corr} oscila en torno a -150 mV y no presenta una correspondencia con la cantidad de cloruro del sistema así como tampoco con la agitación.

El aumento de la velocidad de corrosión del electrodo de acero inoxidable con el aumento del cloruro se justifica en la figura n°3.5, en donde se observa claramente que el aumento de cloruro provoca un levantamiento de la curva anódica, en el sentido de que aumenta su valor, hasta de hecho alcanzar un I_c mayor a pesar de que E_{pp} se mantiene constante. Este levantamiento de la curva anódica es la causa de que en las figuras n°4.14, 4.15, 4.16 y 4.17 la curva de Fe se desplace hacia la derecha (en el sentido positivo de la corriente en este caso) a medida que aumenta el cloruro, intersectando a la

curva catódica más a la derecha en el gráfico y consecuentemente fijando velocidades de corrosión mayores.

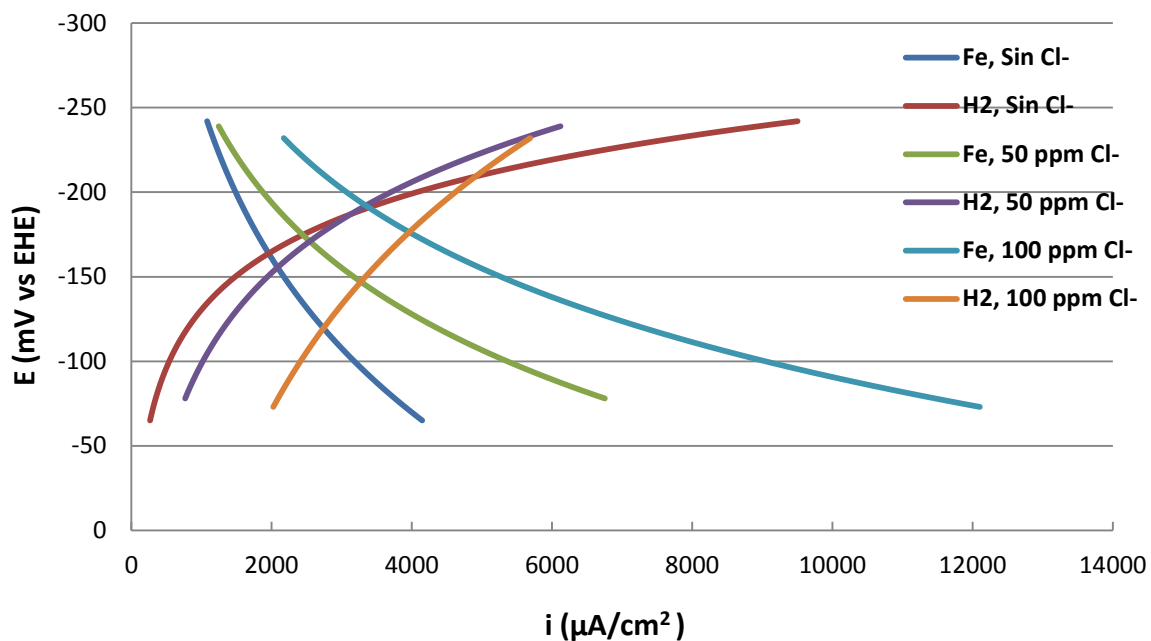


Figura N°4.14: Curvas catódica y anódica, para el caso de soluciones desaireadas y sin agitación del electrodo de trabajo.

