

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

ESTUDIO DE LA CORROSIÓN DE ACERO AL CARBONO AISI 1020 EN
SOLUCIONES CLORADAS Y SU DEPENDENCIA CON LA RUGOSIDAD DEL
MATERIAL

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA MENCIÓN QUÍMICA

JUAN JOSÉ CABRERA BUGUEÑO

PROFESOR GUÍA:
TOMÁS VARGAS VALERO
PROFESOR CO-GUÍA
LUIS CÁCERES VILLANUEVA

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
FRANCISCO GRACIA CAROCA
GONZALO MONTES-ATENAS
MARITZA PAEZ COLLIO

SANTIAGO DE CHILE
2016

**RESUMEN DE LA TESIS PARA OPTAR
AL GRADO DE:** Doctor en ciencias de la
ingeniería mención química
POR: Juan José Cabrera Bugueño
FECHA: 25/08/2016
PROFESOR GUIA: Tomás Vargas Valero

ESTUDIO DE LA CORROSIÓN DE ACERO AL CARBONO AISI 1020 EN
SOLUCIONES CLORADAS Y SU DEPENDENCIA CON LA RUGOSIDAD DEL
MATERIAL

En este trabajo de tesis se presenta un estudio de fenómenos cinéticos que tienen lugar durante el proceso de corrosión temprana de acero al carbono AISI 1020 en soluciones (neutras) cloradas y su dependencia con la rugosidad. La cinética de corrosión se determinó mediante el análisis de curvas corriente/potencial obtenidas por barrido lineal de potencial a una velocidad de 1 mV s^{-1} aplicado a un electrodo rotatorio de acero al carbono en una solución acuosa de NaCl con concentración en el rango de 0,01 a 0,1 M. Los resultados muestran que la presencia de oxígeno aumentó la corriente de corrosión (i_{corr}) y desplazó el potencial de corrosión (E_{corr}) a potenciales más positivos, el incremento de la velocidad de rotación del electrodo aumentó la i_{corr} y la corriente límite para la reducción de oxígeno, y el aumento de la rugosidad desplazó el E_{corr} a potenciales más negativos y aumentó la i_{corr} .

Un estudio morfológico asociado a los procesos iniciales de la corrosión de acero al carbono AISI 1020 en solución 0,02 M de NaCl y pH neutro (~6,85) consistió en el registro de una serie temporal de microfotografías *in-situ* durante la aplicación, sobre el electrodo de trabajo, de transientes potenciostáticos de densidad de corriente resultante de un pulso escalón de potencial anódico desde un potencial de reposo hasta 0 V vs. EHE. El análisis de los resultados obtenidos demostró que la densidad de corriente asociada a la disolución anódica del electrodo de acero al carbono AISI 1020 se puede separar en dos componentes: uno correspondiente al proceso de nucleación y crecimiento de corrosión por picaduras (i_p) y otro relacionado con el proceso de nucleación y crecimiento de un producto de corrosión insoluble (i_{ox}), que en este caso correspondería a un hidróxido de hierro hidratado ($\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). A partir de los resultados experimentales se propuso un modelo matemático, basado en la teoría de electronucleación y crecimiento de metales sobre un sustrato, para caracterizar de forma independiente la densidad de corriente transiente asociada a cada uno de los procesos de corrosión identificados y su dependencia con la rugosidad. Así, la superficie menos rugosa presentó una mayor tendencia a la formación de picaduras mientras que una superficie con mayor rugosidad presentó una corrosión influenciada principalmente por la formación de parches de ($\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) en la superficie. Finalmente, un modelo mecanístico se propuso para ilustrar la corrosión observada sobre el acero.

Agradecimientos

Me gustaría agradecer a CONICYT por el apoyo económico brindado para mis estudios de doctorado. Agradecer al laboratorio de Hidrometalurgia del departamento de Ingeniería Química de la facultad de ciencias físicas y matemáticas de la Universidad de Chile y a quienes lo conforman, especialmente al profesor Tomás Vargas por su orientación y apoyo durante este estudio.

Agradecer también al profesor Luis Cáceres de la Universidad de Antofagasta y a la profesora Melanie Colet de la Universidad de Chile por su valiosa colaboración para el desarrollo de este trabajo.

Me gustaría agradecer a los profesores: Alexsandro Zimer, Lucia Mascaro y Ernesto Pereira del Laboratorio Interdisciplinar de Electroquímica e Cerâmica (LIEC) de la Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) de Brasil, por su cooperación y apoyo técnico brindado en la obtención y análisis de imágenes.

Tabla de contenido

Resumen	2
Agradecimientos	3
Tabla de contenido.....	4
1. Introducción.....	6
1.1 Corrosión de metales: Antecedentes generales	7
1.2 Fundamentos de la corrosión electroquímica	10
1.3 Termodinámica de corrosión	12
1.4 Cinética de corrosión	15
1.4.1 Ecuación de Butler-Volmer	16
1.4.2 Aproximación de campo alto.....	21
1.4.3 Aproximación de campo bajo.....	22
1.4.4 Teoría del potencial mixto.....	22
1.4.5 Polarización por concentración	25
1.5 Formación electroquímica de una nueva fase.....	27
1.5.1 Estudios experimentales de la nucleación electroquímica mediante transientes de corriente potencioestáticos	30
1.5.1.1 Densidad de corriente para un núcleo con crecimiento hemisférico	30
1.5.1.2 Densidad de corriente para varios centros de crecimiento	34
1.5.1.3 Densidad de corriente para varios centros de crecimiento con traslape de las zonas de difusión.	36
2. Corrosión de hierro y aceros.....	40
2.1 Aleaciones de hierro-carbono	40
2.2 Disolución anódica de hierro	42
2.2.1 Condiciones libres de oxígeno (sistemas desaireados).....	42
2.2.2 Condiciones que contienen oxígeno (sistemas aireados)	43
2.3 Diagrama de Pourbaix para hierro.	44
2.4 Determinación de la velocidad de corrosión.....	45
2.5 Corrosión por picaduras sobre acero al carbono.....	48
2.6 Pasivación de hierro y acero	52
2.7 Efecto de la rugosidad sobre la corrosión de aceros	53
2.8 Método experimental moderno para el estudio de la corrosión: Acoplamiento de mediciones electroquímicas y visuales	55
2.9 Evaluación de antecedentes	57
3. Objetivos.....	59
3.1 Objetivo general.....	59
3.2 Objetivos Específicos	59

4.	Materiales y métodos.....	60
4.1	Aspectos generales de los estudios electroquímicos.....	60
4.1.1	Electrodo de trabajo (ET)	61
4.1.2	Solución de NaCl.....	61
4.1.3	Preparación del electrodo de trabajo	61
4.2	Montaje Experimental 1: Determinación de los parámetros cinéticos de corrosión	61
4.3	Montaje Experimental 2: Determinación de la cinética de nucleación de picaduras.	63
4.3.1	Mediciones electroquímicas: Cronoamperometría.....	63
4.3.2	Microscopía óptica	64
4.3.3	Procedimiento para las mediciones cronoamperométricas acopladas con la captura de la serie temporal de microfotografías (STM).....	66
4.4	Procesamiento digital de imágenes	68
4.5.	Caracterización de superficies	70
4.5.1	Caracterización de la rugosidad superficial: análisis topográfico derivado de imágenes AFM	70
4.5.2	Microscopía SEM.....	72
5.	Resultados.....	74
5.1	Efecto de la aireación sobre la cinética de corrosión.....	74
5.2	Efecto de la velocidad de rotación sobre la corrosión del acero al carbono	77
5.3	Estudio cinético de la nucleación de picaduras producidas sobre acero al carbono AISI 1020.....	80
5.4	Análisis de superficie por SEM	87
5.5	Efecto de la rugosidad sobre la corrosión de acero al carbono.....	89
5.5.1	Caracterización de la rugosidad por AFM.....	89
5.5.2	Efecto de la rugosidad sobre los parámetros cinéticos de corrosión	91
5.5.3	Efecto de la rugosidad sobre la nucleación de picaduras	93
5.6	Análisis experimental de los procesos corrosivos: corrosión por picaduras y formación de parche de óxidos	98
5.6.1	Determinación del mecanismo de nucleación y crecimiento de picaduras y la aparición de la corriente de formación de parches de óxidos.....	98
5.6.2	Modelos matemáticos de los procesos de nucleación y crecimiento	103
6.	Discusión	113
6.1	Modelo mecanístico propuesto	114
7.	Conclusiones.....	116
	Bibliografía.....	118
	Anexos.....	125

1. Introducción

La corrosión es la degradación química de materiales, tales como metales, semiconductores, aislantes, e incluso polímeros, debido a la exposición al medio ambiente [1]. El medio ambiente puede ser una fase gas con o sin humedad o un electrolito acuoso o no acuoso. Los ambientes corrosivos incluyen el aire y la humedad; agua dulce o salada; atmósferas rurales, urbanas e industriales; vapor y otros gases tales como sulfuro de hidrógeno, dióxido de azufre; ácidos minerales y orgánicos; álcalis; aceites de petróleo; etc. Basado en el medio ambiente la corrosión puede ser clasificada como corrosión en húmedo o en seco. Dado que todos los ambientes son corrosivos en cierto grado, los efectos perjudiciales cuestan miles de millones de dólares anuales a la sociedad.

El impacto de la corrosión se divide en tres aspectos: económicos, de seguridad y medio ambientales [2, 3]. El aspecto económico implica la pérdida de la infraestructura a través de la degradación de los materiales utilizados en los tanques, equipos de proceso, tuberías, plataformas, puentes y muchas otras estructuras importantes. Las pérdidas económicas incluyen, por ejemplo, el costo de reemplazar las estructuras corroídas, el equipo, el costo de la pintura, el mantenimiento y el monitoreo de la protección catódica, así como también el costo por el cierre de plantas e instalaciones para la reparación y el mantenimiento necesarios debido a daños por corrosión.

La pérdida de material de las estructuras por causa de la corrosión no es sólo una pérdida económica, sino que produce que las estructuras se debiliten y pierdan la capacidad de cumplir los propósitos para las que fueron diseñadas. En un caso extremo de deterioro, estas estructuras pueden sufrir daños estructurales severos y convertirse en un peligro para la seguridad de las personas, llegando incluso a la pérdida de vidas.

Por otro lado, los recursos metálicos se extraen de fuentes naturales de minerales oxidados, los que son procesados para obtener el metal puro, para luego por medio de la corrosión ser degradados para retomar su forma natural. El desarrollo de la civilización

requiere cada vez más recursos, lo que lleva a un agotamiento de las fuentes naturales de mineral provocando serios daños al medio ambiente.

Los distintos aspectos relacionados al daño causado por la corrosión justifican la necesidad de una mejor comprensión de los fenómenos que envuelven los procesos corrosivos. Éstas son las motivaciones de este trabajo de tesis, donde se busca esclarecer la forma en que procede la corrosión sobre acero al carbono AISI 1020 cuando se encuentra en soluciones cloradas.

1.1 Corrosión de metales: Antecedentes generales

La corrosión puede ser definida como una reacción irreversible de un material con el medio ambiente, lo que resulta en la degradación del material y la pérdida de sus propiedades. Por lo tanto, son varios los aspectos relacionados a la corrosión, tales como el tipo de material, el medio ambiente, las propiedades del material, etc. Una considerable cantidad de información respecto a la corrosión de metales está disponible en libros de texto [4-7].

La corrosión de los metales puede tomar muchas formas que se manifiestan morfológicamente de maneras muy distintas y pueden estar correlacionadas unas con otras. Algunas de las formas de corrosión más comunes son: corrosión uniforme, corrosión galvánica, corrosión en grieta, corrosión por picaduras, corrosión intergranular y corrosión por erosión (Figura 1.1).

Corrosión uniforme o general: Es la forma más común de la corrosión. Normalmente se caracteriza por una reacción química o electroquímica que procede uniformemente sobre toda la superficie expuesta o sobre un área grande. El metal se vuelve más delgado y eventualmente falla.

La corrosión uniforme representa la mayor destrucción de metal en función del tonelaje, sin embargo, no es de gran preocupación desde el punto de vista técnico, porque la vida de los equipos puede ser estimado con precisión por medio de pruebas simples, como por ejemplo sumergiendo ejemplares en el líquido en cuestión.

La mayoría de las otras formas de corrosión son más difíciles de predecir debido a que su ataque es localizado, es decir, el ataque se limita a un área específica o partes de una estructura. Como resultado, tienden a provocar fallas inesperadas o prematuras de plantas, máquinas o herramientas.

Corrosión galvánica: Se produce porque existe normalmente una diferencia de potencial entre dos metales diferentes cuando se sumergen en una solución corrosiva o conductora. Si estos metales se ponen en contacto eléctrico, esta diferencia de potencial produce un flujo de electrones entre ellos. La corrosión del metal menos resistente a la corrosión por lo general se incrementa y el ataque del material más resistente se reduce, en comparación con el comportamiento de estos metales cuando no están en contacto.

Corrosión en grieta: Es una corrosión localizada intensa que ocurre con frecuencia dentro de las grietas y otras áreas apantalladas en las superficies metálicas expuestas a la corrosión. Este tipo de ataque se asocia generalmente con pequeños volúmenes de solución estancada causados por agujeros, superficies de uniones, juntas de traslape, depósitos superficiales y grietas bajo pernos y remaches.

Corrosión por picaduras: Es una forma de ataque muy localizado que forma agujeros o picaduras en el metal. Estos agujeros pueden ser pequeñas o grandes en diámetro, pero en la mayoría de los casos son relativamente pequeños. Las picaduras se encuentran generalmente aisladas, pero también se pueden encontrar tan juntas que parecen una superficie rugosa. Generalmente una picadura puede ser descrita como una cavidad o agujero con el diámetro de la superficie menor que la profundidad.

Las picaduras es la forma más destructiva de la corrosión. Hace que el equipo falle debido a la perforación con sólo un pequeño porcentaje de pérdida de peso de toda la estructura. A menudo es difícil detectar las picaduras debido a su pequeño tamaño y a que se cubren con productos de corrosión. Además, es difícil medir cuantitativamente este ataque localizado, ya que las picaduras presentan diferencias en la profundidad y en número de picaduras que pueden ocurrir bajo condiciones idénticas. La corrosión por picadura es particularmente dañina porque es una forma localizada e intensa de corrosión, que produce que las fallas ocurran a menudo de forma repentina.

Corrosión intergranular: Se refiere a la corrosión preferencial a lo largo de los bordes de grano. Los granos son cristales por lo general en una escala microscópica, que constituyen la estructura del metal y aleaciones. El ataque se produce de forma localizada en los límites de grano, con relativamente poca corrosión del grano, lo que provoca la desintegración y pérdida de fuerza del material por la caída de éstos.

La corrosión intergranular puede ser causada por impurezas en los límites de grano o por diferencia de concentración de alguno de los elementos de la aleación en las áreas de límite de grano.

Corrosión por erosión: Es la aceleración o aumento en la velocidad de deterioro o ataque sobre un metal debido al movimiento relativo entre un fluido corrosivo y la superficie del metal. Generalmente, este movimiento es muy rápido, produciendo un efecto de desgaste o abrasión mecánica. El metal es retirado de la superficie en forma de iones disueltos o en forma de producto de corrosión sólido que es mecánicamente barrido desde la superficie del metal.

La corrosión por erosión se caracteriza por la aparición de surcos, ondas, agujeros redondos y valles, que por lo general presenta un patrón direccional. En muchos casos, las fallas a causa de la corrosión por erosión se producen en un tiempo relativamente corto, y son inesperados en gran parte porque las pruebas de evaluación de la corrosión se realizan bajo condiciones estáticas o porque no se consideran los efectos de la erosión.

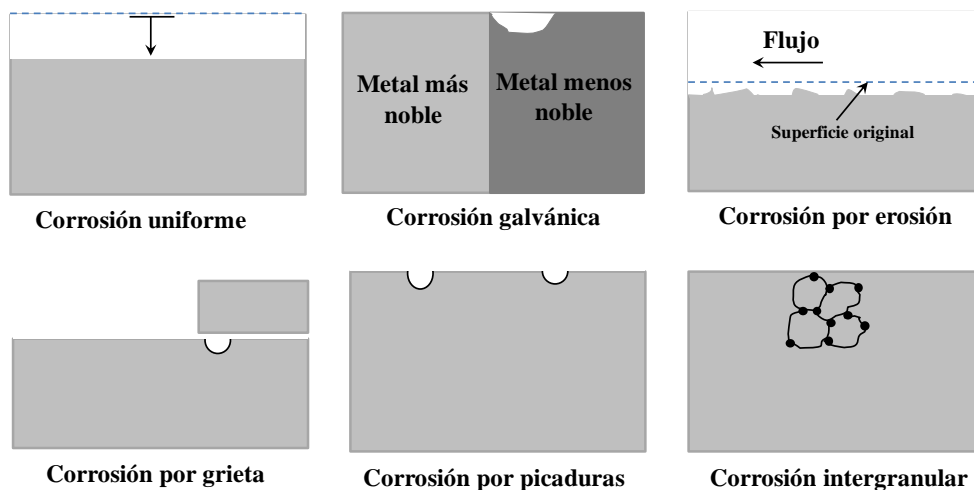


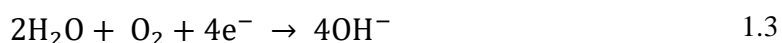
Figura 1.1: Representación esquemática para distintas formas de corrosión.

1.2 Fundamentos de la corrosión electroquímica

La corrosión es un proceso de naturaleza electroquímica e implica la oxidación de átomos de metal para formar especies iónicas con más alto estado de oxidación y la liberación de electrones. Para un metal M la reacción de oxidación se representa por:



Los electrones liberados por la reacción de oxidación deben ser consumidos por la reacción de reducción que se produce en el mismo electrodo. Las reacciones de reducción más comunes son la evolución de hidrógeno y la reducción de oxígeno.



La reacción de corrosión completa para el metal M es la suma de las reacciones de oxidación y reducción. A modo de ejemplo se presenta la reacción de corrosión del metal en medio ácido.



Los iones metálicos pueden reaccionar con los iones hidroxilos producidos por la reducción de oxígeno (Ecuación 1.3) para formar una nueva especie según la Ecuación 1.5. Otras especies también pueden ser formadas dependiendo del pH, como se describe más adelante para el hierro.



Los sitios donde ocurren las reacciones de oxidación son llamados ánodos y los sitios para las reacciones de reducción se llaman cátodos. Los ánodos y cátodos pueden estar separados espacialmente en ubicaciones fijas asociadas a las heterogeneidades en la superficie del electrodo, lo que resulta en una forma localizada de corrosión, tales como picaduras, corrosión en grieta, corrosión intergranular y corrosión galvánica. Alternativamente, las ubicaciones de las reacciones anódicas y catódicas pueden fluctuar de forma aleatoria a través de la superficie de la muestra, resultando en este último caso la corrosión uniforme.

La corrosión de los metales por lo general se produce en un entorno que puede ser considerado como un electrolito. Los electrolitos encontrados en corrosión son generalmente líquidos que contienen especies iónicas disueltas. El disolvente más común en la naturaleza es el agua, una molécula polar que facilita la disolución de los iones.

Los electrolitos deben tener conductividad suficiente para permitir el paso de la corriente de corrosión de los ánodos a los cátodos, que se produce como resultado del transporte de iones. Los electrolitos contienen iones con carga positiva (cationes) y con carga negativa (aniones). La suma de la carga positiva debe ser igual a la suma de la carga negativa puesto que el electrolito es eléctricamente neutro. Los electrolitos también pueden contener disueltas especies neutras, tal como moléculas orgánicas y gases.

Como se mencionó anteriormente, la corrosión implica al menos una reacción de oxidación anódica que libera electrones y al menos una reacción de reducción catódica que consume los electrones. Los sitios anódicos y catódicos deben estar conectados eléctricamente, una corriente eléctrica fluye entre estos sitios a través del metal. El

circuito se completa por una corriente que fluye en el electrolito entre las zonas anódica y catódica. La corriente fluye en el electrolito por el transporte de iones. La ley de Faraday relaciona la densidad de corriente en el electrodo con el flujo de las especies reaccionantes por:

$$i = n F J \quad 1.6$$

donde i es la densidad de corriente ($A\ cm^{-2}$), n es el número de carga (adimensional), F es la constante de Faraday ($96.487\ C\ mol^{-1}$) y J es el flujo de las especies reaccionantes ($mol\ cm^{-2}\ s^{-1}$).

1.3 Termodinámica de corrosión

Los cálculos termodinámicos son extremadamente importantes en el campo de la corrosión, ya que pueden ser usados para predecir la tendencia de un metal para corroer en un entorno dado. El atlas de equilibrio electroquímico en soluciones acuosas de Marcel Pourbaix ofrece un resumen completo de la aplicación de la termodinámica a la corrosión, así como un compendio de diagramas de estabilidad para todos los elementos en el agua [8].

Como principio general, la energía libre de cualquier especie, ΔG , está relacionada con la energía libre estándar, ΔG^0 , que es la energía libre para la especie en su estado estándar, y la actividad de la especie.

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln a \quad 1.7$$

donde R es la constante de los gases y T es la temperatura.

Considerando la reacción química general siguiente



donde las letras mayúsculas representan las especies y las letras minúsculas representan números estequiométricos para el balance de la reacción. El cambio de energía libre, ΔG ,

es una medida de la fuerza impulsora para que la reacción proceda. El cambio de energía libre está dado por la diferencia de la energía libre de los productos y reactantes:

$$\begin{aligned}
 \Delta G &= \sum \Delta G_{\text{prod}} - \sum \Delta G_{\text{reac}} \\
 &= (c\Delta G_C + d\Delta G_D) - (a\Delta G_A + b\Delta G_B) \\
 &= (c\Delta G_C^0 + cRT \ln a_C + d\Delta G_D^0 + dRT \ln a_D) \\
 &\quad - (a\Delta G_A^0 + aRT \ln a_A + b\Delta G_B^0 + bRT \ln a_B) \\
 &= \Delta G^0 + RT \ln \left(\frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \right)
 \end{aligned}$$

donde $\Delta G^0 = (c\Delta G_C^0 + d\Delta G_D^0) - (a\Delta G_A^0 + b\Delta G_B^0)$.

En forma general:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left\{ \frac{(a_{\text{prod}})^j}{(a_{\text{reac}})^k} \right\} \quad 1.9$$

Si $\Delta G < 0$ para una reacción, está tenderá a proceder de forma espontánea en la dirección escrita, porque la energía libre de los productos en el lado derecho de la ecuación es menor que la de los reactantes en el lado izquierdo. En el equilibrio, $\Delta G = 0$.

Por otro lado, muchas reacciones químicas de óxido reducción se pueden realizar en una celda electroquímica, en la que los electrones liberados por la oxidación de una especie en el ánodo fluyen a través de un conductor externo al cátodo donde se consumen por la reacción de reducción, y una corriente iónica equivalente fluye a través del electrolito que separa los electrodos en la celda electroquímica.

La transferencia de carga en la interfase involucra tanto un cambio en el estado químico de las especies reaccionantes y trabajo para mover las especies cargadas a través de la diferencia de potencial en la interfase. Así, se puede definir un cambio de energía libre electroquímico para una semi-reacción como se muestra en la Ecuación 1.10:

$$\Delta \bar{G} = \Delta G + n F \Delta \Phi \quad 1.10$$

donde $\Delta\Phi$ es la diferencia de potencial a través de la interfase. El cambio en energía libre electroquímica es la suma de un componente químico y uno eléctrico. La diferencia de potencial en la interfase debe ser medida con respecto a un electrodo estándar como el electro estándar de hidrógeno (EHE), así, $\Delta\Phi = E$. Cuando una semi reacción electroquímica reversible esta en equilibrio, es decir, procede igual de rápido en ambos sentidos de la reacción, $\Delta\bar{G} = 0$ y $E = E^{\text{rev}}$. La Ecuación 1.11 es la simplificación de la Ecuación 1.10 e indica que existe un potencial reversible que balancea el cambio de energía libre electroquímica para mantener la reacción en equilibrio independiente de la concentración de las especies.

$$\Delta G = -n F E^{\text{rev}} \quad 1.11$$

En esta expresión, n es el número de carga, F es la constante de Faraday y E^{rev} es el potencial reversible de la reacción. A un potencial por encima del potencial reversible, la reacción procederá predominantemente en sentido de la oxidación y en sentido de la reducción cuando el potencial este por debajo del potencial reversible.

Si todas las especies de una semi reacción están en estado estándar, el potencial calculado es el potencial estándar para la semi reacción (Ecuación 1.12).

$$E^0 = \frac{-\Delta G^0}{n F} \quad 1.12$$

Los reactantes y productos no están normalmente en su estado estándar. La ecuación de Nernst da cuenta del efecto de la actividad sobre el potencial reversible. La Ecuación 1.9 presenta el cambio de energía libre de una reacción general en la que los reactantes y los productos no están en su estado estándar. Si la reacción es una reacción de reducción, los reactantes son la forma oxidada y los productos la forma reducida de una especie, reemplazando $\Delta G = -n F E^{\text{rev}}$ y $\Delta G^0 = -n F E^0$, en la Ecuación 1.9, se obtiene la ecuación de Nernst, que en forma general se escribe como:

$$E^{\text{rev}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left\{ \frac{(a_{\text{ox}})^j}{(a_{\text{red}})^k} \right\} \quad 1.13$$

Esta ecuación describe el potencial reversible de una reacción electroquímica en la que las especies oxidadas y reducidas no se encuentran necesariamente en su estado estándar. Para soluciones diluidas, el coeficiente de actividad es aproximadamente igual a uno, así:

$$a_A = \gamma_A c_A \approx c_A = [A] \quad 1.14$$

donde γ_A es el coeficiente de actividad de la especie A, c_A y $[A]$ representan la concentración de la especie A en moles por litro. De esta manera, la termodinámica permite predecir que reacciones se verán favorecidas frente a determinadas condiciones, sin embargo, no dice nada respecto a la velocidad con que estas reacciones procederán.

1.4 Cinética de corrosión

La cinética de corrosión permite conocer la velocidad con que ocurren las reacciones involucradas en el proceso de corrosión. Una forma simple para determinar la velocidad de corrosión es mediante la inmersión de una muestra en un ambiente corrosivo durante un periodo de tiempo y la medición de la pérdida de peso durante ese tiempo. La velocidad de corrosión se puede reportar en diferentes unidades que representan la pérdida de material en el tiempo (g año^{-1} o kg s^{-1}). La pérdida de peso puede ser normalizada por el área de la muestra y dividida por la densidad del material para conseguir una velocidad de corrosión en unidades de espesor perdido por unidad de tiempo (milímetros por año).

Las técnicas electroquímicas para la determinación de la velocidad de corrosión genera un valor en unidades de A cm^{-2} , que se denomina densidad de corriente y se relaciona con la cantidad de metal uniformemente corroído a través de la ecuación de Faraday.

$$m = \frac{I t M}{n F} \quad 1.15$$

donde m es la masa de metal corroído durante un tiempo t (s), I es la corriente (A), M es la masa atómica del metal que se corroe (g mol^{-1}), n es el número de electrones

trasferidos en el proceso y F la constante de Faraday. La corriente se puede expresar como densidad de corriente, i , dividiendo por el área de la muestra ($i = I/A$)

Cuando una reacción electroquímica como la de la Ecuación 1.1 está en el equilibrio no significa que el sistema esté en reposo e inactivo. Cuando un sistema se encuentra en equilibrio, la velocidad de reacción en la dirección de formación de productos es igual a la velocidad en la dirección de formación de reactantes. Esta igualdad en la velocidad de reacción en sentido directo e inverso en el equilibrio se define como la densidad de corriente de intercambio, i_0 .

Recordando que hay un potencial reversible asociado con el equilibrio de las reacciones en el electrodo, es posible representar la situación de equilibrio para una reacción electroquímica como un punto en el espacio potencial/densidad de corriente (E_{rev}, i_0). Dado que esta densidad de corriente es la velocidad en la dirección directa e inversa de la reacción, la densidad de corriente neta es cero. Sin embargo, a un potencial diferente de E_{rev} , la semi reacción procederá preferentemente en una dirección y se medirá una corriente neta.

El sobre potencial, $\eta = E - E_{rev}$, corresponde a la diferencia entre el potencial aplicado y el potencial reversible de una reacción. Asociado con este cambio de potencial se encuentra un cambio en la velocidad de reacción neta, de modo que la reacción procede predominantemente en una dirección. Este efecto del potencial sobre la cinética de reacción es la base del desarrollo de la ecuación de Butler-Volmer.

1.4.1 Ecuación de Butler-Volmer

La teoría del estado activado considera que un sistema debe superar una barrera de energía de activación antes de proceder a lo largo de una coordenada de reacción. La Figura 1.2 presenta la energía libre como una función de la coordenada de reacción que va desde una posición en el metal a una posición en la solución. La energía libre en solución se asume que es menor que en el metal, por lo que la tendencia de la reacción es proceder en sentido de la oxidación. Entre estos dos lugares existe un máximo de energía libre. Para que la reacción proceda a la derecha, el sistema debe superar una

barrera de energía de activación igual a ΔG_a^* . La energía de activación para la dirección inversa, ΔG_c^* , es mayor que en la dirección directa, porque la energía libre del estado oxidado es menor que la del estado reducido.

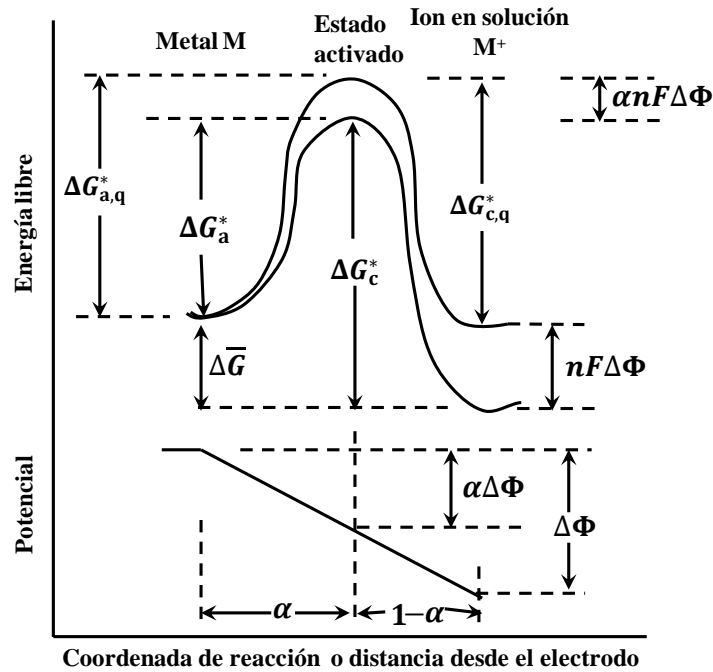


Figura 1.2: Variación de la energía libre y el potencial con la coordenada de reacción.

Para una reacción electroquímica general (Ecuación 1.1) la energía de activación se compone de dos partes, un componente químico y uno eléctrico. La parte química, $\Delta G_{a,q}^*$ o $\Delta G_{c,q}^*$, ignora la contribución de la diferencia de potencial a través de la interfase, que se muestra en la parte inferior de la Figura 1.2. La diferencia de potencial a lo largo de la coordenada de reacción se asume que es lineal. El trabajo asociado con el movimiento de un mol de especies cargadas a través de esa diferencia de potencial es $nF\Delta\Phi$. Este trabajo debe ser añadido a la parte química del cambio de energía libre. El cambio de energía libre desde el estado reducido al estado oxidado es igual a la variación de energía libre química más el trabajo asociado con la diferencia de potencial eléctrico. La energía de activación para las reacciones anódica y catódica están dadas por:

$$\Delta G_a^* = \Delta G_{a,q}^* - \alpha nF\Delta\Phi \quad 1.16$$

$$\Delta G_c^* = \Delta G_{c,q}^* + (1 - \alpha)nF\Delta\Phi \quad 1.17$$

donde α es el coeficiente de transferencia de carga, que caracteriza la simetría de la barrera de energía de activación y generalmente tiene un valor de 0,5.

De acuerdo con la ley de Arrhenius, la velocidad de una reacción depende exponencialmente del negativo de la energía de activación. La velocidad de las reacciones anódicas y catódicas son:

$$r_a = K_a \exp\left(\frac{-\Delta G_a^*}{RT}\right) \quad 1.18$$

$$r_c = K_c \exp\left(\frac{-\Delta G_c^*}{RT}\right) \quad 1.19$$

donde K_a y K_c son las constantes de la velocidad de reacción. Para una reacción de oxidación de primer orden de una especie A, $K_a = k_a c_A$, y para una reacción de reducción de primer orden de una especie B, $K_c = k_b c_B$, donde c_A y c_B son las respectivas concentraciones y k_a y k_b son constantes.

El valor absoluto de la diferencia de potencial en la interfase, $\Delta\Phi$, no se puede medir directamente, pero está relacionado con el potencial de electrodo medido contra un electrodo de referencia. La velocidad de reacción se puede expresar como densidad de corriente utilizando la ley de Faraday.

$$i = \frac{\rho n F r}{M} \quad 1.20$$

Así, combinando las ecuaciones se obtiene la velocidad de reacción anódica y catódica como:

$$i_a = K'_a \exp\left[\frac{\alpha n F E}{R T}\right] \quad 1.21$$

$$i_c = K'_c \exp\left[\frac{-(1 - \alpha) n F E}{R T}\right] \quad 1.22$$

donde los términos en la pre-exponencial se agrupan en K'_a y K'_c .

En el equilibrio, $E = E^{\text{rev}}$, y $i_a = i_c = i_0$:

$$i_0 = i_a = i_c = K'_a \exp \left[\frac{\alpha n F E^{\text{rev}}}{R T} \right] = K'_c \exp \left[\frac{-(1 - \alpha) n F E^{\text{rev}}}{R T} \right] \quad 1.23$$

En algún potencial E mayor que E^{rev} una corriente neta anódica fluye:

$$i_{\text{net}} = i_a - i_c = K'_a \exp \left[\frac{\alpha n F E}{R T} \right] - K'_c \exp \left[\frac{-(1 - \alpha) n F E}{R T} \right] \quad 1.24$$

Para una polarización anódica, donde $E > E^{\text{rev}}$ y $\eta = \eta_a > 0$, la corriente neta se puede escribir como:

$$i_{\text{net}} = K'_a \exp \left[\frac{\alpha n F (E^{\text{rev}} + \eta)}{R T} \right] - K'_c \exp \left[\frac{-(1 - \alpha) n F (E^{\text{rev}} + \eta)}{R T} \right] \quad 1.25$$

K'_a y K'_c están relacionados con i_0 y E^{rev} a través de la Ecuación 1.23. Sustituyendo en la Ecuación 1.25 se obtiene la ecuación de Butler-Volmer, la cual describe la cinética de las reacciones electroquímicas que son controladas por transferencia de carga a través de la interfase.

$$i_{\text{net}} = i_0 \exp \left[\frac{\alpha n F \eta}{R T} \right] - i_0 \exp \left[\frac{-(1 - \alpha) n F \eta}{R T} \right] \quad 1.26$$

La ecuación de Butler-Volmer se representa en la Figura 1.3. La simetría de la curva dependerá del factor de simetría, α . Cuando $\alpha = 0,5$, la curva es simétrica como se presenta en la Figura 1.3 (a). Para $\alpha \neq 0,5$, la curva es asimétrica (Figura 1.3 (b)). En este tipo de gráficos la curva cruza el eje x en el potencial reversible.

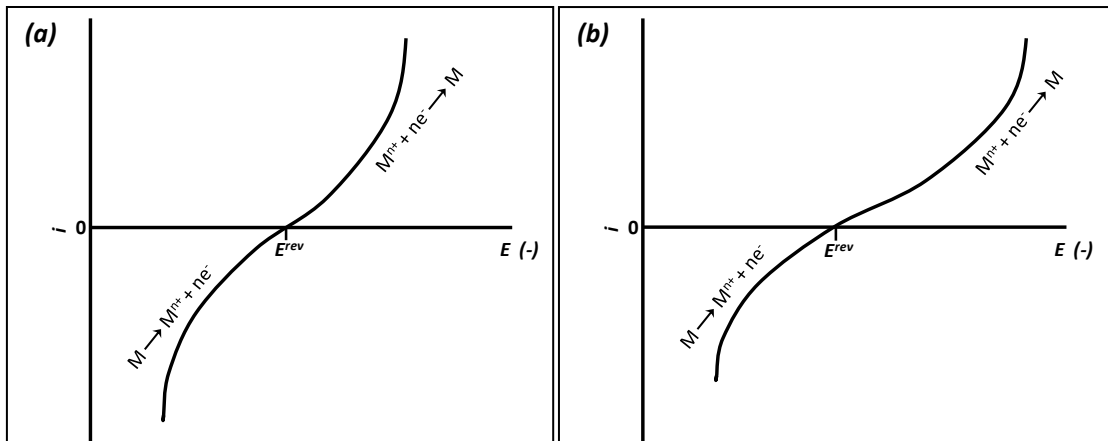


Figura 1.3: Representación de la ecuación de Butler-Volmer: (a) curva simétrica con $\alpha=0,5$ y (b) curva asimétrica con $\alpha \neq 0,5$.

Estas ecuaciones son líneas rectas en un gráfico de E vs $\log i$, como se presenta en la Figura 1.4. Este tipo de gráficos se llama diagrama de Evans.

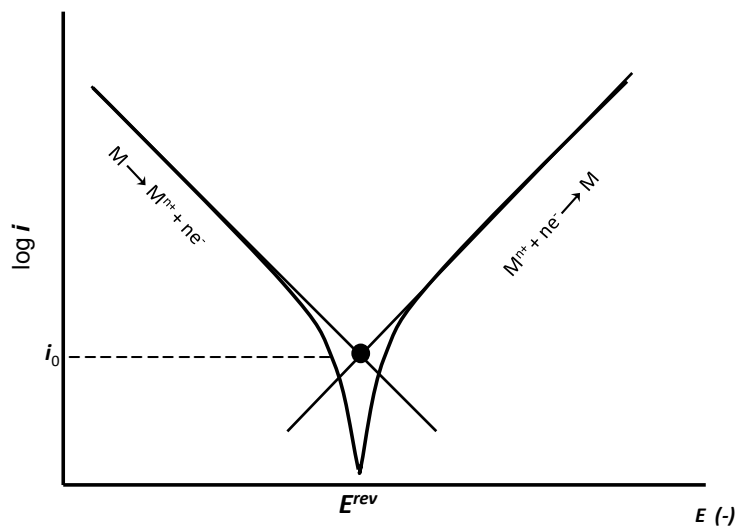


Figura 1.4: Representación de la ecuación de Butler-Volmer en un gráfico semilogarítmico.

La ecuación de Butler-Volmer presenta dos soluciones aproximadas de la relación corriente-potencial, para sobre potenciales altos o aproximación de campo alto y para sobre potenciales bajos o aproximación de campo bajo.

1.4.2 Aproximación de campo alto

Para un valor suficientemente grande de polarización anódica desde el potencial reversible (sobre potenciales $\eta_a > \sim 100$ mV), el primer término de la Ecuación 1.26 domina por sobre el segundo término. Así, para altos sobre potenciales la ecuación de Butler-Volmer se simplifica a:

$$i_{\text{net}} = i_0 \exp \left[\frac{\alpha n F \eta_a}{RT} \right] \quad 1.27$$

Tomando el logaritmo de la ecuación anterior y resolviendo para η se obtiene

$$\eta_a = \frac{RT}{\alpha n F} \ln i - \frac{RT}{\alpha n F} \ln i_0 \quad 1.28$$

que se puede escribir como:

$$\eta_a = b_a \log \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad 1.29$$

La Ecuación 1.28 se puede escribir en la forma general:

$$\eta = a + b \log|i| \quad 1.30$$

conocida como la ecuación de Tafel, en donde líneas rectas en un grafico $\log|i|$ vs η se llama recta de Tafel. Con el valor del intercepto a , se puede obtener i_0 y con el factor b , el cual se determina de la pendiente de la recta de Tafel se calcula α , según las siguientes ecuaciones:

$$a = - \left(\frac{2,3RT}{\alpha n F} \right) \log i_0 \quad 1.31$$

$$b = \left(\frac{2,3RT}{\alpha n F} \right) \quad 1.32$$

Una ecuación similar a la Ecuación 1.29 se obtiene considerando una polarización catódica.

$$\eta_c = b_c \log\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad 1.33$$

1.4.3 Aproximación de campo bajo

Para valores bajos de sobre potencial ($\eta \ll \frac{RT}{nF}$), la curva corriente/potencial presenta una relación lineal entre i y η . Aproximando la ecuación de Butler-Volmer para valores pequeños de η y desarrollando la función exponencial en serie ($\exp[x] = 1 + x + \dots$), la Ecuación 1.26 se convierte en:

$$i_{\text{net}} = \frac{i_0 n F \eta}{RT} \quad 1.34$$

Esta ecuación muestra como la corriente neta está relacionada linealmente con el sobrepotencial en un intervalo cercano al E^{rev} . La relación entre corriente y sobrepotencial tiene unidades de resistencia y se denomina resistencia a la polarización o resistencia a la transferencia de carga, $i = \eta/R_p$ donde $R_p = RT/i_0 nF$.

1.4.4 Teoría del potencial mixto

La teoría del potencial mixto se utiliza para predecir la velocidad de corrosión de los metales y aleaciones. Fue postulada por Wagner y Traud en 1938 y tiene dos supuestos básicos:

- a) Las reacciones electroquímicas se componen de dos o más reacciones anódicas y catódicas parciales.
- b) No puede existir ninguna acumulación de cargas.

En condiciones de corrosión la reacción catódica predominante es la reacción de hidrógeno o de oxígeno. Además, el potencial de electrodo se encuentra alejado de los

potenciales reversibles para cualquiera de las reacciones que se producen en la superficie.

El principio de conservación de la carga indica que, para evitar la acumulación de carga en un electrodo sumergido libremente, la suma de todas las corrientes de oxidación debe ser igual a la suma de todas las corrientes de reducción. Cualquier electrodo sumergido en un ambiente tiene un potencial llamado potencial de corrosión donde:

$$\sum I_a + \sum I_c = 0 \quad 1.35$$

El potencial de corrosión también se llama potencial de circuito abierto, potencial libre o potencial de reposo. El potencial de corrosión es un potencial mixto, esto quiere decir que su valor depende tanto de la velocidad de las reacciones anódica como catódica. Esto se puede visualizar en el diagrama de Evans de la Figura 1.5. En este diagrama se presentan las ramas anódicas y catódicas para la reacción del hidrógeno y para un metal con un potencial reversible inferior a la de la reacción de hidrógeno.

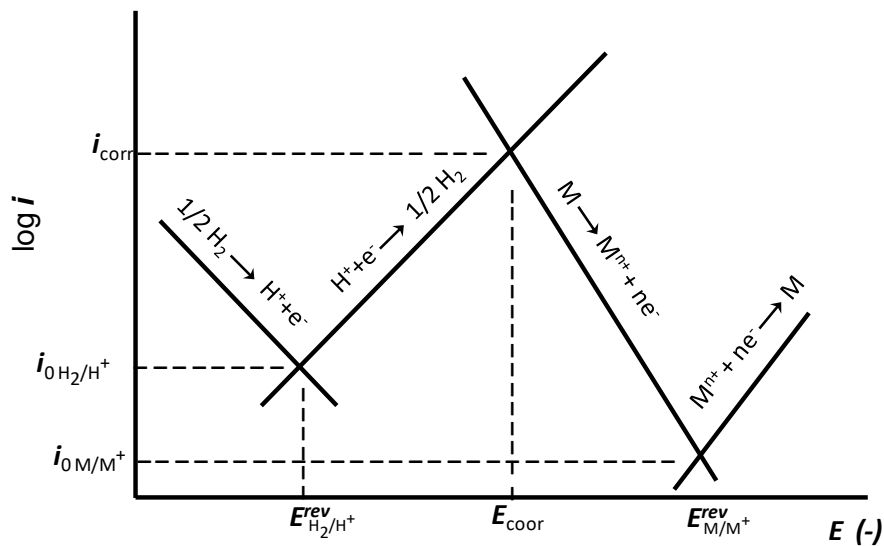


Figura 1.5: Diagrama de Evans esquemático para la corrosión de un metal en medio ácido.

En esta figura, $E_{\text{M}/\text{M}^+}^{\text{rev}}$ y $E_{\text{H}/\text{H}^+}^{\text{rev}}$ representan los potenciales reversibles para las reacciones de disolución del metal y el desprendimiento de hidrógeno. Así como

$i_{0,M/M^+}$ y $i_{0,H_2/H^+}$ representan las densidades de corriente de intercambio para la disolución del metal y la evolución de hidrógeno sobre M, respectivamente. Dado que las reacciones están ocurriendo en un electrodo de área conocida, se puede escribir el principio de conservación de carga en términos de densidad de corriente, $i = I/A$:

$$\sum i_a + \sum i_c = 0 \quad 1.36$$

Las densidades de corriente de oxidación y reducción serán iguales en el punto en que la línea anódica para la reacción de disolución del metal corta la línea catódica para la evolución de hidrógeno. El potencial en que estas líneas se cruzan es el potencial de corrosión, el cual toma siempre un valor entre los potenciales reversibles para las dos reacciones parciales. El potencial de corrosión y la densidad de corriente pueden cambiar con el tiempo si la superficie o solución cambian.

El potencial de corrosión también se puede ilustrar en un gráfico de $i - E$. La Figura 1.6 presenta dos curvas que representan la ecuación de Butler-Volmer para la reacción del metal e hidrógeno. El punto en que la velocidad de disolución del metal es igual a la velocidad de evolución de hidrógeno es el potencial de corrosión. La velocidad de corrosión corresponde a la distancia en la curva del metal o del hidrógeno a ese potencial.

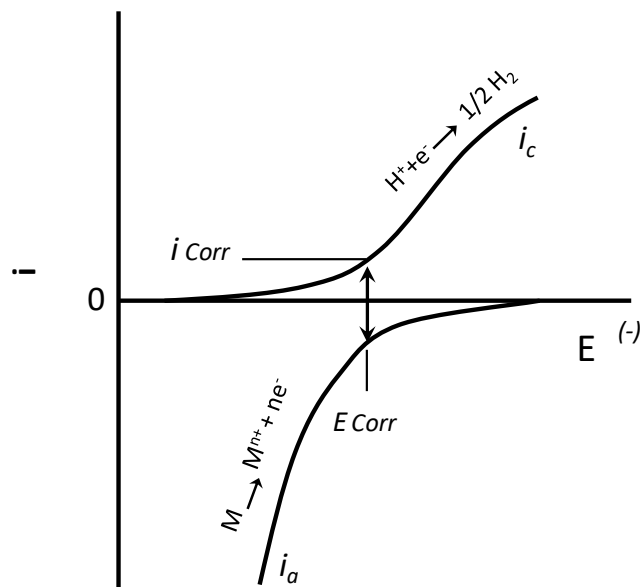


Figura 1.6: Representación de la cinética de corrosión de un metal en medio ácido, graficado en ejes lineales.

1.4.5 Polarización por concentración

Hasta ahora el análisis se ha desarrollado con el supuesto que la interfase nunca se encuentra por debajo de sus necesidades, es decir, existe un suministro abundante de iones para ser depositados durante la reacción de reducción. Esta suposición a menudo no es correcta, especialmente para la reducción de oxígeno, porque el O₂ necesita tiempo para difundir en solución a la interfase que se corroe.

Considerando una muestra de metal que es corroída por un agente oxidante, el cual se está transportando desde el seno de la solución y se consume en la superficie. El flujo en la interfase electrodo/electrolito viene dado por la ley de Fick para la difusión:

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad 1.37$$

Suponiendo que cerca de la superficie del electrodo hay una capa estanca de electrolito de espesor δ , que se llama capa de difusión de Nernst, dentro de la cual sólo la difusión contribuye al flujo de las especies reaccionantes. Fuera de la capa de difusión no existe gradiente de concentración y la convección es el único mecanismo de transporte para las especies reaccionantes. El rol que cumple la convección sobre la velocidad de las reacciones se puede entender considerando que la convección determina el espesor de la capa de difusión estancada. Así, a una mayor convección, menor es el espesor de la capa de difusión de Nernst y mayor es el flujo de las especies que reaccionan en la superficie del electrodo.

Cuando se produce la reacción electroquímica, la igualdad entre el flujo de transferencia de carga y el flujo de transferencia de masa queda dado por:

$$\frac{i}{nF} = J = -D \left(\frac{dc}{dx} \right)_{x=0} \quad 1.38$$

El gradiente de concentración en la capa límite se puede escribir como:

$$\left(\frac{dc}{dx} \right)_{x=0} = \frac{c^0 - c_{x=0}}{\delta} \quad 1.39$$

donde c^0 es la concentración en el seno de la solución, $c_{x=0}$ es la concentración en la interfase y δ es el espesor de la capa de difusión. Así, la Ecuación 1.38 se convierte en:

$$\frac{i}{nF} = -D \left(\frac{dc}{dx} \right)_{x=0} = -D \frac{c^0 - c_{x=0}}{\delta} \quad 1.40$$

El gradiente de concentración posee un máximo para $c_{x=0} = 0$. Introduciendo este límite en la Ecuación 1.40 se obtiene:

$$\lim_{c_{x=0} \rightarrow 0} \left(\frac{dc}{dx} \right)_{x=0} = \lim_{c_{x=0} \rightarrow 0} \frac{c^0 - c_{x=0}}{\delta} = \frac{c^0}{\delta} \quad 1.41$$

Este gradiente de concentración máximo o densidad de corriente límite, i_L , se expresa por:

$$i_L = -\frac{DnFc^0}{\delta} \quad 1.42$$

Esta ecuación indica que para una determinada reacción electroquímica, ésta es la máxima densidad de corriente que puede alcanzarse. La reacción no se producirá más deprisa de lo que corresponde a i_L , ya que el proceso de transporte en el seno del electrolito es incapaz de suministrar el aceptor de electrones a la interfase a mayor velocidad. Este comportamiento se puede visualizar en el esquema de la Figura 1.7, donde la velocidad de disolución del metal está limitada por la velocidad de reducción de oxígeno.

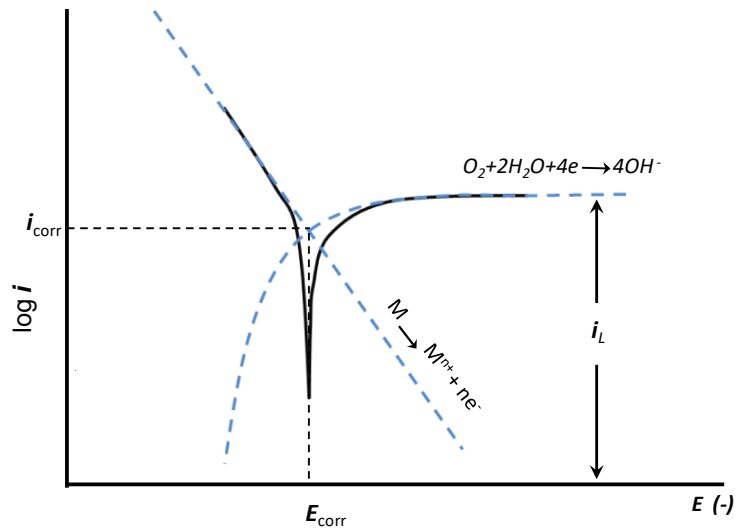


Figura 1.7: Diagrama de Evans representando la corrosión de un metal a una velocidad controlada por la difusión de oxígeno a la superficie.

1.5 Formación electroquímica de una nueva fase

Las reacciones electroquímicas de corrosión involucran la transferencia de carga en la interfase metal/solución. Algunas de estas reacciones involucran la formación de una fase sólida, como por ejemplo $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (Ecuación 1.5), o la disolución de la fase metálica (Ecuación 1.1), lo que corresponde a la reacción inversa a la electrocristalización.



La electrocristalización, que corresponde a un fenómeno de transformación de fase que comienza con la formación de un depósito microscópico sobre un sustrato (nucleación), presenta una base teórica que ha sido ampliamente estudiada y usada para investigar por ejemplo, la nucleación de cobre y plata desde soluciones acuosas y de cromo a partir de sales fundidas, entre otras [9-12].

Las posibles etapas sucesivas del proceso de electrocristalización se presentan en la Figura 1.8 y son las siguientes: a) difusión de los iones en disolución, que están solvatados, hacia la interfase electrodo/disolución; b) reacción del electrodo (transferencia de carga); c) pérdida parcial o total de la esfera de solvatación para constituirse en átomos adsorbidos (ad-átomos); d) difusión superficial a lo largo del

plano del electrodo que constituye la interfase; e) formación de núcleos críticos de crecimiento sobre este plano debido a la agrupación de los ad-átomos, y por último, f) incorporación de los ad-átomos a la red del sustrato y crecimiento de la nueva fase.

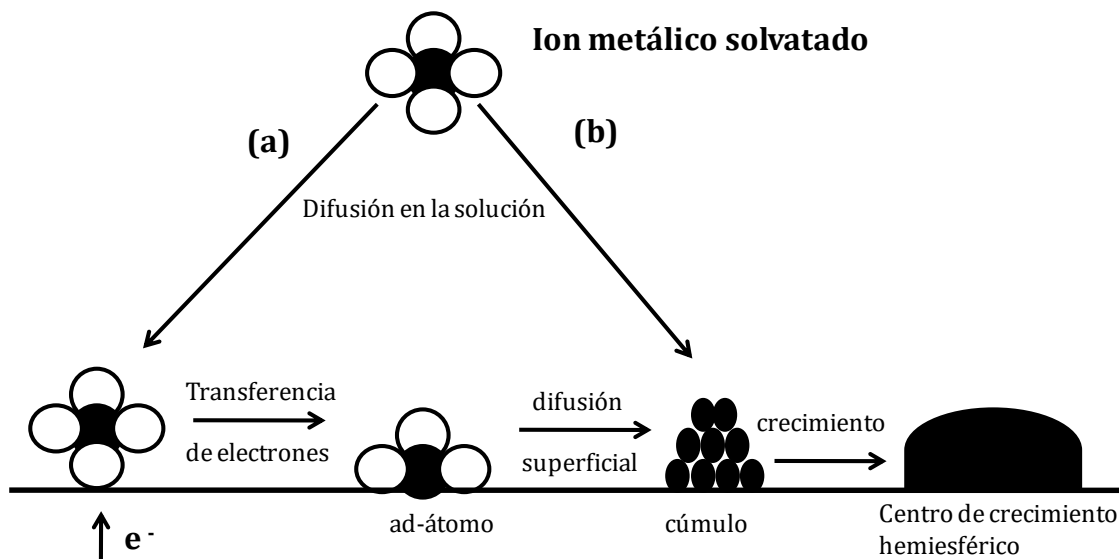


Figura 1.8: Esquema de las posibles etapas presentes en el mecanismo de electrocristalización de un metal sobre un sustrato diferente. a) Incorporación vía ad-átomos y b) formación directa de cúmulo.

Las superficies metálicas presentan una serie de irregularidades microscópicas, por lo que la actividad de la superficie varía sitio a sitio, como se observa en la Figura 1.9. Todos estos sitios presentan diferentes actividades con respecto a la formación de núcleos, siendo los más reactivos, aquellos donde los átomos están rodeados por el mayor número posible de otros átomos iguales ($NC = 5$). Una vez que se han formado depósitos estables sobre el sustrato los ad-átomos no solamente entran en contacto con la superficie del electrodo, generando nuevos núcleos, sino que también interactúan con los ya existentes de manera de incrementar su tamaño.

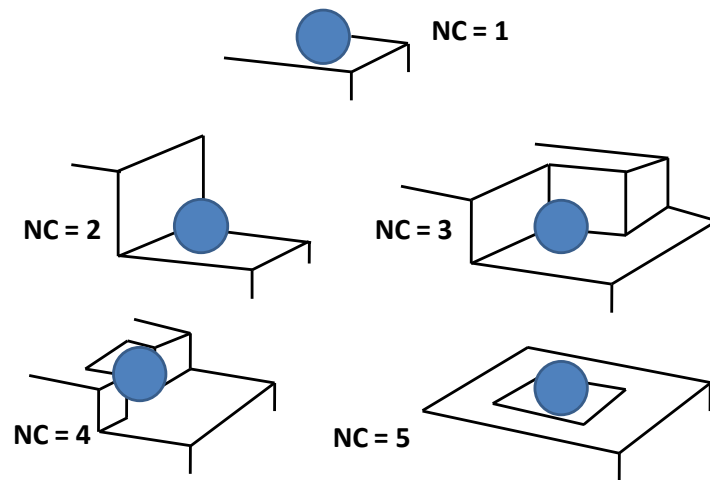


Figura 1.9: Esquema de los diferentes lugares de la superficie de un sustrato caracterizados por su número de coordinación (NC).

Los fenómenos de cambio de fase en procesos electroquímicos son observables cada vez que se aplica un potencial eléctrico constante a un electrodo de trabajo inmerso en una solución que contiene iones del metal a ser depositado. En efecto, después de un periodo de inducción inicial (representado mediante la variable temporal t_0), el número de núcleos aumenta linealmente con el tiempo a una velocidad que depende directamente del sobrepotencial aplicado. El proceso de nucleación se detiene cuando tras un tiempo suficientemente largo ($t \rightarrow \infty$), el sistema alcanza su saturación (representada mediante la densidad superficial de núcleos máximos N_0). Una vez alcanzado este máximo se da paso al fenómeno de crecimiento de los depósitos generados o cristalización propiamente tal (Figura 1.10).

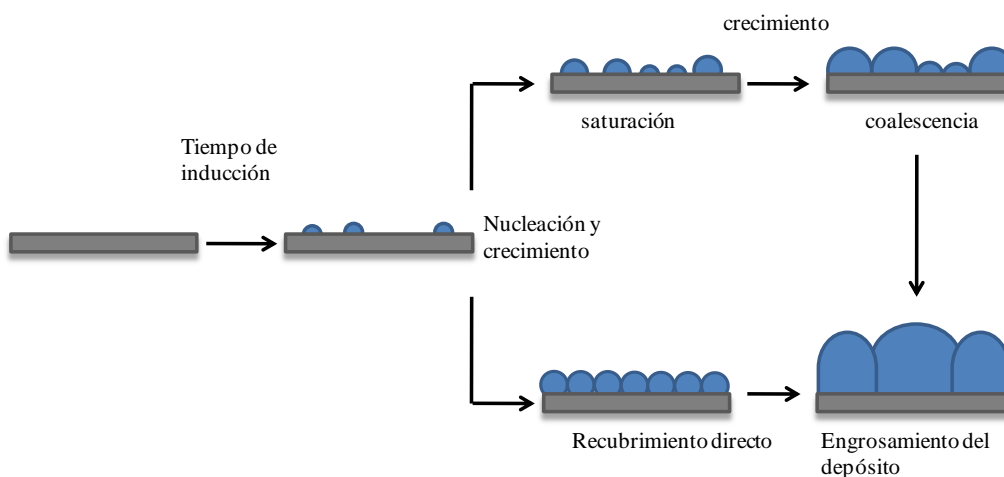


Figura 1.10: Diagrama de los dos posibles pasos de crecimiento seguidos durante la formación de un electrodepósito sobre un sustrato de composición química diferente.

1.5.1 Estudios experimentales de la nucleación electroquímica mediante transientes de corriente potencioestáticos

Los estudios experimentales de la formación electroquímica de fases se llevan a cabo relacionando la corriente observada experimentalmente, con la nucleación y crecimiento del depósito [13-15].