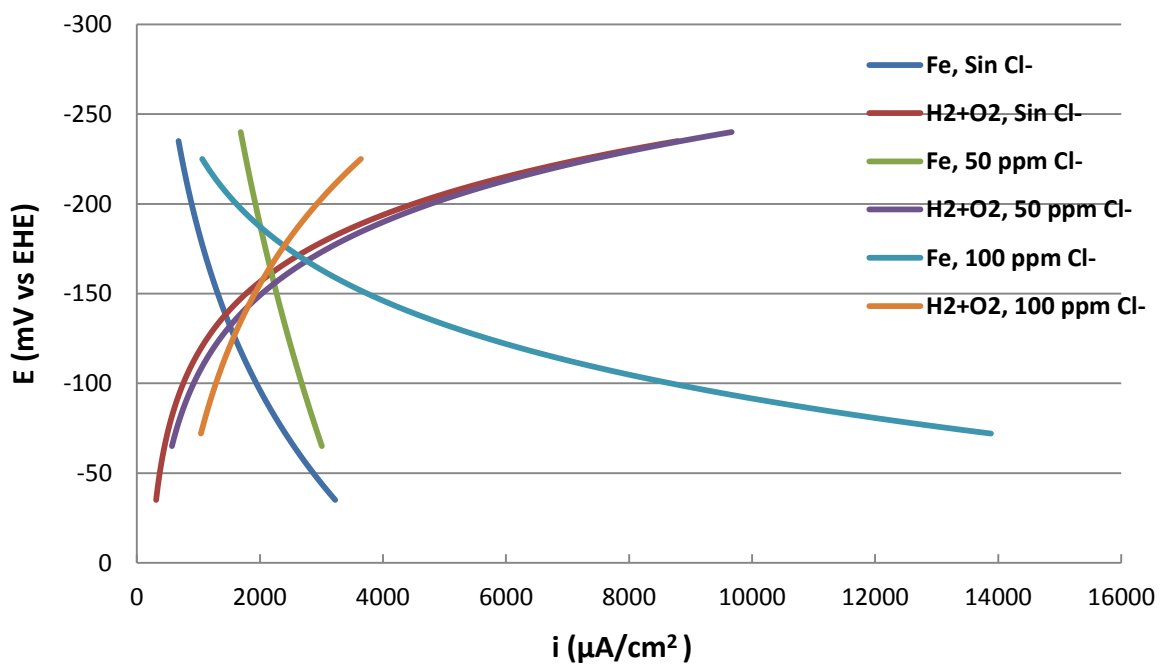


Figura N°4.15: Curvas catódica y anódica, para el caso de soluciones aireadas y sin agitación del electrodo de trabajo.

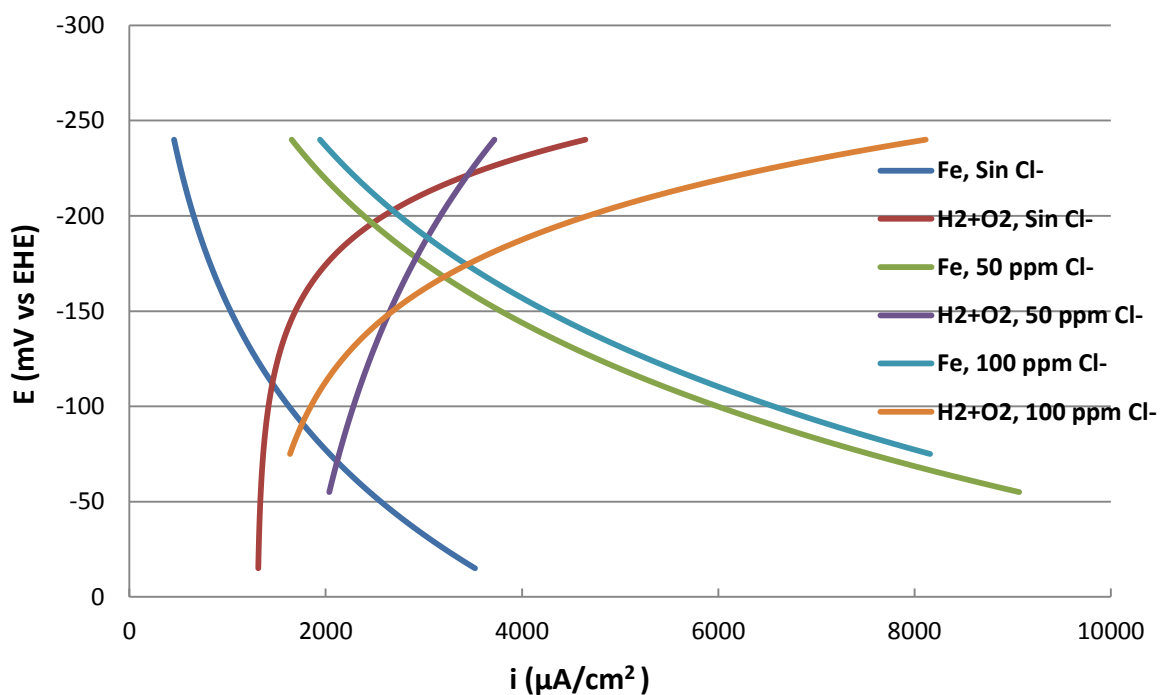


Figura N°4.16: Curvas catódica y anódica, para el caso de soluciones aireadas y velocidad de agitación del electrodo de trabajo de 750 RPM.

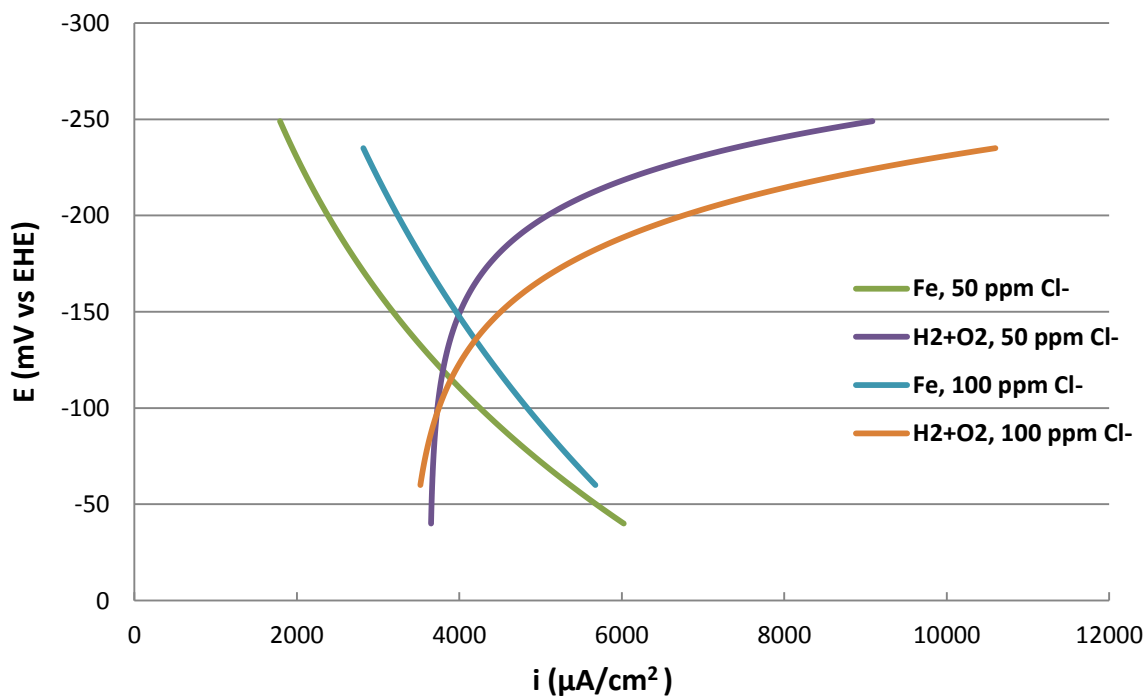


Figura N°4.17: Curvas catódica y anódica, para el caso de soluciones aireadas y velocidad de agitación del electrodo de trabajo de 1500 RPM.

4.6 Crecimiento de picaduras y sistema real

La cronoamperometría de la figura n°3.10 muestra una disminución asintótica de la corriente para cualquiera de los potenciales aplicados. Lo anterior demuestra que no hay crecimiento de picaduras y la corriente tiende a cero pues el sistema se encuentra totalmente pasivado. A priori se esperaba observar algún crecimiento repentino de la corriente que indicara la formación de una picadura, sin embargo esto no se observó posiblemente debido a dos razones: se necesita un tiempo de experimentación mayor o un potencial mayor que supere a E_{pic} de este sistema.