La teoría supone que, al promover la sobresaturación de un sistema electroquímico mediante la aplicación de un potencial catódico, se forman pequeños conglomerados de átomos metálicos que crecen producto del transporte de masa que ocurre al interior de la zona de gradiente de concentración generado. Este fenómeno puede ser visualizado si se piensa que en torno a un núcleo existe una vecindad donde la concentración iónica varía desde el valor que ésta tiene en la superficie del depósito (C_s) hasta su valor en el seno de la solución (C_b) (Figura 1.11).

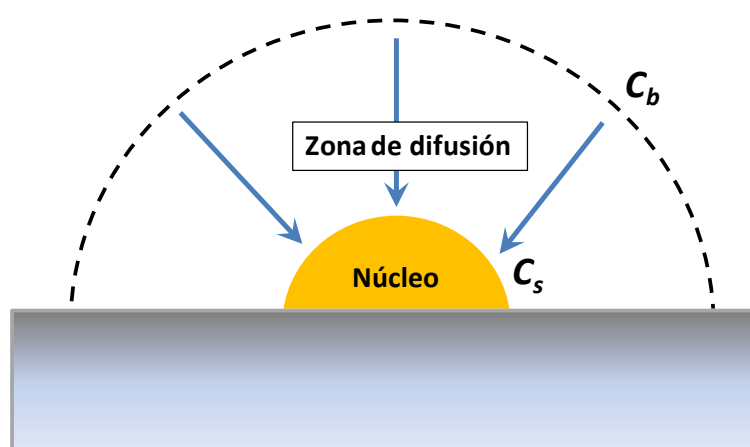


Figura 1.11: Representación de crecimiento de un núcleo por electrocristalización.

1.5.1.1 Densidad de corriente para un núcleo con crecimiento hemisférico

El flujo de material iónico desde el seno de la solución hasta la superficie de cada núcleo que crece, es una medida de la velocidad con que ocurre la transferencia de masa por difusión. Las leyes de Fick otorgan una adecuada representación matemática de los procesos de transporte iónico en solución. La función analítica asociada a los

perfiles temporales de concentración puede ser determinada matemáticamente como la solución de la segunda ley de Fick.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\nabla^2 C \quad 1.44$$

donde D es el coeficiente de difusión de los iones en solución.

En el caso de geometría esférica la Ecuación 1.44 queda representada por la expresión siguiente, la cual considera que la variación de la concentración solamente ocurre debido al transporte difusional a lo largo de la dirección radial (r):

$$\frac{\partial C(r, t)}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 C(r, t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C(r, t)}{\partial r} \right] \quad 1.45$$

La resolución de la Ecuación 1.45, utilizando las condiciones iniciales y las condiciones de borde listadas en la Tabla 1.1 y representadas en las Figura 1.12, se presenta en el Anexo 1, siendo la expresión final obtenida para los perfiles temporales de concentración al interior de la zona de difusión:

$$C(r, t) = C_b - \frac{r_0}{r} (C_b - C_s) \operatorname{erfc} \left(\frac{r - r_0}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad 1.46$$

En esta ecuación la función *erfc* es una expresión matemática integral (Anexo 2) cuyos valores solamente son determinables mediante la aplicación de técnicas numéricas.

Tabla 1.1: Condición inicial y las condiciones de borde para las ecuaciones de difusión.

	Coordenadas cartesianas	Coordenadas esféricas
Condición inicial:	$C(x, 0) = C_b, \forall x \geq 0$	$C(r, 0) = C_b, \forall r \geq r_0$
Condiciones de borde:	$\lim_{x \rightarrow \infty} C(x, t) = C_b$ $C(0, t) = C_s, t > 0$	$\lim_{r \rightarrow \infty} C(r, t) = C_b$ $C(r_0, t) = C_s, t > 0$

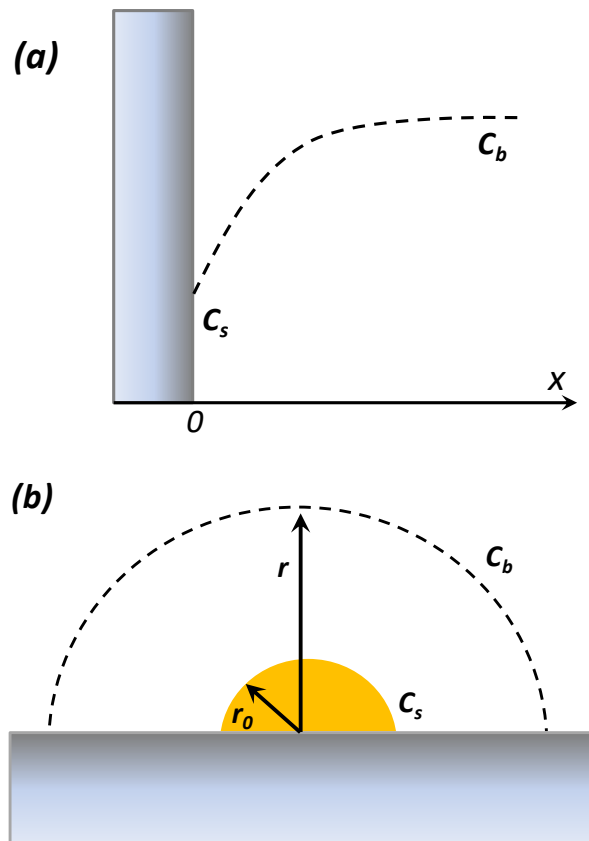


Figura 1.12: Representación de las condiciones de borde para dos geometrías: (a) coordenadas cartesianas; (b) coordenadas esféricas.

Calculando la derivada de la Ecuación 1.46 y evaluándola en el punto r_0 es posible obtener la siguiente expresión para la corriente:

$$i(t) = \frac{nFD(C_b - C_s)}{r_0} + \frac{nFD(C_b - C_s)}{\sqrt{\pi Dt}} \quad 1.47$$

Si se considera que los radios de los núcleos son lo suficientemente pequeños y que los sobrepotenciales aplicados son lo suficientemente altos como para que $(C_b - C_s) \approx C_b$, el primer término de la Ecuación 1.47 puede ser despreciado y la densidad de corriente para un núcleo de tamaño fijo en el tiempo puede ser escrita como:

$$i(t) = \frac{nFDC_b}{r_0} \quad 1.48$$

La ecuación para la densidad de corriente calculada en coordenadas cartesianas es:

$$i(t) = n F C_b \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad 1.49$$

la que se conoce como ecuación de Cottrell y es la solución obtenida al considerar variaciones de concentración solamente debido al transporte difusional hacia una superficie plana.

La ley de Faraday permite escribir la velocidad de reacción (v) como:

$$v = \frac{i}{nF} = \frac{dn_m}{dt} \quad 1.50$$

donde n_m es el número de moles de la especie electroactiva.

Luego, la corriente asociada a un núcleo puede ser representada a partir de la variación de su volumen en el tiempo.

$$i = \frac{nF dn_m}{dt} = \frac{nF d\left(\frac{m}{M}\right)}{dt} = \frac{nF dm}{M dt} = \frac{nF d(V\rho)}{M dt} = \frac{nF\rho dV}{M dt} = \frac{nF\rho dV dr}{M dr dt} \quad 1.51$$

donde m , M , V , ρ y r son la masa, la masa atómica, el volumen, la densidad y el radio, respectivamente.

Si se considera el núcleo como una semi-esfera de radio variable, entonces podemos representar su área y su volumen como:

$$A_{se}(t) = 2\pi r(t)^2 \quad 1.52$$

$$V_{se}(t) = \frac{2}{3}\pi r(t)^3 \quad 1.53$$

Reemplazando la Ecuación 1.53 en la Ecuación 1.51 y calculando la derivada del volumen con respecto al radio se obtiene:

$$i(t) = \frac{2\pi nF\rho}{M} r(t)^2 \frac{dr}{dt} \quad 1.54$$

La corriente para una semi-esfera según la Ecuación 1.52 puede ser escrita como:

$$I(t) = i(t) A_{se}(t) = 2\pi nFDC_b r(t) \quad 1.55$$

Al reemplazar esta expresión en la Ecuación 1.54 se obtiene la ecuación diferencial:

$$\frac{MDC_b}{\rho} dt = r dr \quad 1.56$$

la cual al ser resuelta integrando entre el instante de tiempo cero, en que se forma el núcleo y un tiempo t cualquiera, permite obtener la siguiente expresión para el radio en función del tiempo:

$$r(t) = \left(\frac{2MDC_b}{\rho} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad 1.57$$

Reemplazando la Ecuación 1.57 en la Ecuación 1.55 se obtiene finalmente la expresión de la corriente de un núcleo de radio creciente en el tiempo:

$$i(t) = \frac{nF\pi(2DC_b)^{3/2} M^{1/2}}{\rho^{1/2}} t^{1/2} \quad 1.58$$

1.5.1.2 Densidad de corriente para varios centros de crecimiento

En general sobre la superficie de un metal o sustrato existen varios sitios dispuestos a la formación de núcleos (N_0). La velocidad de aparición de estos núcleos se puede expresar como:

$$\frac{dN}{dt} = (N_0 - N)A \quad 1.59$$

que luego de la integración con $N = 0$ para $t = 0$ proporciona la densidad numérica de núcleos en función del tiempo [16]:

$$N(t) = N_0(1 - \exp^{-At}) \quad 1.60$$

A es una constante de velocidad de aparición de núcleos, que para valores muy pequeños ($A \ll 1/t$), esta ecuación se reduce a $N = N_0At$ y se dice que la nucleación es progresiva, mientras que $N = N_0$ para valores muy grandes de A , en cuyo caso el número de núcleos se alcanza inmediatamente después de la perturbación del potencial y la nucleación se produce de forma instantánea.

En condiciones de nucleación múltiple, la densidad de corriente se puede expresar como la convolución de las velocidades de crecimiento de los núcleos individuales en el instante t posterior a su nacimiento en el instante u (Ecuación 1.58) y su aparición sobre la superficie.

$$i(t) = \frac{nF\pi(2DC_b)^{3/2}M^{1/2}}{\rho^{1/2}} \int_0^t (t-u)^{\frac{1}{2}} \frac{dN}{dt} du \quad 1.61$$

La solución de la ecuación anterior se puede expresar como:

$$i(t) = \frac{N_0 nF\pi(2DC_b)^{3/2}M^{1/2}}{\rho^{1/2}} t^{1/2} \Phi \quad 1.62$$

donde la expresión $\Phi \equiv \Phi[(A t^{1/2})]$ se conoce como función de Dawson y queda expresada por la ecuación:

$$\Phi = 1 - \frac{\exp(-At)}{(At)^{\frac{1}{2}}} \int_0^{(At)^{\frac{1}{2}}} \exp(\lambda^2) \quad 1.63$$

Generalmente, los modelos de electronucleación se simplifican a dos casos extremos del proceso de formación y crecimiento:

- Nucleación instantánea: Corresponde al caso en que la constante cinética es lo suficientemente grande ($A \rightarrow \infty$) como para alcanzar el número de núcleos de saturación (N_0) inmediatamente trascurrido el tiempo necesario para la inducción de los núcleos. Si A es muy alto ($At \geq 20$) se tiene que: $\Phi \rightarrow 1$ y por lo tanto la corriente total puede ser escrita como:

$$i(t) = \frac{N_0 n F \pi (2DC_b)^{3/2} M^{1/2}}{\rho^{1/2}} t^{1/2} \quad 1.64$$

- Nucleación progresiva: Corresponde al caso en que se tienen muchos sitios activos (N_0 muy grande) y una constante cinética lo suficientemente pequeña ($A \approx 0$) como para que se produzcan simultáneamente los procesos de formación y crecimiento de núcleos, sin alcanzar la saturación en cuanto se inicia el proceso. Como para valores pequeños de $A t$ ($A t \leq 0,2$) se tiene que: $\Phi \rightarrow 2/3 A t$, la corriente para este proceso se puede determinar a partir de la ecuación:

$$i(t) = \frac{2AN_0 n F \pi (2DC_b)^{3/2} M^{1/2}}{3\rho^{1/2}} t^{3/2} \quad 1.65$$

1.5.1.3 Densidad de corriente para varios centros de crecimiento con traslape de las zonas de difusión.

La nucleación instantánea y progresiva representan situaciones límite para la Ecuación 1.62 y son válidas sólo en las etapas iniciales del proceso de electrodeposición, cuando el número de núcleos y su tamaño son lo suficientemente reducidos como para que el crecimiento ocurra en forma independiente. El crecimiento de los núcleos está controlado por la difusión hemiesférica de la especie electroactiva a los núcleos aislados. Después de algún tiempo, los campos difusionales alrededor de cada núcleo interactúan (se solapan) y la densidad de corriente del sistema se hace dependiente del área superficial de los casquetes esféricos que interactúan. En efecto, el flujo de iones que viajan desde el seno de la solución hasta la superficie de los núcleos

disminuye en vista de que estos depósitos compiten por el material iónico que antes era consumido sólo por uno de ellos (Figura 1.13)

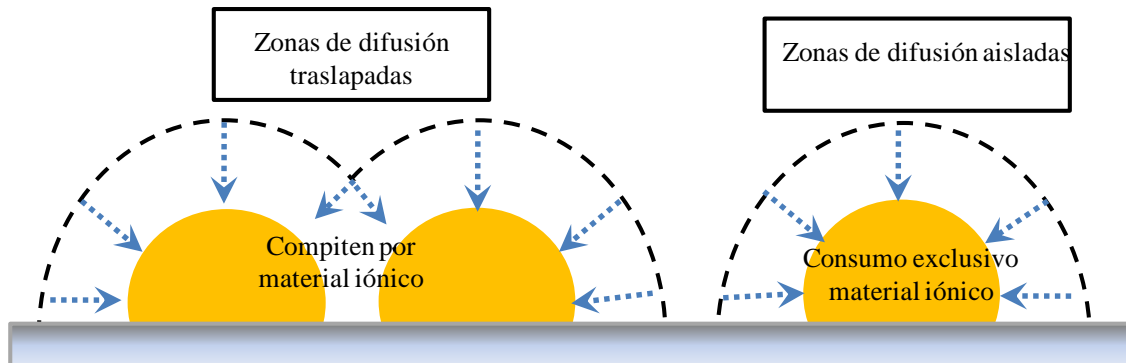


Figura 1.13: Representación gráfica del traslape de las zonas de difusión y la competencia de los núcleos por el consumo del material iónico en solución.

Para superar la dificultad de modelar matemáticamente geometrías tridimensionales que interactúan entre sí, los investigadores han considerado una representación bidimensional de los casquetes esféricos a través de la proyección de ellos sobre un plano (Figura 1.14). Esta simplificación permite la utilización del teorema de Avrami [17, 18], el cual establece que el área del plano cubierta por las zonas de difusión en todo instante t será:

$$\theta(t) = 1 - \exp(-\theta_{ex}(t)) \quad 1.66$$

donde $\theta_{ex}(t)$ representa la fracción de área del plano que las zonas de difusión cubrirían si no estuvieran traslapadas.

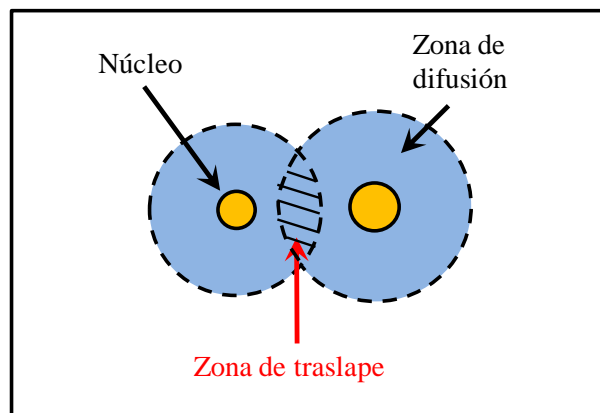


Figura 1.14: Esquema de la proyección bidimensional de casquetes semiesféricos traslapados.

El modelo de Scharifker-Mostany [19, 20] permite determinar la velocidad de nucleación (A) y la densidad numérica de sitios activos (N_0) a partir de los transientes de corriente. Este modelo considera zonas de difusión esféricas alrededor de los centros de crecimiento, y proyecciones circulares sobre un plano a una distancia δ de la superficie del cátodo, de manera que la transferencia de masa que ocurre a través de un casquete semiesférico de radio r_d debe ser idéntica a la que ocurre a través de una zona de difusión circular de su mismo radio (Figura 1.15)

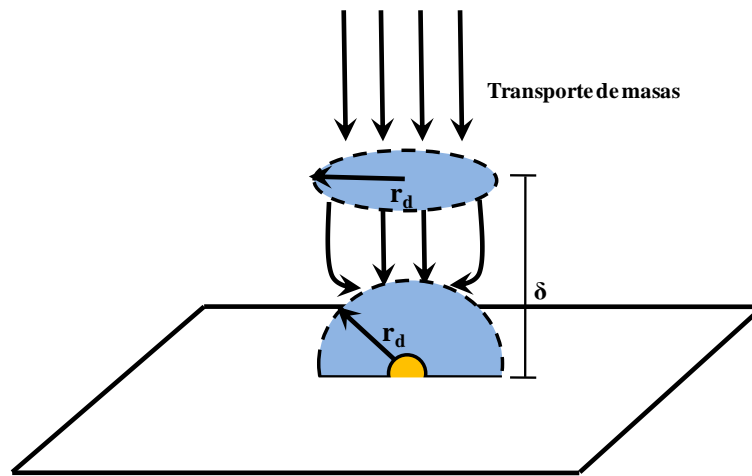


Figura 1.15: Representación visual del modelo de Scharifker-Mostany. La masa que cruza una zona de difusión circular de radio r_d es idéntica a aquella consumida por el núcleo al interior de la zona de difusión semiesférica del mismo radio.

A partir de lo anterior es posible establecer, utilizando las Ecuaciones 1.49 para difusión lineal y 1.58 para difusión esférica, el siguiente balance de masa:

$$z F D C_b \alpha (t - u)^{\frac{1}{2}} = z F D C_b (\pi r_d^2) \frac{1}{[\pi D (t - u)]^{\frac{1}{2}}} \quad 1.67$$

Pero los núcleos no crecen libremente y su interacción solapa las respectivas zonas de difusión. Utilizando el teorema de Avrami, se puede escribir la porción de la superficie que estaría cubierta en la ausencia de solapamiento como:

$$\theta_{ex} = k A t \Theta \quad 1.68$$

donde: $k = (2 \pi)^{3/2} D (M C_b / \rho)^{1/2} (N_0 / A)$ y $\Theta \equiv \Theta[A t]$ es una función definida por la expresión:

$$\Theta = 1 - \frac{[1 - \exp(-A t)]}{A t} \quad 1.69$$

Cabe destacar que las funciones Φ y Θ , presentes en las Ecuaciones 1.62 y 1.68 respectivamente, representan el retardo de los procesos de electronucleación con respecto al caso en que todos los sitios activos del sustrato son ocupados inmediatamente tras ser aplicado un potencial catódico (nucleación instantánea). En efecto, cuando el valor de la constante cinética A es muy grande, tanto Φ como Θ tienden a uno.

Dada la consideración de que la cantidad de masa transportada hacia los núcleos es idéntica a aquella que cruza las zonas circulares ubicadas sobre el plano de proyección, la expresión de densidad de corriente derivada por Scharifker y Mostany para la nucleación instantánea es:

$$i(t) = n F C_b \left(\frac{D}{\pi t}\right)^{\frac{1}{2}} (1 - \exp(-\pi k' N_0 D t)) \quad 1.70$$

y para la nucleación progresiva:

$$i(t) = n F C_b \left(\frac{D}{\pi t}\right)^{\frac{1}{2}} \left(1 - \exp\left(-\frac{1}{2} \pi k' A N_0 D t^2\right)\right) \quad 1.71$$

con

$$k' = \left(\frac{8 \cdot \pi \cdot C_{in} \cdot M}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}}$$

en ambos casos.

2. Corrosión de hierro y aceros

2.1 Aleaciones de hierro-carbono

Los aceros y fundiciones son aleaciones de hierro-carbono. La clasificación de las aleaciones férreas según el contenido en carbono comprende tres grandes grupos: (i) hierro, cuando contiene menos del 0,008% en peso de C; (ii) acero, cuando la aleación Fe-C tiene un contenido en C mayor al 0,008 y menor al 2,11% en peso (generalmente contienen menos del 1%); (iii) fundición, cuando la aleación Fe-C tiene un contenido en C superior al 2,1% (generalmente contienen entre el 3,5 y el 4% de C).

El carbono está generalmente presente en acero a temperatura ambiente como carburo de hierro (cementita o Fe_3C). El diagrama de fases hierro-carbono para contenidos altos de hierro (con cementita como la fase estable) se presenta en la Figura 2.1. El hierro sufre cambios estructurales con la temperatura antes de fundir. A temperatura ambiente el alótropo¹ estable es la ferrita o $\alpha\text{-Fe}$ que tiene una estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC). A 912 °C la ferrita se transforma a austenita o $\gamma\text{-Fe}$, que tiene una estructura cúbica centrada en las caras (FCC). La austenita se transforma a otra fase BCC a 1.394 °C que se conoce como ferrita- δ , la cual funde a 1.538 °C.

Todos estos cambios se pueden observar en el eje vertical del diagrama de fases para el hierro puro. El eje horizontal sólo llega al 6,67% en peso de C, concentración que coincide con el 100% molar del compuesto Fe_3C . Las aleaciones con contenidos de carbono en proporción superior al 6,67% lo contendrán en forma de grafito.

En el diagrama de fases hierro-carbono se puede ver la reacción eutectoide de perlita (importante para el acero) y la reacción eutéctica de ledeburita (importante para la fundición de hierro, por lo que no se estudia en este trabajo). La reacción eutectoide

¹ Cuando una sustancia (elemento o compuesto) puede cristalizar en distintos sistemas según las condiciones, se dice que presenta polimorfismo. En el caso de los elementos nativos (S, Cu, Fe, etc.) el fenómeno recibe el nombre de alotropía [103].

comprende la descomposición controlada por difusión de la austenita a ferrita y carburo de hierro (~ 0,8% C en masa y 723 °C):



La microestructura que se desarrolla depende tanto del contenido en carbono como del tratamiento térmico. Si el enfriamiento es suficientemente lento se dan condiciones de equilibrio y si los enfriamientos son rápidos se producen procesos que cambian la microestructura y por tanto las propiedades mecánicas. Cuando el contenido de carbono se encuentra por debajo de la composición eutectoide (hipoeutectoide < 0,8% de C), se formará ferrita primero, mientras que a mayor contenido de carbono la cementita se formará primero (hipereutectoide > 0,8% C), ambas fases nuclean preferentemente en los límites de grano de la austenita. La perlita no es una fase en sí, sino que es más bien una mezcla de dos fases de ferrita (~ 88%) y cementita (~ 12%), que se llama así por su característica apariencia de perla.

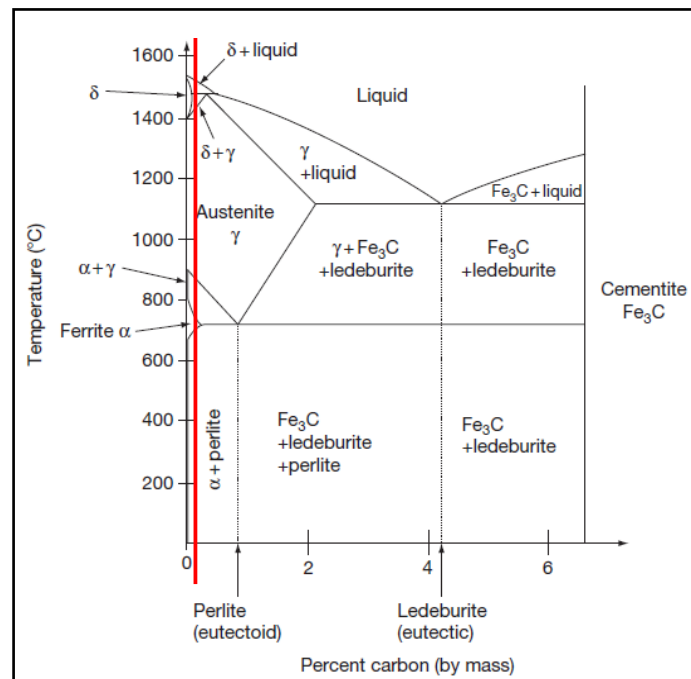


Figura 2.1: Diagrama de fases hierro-carbono [28]

El acero también contiene elementos tales como silicio, fósforo y azufre los que surgen inevitablemente del proceso de fabricación, lo que puede afectar negativamente a las propiedades a menos que sea bien controlado. Por ejemplo, el azufre produce un bajo punto de fusión eutéctico con hierro, limitando la capacidad del acero para ser

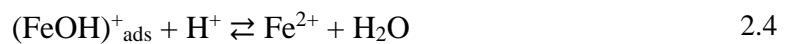
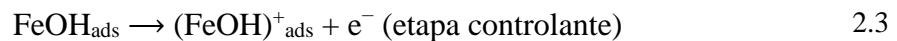
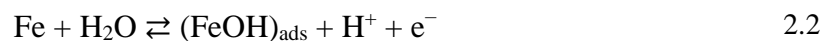
procesado a temperaturas más altas. Por lo tanto, aceros al carbono contienen tradicionalmente manganeso añadido (15-20 veces la concentración de azufre) para extraer el azufre a través de la formación de MnS que precipita. Además, el aumento de cantidades de manganeso es beneficioso, por ejemplo, para mejorar la ductilidad y la tenacidad de la aleación.

El acero AISI 1020, según la designación de la norma AISI-SAE puede variar su composición entre 0,18 y 0,23% de carbono [21]. Este acero se ubica en el diagrama de fase de la aleación Fe-C de acuerdo a su porcentaje de carbono mediante la franja roja que se muestra en la Figura 2.1, de esta manera el acero AISI 1020 queda clasificado como un acero hipoeutectoide.

2.2 Disolución anódica de hierro

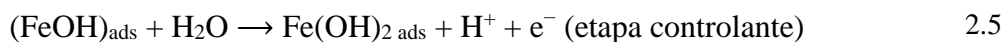
2.2.1 Condiciones libres de oxígeno (sistemas desaireados)

Se han propuesto varios mecanismos para describir el comportamiento electroquímico de hierro en medio ácido y alcalino [22-25]. Estos mecanismos postulan la presencia de un compuesto intermediario, $[\text{Fe}(\text{OH})]_{\text{ads}}$, el cual puede resultar como producto de más de una reacción. Así, la secuencia de reacciones para la disolución de hierro en medio ácido corresponde a [26]:

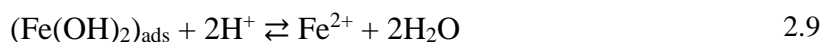
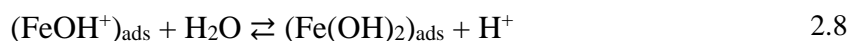


La adsorción de agua se produce inicialmente sobre la superficie de hierro junto con la primera etapa de transferencia de un solo electrón, dando lugar a un intermediario transitorio (FeOH_{ads}). El segundo paso de transferencia de electrones da lugar al estado de oxidación 2+ del hierro, que corresponde a la etapa controlante de la velocidad de reacción.

En solución alcalina, y en ausencia de oxígeno, la disolución activa de hierro sigue el siguiente mecanismo de reacción [27]:



En soluciones neutras ($4 < \text{pH} < 9$) la secuencia de reacción se modifica y después de la Reacción 2.3 ocurre la secuencia siguiente [27]:



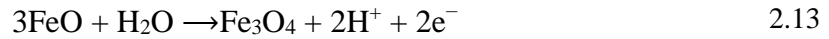
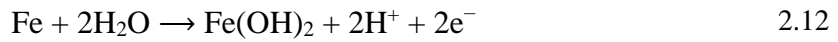
2.2.2 Condiciones que contienen oxígeno (sistemas aireados)

En presencia de oxígeno disuelto en solución, las especies ferrosas ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) son inestables y se oxidan para producir especies férricas (Fe_2O_3 , $\gamma\text{-FeOOH}$). Estas especies férricas tienen producto de solubilidad, K_{ps} , considerablemente más bajos y son susceptibles a una precipitación que da lugar al producto de corrosión o herrumbre (*rust*). Así, en condiciones ácidas/neutras aireada, los iones ferrosos son oxidados por el oxígeno disuelto en la solución, con $\text{FeO}(\text{OH})$ como producto final (otros óxidos e hidróxidos también son posibles).



La corrosión de una pieza de hierro expuesta a la humedad y el aire se representa por las siguientes reacciones [6]:





La formación de herrumbre, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, se presenta en la Figura 2.2:

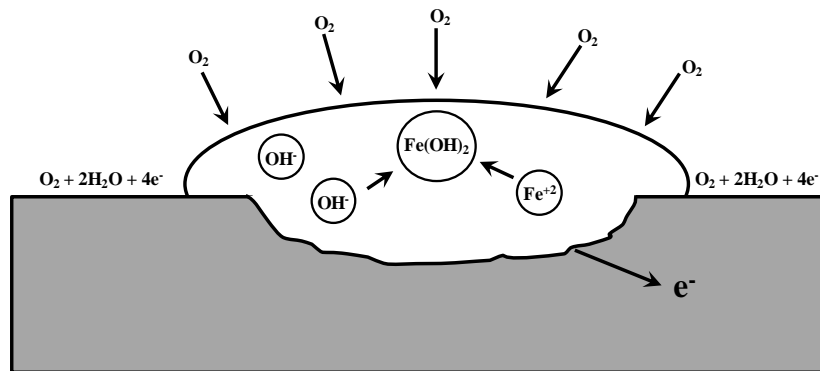


Figura 2.2: Esquema de la formación de óxidos

2.3 Diagrama de Pourbaix para hierro.

Las posibles reacciones y productos de corrosión que se tienen en un determinado sistema acero (hierro)/solución acuosa, pueden ser identificados a partir del diagrama potencial (Eh)–pH del sistema, conocido como diagrama de Pourbaix. Este diagrama identifica las regiones de estabilidad de diferentes especies de un sistema y se confeccionan en base a cálculos termodinámicos. La Figura 2.3 presenta el diagrama de Pourbaix para el sistema Fe-H₂O.