Es interesante notar que para estos sistemas, la presencia de Cu parece mover el potencial de reposo a valores más cercanos a la zona pasiva. Lo mismo ocurre con el agregado de Fe. Lo anterior indica que para el sistema en estudio un electrolito real debería mostrar un comportamiento más pasivo. Es importante destacar que para los sistemas reales existen algunas consideraciones que no se tomaron en cuenta en el presente estudio. En primer lugar está el problema de la aireación que provoca que regiones superficiales del electrolito sean más ricas en O_2 que las regiones interiores. Para el caso en estudio se trabaja con una celda pequeña de 100 ml y por lo tanto puede asumirse que está homogéneamente oxigenada. Por otro lado es también importante destacar el hecho de que se trabajó con cátodos pulidos y por lo tanto no se toma en cuenta el efecto del acabado superficial de los cátodos reales mostrado en la figura n°1.6 (que favorece la corrosión de tipo crevice).

5 Conclusiones

El efecto del cloruro para el sistema en estudio puede desglosarse en distintos factores. En primer lugar se observó un aumento notorio de I_c con el aumento de la cantidad de cloruro en el sistema, mientras que E_{pp} se mantuvo esencialmente constante. La corriente límite del O_2 también se mantuvo independiente del cloruro y aumentó considerablemente al aumentar la velocidad de agitación en el electrodo de trabajo. Finalmente E_t se mantuvo también independiente de la cantidad de cloruro.

Para la zona pasiva, no se observaron tendencias claras ni de I_p ni de E_{pic} en función de la cantidad de cloruro, por lo que se asume que estas tendencias quedaron ocultas por la variabilidad probabilística del fenómeno. Se observó la formación de picaduras metaestables para todos los sistemas en estudio y en particular para el sistema con solución aireada y 1500 RPM de rotación del electrodo de trabajo pudieron observarse indicios de picaduras estables.

El aumento de I_c con el aumento del cloruro tiene dos efectos importantes a considerar en cuanto a la corrosión del sistema. En primer lugar este aumento puede inducir inestabilidad sobre todo para el caso del sistema en estudio en donde uno de los oxidantes es O_2 , que presenta una cinética con control mixto y potencial de equilibrio lejos del E_{pp} anódico. Así al llegar al E_{pp} anódico la corriente del O_2 es prácticamente igual a su corriente límite. Si I_c anódico aumentado por el cloruro del sistema supera la corriente límite del O_2 se producirán dos intersecciones entre la curva del O_2 y la curva anódica: una en la zona pasiva y otra en la zona activa, por lo que el comportamiento del sistema para un momento dado puede estar en cualquiera de las dos intersecciones. Este fenómeno ocurrió en todos los casos en estudio salvo para el caso sin cloruro y 1500 RPM de rotación, debido a que la alta agitación produjo que i_L del O_2 aumentara superando a I_c anódico que se mantuvo con un bajo valor por no haber cloruro.

El segundo efecto del cloruro en la velocidad de corrosión, tiene que ver directamente con el levantamiento o aumento de la curva anódica cerca de E_{corr} , en cuanto a su valor de corriente, a medida que se aumenta la cantidad de cloruro. Este aumento es de hecho el que provoca que se alcance un I_c mayor a pesar de que E_{pp} se mantiene aproximadamente constante. El aumento en la curva anódica provoca que la curvas de la semi-reacción de Fe también aumente su valor de corriente a medida que aumenta el cloruro y por lo tanto corta a la curva catódica (H_2 o $H_2 + O_2$ según corresponda) a un valor de corriente mayor. Debido a lo anterior la velocidad de corrosión en la zona activa aumentó con el cloruro para todos los casos estudiados.

No se observaron registros experimentales de la formación de picaduras a los potenciales de reposo que en teoría se inducen en un electrolito real (que incluyen Cu y Fe). Esto se debe principalmente a dos factores: en primer lugar el tiempo de experimentación pudo no haber sido lo suficientemente largo como para que se alcanzara a formar una picadura y en segundo lugar el hecho de que se trabajó con un electrodo de acero AISI 316 ideal sin el arreglo con intersticios superficiales que poseen los electrodos de acero reales, intersticios que favorecen la corrosión de tipo crevice. Para observar la formación de picaduras en el sistema en estudio es necesario inducir un potencial más grande que supere el valor de E_{pic} .

En cuanto al trabajo se puede decir que se logró conocer y familiarizar con un equipo para estudios electroquímicos como es el Bas100B, además de trabajar con técnicas electroquímicas clásicas como el barrido lineal de potencial y la cronoamperometría.

Como recomendaciones finales puede decirse que para la continuidad del estudio en un futuro, sería ideal contar con electrolitos reales y con electrodos de acero que incluyan el acabado superficial de los electrodos reales. Por otro lado está también el hecho de expandir el estudio a una celda más grande con el fin de estudiar el efecto de la aireación en el sistema y la variación de la concentración de O_2 con la profundidad, factores que de hecho son considerables en los sistemas reales.

6 Glosario

α : Coeficiente de transferencia de carga.

a_{oxid} : Actividades (concentraciones) de las especies oxidantes.

a_{red} : Actividades (concentraciones) de las especies reductora.

C_{O} : Concentración de las especies oxidantes en el seno del fluido.

C_{O}^{S} : Concentración de especies oxidantes en la superficie de contacto.

C_{R} : Concentración de las especies reductoras en el seno del fluido.

C_{R}^{S} : Concentración de las especies reductoras en la superficie de contacto.

D: Coeficiente de difusión.

E: Potencial de reacción.

E_{corr} : Potencial de corrosión.

EHE: Electrodo de hidrogeno estándar.

E_{O} : potencial estándar de reacción.

E_{pic} : Potencial al que se observa el indicio de la primera picadura.

E_{pp} : Potencial pasivo primario.

E_{t} : Potencial transpasivo.

F: Constante de Faraday.

i: densidad de corriente.

i_{anod} : Densidad de corriente anódica.

I_{c} : Densidad de corriente anódica crítica para la pasivación.

i_{cat} : Densidad de corriente catódica.

i_{L} : Densidad de corriente límite.

I_{p} : Densidad de corriente en la zona de pasivación

i_{o} : Corriente de intercambio.

η : Sobrepotencial.

n: Número de electrones transferidos.

PREN: Parámetro de resistencia de los aceros a la corrosión por picadura.

R: Constante de los gases.

T: Temperatura absoluta.

x: Grosor de la capa límite.

7 Bibliografía

- [1] M. Fontana, Corrosion engineering, Tercera edición, Editorial McGraw-Hill, Singapur, 1987.
- [2] J. Weston, W. Webb. The link between operational practice and maximising the life of stainless steel electrodes in electrowinning and electrorefining applications. Presentado en la conferencia: Copper/Copre 2003.
- [3] G2MT, Cost of corrosion to exceed \$1 trillion in the United States in 2012 [en línea], <<http://www.g2mtlabs.com/2011/06/nace-cost-of-corrosion-study-update>> [Consulta: 10 de Septiembre de 2012].
- [4] G. Hays, Now is the Time, World Corrosion Organization, EEUU, 2012.
- [5] T. Vargas, Apuntes de clases curso IQ7423 Cinética Electroquímica, Fundamentos de cinética electroquímica, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Semestre otoño 2011.
- [6] M. Pourbaix. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution. National Association of Corrosion Engineers. Texas, EEUU, 1974.
- [7] P. Schweitzer, Metallic Materials, Physical, Mechanical and Corrosion Properties, Marcel Dekker, Inc. EEUU, 2003.
- [8] J.E.I. Metallurgical, Inc. Hurricane surge corrosion failure analysis [En línea], <<http://www.metallurgist.com/html/corrosion.htm>> [Consulta: 10 de Septiembre de 2012].
- [9] G.S. Frankel. Pitting corrosion. The Ohio State University. USA. Fecha de publicación desconocida.
- [10] A. Bard, L. Faulkner. Electrochemical methods Fundamentals and Applications. Segunda edición. Editorial John Wiley & sons, inc. EEUU, 2001.
- [11] K.L. Eastwood and G.W. Whebell, Developments in permanent stainless steel cathodes within the copper industry, Proc. Cu2007 Volume V, Copper Electrorefining and Electrowinning, p.p. 35– 46, Toronto, Canada, 2007.
- [12] CODELCO. Registro Fotográfico: Pitting en Placas de Acero Inoxidable. Gerencia de planta. Chile, 2011.