Este diagrama presenta tres zonas características: inmunidad, corrosión y pasividad. La zona de inmunidad corresponde a la región donde el metal predomina como fase estable y se ubica por debajo de la región de estabilidad del agua. Así, en principio, sobre el hierro se puede observar evolución de hidrógeno a partir de soluciones acuosas en todo el rango de pH, Figura 2.3. En la práctica, la evolución espontánea de hidrógeno se observa sólo a pH bajo (es decir, por debajo de pH ~ 3); ya que a pH más alto (>~ 3) aunque es termodinámicamente posible, la evolución de

hidrógeno es muy lenta a temperaturas ambiente debido a la fuerza de conducción baja y la cinética lenta [28]. La zona de corrosión ocurre cuando los cationes u oxi-aniones disueltos son la fase estable (Fe^{2+} , HFeO_3^- , FeO_2^-). El hierro tiene dos estados de oxidación estables: ferroso (2+) y férrico (3+). Típicamente, las especies ferrosas divalentes son considerablemente más solubles en solución acuosa que las especies férricas trivalentes, que tienen importante solubilidad a pH inferiores ~ 3 y superiores ~ 10 . La región de pasividad es donde óxidos o hidróxidos son las sustancias estables (Fe_2O_3 y Fe_3O_4), formando una película sobre la superficie del metal que disminuye la velocidad de corrosión a valores muy bajos. Un diagrama de Pourbaix más detallado para este sistema se presenta en el Anexo 3.

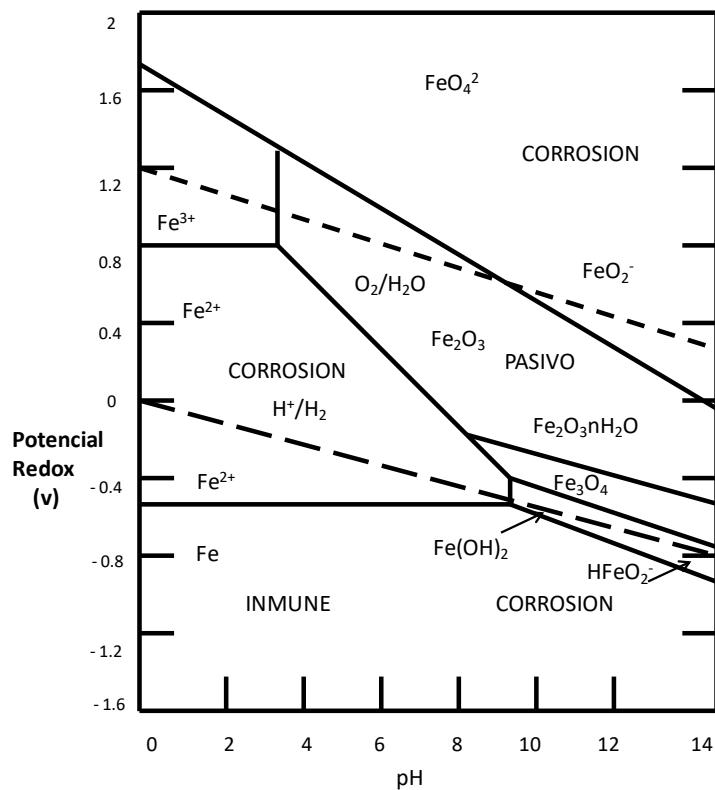


Figura 2.3: Diagrama Potencial-pH para hierro.

2.4 Determinación de la velocidad de corrosión.

Los métodos más utilizados para determinar la velocidad de corrosión son: el gravimétrico, donde la velocidad global o promedio se determina a partir de la pérdida de peso experimentada por la muestra de metal sumergido en un electrolito durante un

periodo determinado de tiempo, y los electroquímicos, como el de resistencia de polarización (Sección 1.4.3) y el de extrapolación de Tafel (Sección 1.4.2), en los cuales se determina la velocidad de corrosión instantánea aplicando un barrido lineal de potencial [29-31]. Trabajos modernos utilizan las curvas corriente/potencial para determinar los parámetros cinéticos de los sub-procesos anódicos y catódicos mediante modelos de superposición [32-34]. Estos modelos permiten determinar la velocidad de corrosión y los parámetros cinéticos por deconvolución de la curva de polarización. Cáceres *et al* [35-37] presenta un modelo de superposición para determinar los parámetros cinéticos de acero al carbono en condiciones aireadas y desaireadas. Este modelo descompone la curva de polarización obtenida experimentalmente en los sub-procesos anódicos y catódicos considerando la teoría de potencial mixto (Sección 1.4.4). La curva corriente/potencial es interpretada como una superposición de las curvas de polarización parcial de oxidación de hierro y de reducción de agua y oxígeno. Así, la densidad de corriente total en estas condiciones se puede expresar como:

$$i = i_{Fe} + i_{O_2} + i_{H_2} \quad 2.16$$

El modelo considera un control por transferencia de carga para la expresión cinética para la oxidación de hierro y evolución de hidrógeno. Y una mezcla de control por transferencia de carga y por transferencia de masa para las expresiones cinéticas de la reducción de oxígeno. La Ecuación 2.16 se convierte en la Ecuación 2.17, donde los subíndices O₂, H₂ y Fe están referidos a las reacciones de reducción de oxígeno, evolución de hidrógeno y oxidación de hierro respectivamente.

$$i = \frac{i_{0O_2} \exp\left(-\frac{2,3\eta_{O_2}}{t_{O_2}}\right)}{1 + \left(\frac{i_{0O_2}}{i_{1O_2}}\right) \exp\left(-\frac{2,3\eta_{O_2}}{t_{O_2}}\right)} + i_{0Fe} \exp\left(\frac{2,3\eta_{Fe}}{t_{Fe}}\right) + i_{0H_2} \exp\left(\frac{2,3\eta_{H_2}}{t_{H_2}}\right) \quad 2.17$$

En esta ecuación (Ecuación 2.17), i_{O_2} , i_{H_2} y i_{Fe} son las densidades de corriente parcial para la reducción de oxígeno, evolución de hidrógeno y oxidación de hierro, i_{1O_2} es la densidad de corriente límite para reducción de oxígeno y i_{0O_2} , i_{0H_2} y i_{0Fe} son las densidades de corriente de intercambio.

El sobrepotencial para las reacciones anódica y catódicas se escriben como:

$$\eta_{O_2} = E - E_{eqO_2}(V)$$

$$\eta_{H_2} = E - E_{eqH_2}(V)$$

$$\eta_{Fe} = E - E_{eqFe}(V)$$

donde E es el potencial aplicado y E_{eqO_2} , E_{eqH_2} , E_{eqFe} el potencial de equilibrio para cada reacción. t_{Fe} es la pendiente de Tafel anódica para la oxidación de hierro y t_{O_2} , t_{H_2} la pendiente de Tafel catódica para la reducción de oxígeno y la evolución de hidrógeno. Las pendientes de Tafel catódicas y anódicas se escriben como:

$$t_{O_2} = -\left(\frac{2,3RT}{\alpha_{O_2} n_{O_2} F}\right)$$

$$t_{H_2} = -\left(\frac{2,3RT}{\alpha_{H_2} n_{H_2} F}\right)$$

$$t_{Fe} = -\left(\frac{2,3RT}{(1 - \alpha_{Fe}) n_{Fe} F}\right)$$

donde α_{O_2} , α_{H_2} , α_{Fe} son los coeficientes de transferencia para la reducción de oxígeno, evolución de hidrógeno y oxidación de hierro respectivamente, n_{O_2} , n_{H_2} , n_{Fe} el número de electrones envueltos en cada reacción, R la constante universal de los gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); T ($^{\circ}\text{K}$) la temperatura y F la constante de Faraday ($96.485 \text{ C mol}^{-1}$).

Este modelo permite determinar los parámetros cinéticos de cada reacción, descomponiendo la curva de polarización obtenida experimentalmente (línea negra segmentada en la Figura 2.4) en los sub procesos catódicos, reducción de oxígeno (línea azul) y evolución de hidrógeno (línea verde), y el sub proceso anódico de oxidación de hierro (línea roja). Esta información es de gran importancia si se desea entender a fondo el mecanismo de corrosión de hierro y acero al carbón en soluciones que contienen NaCl.

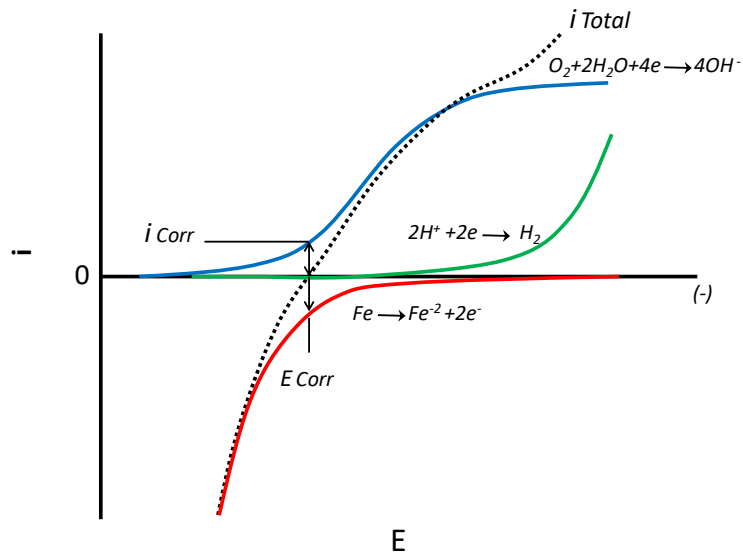


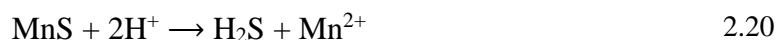
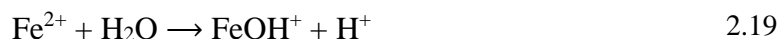
Figura 2.4 Esquema de la descomposición de la curva de polarización en los subprocesos anódico y catódicos parciales.

2.5 Corrosión por picaduras sobre acero al carbono

Varios estudios realizados sobre aceros han revelado distintos aspectos de la corrosión por picaduras, por ejemplo, la iniciación está fuertemente relacionada con la micro estructura superficial, la cual contiene inclusiones de sulfuro de manganeso, y que el ambiente más agresivo es el medio marino donde iones como Cl^- tienden a causar picaduras [38-41]. Lin *et al* [40] mostraron que durante la corrosión del acero se produce adsorción y acumulación preferencial de los iones cloruro (Cl^-) en los sitios con imperfecciones, siendo las inclusiones de sulfuro de manganeso los defectos más susceptibles a la corrosión por picadura. Estas inclusiones de MnS son disueltas químicamente o electroquímicamente produciendo una disminución local en el pH alrededor de las inclusiones y la formación de un producto de corrosión que contiene distintas especies como H^+ , Cl^- y H_2S , los que pueden acumularse dentro de la picadura generando las condiciones óptimas para su crecimiento.

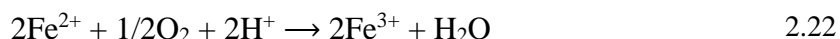
Zaki Ahmad [6] presenta los principales pasos involucrados en la formación de picaduras en aceros al carbono basado en el trabajo de Wranglen [39].

Las siguientes reacciones anódicas se producen en el interior la picadura (Figura 2.6):



La reacción 2.19 produce la disminución del pH debido a la producción de iones H^+ que reacciona con la inclusión (MnS), resultando en la formación de H_2S y Mn^{2+} , como se presenta en la ecuación 2.20. El hidrógeno desarrollado como H^+ acepta electrones liberados por la reacción anódica. Debido a un exceso de iones positivos, la concentración de los iones Cl^- aumenta con el tiempo y a medida que el proceso continúa la picadura se vuelve más profunda.

Los cationes presentes al interior de la picadura se transportan por difusión fuera de la picadura, donde pueden reaccionar formando la herrumbre o sufrir una oxidación adicional.



El óxido formado no permite la mezcla de los productos de los ánodos y el cátodo (anolito y el catolito), debido a que la herrumbre que queda en la superficie impide su acercamiento, como se indica en el esquema de la Figura 2.5.

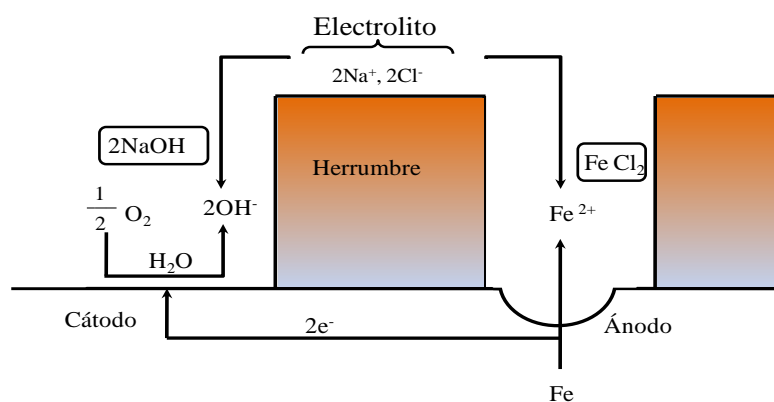
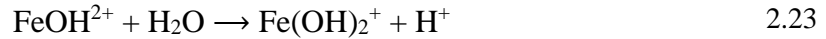


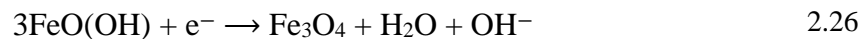
Figura 2.5: Esquema de la separación del ánodo y del cátodo por la formación de herrumbre [49].

El pH de la solución cae en la boca de la picadura según H^+ se forman por hidrólisis de $FeOH^{2+}$ o Fe^{3+} (Ecuaciones 2.23 y 2.24):



El proceso continúa, el pH cae, y la reacción se vuelve autocatalítica.

Fuera de la picadura, la superficie es catódicamente protegida, siendo las principales reacciones la reducción de oxígeno y la formación de óxido, es decir, la superficie adyacente a las picaduras actúa como cátodo y, por lo tanto, no aparecen picaduras. Las principales reacciones catódicas son:



La producción de iones OH^- aumenta el pH de la zona catódica, debido a que los electrones son consumidos en la superficie adyacente a la picadura.

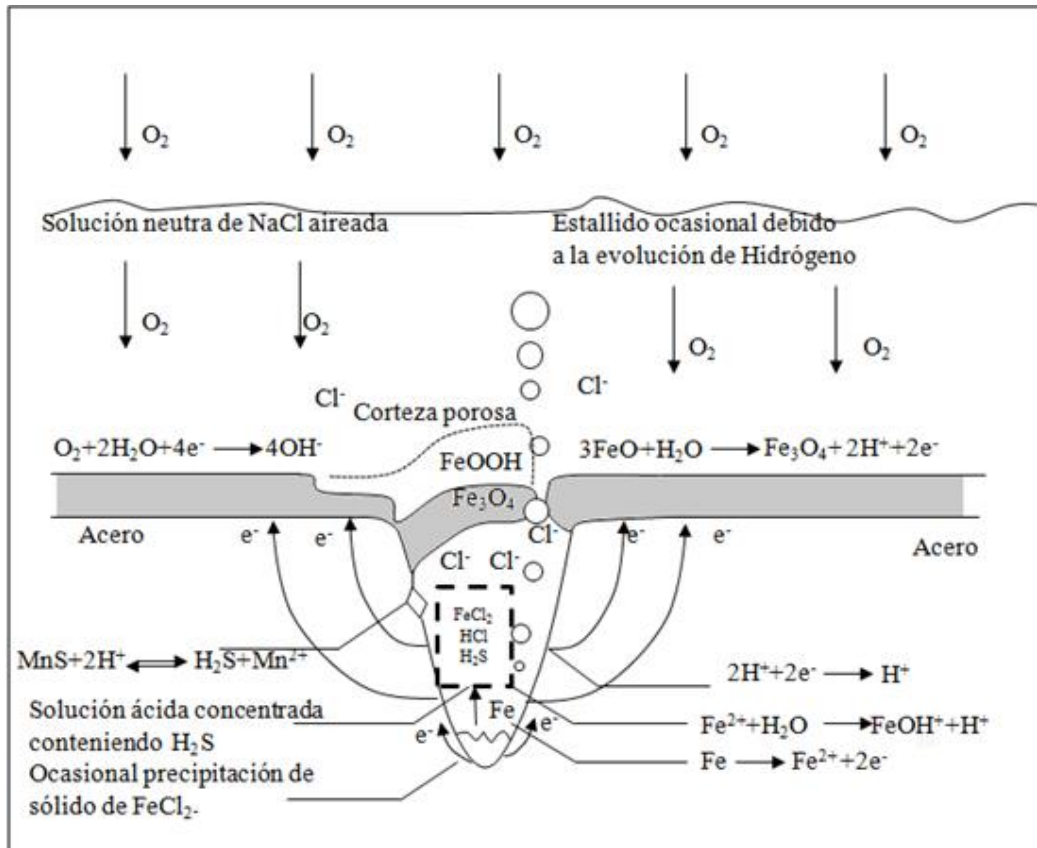


Figura 2.6: Esquema de la corrosión por picadura que se produce sobre acero al carbono. [6]

La nucleación de una picadura se produce por un evento microscópicamente violento, que inicia el crecimiento de la picadura de manera metaestable. Muchos de estos eventos de nucleación no logran la estabilidad y mueren inmediatamente después de la nucleación. Una picadura metaestable presenta actividad intermitente observada en las curvas de corriente transiente como un pequeño pico de corriente de unos pocos segundos de duración [38, 42, 43]. Las picaduras metaestables pueden transformarse en picaduras estables si la concentración de cloruro local supera una concentración crítica.

Varios investigadores han examinado el desarrollo de picaduras en acero al carbono inmerso en soluciones de cloruro aireadas [40, 44, 36, 37], mostrando que en soluciones con baja concentración de $NaCl$ la velocidad de corrosión alcanza un máximo y comienza a caer cuando las picaduras son cubiertas con una capa de óxido que inhibe la difusión de oxígeno.

2.6 Pasivación de hierro y acero

El estado pasivo del hierro, descrito por Michael Faraday en 1836, es causado por la formación de especies oxidadas sobre la superficie del metal bajo condiciones específicas de potencial y pH. La formación de una película termodinámicamente estable, continua y compacta de óxidos sobre el metal, reduce considerablemente la velocidad de los procesos de corrosión. Este fenómeno se debe, principalmente, a la mayor resistencia que ofrecen estos depósitos a los procesos de transferencia de carga y difusión de las especies reaccionantes hacia la superficie del metal. Para aleaciones ferrosas, la pasivación se produce a pH superiores a 4 y potenciales de oxidación mayores a 0 V (Figura 2.3)

La Figura 2.7 presenta un diagrama $\log i$ vs E para la polarización anódica del hierro. En ella se puede observar que en la región activa la densidad de corriente aumenta hasta un máximo y es acompañada por la disolución del metal. A potenciales más positivos la velocidad de disolución disminuye a valores muy bajos y se vuelve independiente del potencial. Esto sucede en la región pasiva donde se produce la formación de una capa protectora de óxido que inhibe la corrosión. En la región transpasiva se produce la evolución anódica de oxígeno y el rompimiento de la capa protectora dando lugar a una acelerada velocidad de corrosión. El potencial de picadura; E_p , marca el potencial por arriba del cual se produce la nucleación y crecimiento de las picaduras.

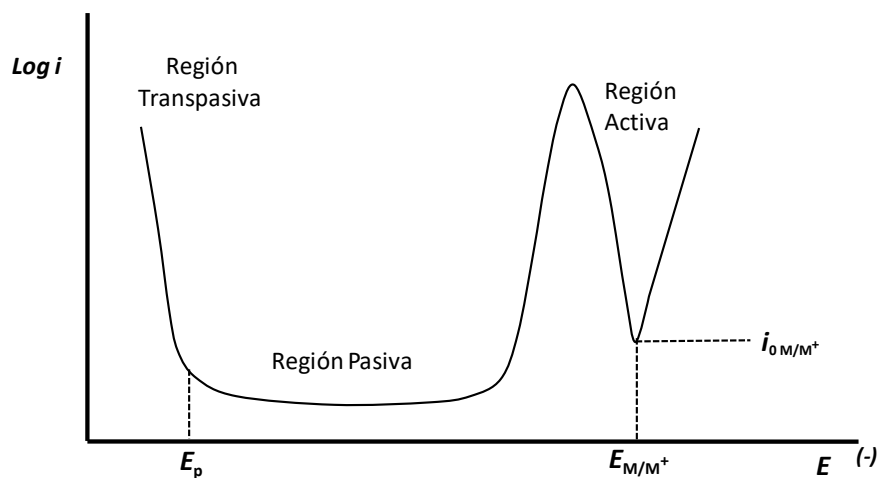


Figura 2.7: Diagrama de Evans de la transición activa-pasiva para un metal M.

La capa porosa de óxido de hierro (herrumbre) que se forma simultáneamente a la disolución del metal sobre superficie del acero al carbono también se ha estudiado [45-49], mostrando que la capa de óxido está compuesta por una mezcla de diferentes óxidos e hidróxidos de hierro como; α - FeOOH, β - FeOOH, γ -FeOOH, Fe(OH)₂, Fe(OH)₃, γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄, dependiendo de la cantidad de oxígeno presente. Tamura [49] indicó que las pequeñas partículas de óxido que se adhieren herméticamente a la superficie del metal forman una barrera protectora que detiene la corrosión. No obstante, la conversión entre estos óxidos (Fe₃O₄/ γ -Fe₂O₃ a γ -FeOOH (Ecuaciones 2.14 y 2.15, pag. 44)) conduce a un cambio de volumen, causando la fractura de la película protectora provocando defectos en donde la corrosión comienza nuevamente. Los procesos de oxidación y reducción ocurren en zonas distantes donde los iones Fe²⁺ y OH⁻, que son los productos de las reacciones anódicas y catódicas, no pueden reaccionar directamente, ya que el óxido formado impide su aproximación (Figura 2.5). De esta manera el NaCl juega un papel muy importante, ya que mantiene la electroneutralidad de ambas zonas. Efectivamente, las cargas positivas del Fe²⁺ son contrabalanceadas por iones Cl⁻ presente en el electrolito para formar FeCl₂ en la zona anódica y las cargas negativas del OH⁻ son equilibradas por los cationes Na⁺ para formar NaOH en la zona catódica. Este tipo de corrosión, que se produce bajo una espesa capa rojiza de óxido, puede ser considerada como corrosión en hendiduras o grietas (*crevice corrosion*). Estudios recientes han permitido mejorar los modelos conceptuales que describen la formación y crecimiento del óxido de hierro, entregando información respecto a su estructura, composición y reacciones involucradas en su formación [50-55].

2.7 Efecto de la rugosidad sobre la corrosión de aceros

Las picaduras no solo se forman por la disolución de MnS, sino que también pueden aparecer en otros defectos superficiales como en bordes de grano y dislocaciones [56], de esta manera la morfología superficial juega un rol importante en la corrosión de los metales. Sin embargo, un limitado número de estudios se han realizado para investigar la influencia de la rugosidad superficial sobre la corrosión de los aceros.

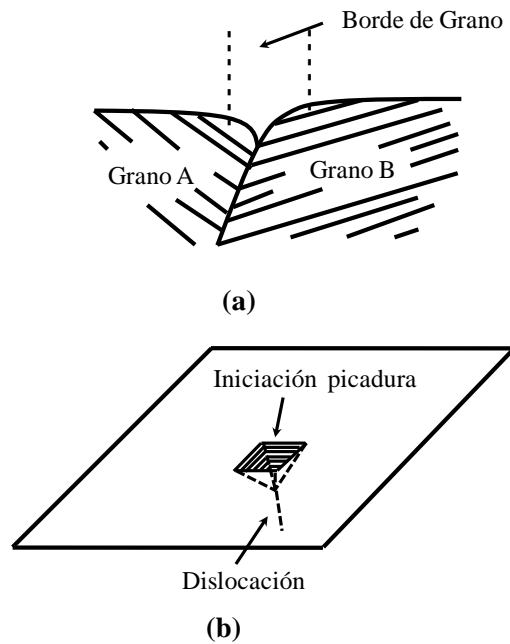


Figura 2.8: Representación de defectos superficiales donde se inician las picaduras (a) bordes de grano (b) dislocaciones.

Burstein y Vines [57] investigaron el efecto de la rugosidad sobre la nucleación de picaduras producidas en acero inoxidable AISI 304 a partir del análisis de transientes potencioestáticos de corriente realizados sobre un microelectrodo (50 μm de diámetro). Los experimentos se realizaron en presencia de iones Cl^- , a un potencial que se encuentra en el rango pasivo para el acero y a dos niveles de rugosidad (papel de carburo de silicio de grano 1200 y 4000). Los autores observaron que los transientes de corriente de la nucleación de picaduras son diferentes a los obtenidos para el crecimiento de picaduras metaestables. La nucleación que ellos observaron fue un evento microscópicamente violento, donde la mayoría de las nucleaciones no dieron lugar al crecimiento de picaduras debido a la repasivación inmediata después de la nucleación. Sin embargo, algunos lugares nuclearon muchas veces, de forma intermitente, antes de que se produjera el crecimiento de la picadura. Además, ellos observaron que la nucleación de picaduras es un proceso aparentemente aleatorio en el tiempo, con frecuencia de ocurrencia decreciente en el tiempo con una cinética de primer orden (a potencial constante). Los autores reportaron que los procesos de nucleación y crecimiento de picaduras dependen del grado de rugosidad de la superficie. Un acabado superficial más liso hace más difícil el crecimiento de la picadura y produce nucleaciones sucesivas en el mismo lugar. Nor Asma *et al.* [58] estudiaron la influencia

de la rugosidad sobre la velocidad de corrosión de acero al carbono BS 970. Las mediciones se realizaron bajo condiciones de flujo estático y turbulento, de una solución de NaCl saturada en gas CO₂. Los autores reportaron que la velocidad de corrosión aumentó al aumentar la rugosidad superficial del acero, ya sea en condición de flujo estática o turbulenta. La velocidad de corrosión en régimen de flujo turbulento fue mayor que en condición sin flujo para todos los acabados superficiales estudiados (papel lija de SiC de grano 60, 240, 400, 600, 800, 1200). Los autores sugieren que la rugosidad superficial incrementa la velocidad de corrosión por aumentos en el área superficial dispuesta para las reacciones electroquímicas. La rugosidad superficial afecta la hidrodinámica y la capa límite de transferencia de masa, lo que puede influenciar el comportamiento electroquímico y mecánico-químico de una superficie. Sang Mok Lee *et al.* [59] estudiaron la influencia de la topografía superficial sobre la resistencia a la corrosión de acero inoxidable ferrítico 21Cr. Los resultados obtenidos por estos autores mostraron que la corrosión está correlacionada con la profundidad de los valles o surcos presentes en la superficie. Ellos observaron que las picaduras fueron preferentemente alineadas a lo largo de las ranuras y sugirieron que los valles profundos son lugares favorables para la nucleación de picaduras. Sasaki y Burstein [60] reportaron que el potencial de picaduras disminuyó con el aumento en la rugosidad superficial de acero inoxidable 304L. El cambio en el potencial sugiere que la nucleación y crecimiento de las picaduras sobre una superficie suave es más difícil que sobre una superficie rugosa. Observaciones similares, de una mejora en la resistencia a la corrosión con superficies más suaves, han sido reportadas sobre otro tipo de aceros [61-63].

2.8 Método experimental moderno para el estudio de la corrosión: Acoplamiento de mediciones electroquímicas y visuales

Un nuevo enfoque para investigar la corrosión utilizando el procesamiento digital de imágenes fue propuesto por Punckt *et al.* [64]. Estos autores realizaron observaciones *in-situ* del ataque de corrosión por picadura producido sobre acero inoxidable, usando dos técnicas: elipsomicroscopía para imágenes de superficie (EMSI) y microscopía óptica de contraste adaptada especialmente para alta resolución. Ambas técnicas fueron acompañadas por monitores paralelos de transientes potencioestáticos de corriente, de manera que la evolución temporal y espacial de picaduras metaestables en la superficie del acero fue seguido durante la transición a su estado estable. Ellos

observaron inicialmente la aparición de pequeñas picaduras metaestables, las que fueron acompañadas con pequeños picos de corrientes de unos pocos segundos de duración (~3 s). Una mancha negra correspondiente a la picadura en estado pasivo permanece visible en el tiempo, debido a que la corrosión remueve localmente la superficie del metal. Además, notaron que las picaduras activas estaban rodeadas por un halo en la imagen. Se propuso que tales halos pueden ser causados por un gradiente de concentración hemisférico de iones agresivos que difunden desde el interior de la picadura aumentando la disolución lateral de la superficie. Estas especies agresivas, que se mueven lateralmente sobre la superficie, actúan debilitando la capa protectora de óxidos y aumentan la probabilidad de nucleación de nuevas picaduras a su alrededor. Así, la aparición repentina de la corrosión por picaduras representa un proceso autocatalítico análogo al de una reacción en cadena. Organ *et al.* [65] propusieron un modelo espacio-temporal de las interacciones entre picaduras metaestables y la transición a la corrosión por picaduras. Zimer *et al.* [66, 67] presentaron una adaptación del método experimental de Punckt para estudiar la corrosión en tiempo real mediante el análisis de una serie temporal de microfotografías (STM) acoplada a técnicas electroquímicas. Este método se usó para el estudio de la corrosión *in-situ* de un electrodo de acero AISI 1040 en una solución con iones HS^- y Cl^- , sometidos a la polarización anódica. Los autores realizaron la observación secuencial de imágenes de dos procesos corrosivos, la corrosión en límite de grano y el estado inicial de la formación de películas de sulfuro [66]. Esta metodología permitió a los autores cuantificar el número de picaduras sobre la superficie y el cambio de su área durante los experimentos, lo que en conjunto con la carga acumulada, obtenida de las curvas de polarización, permitió estimar la profundidad media instantánea de las picaduras [67]. Además, se estudió el estado inicial de la corrosión por picadura, detectando y cuantificando el tiempo de inducción y crecimiento de ellas. Del análisis de las curvas de polarización los autores determinaron dos etapas para el proceso: una primera que se asocia a cambios en el área total de las picaduras sin ningún incremento en su número, y una segunda en la cual nuevas picaduras aparecen en las regiones adyacentes a las picaduras estables previamente detectadas, destacando que todas las picaduras crecen con la misma velocidad en ambas regiones [68].