- [13] L. Cáceres, T. Vargas, L. Herrera. Determination of electrochemical parameters and corrosion rate for carbon steel in un-buffered sodium chloride solutions using a superposition model. *Corrosion Science* 49 (2007) 3168–3184.
- [14] Y. Ait Albrimi, A. Eddib, J. Douch, Y. Berghoute, M. Hamdani, R.M. Souto, Electrochemical behaviour of AISI 316 austenitic stainless steel in acidic Media containing chloride ions, *International Journal of Electrochemical science*, 6 (2011) 4614 – 4627.
- [15] C. Vargas, Curso de capacitación operación de plantas de electro obtención, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Santiago de Chile, Santiago, 2006.
- [16] C.A. Loto, A.P.I. Popoola, O.S. Fayomi, R.T. Loto, Corrosion polarization behaviour of type 316 stainless steel in strong acids and acid chlorides, *International Journal of Electrochemical science*, 7 (2012) 3787 – 3797.
- [17] R. Kelly, J. Scully, D. Shoesmith, R. Buchheit. *Electrochemical techniques in corrosion science and engineering*. Editorial Marcel Dekker, inc. EEUU, 2002.
- [18] L. Cáceres, T. Vargas, L. Herrera, Influence of pitting and iron oxide formation during corrosion of carbon steel in un-buffered NaCl solutions, *Corrosion Science* 51 (2009) 971–978.

8 Anexos

A Fotografías superficiales del electrodo de acero corroído

La figura 8.1 muestra la superficie del electrodo de acero inoxidable AISI 316 una vez realizado un barrido lineal de potencial en el caso de la solución con 100 ppm de cloruro y 1500 RPM. Se observan claramente las picaduras en su superficie como rasgo claro de corrosión.

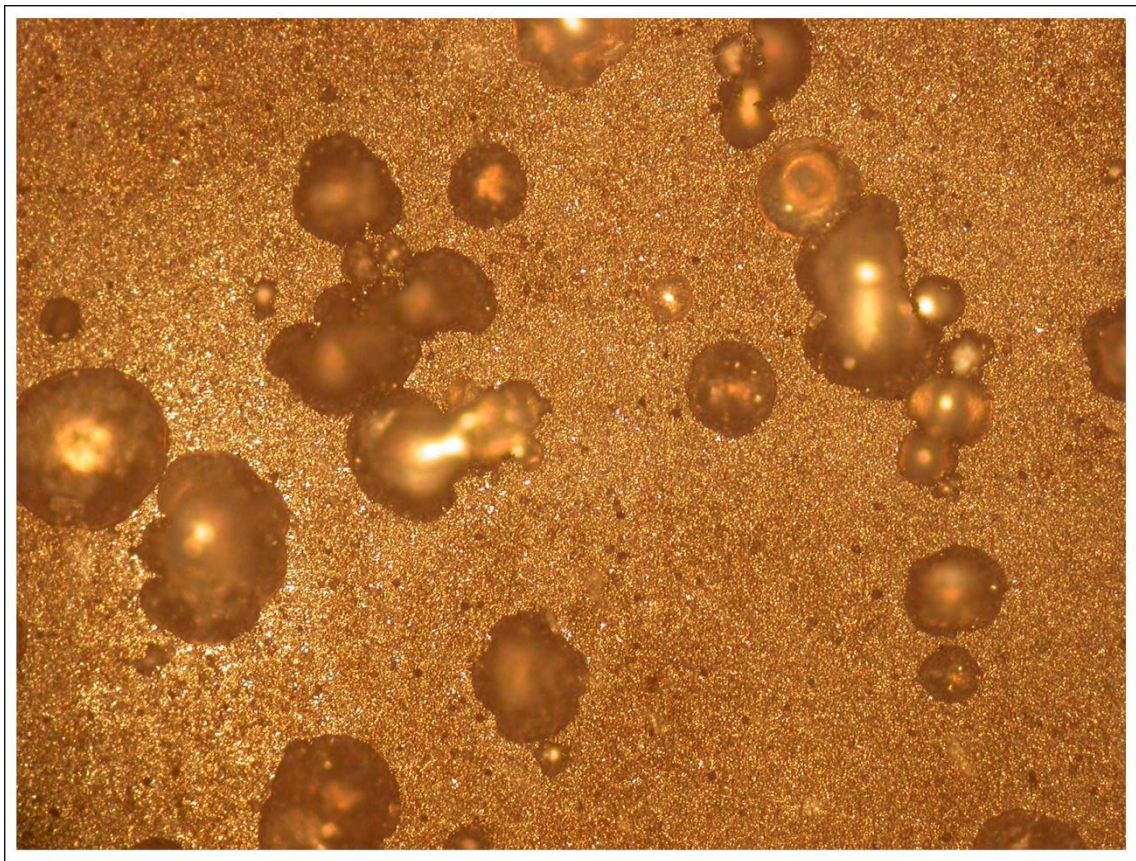


Figura N°8.1: Superficie corroída del electrodo de acero inoxidable AISI 316.