2.9 Evaluación de antecedentes

Estudios realizados para determinar el mecanismo de nucleación y crecimiento de picaduras sobre aluminio, zinc, plomo y aleaciones Cu-Ag [69-72], han sugerido, a través del análisis de las curvas potencioestáticas corriente/tiempo, que la nucleación de picaduras se produce de forma instantánea, seguido por un crecimiento controlado por difusión. Este mecanismo es determinado por la relación lineal entre la corriente y $t^{1/2}$, como se presenta en la Ecuación 1.64. Estos trabajos extrapolan la teoría de electrocristalización de metales propuesta por Hills *et al.* [13], con la electrodisolución producida por la corrosión (Figura 2.9).

$$i(t) = \frac{N_0 n F \pi (2 D C_b)^{3/2} M^{1/2}}{\rho^{1/2}} t^{1/2} \quad 1.64$$

En la Figura 2.9 se presenta una comparación entre el crecimiento de un núcleo por electrocristalización y el crecimiento de una picadura por disolución del metal. Cabe destacar que en el caso de la electrocristalización la fuente de la especie electroactiva se encuentra en el seno de la solución, desde donde difunde hasta el sitio de reacción, mientras que en el caso del crecimiento de una picadura la fuente de la especie electroactiva es el mismo metal, alcanzando la máxima concentración en la interfase metal/solución, desde donde difunden al exterior. Estos trabajos, sin embargo, no discuten respecto al valor de la concentración superficial, el coeficiente de difusión y el número de sitios dispuesto a la nucleación y simplifican la Ecuación 1.64 a:

$$i = A t^{1/2} \quad 2.27$$

donde A es tomado como una medida de la tasa de crecimiento de las picaduras.

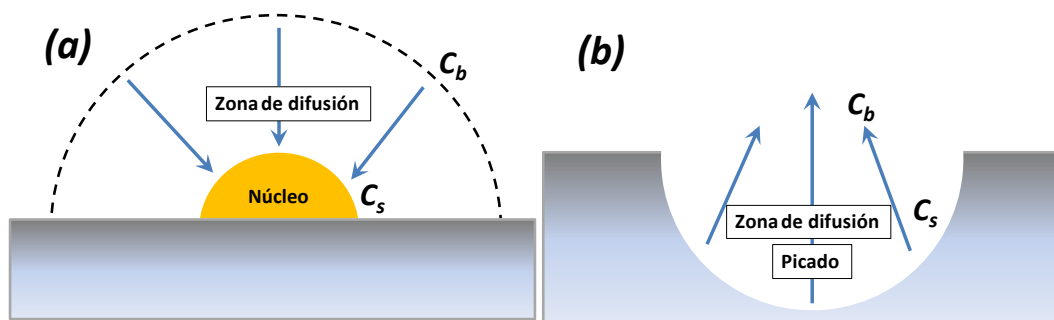


Figura 2.9: Representación del crecimiento de: (a) un núcleo por electrocristalización y (b) una picadura por electrodisolución.

Por otro lado, estos estudios se realizaron a potencial superior al potencial de picadura ($E > E_p$), en la región transpasaiva de la curva de polarización (Figura 2.7). La nucleación de picaduras en esta región necesita de un tiempo de incubación, que corresponde al tiempo requerido para que ocurra la remoción local de la película pasiva. Sin embargo, trabajos realizados en la región activa de corrosión, que describan bien el mecanismo de nucleación y crecimiento de picaduras, aun no han sido reportados. Así, este trabajo se dirige al estudio del mecanismo de corrosión por picaduras producido sobre acero al carbono cuando es sometido a un potencial mayor al potencial de corrosión ($E > E_{corr}$), en la zona activa de la curva de polarización, y su dependencia con la morfología superficial del metal.

Como hipótesis de trabajo se plantea que durante la anodización de acero al carbono en soluciones acuosas con NaCl, la corriente de corrosión es el producto conjunto de la corrosión localizada en forma de picaduras y la nucleación y crecimiento de películas superficiales de óxidos. Es posible estudiar y cuantificar la contribución de ambos fenómenos a la corrosión total si se combinan las mediciones cronoamperométricas con cuantificaciones del picado en base a visualizaciones microscópicas *in-situ*.

3. Objetivos

3.1 Objetivo general

El objetivo principal de este trabajo de tesis es estudiar la corrosión de acero al carbono AISI 1020 en soluciones neutras con baja concentración de iones Cl^- y el efecto de la rugosidad sobre la corrosión producida.

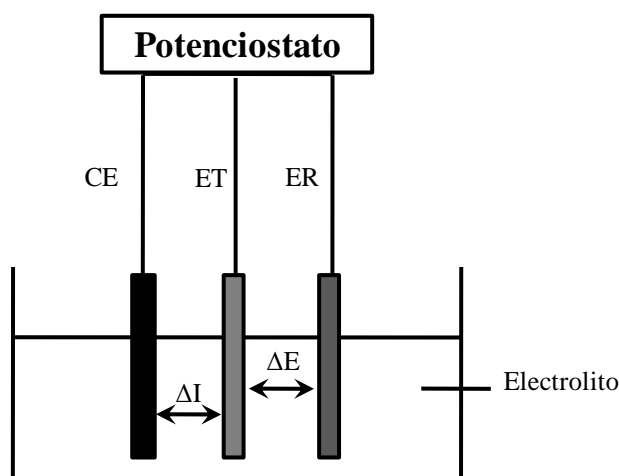
3.2 Objetivos Específicos

- Determinar los parámetros cinéticos de la corrosión de acero al carbono AISI 1020 en soluciones cloradas (i_{corr} , E_{corr}).
- Determinar el efecto de la rugosidad sobre los parámetros cinéticos (i_{corr} , E_{corr}) para el acero al carbono AISI 1020 en soluciones cloradas.
- Determinar la cinética de nucleación de picaduras producidas sobre acero al carbono AISI 1020 cuando se aplica un potencial anódico.
- Modelar la nucleación y crecimiento de picaduras extendiendo el modelo de electrocristalización a la corrosión de aceros.

4. Materiales y métodos

4.1 Aspectos generales de los estudios electroquímicos

Las pruebas electroquímicas realizadas en este trabajo de tesis se desarrollaron usando celdas electroquímicas con el arreglo convencional de tres electrodos. Este arreglo consiste de un electrodo de trabajo (ET), que es donde ocurre la reacción en estudio, ya sea una oxidación o una reducción; un electrodo de referencia (ER), con respecto al cual se mide el potencial aplicado y son por lo general de calomelano o plata/cloruro de plata; y un electrodo auxiliar o contraelectrodo (CE), donde tienen lugar las reacciones electroquímicas contraparte a aquellas que ocurren en el electrodo de trabajo. Idealmente estas deben corresponder a la degradación del electrolito sin participación del material del electrodo, por esto éste debe ser de un material químicamente inerte al medio, por lo general de platino, oro o grafito. La corriente pasa entre este electrodo y el ET (Figura 4.1).



ET: Electrodo de trabajo ΔE : Potencial aplicado entre ET y ER
ER: Electrodo de referencia ΔI : corriente a través de ET y CA
CE: Contraelectrodo

Figura 4.1: Representación esquemática de una celda electroquímica

4.1.1 Electrodo de trabajo (ET)

Para esta tesis el electrodo de trabajo (ET) se preparó con un cilindro de acero al carbono AISI 1020 de 4 mm de diámetro montado en un cuerpo de teflón, lo que confiere un área geométrica de $0,126 \text{ cm}^2$ (Figura 4.1a). La composición nominal de éste acero en % p/p es: 0.17 C, 0.22 Si, 0.79 Mn, 0.036 P, 0.041 S y el balance con Fe.

4.1.2 Solución de NaCl

La solución usada en este trabajo se preparó por disolución de NaCl grado analítico (Merck) en agua destilada. La concentración del ion cloruro (Cl^-) fue baja en todos los experimentos y se varió entre 0,01 y 0,1 M, de manera de producir ataques de corrosión sutiles y controlados, basado en la baja velocidad de corrosión reportada para acero al carbono AISI 1020 en condiciones similares [35]. Las soluciones fueron desaireadas burbujeando en forma continua N_2 de alta pureza en la celda con electrolito a partir de 20 min previos al inicio de los experimentos y luego se mantuvo sobre la solución durante el transcurso de ellos, esto permitió minimizar la influencia del oxígeno durante la corrosión. La solución presentó un valor de pH de 6,85.

4.1.3 Preparación del electrodo de trabajo

Con el fin de eliminar las picaduras preexistentes, antes de cada medición electroquímica el electrodo de trabajo se pulió con lijas de SiC de diferentes granulometrías (#600, #1200, #2000) y un acabado final con pasta de alúmina de $0,03 \mu\text{m}$ hasta obtener una superficie plana tipo espejo. Luego sobre esta superficie tipo espejo se aplicó el nivel de rugosidad deseado por medio de la lija correspondiente. Finalmente, la muestra fue lavada con agua destilada en un baño de ultrasonido por 3 min.

4.2 Montaje Experimental 1: Determinación de los parámetros cinéticos de corrosión

Los parámetros cinéticos de corrosión se determinaron aplicando la técnica de voltametría de barrido lineal. Esta técnica consiste en aplicar una función de potencial que varía linealmente en el tiempo (Figura 4.2a) sobre un electrodo de trabajo respecto

al electrodo de referencia y registrar la intensidad de corriente que pasa entre ET y CE en función de dicho potencial (Figura 4.2b).

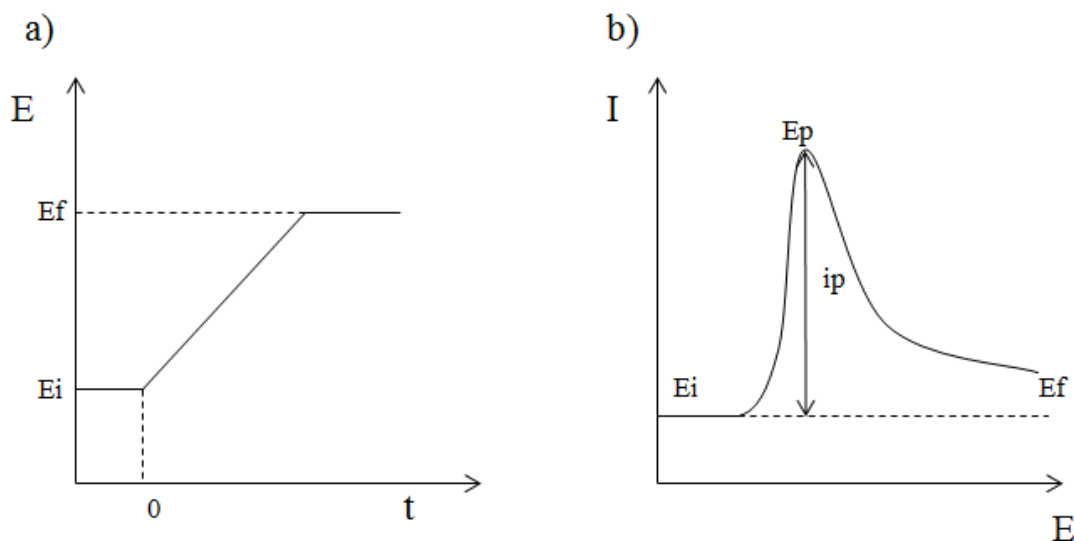


Figura 4.2: a) Potencial aplicado; b) Intensidad de corriente vs Potencial aplicado

La función de potencial aplicado varía linealmente con el tiempo desde un potencial inicial E_i hasta un potencial final E_f a una velocidad de barrido constante.

En este trabajo se usó una celda electroquímica con capacidad para 100 mL, con tapa de Teflón ajustable y entradas para el electrodo de trabajo (ET), electrodo de referencia (ER), contra electrodo (CE) y un sistema de alimentación nitrógeno (N_2) o aire según el caso. La celda también tenía una camisa externa de vidrio para controlar la temperatura con un baño termostático. En la Figura 4.3 se presenta una imagen de la celda electroquímica usada. Como electrodo de referencia se usó un electrodo de plata cloruro de plata ($Ag/AgCl$)_{sat} y como electrodo auxiliar un alambre en espiral de platino. Esta celda fue conectada a la interfaz electroquímica BAS 100B/W con un sistema de electrodo rotatorio BAS/RDE-1, conectado a un computador para el control y la adquisición de datos con el programa que se tiene como generador de funciones (*BAS Electrochemical Workstation*). Los límites de potencial reportados en este trabajo se determinaron en ensayos previos, teniendo en consideración que en la rama catódica se observara la corriente de evolución de hidrógeno y que la rama anódica no se extendiera a altos sobrepotenciales de modo de evitar daños severos en los electrodos de trabajo.

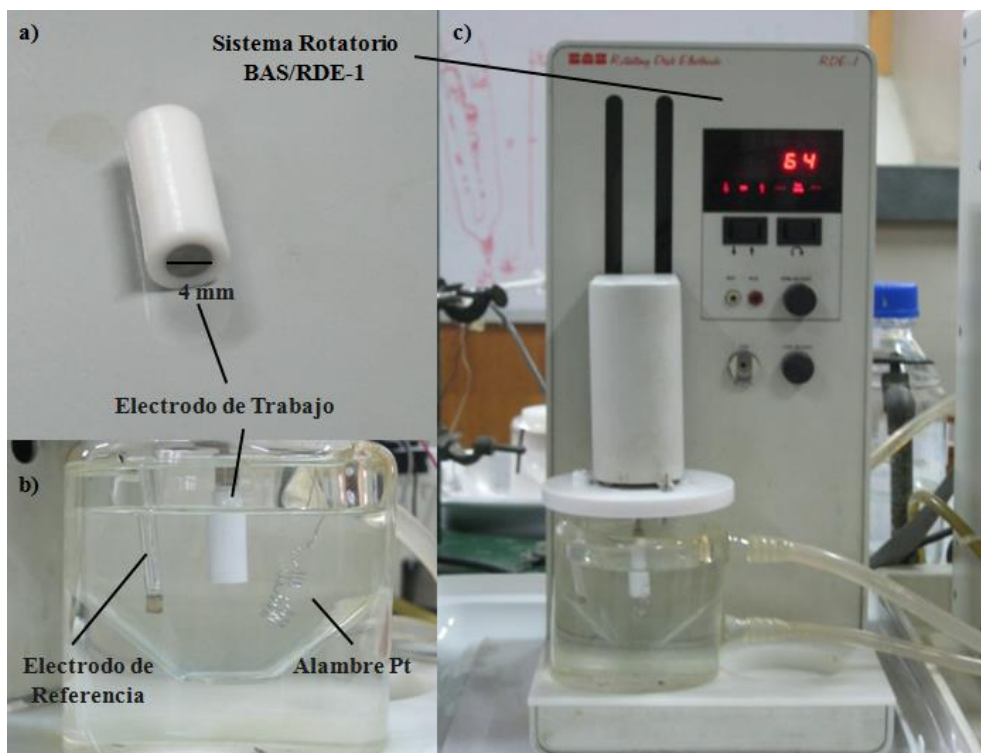


Figura 4.3: Montaje experimental 1. a) Electrodo de trabajo, b) Celda electroquímica, c) Equipo de trabajo.

Las curvas corriente/potencial se realizaron barriendo a 1 mV s^{-1} desde un potencial catódico a un potencial anódico (límites establecidos por pruebas exploratorias), donde se observa la corrosión de la superficie. Luego, estas curvas se analizaron con el modelo de superposición presentado en la Sección 2.4 Determinación de la velocidad de corrosión..

4.3 Montaje Experimental 2: Determinación de la cinética de nucleación de picaduras.

La determinación de la cinética de nucleación de picaduras cuando se aplica un potencial anódico se determinó acoplado el seguimiento *in-situ* de la superficie con mediciones electroquímicas.

4.3.1 Mediciones electroquímicas: Cronoamperometría

En este trabajo se usó la cronoamperometría para estudiar la nucleación y crecimiento de las picaduras. Esta técnica consiste en aplicar un pulso escalón de

potencial al sistema (Figura 4.4a) con el fin de promover una reacción electroquímica y estudiar su evolución (variación de corriente) en el tiempo (Figura 4.4b). Esta técnica es comúnmente usada para determinar coeficientes de difusión y parámetros cinéticos en electroneucleación.

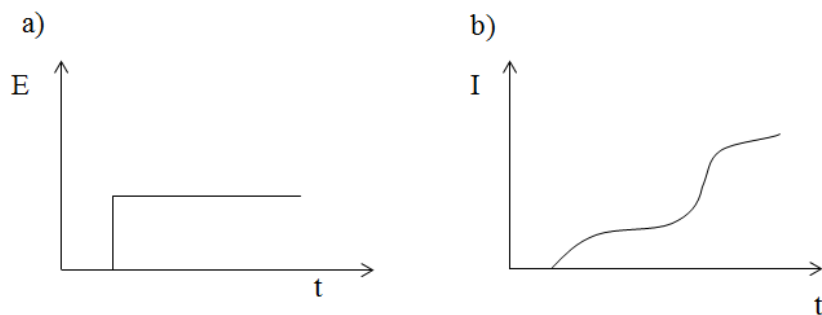


Figura 4.4: a) Potencial aplicado b) Intensidad de corriente vs tiempo

4.3.2 Microscopia óptica

La observación de la superficie se realizó usando un microscopio óptico. Este instrumento óptico, inventados en el siglo XVIII, emplea lentes que magnifican la imagen proveniente de la superficie visualizada. Esta técnica es comúnmente usada para observaciones rutinarias de las superficies, en pruebas de corrosión, en metalografías convencionales o coloridas. Imágenes ampliadas de la superficie de los electrodos metálicos se pueden obtener con aumentos de 100, 200, 400 hasta 1000x (veces) dependiendo del tipo y la marca del microscopio usado. Los microscopios trioculares favorecen la opción de separar la imagen en un tercer campo focal en el cual es posible acoplar una máquina fotográfica o una cámara digital de filmación. En este último caso, el microscopio es conectado a un computador para la adquisición y tratamiento de imágenes digitales por medio de programas específicos. Estos microscopios permiten dos tipos de observaciones: una viendo la muestra desde arriba y la otra desde abajo. Estos últimos se designan como microscopios invertidos y permite el seguimiento *in-situ* de las reacciones de corrosión cuando es acoplada a una celda electroquímica con fondo de vidrio plano, de espesor inferior a 2 mm debido a la distancia focal. Este montaje puede permitir la focalización de la parte frontal del electrodo de trabajo, constituido por el metal, sobre el cual se estudia el proceso corrosivo y filmar la evolución de la corrosión en tiempo real. Las imágenes obtenidas pueden ser analizadas

con la ayuda de programas de tratamiento de imágenes, con el fin de obtener información respecto al avance de la corrosión. Un esquema de este montaje experimental se presenta en la Figura 4.5, donde una celda de fondo de vidrio plano es colocada sobre un microscopio óptico invertido.

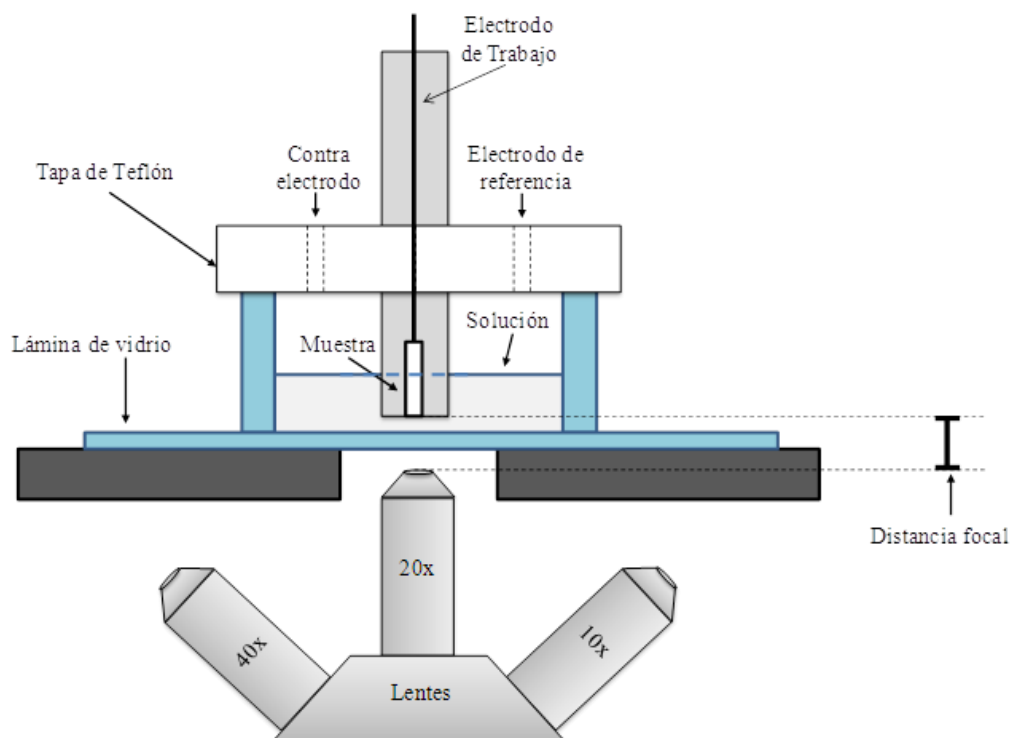


Figura 4.5: Esquema del montaje experimental usado para determinar la cinética de nucleación de picaduras, donde una celda electroquímica de fondo plano es colocada sobre un microscopio óptico invertido para el seguimiento *in-situ* de la corrosión.

En este trabajo, para realizar la captura de imágenes, se usó una celda electroquímica construida especialmente para este propósito (Figura 4.6a, Figura 4.6b). La celda consistió en una chaqueta vidrio, para control de la temperatura, de 5,5 cm de radio, pegada con Araldyte® sobre una lámina de vidrio de 2 mm de espesor. La celda posee una tapa de Teflón® con entrada para tres electrodos junto con entrada y salida de gas. Las mediciones cronoamperométrica se realizaron usando un potenciostato Autolab modelo PGSTAT 30 (Figura 4.6c), conectado a un computador con el programa GPES para el control y adquisición de datos.

La celda electroquímica se acopló a un microscopio metalográfico invertido de modo que las curvas cronoamperométricas se efectuaran simultáneamente con la adquisición de imágenes digitales, y así se pudo filmar en tiempo real la superficie del electrodo en el momento en que la corrosión se inició y durante su evolución. Un esquema de este montaje se puede observar en la Figura 4.6d.

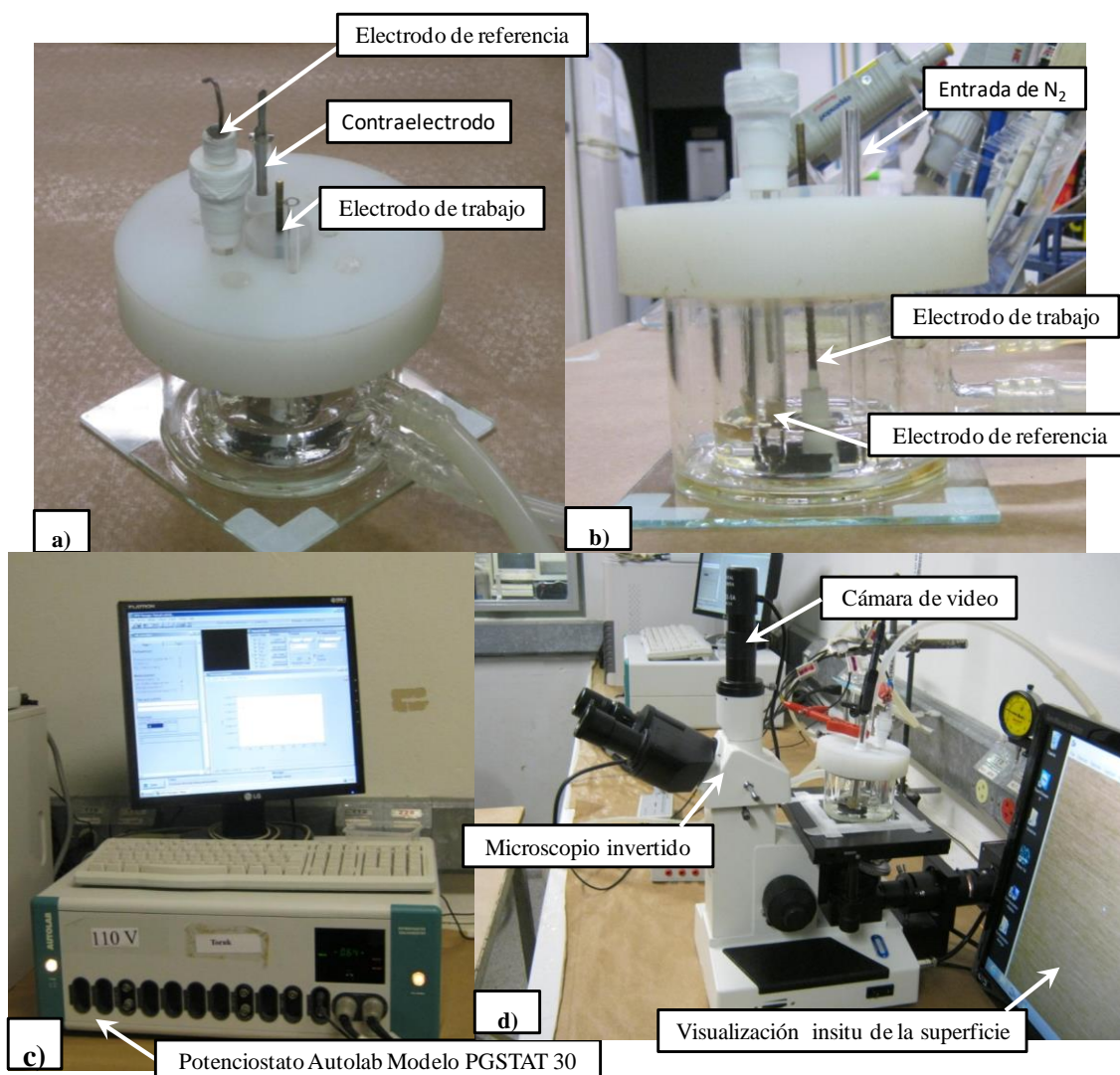


Figura 4.6: Montaje experimental 2. a) y b) Celda electroquímica, c) Potenciostato Autolab, d) Montaje completo

4.3.3 Procedimiento para las mediciones cronoamperométricas acopladas con la captura de la serie temporal de microfotografías (STM)

Las mediciones cronoamperométricas en soluciones cloradas (0,02 M de NaCl) se realizaron con la ayuda de un potenciostato Autolab modelo PGSTAT 30 en dos pasos:

(i) polarizando catódicamente el electrodo de trabajo a $-0,4$ V vs. EHE por 60 s, para asegurar la reproducibilidad de los experimentos, y (ii) polarizando anódicamente a 0 V vs. EHE por 120 s para promover el proceso de corrosión. Estos dos potenciales se determinaron en base al potencial de circuito abierto (PCA), medición que mostró un valor de $-0,2$ V vs. EHE. Como electrodo de referencia (RE) se empleó un electrodo de $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{(\text{sat})}$, mientras que como contraelectrodo (CE) se usó una cinta de Pt dispuesta en forma anular alrededor del electrodo de trabajo (ET) para asegurar una distribución de corriente homogénea en torno a éste durante las mediciones electroquímica (Figura 4.7).

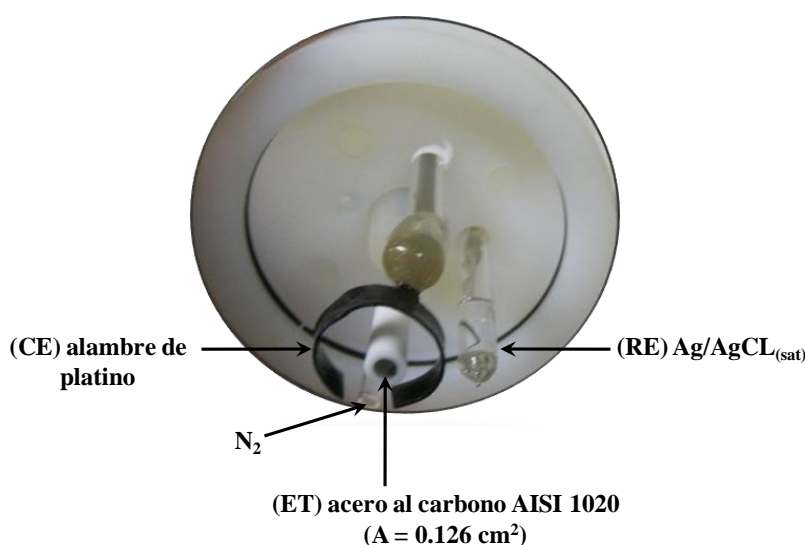


Figura 4.7: Fotografía de electrodos utilizados en Montaje Experimental 2.

Las imágenes de la superficie del electrodo de trabajo (acero al carbono AISI 1020) se recolectaron durante todo el tiempo que duró el experimento (serie temporal de microfotografías (STM)).

Para llevar a cabo la adquisición de imágenes *in-situ*, el lente objetivo se posicionó en el centro del electrodo de trabajo, el cual se sumergió en la solución corrosiva previamente burbujeada con N_2 . Un área, que corresponde al 2,9 % de la superficie del electrodo, se observó por un microscopio óptico invertido (Opton modelo TNM-07T-PL) y las imágenes se recolectaron usando el programa Scope Photo[®] 1.0 con una velocidad de adquisición de $10 \text{ imágenes s}^{-1}$.

Después de la adquisición de imágenes, diferentes posiciones del electrodo de trabajo fueron seleccionadas y fotografiadas con el fin de determinar si la pequeña parte de la superficie, donde se recolectó la serie temporal de microfotografías (STM), era representativa de todo el proceso corrosivo que ocurre durante la medición. La superficie del electrodo fue seguida a partir del centro del electrodo (lugar donde se capturó la STM), hacia las esquinas de la muestra en direcciones ortogonales (Figura 4.8). De este modo, varias micrografías se obtuvieron en estas nuevas posiciones y se compararon con la imagen final de la STM obtenida en el centro del electrodo.

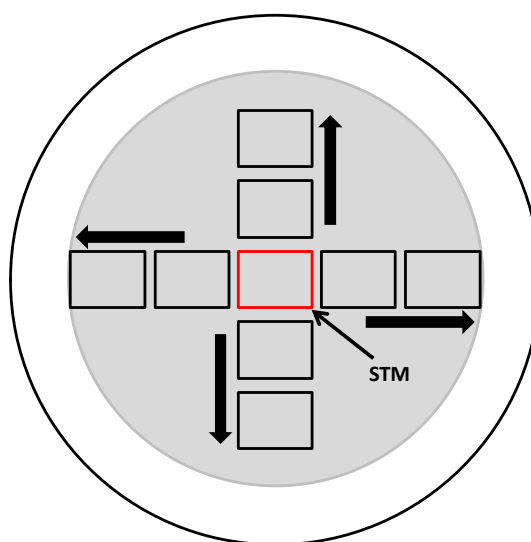


Figura 4.8: Esquema de captura de imágenes sobre el electrodo después de las mediciones.

4.4 Procesamiento digital de imágenes

El análisis de los daños de la superficie producidos por corrosión usando procesamiento de imágenes digitales es una nueva forma de estudio del ataque corrosivo. La observación de la superficie corroída puede ofrecer mucha información sobre el proceso, por ejemplo, la evolución del ataques por picaduras (Figura 4.9a), pueden ser cuantificados en términos del radio y el área de las picaduras (Figura 4.9b), en otros casos, por la distribución espacial por cuadrante (Figura 4.9c), lo que permite predecir interacciones entre picaduras metaestables en la nucleación de eventos futuros y estimar la menor distancia entre ellos y agrupar estos eventos. Otro ejemplo es la determinación del tamaño de grano en las muestras a través del procesamiento de

imágenes obtenidas por revelación metalográfica (Figura 4.9d), y la extrapolaciones de la estructura a través de modelos tridimensionales (Figura 4.9e).

Normalmente el procesamiento digital de imágenes en el estudio de la corrosión no es usado como alternativa a técnicas electroquímicas, pero se puede utilizar como técnica complementaria para dilucidar mecanismos de los proceso corrosivos.

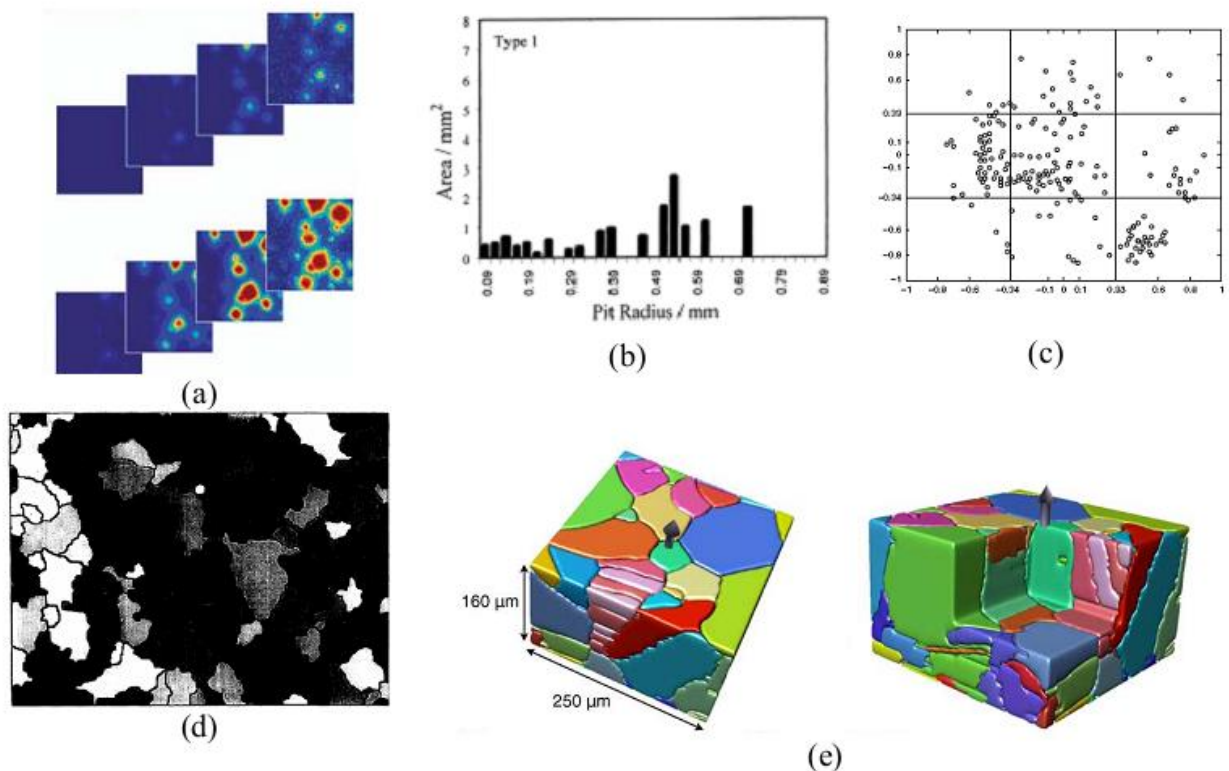


Figura 4.9: Datos de literatura sobre tratamientos de corrosión por procesamiento de imágenes digitales. Evolución de picaduras en el tiempo (a), curva de distribución de diámetro de picaduras (b), (c), tamaño de grano en 2D (d), 3D (e) [73].

En este trabajo, las imágenes obtenidas en cada medición se analizaron con el software *ImageJ*, siguiendo el procedimiento descrito en la literatura [68]. El análisis se realizó según el diagrama de flujo de la Figura 4.10. Sobre la imagen inicial se identificaron manualmente las zonas corroídas, pintando una a una las picaduras, para mejorar los resultados del análisis posterior. Luego, esta imagen se convirtió a escala de grises de 8 bit, esto quiere decir que cada uno de los pixeles que conforman la imagen se convierte en un código binario de 8 dígitos, ceros y unos (00110100), que representa el tono de gris del pixel. Esta escala de 8 bit forma una gama de 256 (2^8) tonos de grises.

Luego, a la imagen se le aplicó un umbral de tonalidad, lo que permitió seleccionar las zonas ocupadas por las picaduras. Finalmente, la imagen se binarizó, es decir, se convirtió la imagen de 256 tonos de grises a solo dos tonos (blanco y negro), lo que permitió separar el fondo (superficie de acero) del objeto (picadura). Por lo tanto, comparando el área de las regiones negras (bit 0) con las regiones blancas (bit 1) es posible determinar las zonas corroídas debido a la formación de picaduras y cuantificarlas en número de picaduras y área individual de cada una de ellas en función del tiempo.

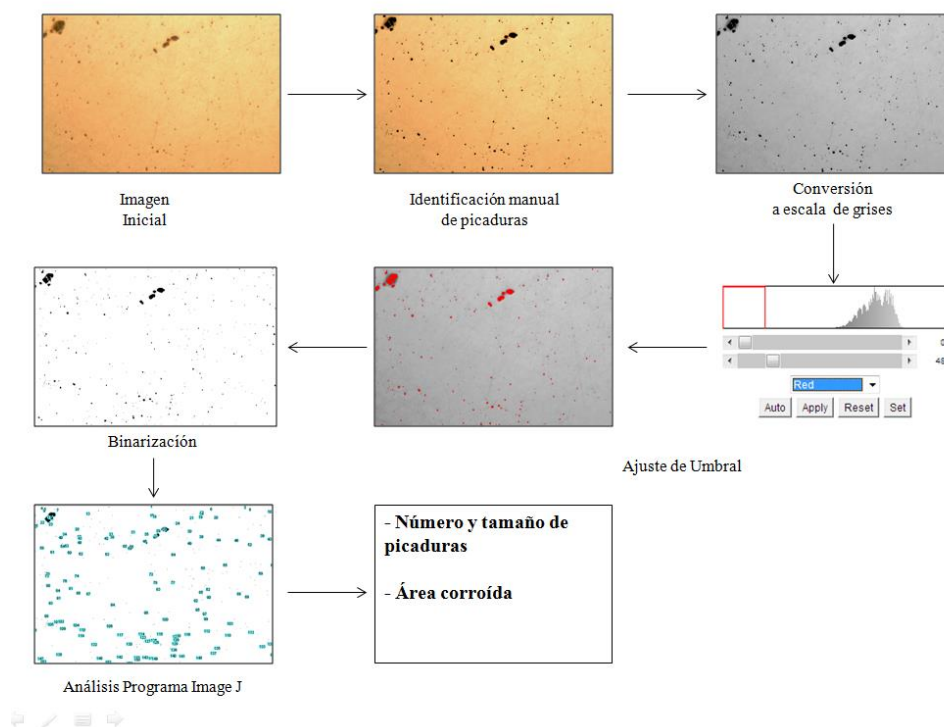


Figura 4.10: Metodología de análisis de imágenes para estudio de área corroída.

4.5. Caracterización de superficies

4.5.1 Caracterización de la rugosidad superficial: análisis topográfico derivado de imágenes AFM

Un parámetro de suma utilidad para caracterizar la topografía de un material es su rugosidad. En este aspecto el microscopio de fuerza atómica (AFM) es un instrumento capaz de estimar variaciones espaciales en el rango del nanómetro con suma precisión, no sólo en las coordenadas x e y sino también en el eje z. Es por esto que, a través de estas técnicas, es posible crear imágenes tridimensionales de una

superficie, cubriendo áreas de hasta $180\ \mu\text{m}^2$ y variaciones de altura de hasta $7\ \mu\text{m}$. El AFM consta, básicamente de una cabeza óptica que permite detectar la deflexión del listón o palanca microscópica y un dispositivo de barrido (scanner) que permite el movimiento de la muestra respecto de la punta situada en la cabeza óptica.

La muestra es montada en el extremo del dispositivo de barrido. El bloque óptico contiene una ventana en la parte superior, un diodo láser, espejos y el fotodetector. En este esquema (Figura 4.11), el haz del diodo láser es reflejado desde la superficie del listón al fotodetector.

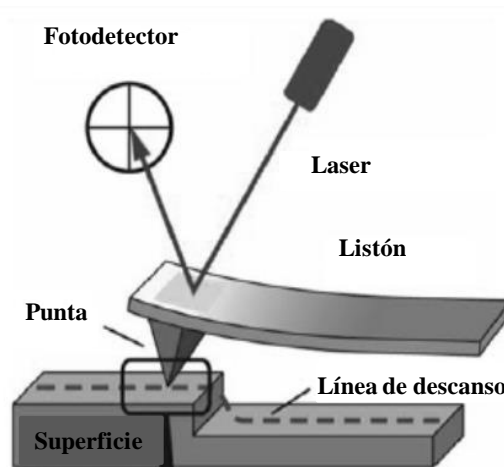


Figura 4.11: Esquema del escaneo de la punta del AFM sobre una superficie

El microscopio de fuerza atómica usa múltiples modos de operación de acuerdo a las características físicas de la muestra y de las propiedades a medir. Los modos de operación más comunes para medir la topografía de la muestra son:

- Modo contacto: En este modo de operación la punta mantiene un contacto físico suave mientras barre la superficie, la fuerza de contacto origina la flexión del listón de modo que éste se adapte a la superficie topográfica de la muestra.
- Modo de repiqueteo (*tapping mode*): En este modo la punta está en contacto intermitente con la superficie a la vez que la barre. La variación de la amplitud de oscilación de la punta, debido a la amortiguación sobre la superficie es lo que se usa como señal de control.

- Modo no contacto: En este modo de operación se hace vibrar el listón, a una frecuencia de 100 a 400 kHz, cerca de la superficie de la muestra, a una distancia comprendida entre 10 y 100 Å. Conforme se acerca la punta a la superficie se detectan cambios en la frecuencia de resonancia o en la amplitud, con una resolución vertical por debajo del Å [74].

Para una completa descripción de la superficie es necesaria una caracterización cuantitativa de la topografía. Las topografías de las superficies generalmente han sido descritas mediante mediciones de rugosidad superficial tales como la desviación cuadrática media de la rugosidad, la rugosidad promedio o la rugosidad pico-a-valle. El parámetro más frecuentemente utilizado es la desviación cuadrática media de la rugosidad, también conocida como rugosidad RMS (sigla en inglés para *root mean square*). Tal como lo indica su nombre, ésta es calculada a partir de la raíz cuadrada de las desviaciones cuadráticas medias:

$$RMS = \sum_{i=1}^N \left[\frac{(z_i - \langle z \rangle)^2}{N} \right]^{1/2} \quad 4.1$$

donde z_i representa la altura en un punto del perfil superficial, $\langle z \rangle$ es la altura media del perfil superficial, y N es el número de puntos muestreados. La altura promedio del perfil superficial se define como:

$$\langle z \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N z_i \quad 4.2$$

La RMS es ampliamente utilizada debido a la simplicidad de su estimación y a su capacidad de caracterizar a la superficie con un único valor. Básicamente, la RMS es conceptualmente una analogía de la desviación estándar, parámetro estadístico comúnmente utilizado.

4.5.2 Microscopía SEM

El microscopio electrónico de barrido o SEM (sigla en inglés de *scanning electron microscope*), usa un haz de electrones para formar una imagen ampliada de la

superficie de un objeto. Es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra.

Se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. Las principales virtudes del SEM son la alta resolución (~1 nm), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras.

La preparación de las muestras es relativamente sencilla, básicamente se requiere una muestra sólida y conductora. En caso de no ser conductora la muestra puede ser recubierta con una capa de carbón o de un metal como el oro para darle propiedades conductoras.

El microscopio electrónico de barrido está equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución *SEI* (*secondary electron image*), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie *BEI* (*backscattered electron image*), y un detector de energía dispersiva *EDS* (*energy dispersive spectrometer*) que permite coleccionar los rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en superficies.

5. Resultados

5.1 Efecto de la aireación sobre la cinética de corrosión

Para estudiar el efecto de la aireación sobre la corrosión que se produce en acero al carbono AISI 1020 se usó el Montaje Experimental 1 (Figura 4.3). En esta celda se realizaron barridos de potencial sobre un ET inmerso en una solución expuesta a dos condiciones diferentes, una bajo burbujeo con aire y otra con nitrógeno respectivamente. Luego, las curvas fueron analizadas usando el modelo de superposición (Sección 2.4). La Tabla 5.1 presenta las condiciones en que se desarrollaron los barridos de potencial. Los límites de potencial se determinaron en experimentos previos y la velocidad de rotación del electrodo se fijó en 170 rad s^{-1} , valor reportado como el mínimo de velocidad de rotación para obtener curvas de polarización reproducibles, ya que por debajo de esta velocidad se producen burbujas de aire que permanecen en la superficie del electrodo sin poder ser eliminadas por la baja velocidad de rotación y por lo tanto interfiriendo en las mediciones [35].

Tabla 5.1: Condiciones de trabajo para el desarrollo de barridos de potencial

Condiciones		
	Con aireación	Sin aireación
E Inicial [mV vs EHE]	-773	-1000
E Final [mV vs. EHE]	-20	-20
v [mV s ⁻¹]	1	1
Sensibilidad [A V ⁻¹]	1×10^{-4}	1×10^{-4}
Concentración NaCl [M]	0,01	0,01
Burbujeo	Aire 20 min	N ₂ 20 min
Pulido final	Lija #1200	Lija #1200
Vel. de Rotación [rad s ⁻¹]	170	170
Temperatura [°C]	28	28

La Figura 5.1 presenta los barridos de potencial (a) y el diagrama de Evans (b) para la solución que se burbujeó con aire (línea negra) y para la solución que se burbujeó con nitrógeno (línea roja). De la observación de la Figura 5.1(a) resulta

evidente que la presencia de oxígeno en la solución produce el levantamiento de la rama catódica (corriente positiva).

En la zona catódica, donde se encuentran los puntos a y a' (-1000 y -800 mV vs. EHE) se observa una subida exponencial (Figura 5.1(a)), la que no se observa claramente en el diagrama de Evans por efecto de la escala (Figura 5.1(b)). Este comportamiento es indicativo del mecanismo de control por transferencia de carga para la evolución de H_2 . En el caso sin oxígeno la curva se aproxima en forma muy cercana al eje 0 de corriente, lo cual indica que la evolución de H_2 es la única reacción significativa. En contraste, para la curva con oxígeno se observa en la rama catódica la existencia de otra reacción, la cual corresponde a la reducción de oxígeno bajo control mixto de transferencia de carga-masa. El punto c corresponde a la disolución anódica del hierro bajo control por transferencia de carga.

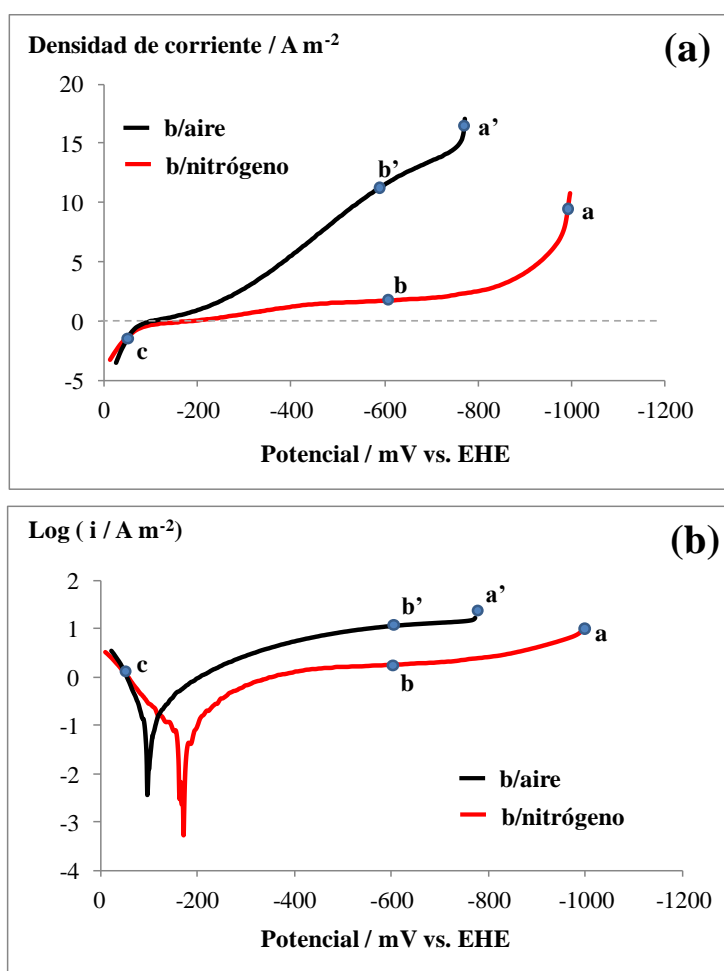


Figura 5.1: (a) Barridos de potencial y (b) diagrama de Evans para solución de NaCl 0,01 M, en presencia y ausencia de aireación.

El potencial y la corriente de corrosión para estos barridos se determinaron por el modelo de superposición (Sección 2.4). En la Tabla 5.2 se presentan los resultados obtenidos. Se puede observar que el aumento del contenido de oxígeno en la solución provocó que el potencial de corrosión se desplazara de -163 mV sin O_2 a $-66,4$ mV con O_2 , mientras que la corriente de corrosión cambió de $0,13$ sin O_2 a $0,38$ $A\ m^{-2}$ con O_2 . Además, la presencia de oxígeno aumenta la corriente límite del oxígeno de $1,2$ a $8,03$ ($A\ m^{-2}$).

En la Figura 5.2 se presenta la intersección entre la curva anódica y catódica, las que se obtuvieron con ayuda del modelo, para ambas condiciones. El subíndice O corresponde a la rama anódica (disolución del metal) y el subíndice R a la rama catódica, que está constituida por la reducción de oxígeno e hidrógeno ($i_{O_2} + i_{H_2}$). En ella se puede observar que el desplazamiento de i_{corr} y E_{corr} se produce porque la presencia de oxígeno aumenta la corriente de reducción, cortando la rama anódica a un mayor valor de potencial y corriente.

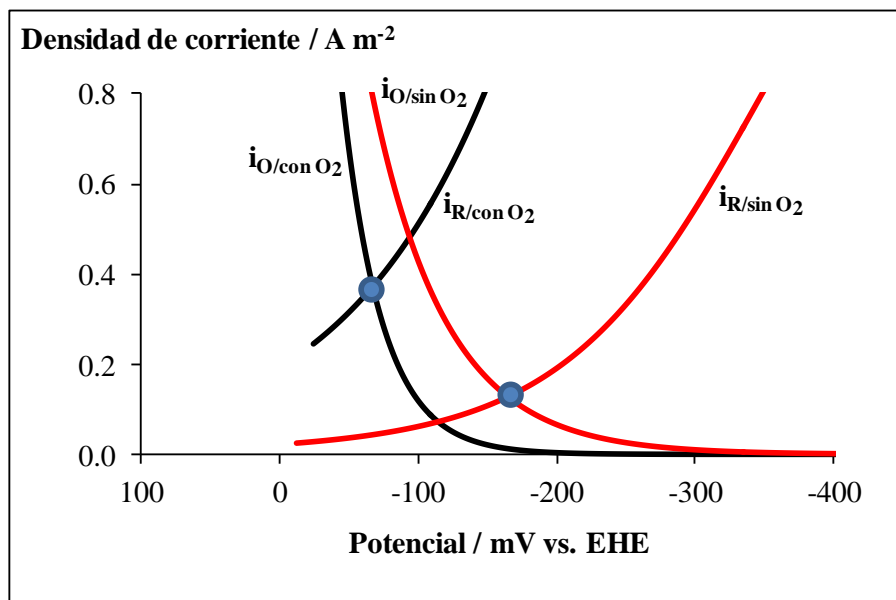


Figura 5.2: Intersección de la rama anódica y catódica para solución de NaCl 0,01 M en presencia y ausencia de aireación. Líneas negras burbujeo con aire y líneas rojas burbujeo con hidrógeno.

Tabla 5.2: Parámetros cinéticos obtenidos para la presencia y ausencia de oxígeno.

	E_{corr} (mV vs. EHE)	i_{corr} ($A\ m^{-2}$)	i_L ($A\ m^{-2}$)
Con aireación	-66,4	0,38	8,03
Sin aireación	-163,1	0,13	1,19

La concentración de oxígeno en ambas soluciones se calculó utilizando la ecuación de Levich (Anexo 4), dando como resultado una concentración de $5,7\ mg\ l^{-1}$ en la solución que se burbujeó aire y de $0,9\ mg\ l^{-1}$ para la solución que se burbujeó nitrógeno.

5.2 Efecto de la velocidad de rotación sobre la corrosión del acero al carbono

El efecto de la velocidad de rotación sobre la cinética de corrosión de acero al carbono AISI 1020 se estudió en una solución con baja concentración de NaCl (0,01 M) con el Montaje Experimental 1 (Figura 4.3), bajo las siguientes condiciones (Tabla 5.3).

Tabla 5.3: Condiciones utilizadas para el estudio de la velocidad de corrosión.

Condiciones	
E Inicial [mV vs. EHE]	-770
E Final [mV vs. EHE]	-5
v [$mV\ s^{-1}$]	1
Sensibilidad [$A\ V^{-1}$]	1×10^{-4}
Concentración NaCl [M]	0,01
Burbujeo	Aire 20 min
Pulido final	Lija #1200
Vel. de Rotación [$rad\ s^{-1}$]	Variable 170, 210, 260, 310, 370
Temperatura [$^{\circ}C$]	28

La Figura 5.3 presenta los barridos de potencial para cada velocidad estudiada. En ella se puede observar que la rama catódica (corriente positiva) aumentó con el incremento de la velocidad de rotación, mientras la rama anódica (corriente negativa), no presentó diferencias considerables.

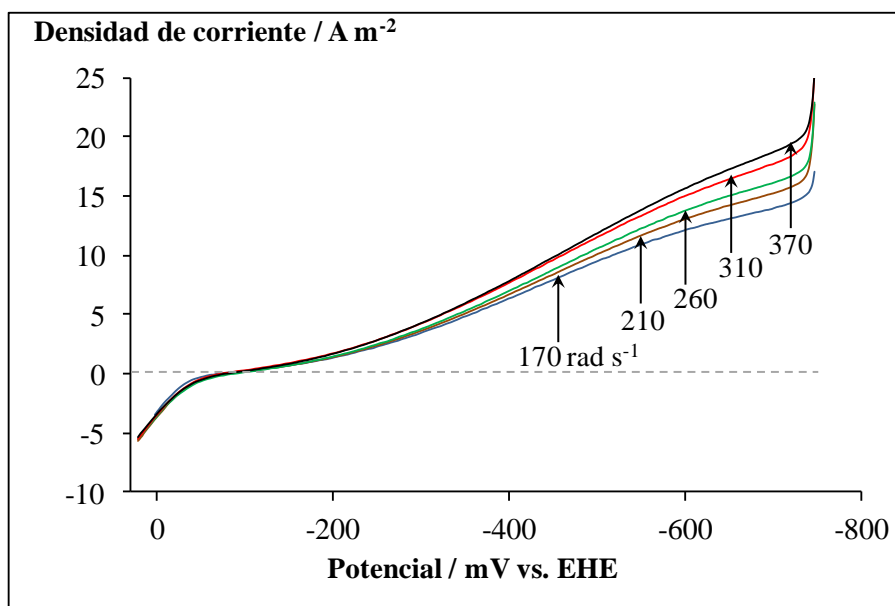


Figura 5.3: Curvas experimentales corriente-potencial para diferentes velocidades de rotación del electrodo en una solución 0,01M de NaCl aireada.

La Figura 5.4 presenta las curvas corriente/potencial determinadas con el modelo de superposición para los sub-procesos anódico y catódico a diferentes velocidades de rotación del electrodo. En la figura se puede observar que la incidencia de la rotación del electrodo sobre la corriente catódica disminuyó progresivamente desde potenciales más catódicos en el sentido anódico, esto se debe a que el mecanismo controlante de la corrosión el cual es la difusión de oxígeno hacia el metal en el extremo catódico, gradualmente se trasforma en un mecanismo mixto difusión-trasferencia de carga en el sentido anódico con mayor incidencia progresiva de este último. En la ampliación de la Figura 5.4 (Figura 5.5) se aprecia que la incidencia de la rotación del electrodo en la corriente catódica y anódica en las cercanías del potencial de corrosión es similar para ambos casos.

Los parámetros cinéticos obtenidos del ajuste se presentan en la Tabla 5.4, donde se puede notar como el potencial de corrosión presentó un comportamiento aleatorio. Este comportamiento del potencial de corrosión se puede explicar por los cambios entre las curvas anódicas, como se observa en la Figura 5.5, donde una ampliación de la zona donde se cortan las curvas anódicas y catódicas es presentada.

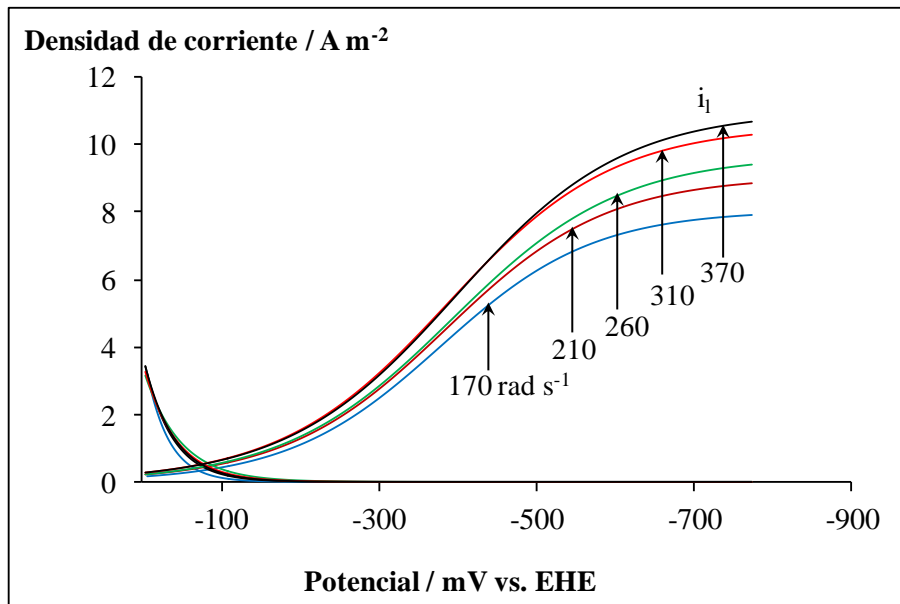


Figura 5.4: Curvas anódica y catódica parciales para diferentes velocidades de rotación del electrodo de acero al carbono en solución de NaCl 0,01M aireada.