B Cálculo de la corriente límite de O₂.

La corriente límite de O₂ se calcula a partir de los datos de las figuras n°3.6, 3.7 y 3.8. Estos se ingresan a Matlab y se realiza una interpolación a los datos previos al crecimiento de la corriente por la curva de H₂. Para realizar la interpolación se ocupa una interface de Matlab conocida como cftool. Esta interface permite realizar una serie de interpolaciones de distinta índole a los datos. La interpolación escogida fue la interpolación polinomial. La tabla n°8.1 muestra los polinomios de interpolación encontrados para cada caso.

Cloruro (ppm)	Agitación (RPM)	Polinomio
0	0	$E = -1.34 * 10^{-7}i^5 + 5 * 10^{-5}i^4 - 0.008i^3 + 0.58i^2 - 20.99i + 1007$
	750	$E = -6.4 * 10^{-16}i^6 + 1.76 * 10^{-12}i^5 - 1.82 * 10^{-9}i^4 + 6.88 * 10^{-7}i^3 - 0.0001i^2 - 0.23i + 608.1$
	1500	$E = -2.5 * 10^{-12}i^4 + 3.66 * 10^{-9}i^3 - 5.89 * 10^{-6}i^2 - 8.12 * 10^{-2}i + 593$
50	0	$E = -2.3 * 10^{-4}i^3 + 1.97 * 10^{-2}i^2 - 2.41i + 788$
	750	$E = -2.73 * 10^{-10}i^4 + 3.08 * 10^{-7}i^3 - 2.04 * 10^{-4}i^2 - 0.19i + 590$
	1500	$E = -1.33 * 10^{-12}i^4 - 1.08 * 10^{-9}i^3 + 2.57 * 10^{-6}i^2 - 7.79 * 10^{-2}i + 584$
100	0	$E = -1.86 * 10^{-12}i^7 + 1.32 * 10^{-9}i^6 - 3.7 * 10^{-7}i^5 + 5.09 * 10^{-5}i^4 - 3.55 * 10^{-3}i^3 + 0.11i^2 - 3.19i + 576$
	750	$E = -1.02 * 10^{-17}i^7 + 3.8 * 10^{-14}i^6 - 5.63 * 10^{-11}i^5 + 4.17 * 10^{-8}i^4 - 1.63 * 10^{-5}i^3 + 0.003i^2 - 0.47 + 600$
	1500	$E = -8.9 * 10^{-12}i^4 + 2.79 * 10^{-8}i^3 - 3.81 * 10^{-5}i^2 - 6.32 * 10^{-2}i + 566$

Tabla N°8.1: Resultados de la interpolación polinomial para las curvas de O₂.

C Cálculo de los parámetros cinéticos

El cálculo de los parámetros cinéticos se hizo a partir del software de minimización desarrollado por Cáceres et al. [13] [18]. Reescribiendo la ecuación n°18 y n°19 se tiene:

$$i_{H_2} = a e^{bE}$$

$$i_{Fe} = c e^{dE}$$

Así la ecuación n° 12 queda:

$$i = i - i_{LO_2} = a e^{bE} + c e^{dE}$$

Que es finalmente la expresión que se ingresa al software para su minimización. El cálculo de parámetros cinéticos se hace reescribiendo las ecuaciones originales obteniendo así:

$$i_{0H_2} = a e^{(bE'_{H_2})}$$

$$i_{0Fe} = c e^{(dE'_{Fe})}$$

$$t_{H_2} = \frac{2.3}{b}$$

$$t_{Fe} = \frac{2.3}{d}$$

Donde E' es el potencial de equilibrio calculado según la ecuación de Nernst (ecuación n°1). Para el cálculo de E'_{Fe} se escogió una concentración de Fe⁺² igual a 10⁻⁵ M [13].