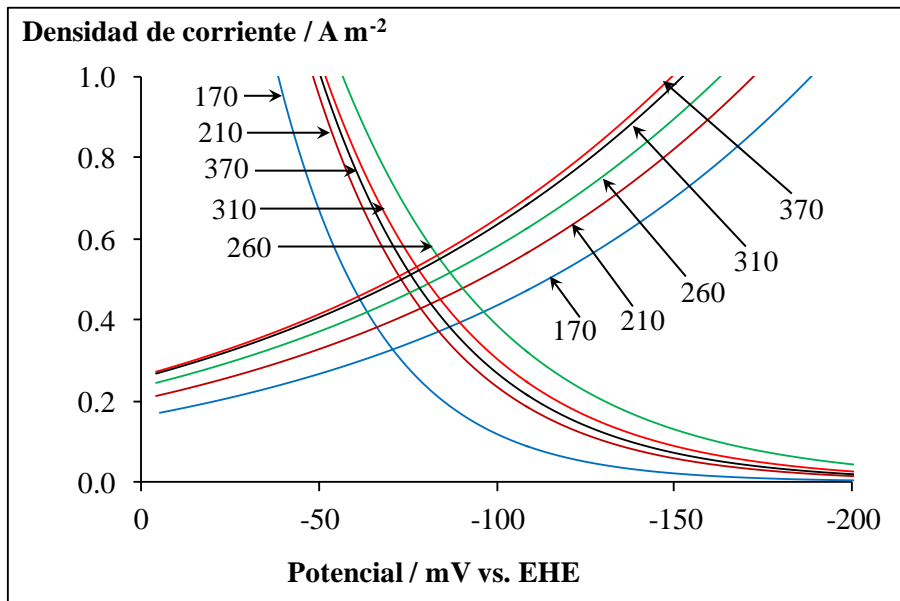


Figura 5.5: Intersección de las curvas anódicas y catódicas parciales para las distintas velocidades de rotación del electrodo.

Tabla 5.4: Parámetros cinéticos obtenidos para los barridos de potencial a distintas velocidades de rotación.

Velocidad de rotación		E_{corr} (mV vs. EHE)	i_{corr} ($A\ m^{-2}$)	i_L ($A\ m^{-2}$)
rad s^{-1}	RPM			
170	1623	-66.43	0.38	8.03
210	2005	-75.64	0.47	9.07
260	2483	-82.57	0.57	9.69
310	2960	-74.87	0.57	10.56
370	3533	-71.19	0.58	11.00

El incremento en la corriente límite (Tabla 5.4) ocurre porque el aumento de la velocidad de rotación del electrodo produce una disminución de la capa límite de difusión, lo que facilita el transporte de las especies que difunden hacia el electrodo. Este aumento en la corriente límite incrementa la corriente catódica, lo que permite que la intersección de las curvas de la rama anódica y catódica se produzca a mayores valores de densidad de corriente.

5.3 Estudio cinético de la nucleación de picaduras producidas sobre acero al carbono AISI 1020

El estudio de la cinética de nucleación de picaduras se realizó en el Montaje Experimental 2 (Figura 4.6), realizando mediciones cronoamperométricas (CA) sobre un electrodo de acero al carbono AISI 1020, mediciones que fueron seguidas por visualización *in-situ* de la superficie. Las cronoamperometrías se desarrollaron a 200 mV por sobre el valor del potencial de circuito abierto (PCA), con el objetivo de estudiar la corrosión del acero al carbono en la región activa de corrosión, bajo las condiciones de operación presentadas en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5: Condiciones para el desarrollo de mediciones cronoamperométricas

Condiciones	
E catódico [mV vs EHE]	-400
E anódico [mV vs EHE]	0
Concentración NaCl	0,02M
Burbujeo	N ₂ 20 min
Pulido final	Tipo espejo (pasta de alúmina 0,03 μm)
Vel. de Rotación	Sin rotación
Temperatura [°C]	28

La curva de corriente en función del tiempo obtenidas experimentalmente se presenta en la Figura 5.6. En ella se puede observar que la corriente aumentó rápidamente hasta alcanzar valores de 18 A m^{-2} a los 20 s, después de lo cual el aumento de la pendiente de la curva decayó considerablemente desde un valor inicial de $6,0 \text{ A cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ a $0,15 \text{ A cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. El rápido aumento de la densidad de corriente en el comienzo de la medición experimental se puede relacionar con la formación de picaduras estables sobre la superficie del electrodo. El ataque corrosivo se observa video 003 um.mov.

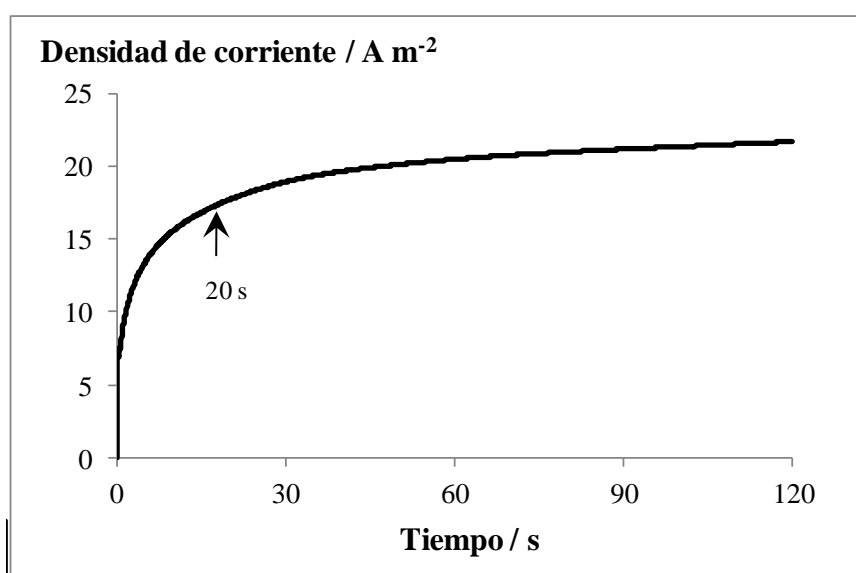


Figura 5.6: Mediciones cronoamperométrica desarrollada a un potencial de $-0,2 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl/KCl (sat) en una solución 0,02M de NaCl. Imágenes obtenidas desde una serie temporal de microfotografías durante la cronoamperometría.

Las Figura 5.7(a) y (b), presentan microfotografías de la superficie del electrodo en su estado inicial ($t = 0$ s) y posterior al desarrollo del experimento ($t = 120$ s). En las imágenes es posible notar que durante el proceso corrosivo la superficie del electrodo se cubrió de picaduras.

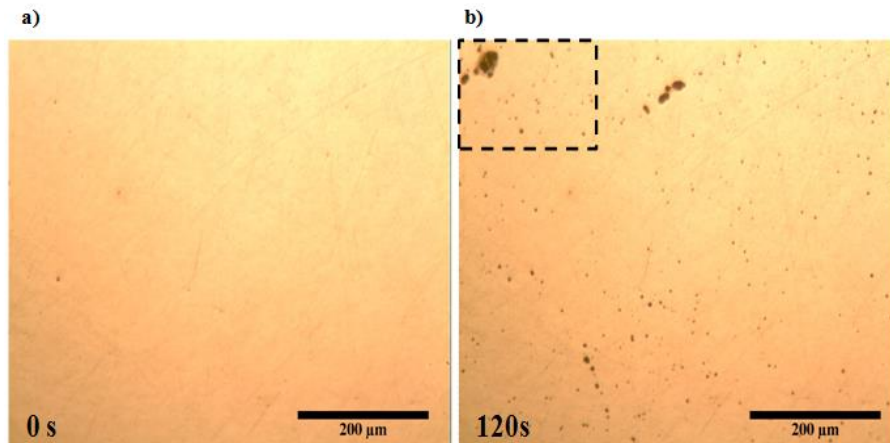


Figura 5.7: a) Superficie del electrodo en estado inicial (0 s) y b) después de realizada la cronoamperometría (120 s).

La secuencia de imágenes presentada en la Figura 5.8 corresponde a una ampliación de la zona demarcada en la Figura 5.7b, para tres diferentes tiempos: 0, 60 y 120 segundos. En ella se puede apreciar la evolución de las picaduras en función del tiempo sobre la superficie del electrodo. El mayor número de los eventos observados presentaron un ligero aumento de área. Sin embargo, algunas picaduras próximas se juntaron formando agrupaciones de gran tamaño, como se observa en la esquina superior izquierda (cuadrado con línea segmentada). Esta coalescencia de picaduras se cubrió con un halo oscuro auto generado, compuesto posiblemente por el producto de corrosión proveniente del interior de las picaduras. Las zonas demarcadas con círculos y cuadrados corresponden a defectos superficiales preexistentes en la superficie del metal. Estos defectos presentaron comportamientos diferentes, mientras el que está delimitado por un cuadrado aumentó de tamaño, el que está delimitado por un círculo permaneció de tamaño constante.

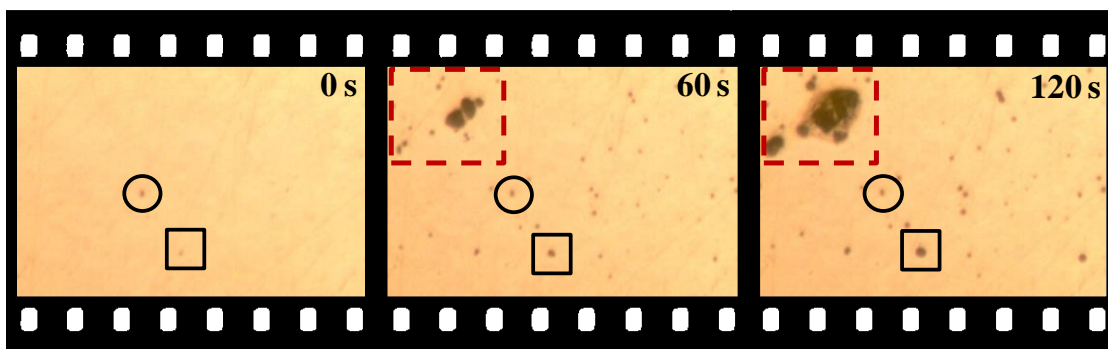


Figura 5.8: Secuencia temporal de la ampliación de la zona demarcada en la Figura 5.7b

Al finalizar la experiencia se fotografió la superficie del electrodo desde el centro (zona (0,0)), lugar donde se realizó la captura temporal de imágenes, hacia las esquinas en direcciones perpendiculares (Figura 5.9). Las microfotografías obtenidas en estas nuevas posiciones fueron comparadas con la imagen final de la serie temporal de microfotografías (STM) obtenidas en el centro del electrodo, para verificar la homogeneidad del ataque corrosivo sobre la superficie del metal.

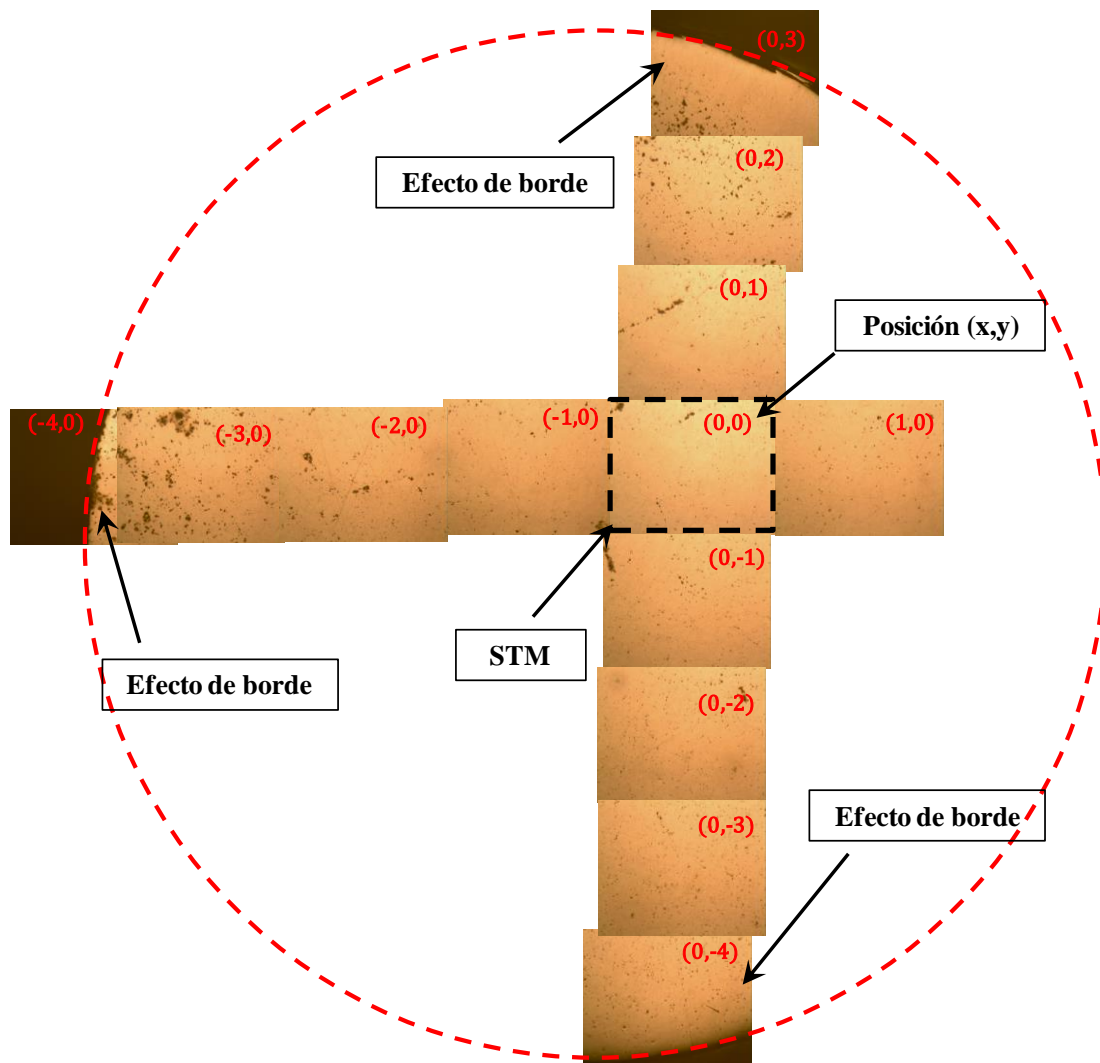


Figura 5.9: Microfotografías en distintas zonas del electrodo obtenidas al final de cada experimento, con excepción del centro (coordenada (0,0)) que fue seguida durante todo el experimento.

El análisis de las microfotografías se realizó según el procedimiento descrito en la Sección 4.4, considerando como picadura los eventos superiores a 7 píxeles. El número de picaduras y área total con picaduras en cada microfotografía se presentan en la Tabla 5.6. Las microfotografías de los extremos no se analizaron para eliminar el efecto de borde en los resultados. La superficie total analizada corresponde a un 29% de la superficie del electrodo de trabajo. El aumento en el número de picaduras desde el centro del electrodo hacia los bordes se puede asociar con una distribución no homogénea del potencial en la superficie del electrodo, lo que promueve energías de activación superiores en el borde del electrodo de trabajo y, por lo tanto, un mayor

número de sitios superficiales imperfectos o defectuosos se vuelven susceptibles a la formación de picaduras estables.

Tabla 5.6: N° de picaduras y área total con picaduras por cada micrografía de 680 x 544 μm y las coordenadas sobre ET

Foto	N° de picaduras/micrografías	área total con picaduras μm^2 /micrografías
(0,0)	226	2509
(0,1)	255	2988
(0,2)	550	8123
(0,-1)	329	3392
(0,-2)	334	2364
(0,-3)	373	1885
(1,0)	146	1227
(-1,0)	246	1886
(-2,0)	379	3458
(-3,0)	589	9204
Prom. \pm d.e	343 \pm 140	3704 \pm 2717

El análisis de imágenes realizado a la serie temporal de microfotografías en el centro del electrodo mostró que el número de picaduras presentó tres posibles comportamientos temporales, como se observa en la Figura 5.10. En el periodo I se produce un aumento lento del número de picaduras hasta los 15 s aproximadamente. Luego, la aparición de picaduras estables se hace de manera evidente y aumentan progresivamente (parte II) hasta alcanzar un *plateau* alrededor de los 70 s (parte III). Una posible explicación para el comportamiento observado en la Parte III, es que se han agotado los defectos superficiales y las inclusiones que son los sitios posibles para la nucleación de picaduras. Con respecto a esto último, Punckt et al. [64] propuso que hay un número limitado de defectos adecuados para la nucleación en la superficie del metal, dando lugar por lo tanto a un restringido número total de picaduras. La formación del *plateau* también se observó en la corrosión de acero AISI 1040 en soluciones cloradas y carbonatas [75]. Además, en la Parte III ocurre el fenómeno de coalescencia de picaduras, como se mostró anteriormente, lo que tiende a disminuir el número total de

picaduras cuantificadas. De este modo, una picadura observada a los 120 s puede provenir de dos o tres picaduras más pequeñas que crecieron individualmente hasta los 70 s para luego unirse entre ellas.

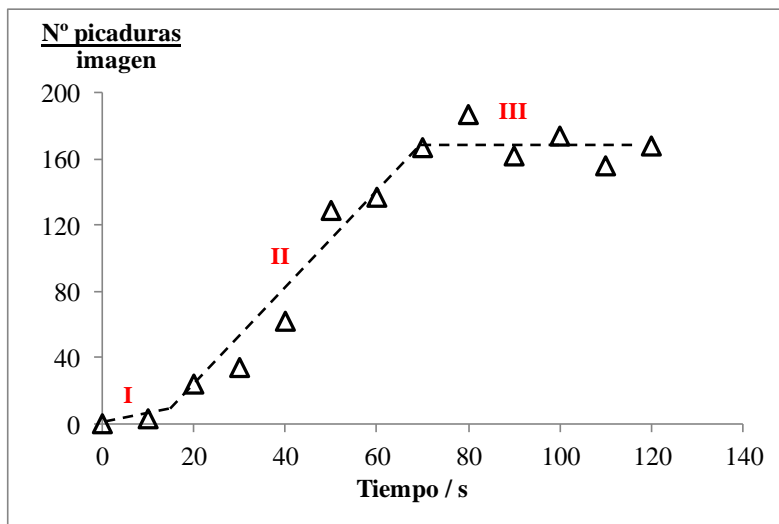


Figura 5.10: Desarrollo temporal del número de picaduras durante las mediciones cronoamperométricas en una solución 0,02 M de NaCl a un sobre potencial de 200 mV, en una sección observada de ET: 680 μm x 544 μm .

Por otro lado, el área total de picaduras, que corresponde a la suma de todas las áreas de picaduras individuales, presentó un aumento constante durante todo el tiempo, como se observa en la Figura 5.11. El área cubierta aumentó inicialmente de manera lenta, debido al tiempo necesario para la formación de picaduras estables. Luego, las picaduras estables crecieron cubriendo la superficie y abarcando cada vez más área del electrodo de trabajo.

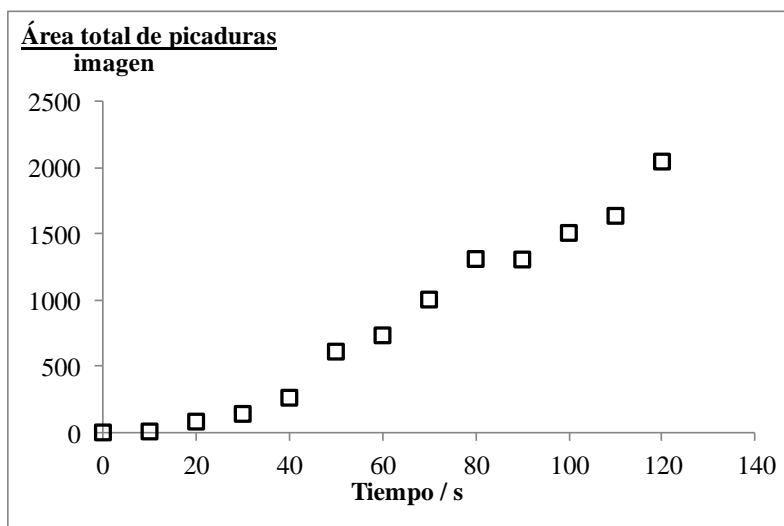


Figura 5.11: Desarrollo temporal del área total cubierta de picaduras durante las mediciones cronoamperométricas en una solución 0,02 M de NaCl a un sobre potencial de 200 mV, en una sección observada del ET: 680 μm x 544 μm .

5.4 Análisis de superficie por SEM

El uso de análisis SEM permitió observar algunos aspectos relacionados con la corrosión producida sobre acero al carbono AISI 1020. Para determinar la microestructura del acero se usó el reactivo Nital al 2%, constituido de una solución de HNO_3 en etanol (2% v/v), reactivo comúnmente usado para revelar contorno de grano en aceros [76]. La imagen SEM (Figura 5.12a), obtenida de la superficie del electrodo que fue pulido y luego atacado con solución Nital al 2% por 5 s, muestra granos de distintos tamaños compuesto posiblemente por ferrita, según el diagrama de fases hierro-carbono de la Sección 2.1 Aleaciones de hierro-carbono. La Figura 5.12b presenta la imagen obtenida de la superficie después de realizada una cronoamperometría por 120 s en una solución 0,1 M de NaCl aireada, con un escalón de 200 mV por sobre el potencial de circuito abierto y posterior ataque con Nital 2%. En esta figura se puede apreciar claramente la formación de grandes picaduras formadas probablemente por la coalescencia de otras más pequeñas. Alrededor de estas picaduras de mayor tamaño, se logra apreciar la aparición de pequeñas picaduras formadas por la disolución selectiva producida por los iones agresivos expulsados desde su interior, los que se expanden lateralmente debilitando los lugares de mayor energía y desorden que son los contornos de grano, lugar donde preferentemente aparecen estas nuevas picaduras.

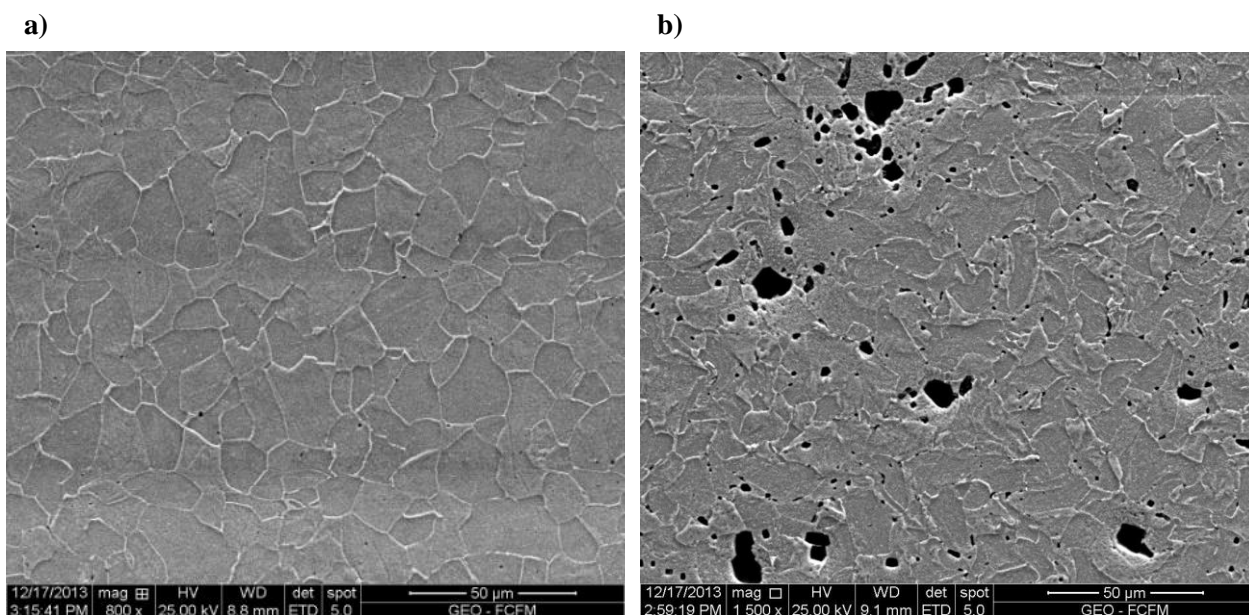


Figura 5.12: Imágenes SEM de la superficie del electrodo a) antes de la medición cronoamperométrica b) después de la medición cronoamperométrica. En ambos casos se aplica Nital al 2%

Las Figura 5.13(a) y (b) presentan la superficie del electrodo después de realizada una medición cronoamperométrica en las condiciones antes señaladas (Tabla 5.5). La Figura 5.13a corresponde a una superficie que después del experimento se secó por medio de una corriente de aire caliente. En ella se puede apreciar la aparición de tubérculos de óxido que cubren la superficie. Estos tubérculos están constituidos por 89,5% de Fe, 6,1% de O, 3,9% de C y trazas de sodio, azufre y cloro, elementos determinados por el equipo EDS acoplado al microscopio SEM y realizado sobre uno de ellos (Anexo 5).

La Figura 5.13b corresponde a la superficie de un electrodo que después del experimento se lavó con un chorro de agua destilada por medio de una pisseta y posterior secado con aire caliente. Este tratamiento permitió remover los óxidos superficiales y en ella se puede apreciar claramente la formación de picaduras primarias, de mayor tamaño, rodeadas por una aureola de picaduras pequeñas. Esta aureola es formada por la disolución del metal adyacente, provocada por el producto de corrosión agresivo emanado desde el interior de la picadura. Este producto de corrosión también promueve la formación de nuevas picaduras en sitios activos próximos a la picadura principal, las

que crecerán posiblemente bajo la capa de óxido como corrosión en grieta (*crevice corrosion*).

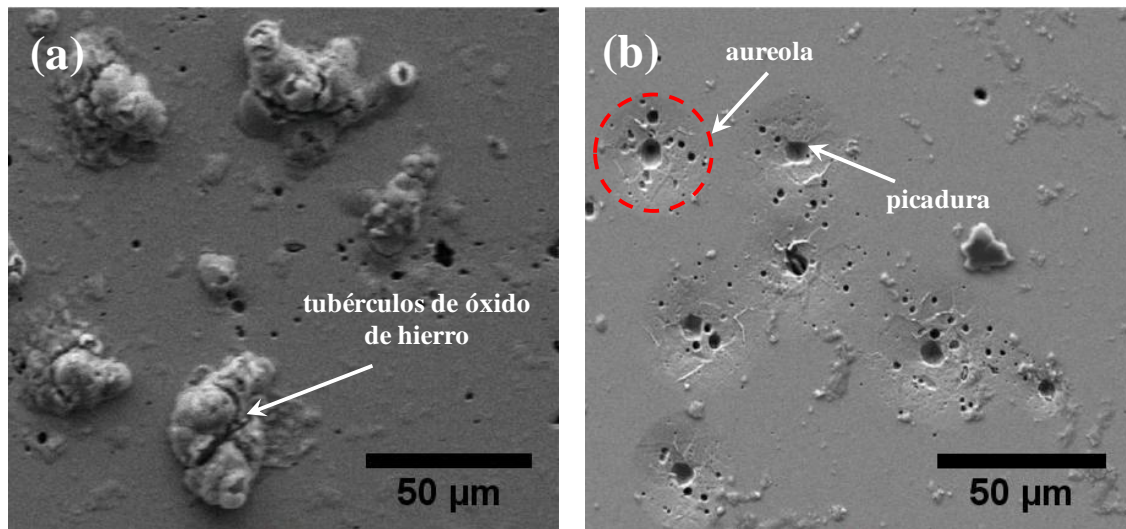


Figura 5.13: Superficie del electrodo después de la medición cronoamperométrica a) secado con aire caliente y b) lavado con agua destilada y secado con aire caliente

5.5 Efecto de la rugosidad sobre la corrosión de acero al carbono

5.5.1 Caracterización de la rugosidad por AFM

La morfología superficial para cuatro tipos de acabado final (lija #600, #1200, #2000 y pasta de alúmina 0,03 µm) se analizó usando Microscopia de Fuerza Atómica, trabajando en modo contacto a 23 °C, con una fuerza de contacto de 0,20 N m⁻¹ y una velocidad de barrido de 1,0 línea s⁻¹. El análisis se realizó en tres zonas distintas sobre el electrodo. La Figura 5.14 presenta las imágenes de AFM para el acero al carbono AISI 1020 después de la preparación a cuatro condiciones de acabado final.

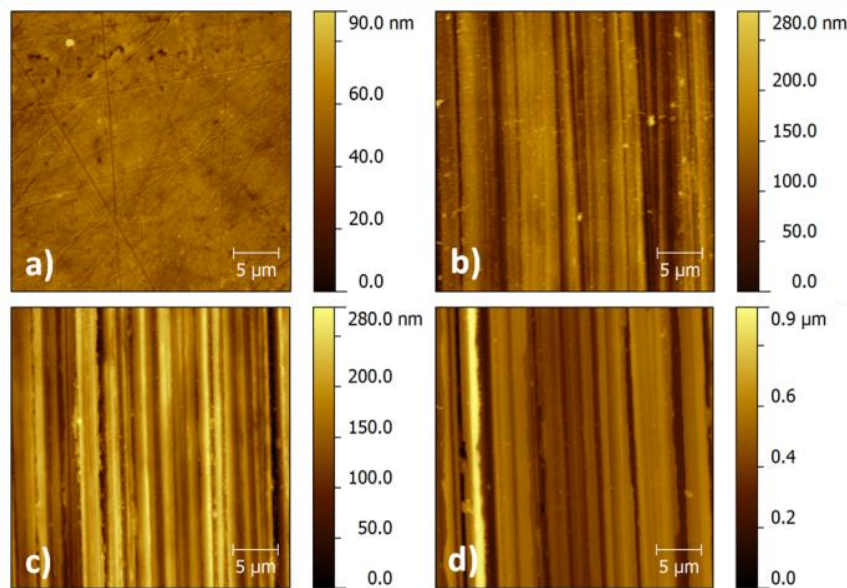


Figura 5.14: Imágenes AFM (100 μm x 100 μm) de acero al carbono después de un acabado final con alúmina 0,03 μm (a), lija #2000 (b), #1200 (c) y #600 (d)

La rugosidad superficial (RMS) fue obtenida por triplicado sobre cada una de las muestras. Los resultados se presentan en la Tabla 5.7 y en el gráfico de barras de la Figura 5.15. Desde estos datos es posible observar la reducción de la rugosidad con un mejor acabado final de la superficie.

Tabla 5.7: Rugosidad para superficies preparadas con lija #600, 1200, 2000 y con pasta de alúmina 0,03 μm .

Tipo de acabado superficial	Rugosidad RMS (nm)	Desviación estándar
Alúmina 0,03 μm	6,5	0,57
2000	37,6	9,45
1200	40,5	3,56
600	94,6	25,8

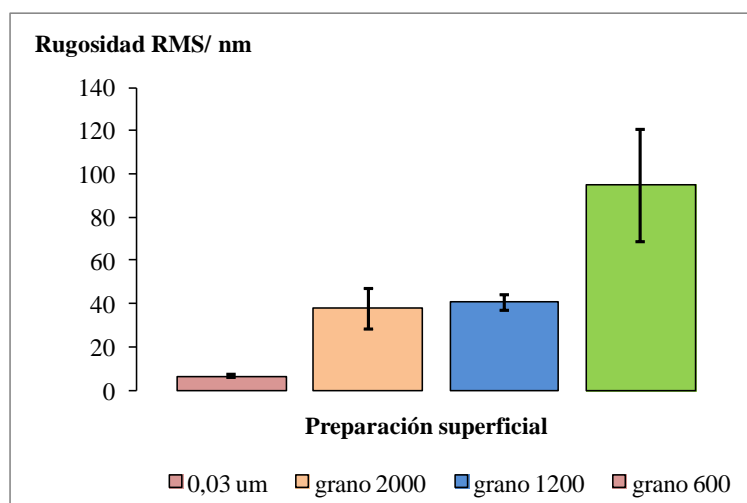


Figura 5.15: Grafico de barra para la rugosidad de superficies preparadas con lija #600, 1200, 2000 y con pasta de alúmina 0,03 μm .

5.5.2 Efecto de la rugosidad sobre los parámetros cinéticos de corrosión

El efecto de la rugosidad superficial sobre la corrosión producida sobre el acero al carbono se estudió utilizando el Montaje Experimental 1 (Figura 4.3), donde se realizaron barridos de potencial para cuatro diferentes niveles de acabado superficial (#600, #1200, #2000, pasta de alúmina 0,03 μm). Las condiciones en que se desarrollaron los experimentos se listan en la Tabla 5.8.

Tabla 5.8: Condiciones para barridos de potencial para distintas condiciones de rugosidad de la superficie.

Condiciones	
E Inicial [mV vs. EHE]	-750
E Final [mV vs. EHE]	-40
v [mV s ⁻¹]	1
Sensibilidad [A V ⁻¹]	1x10 ⁻⁴
Concentración NaCl [M]	0,1
Burbujeo	Aire 20 min
Pulido final	Variable #600, #1200, #2000, Pasta de alúmina 0,03 μm
Vel. de Rotación [rad s ⁻¹]	370 rad s ⁻¹
Temperatura [°C]	25

La Figura 5.16 presenta los barridos de potencial para los distintos niveles de pulido estudiados. En esta figura se puede observar que la corriente en la rama anódica aparece a potenciales más negativos en la medida que se incrementa la rugosidad superficial, mientras que la rama catódica permanece constante. Estas curvas fueron analizadas con el modelo de superposición y los resultados se presentan en la Tabla 5.9.

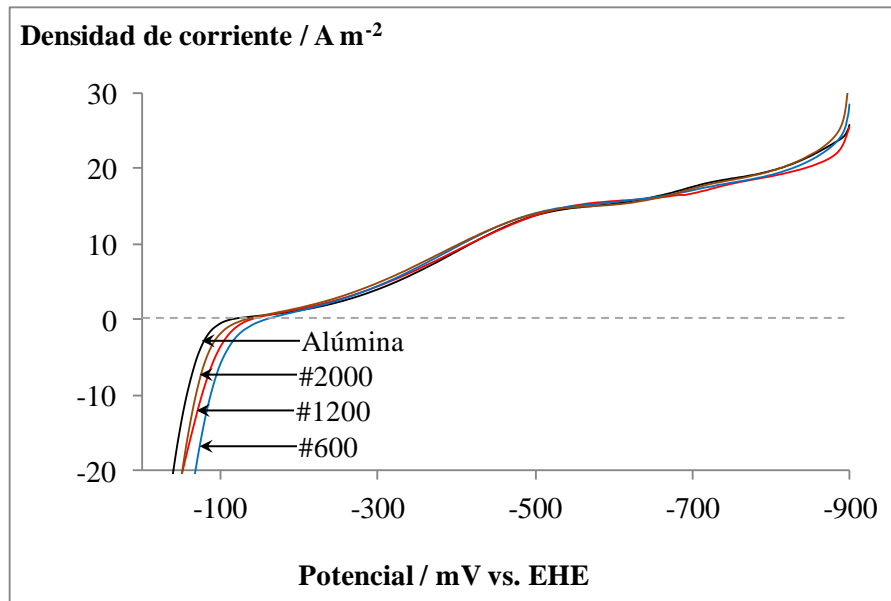


Figura 5.16: Curvas experimentales corriente/potencial para diferentes grados de pulido.

La Figura 5.17 presenta la intersección de la corriente de oxidación y de reducción. En ella se puede observar que la variación de la rugosidad presenta limitada influencia sobre la corriente catódica. Sin embargo, la corriente de oxidación de hierro presenta un desplazamiento a potenciales más negativo con un mayor grado de rugosidad. El aumento de la corriente de corrosión y la disminución del potencial de corrosión con un mayor grado de rugosidad, puede ser explicado considerando que una superficie más rugosa presenta una mayor área electro activa dispuesta para la disolución del metal. La mayor rugosidad produce surcos de mayor profundidad sobre la superficie, los que pueden dejar al descubierto un mayor número de defectos o inclusiones disponibles para el ataque localizado. Además, en el interior de los surcos se puede producir el estancamiento de la solución, permitiendo la acumulación de los iones agresivos producidos durante la corrosión. Todo esto produce que la corrosión proceda a una mayor facilidad mientras mayor es el grado de rugosidad de la superficie, como se

observa en la Tabla 5.9 para la corriente de corrosión. El aumento de la corriente límite, también es consecuencia del aumento del área electroactiva que se produce con el aumento de la rugosidad superficial.

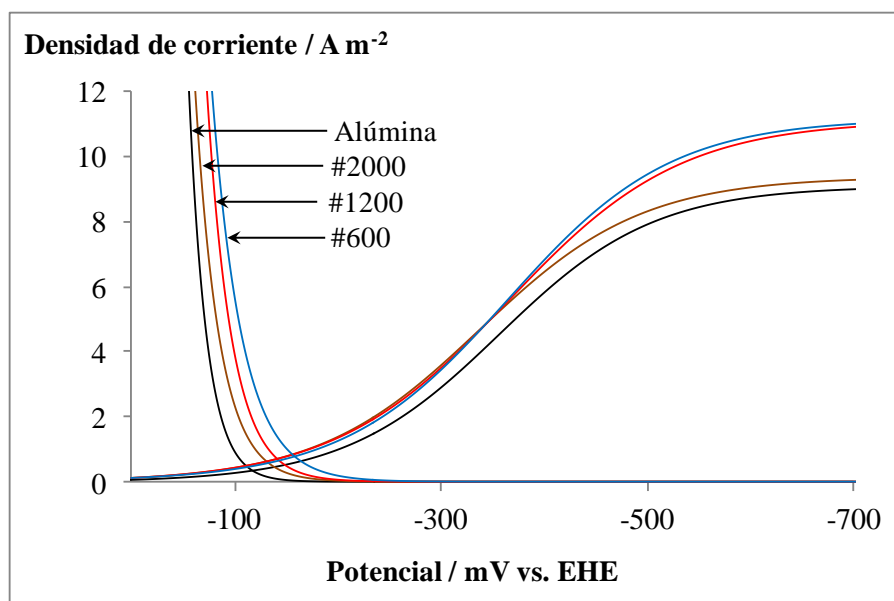


Figura 5.17: Curva parcial anódica y catódica para diferentes rugosidades.

Tabla 5.9: Parámetros cinéticos para distintos niveles de rugosidad.

Acabado final	E_{corr} (mV vs. EHE)	i_{corr} (A m ⁻²)	i_L (A m ⁻²)
Tipo espejo	-113	0,41	9,07
#2000	-128	0,72	9,38
#1200	-139	0,76	11,08
#600	-155	0,87	11,17

5.5.3 Efecto de la rugosidad sobre la nucleación de picaduras

Para determinar el efecto del acabado superficial sobre la nucleación y crecimiento de picaduras se usó el Montaje Experimental 2 (Figura 4.6). Con él, se realizaron mediciones cronoamperométricas acopladas a la captura de una serie temporal de microfotografías (STM) para dos niveles de rugosidad, con lija 1200 y 600 (40,5 nm y 94,6 nm RMS). Las condiciones en las que se desarrollaron estos experimentos son presentadas en la Tabla 5.10.

Tabla 5.10: Condiciones para el desarrollo de mediciones cronoamperométricas.

Condiciones		
	Rugosidad RMS 40,5 nm	Rugosidad RMS 94,6 nm
E catódico [mV vs. EHE]	-400	-400
E anódico [mV vs. EHE]	0	0
Concentración NaCl	0,02 M	0,02 M
Burbujeo	N ₂ 20 min	N ₂ 20 min
Pulido final	Lija #1200	Lija #600
Vel. de Rotación	Sin rotación	Sin rotación
Temperatura [°C]	28	28

Las Figura 5.18 y Figura 5.19 presentan la curva de corriente/tiempo y una secuencia temporal de microfotografías para la rugosidad RMS 40,5 nm (pulido con lija 1200) y 94,6 nm (pulido con lija 600) respectivamente. Microfotografías obtenidas en otras posiciones sobre el electrodo después de terminado los experimentos se presentan en Anexo 6 y Anexo 7, y la secuencia temporal se presenta en los videos lija1200.mov y lija 600.mov.

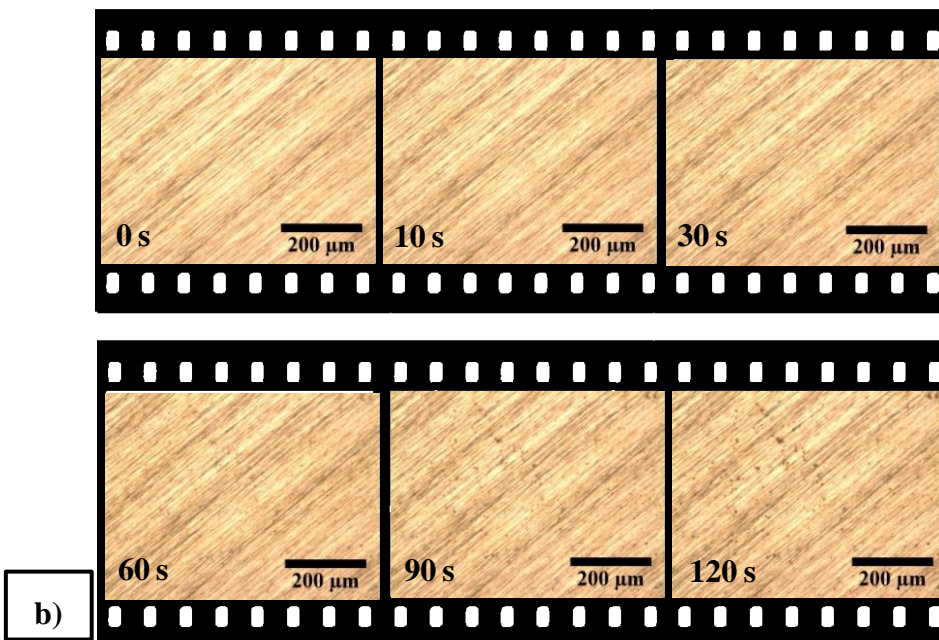
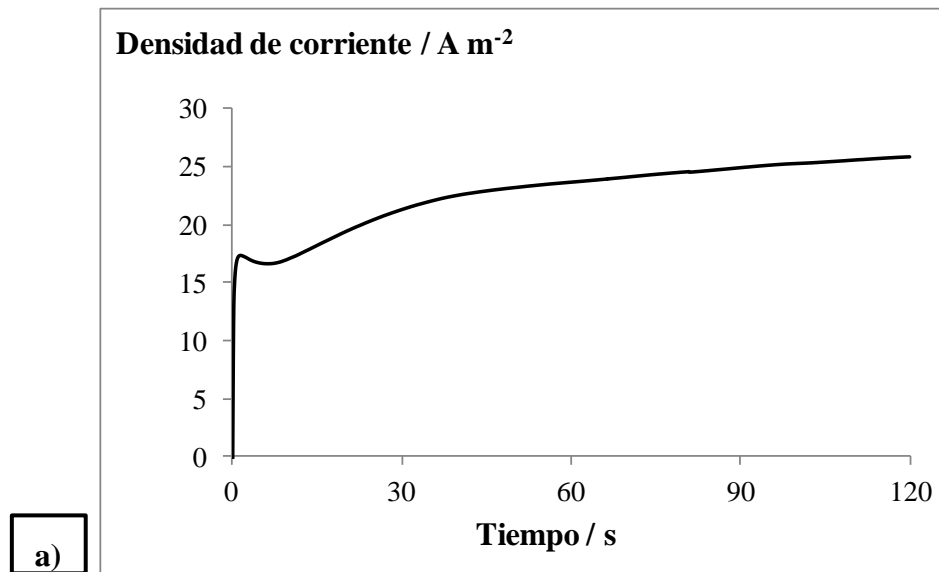


Figura 5.18: Mediciones cronoamperométrica desarrollada a un potencial de 0,0 V vs. EHE en una solución 0,02 M de NaCl. Imágenes obtenidas desde una serie temporal de microfotografías durante la cronoamperometría con un acabado final del electrodo con lija #1200 (40,5 nm RMS).

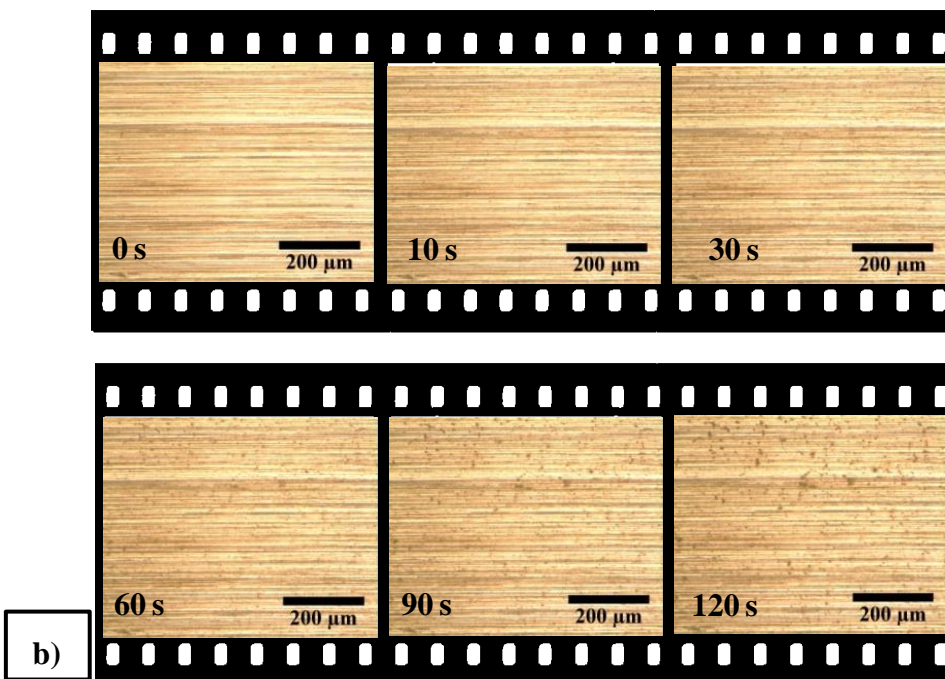
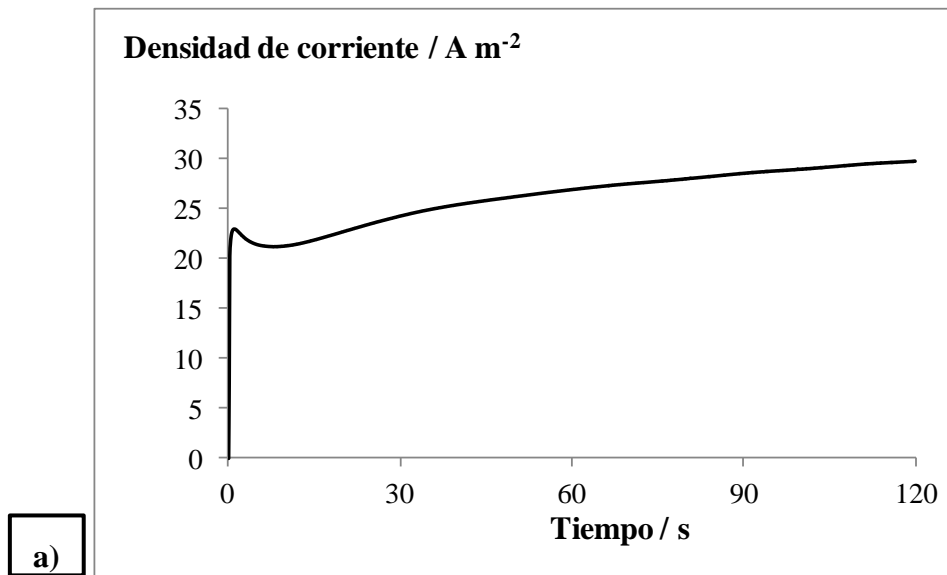


Figura 5.19: Mediciones cronoamperométrica desarrollada a un potencial de 0,0 V vs. EHE en una solución 0,02 M de NaCl. Imágenes obtenidas desde una serie temporal de microfotografías durante la cronoamperometría con un acabado final del electrodo con lija #600 (RMS 94,6 nm).

Realizando el análisis de las STM se determinó el número de picaduras y el área que ellas cubrieron sobre la superficie para estos nuevos niveles de rugosidad. La Figura 5.20, presenta la comparación del número de picaduras para las rugosidades RMS 6,5 nm, 40,5 nm y 94,6 nm. En la figura se puede observar que solo la superficie de menor

rugosidad alcanzó un *plateau*. Los otros dos niveles de rugosidad (40,5 nm y 94,6 nm) presentaron un aumento continuo en el número de picaduras. Este aumento continuo en el número de picaduras puede ser explicado considerando que una mayor rugosidad genera una mayor cantidad de sitios dispuestos a la nucleación. Además, el producto agresivo generado como resultado de la corrosión puede ser acumulado en los surcos, promoviendo la disolución del metal y nucleación de picaduras en los límites de grano.

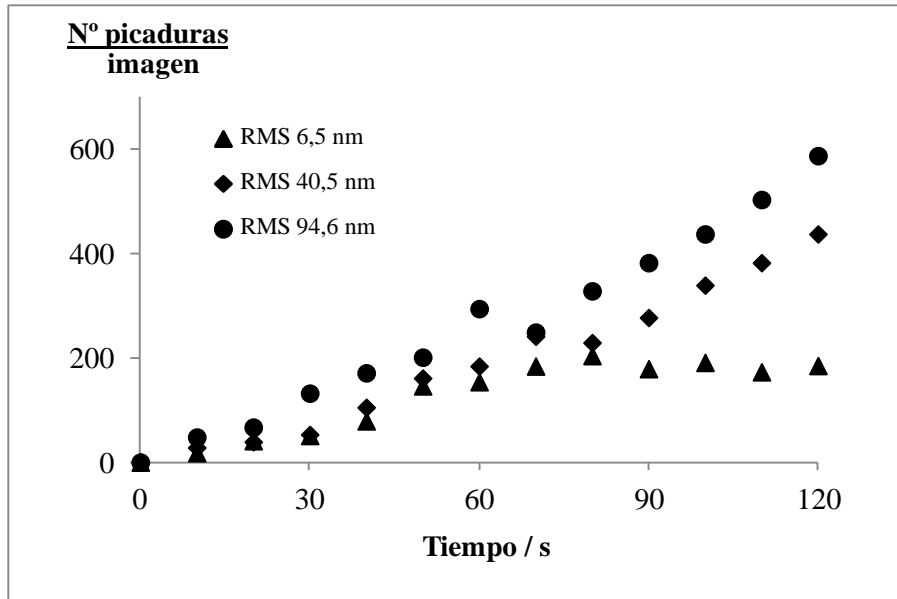


Figura 5.20: Numero de picaduras vs. tiempo durante polarización anódica a 0,0 V vs. EHE, obtenidos usando herramienta de cálculo de imagen de *ImageJ* para tres niveles de rugosidad.

En la Figura 5.21 se puede observar como para los tres niveles de rugosidad el área aumenta con el tiempo. El aumento de área es producido por los fenómenos de nucleación, crecimiento y coalescencia de picaduras, observados experimentalmente.

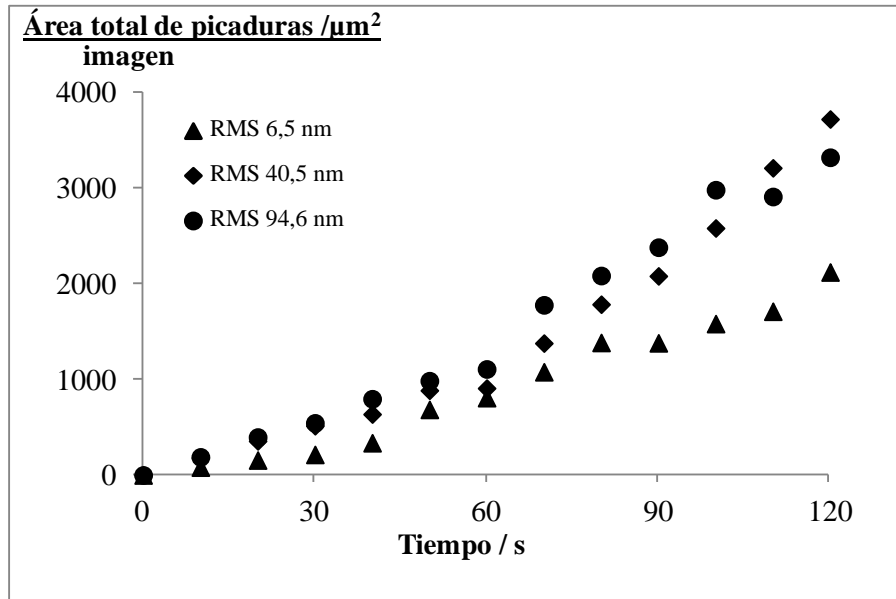


Figura 5.21: Área total ocupada por picaduras vs. tiempo durante polarización anódica a 0,0 V vs. EHE, obtenidos usando herramienta de cálculo de imagen de *ImageJ* para tres niveles de rugosidad.

5.6 Análisis experimental de los procesos corrosivos: corrosión por picaduras y formación de parche de óxidos

5.6.1 Determinación del mecanismo de nucleación y crecimiento de picaduras y la aparición de la corriente de formación de parches de óxidos

El estudio de la nucleación y crecimiento de picaduras se basó en la serie temporal de microfotografías obtenidas para la superficie con acabado final tipo espejo en las coordenadas (0,0) de la Figura 5.9. El análisis de la STM permitió determinar el área de cada picadura individual en función del tiempo.

Considerando que cada picadura producida sobre el acero al carbono tiene una geometría semiesférica de radio r_i , con $i = 1, \dots, N(t)$, donde $N(t)$ es el número total de picaduras en el tiempo t , podemos escribir el volumen total de picaduras en función del tiempo como:

$$V_T(t) = \sum_{i=1}^{N(t)} \frac{2}{3} \pi r_i(t)^3 \quad 5.1$$

Usando la ley de Faraday, se puede determinar la carga total trasferida a través del sistema electroquímico durante la formación y crecimiento de picaduras como:

$$Q(t) = \frac{n F \rho_{Fe} V(t)}{M_{Fe}} \quad 5.2$$

donde ρ_{Fe} es la densidad del hierro ($7,87 \text{ g cm}^{-3}$), M_{Fe} es la masa molar del hierro ($55,85 \text{ g mol}^{-1}$), F es la constante de Faraday ($96.485 \text{ C mol}^{-1}$) y n el número de electrones trasferidos en la reacción de disolución anódica del hierro.



Las Ecuaciones 5.1 y 5.2 se usaron para generar la curva de la densidad de carga transiente (línea solida ajustada a los puntos cuadrados) como se presenta en la Figura 5.22. Para no sobreestimar el valor de la densidad de carga, todas las picaduras inferiores a $9 \mu\text{m}^2$ se descartaron del análisis, ya que no se tenía certeza que las picaduras bajo ese tamaño correspondieran a picaduras estables o solo a la marca que queda en la superficie cuando una picadura mataestable se pasiva luego de un pequeño instante de actividad [64]. Además, las picaduras inicialmente formadas, de baja actividad, crecen en forma lateral antes de alcanzar su estabilidad y aumentar su profundidad, por lo que no presentan la forma de semiesfera [68]. La densidad de carga calculada descartando las picaduras menores a $9 \mu\text{m}^2$ corresponde a una disminución del 8,4% de la carga calculada considerando el global de las picaduras y con la suposición de que todas ellas tienen forma semiesférica.

La superficie usada para los cálculos corresponde al área total de la microfotografía obtenidas en la zona central del electrodo (coordenada (0,0)), que corresponde a $369.920 \mu\text{m}^2$ ($680 \times 544 \mu\text{m}$). Esta zona no fue considerablemente afectada por la formación y crecimiento de picaduras. De hecho, de acuerdo con la Tabla 5.6 las picaduras formadas en la posición (0,0) cubrieron $2.509 \mu\text{m}^2$ al final de la medición experimental, correspondiente a 0,7% de la superficie total de la microfotografía, lo que se puede considerar despreciable.

Como se puede inferir a partir de explicación anterior, la curva tiempo/densidad de carga generada a partir del análisis de imagen (línea continua en la Figura 5.22) corresponde exclusivamente a la progresión temporal del proceso de nucleación y crecimiento de picaduras en el centro del electrodo de trabajo (posición (0,0)). Por lo tanto, para producir una curva tiempo/densidad de carga que sea representativa de los fenómenos que tienen lugar en la superficie total del electrodo de trabajo, la línea continua en la Figura 5.22 se corrigió por el factor de corrección:

$$FC = \frac{\bar{q}}{q_{(0,0)}} \quad 5.3$$

donde \bar{q} es el valor promedio de la densidad de carga total transferida en cada microfotografía y $q_{(0,0)}$ es la densidad de carga total transferida por la posición (0,0), valores que se presentan en la Tabla 5.11.

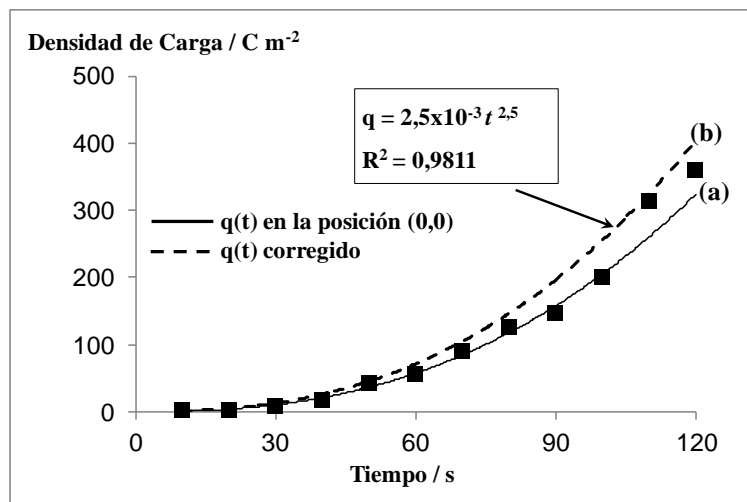


Figura 5.22: Densidad de carga obtenida del análisis de la serie temporal de microfotografías. La curva (a) representa la densidad de carga transiente ajustado a los datos experimentales obtenidos de la STM en la posición (0,0) y la curva (b) (línea punteada) corresponde a la densidad de corriente transiente en todo el electrodo de trabajo, determinado mediante la corrección de la curva (a) por el factor $FC = 1,24$.

Tabla 5.11: Densidad de carga obtenida por análisis de imagen en distintas posiciones del ET según las coordenadas de la Figura 5.9. (dimensiones de la microfotografía: 680 μm x 544 μm).

Foto	Q / C m ⁻²
(0,0)	360
(0,1)	417
(0,2)	1095
(0,-1)	332
(0,-2)	188
(0,-3)	68
(1,0)	101
(-1,0)	144
(-2,0)	336
(-3,0)	1450
Prom	449

La densidad de carga corregida (línea segmentada de la Figura 5.22) se ajustó a una función potencia usando Excel 2007. Esta función se puede escribir como:

$$q(t) = c t^n \quad 5.4$$

donde c y n son constantes igual a $2,5 \times 10^{-3} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-2,5}$ y 2,5, respectivamente.

La derivada de la densidad de carga ($q(t)$ en la Ecuación 5.4) corresponde a la densidad de corriente asociada al proceso de corrosión por picaduras i_p . Esta densidad de corriente sigue la relación $i_p \propto t^{3/2}$ como se observa en la Figura 5.23. Este valor de 3/2 en el exponente del tiempo, de acuerdo con el modelo de electrodeposición propuesto por Hills *et al.* [13], que ha sido usado para caracterizar el proceso de nucleación de picaduras sobre varios metales [69-72], puede estar relacionado con un proceso de nucleación y crecimiento progresivo de la corrosión por picaduras.

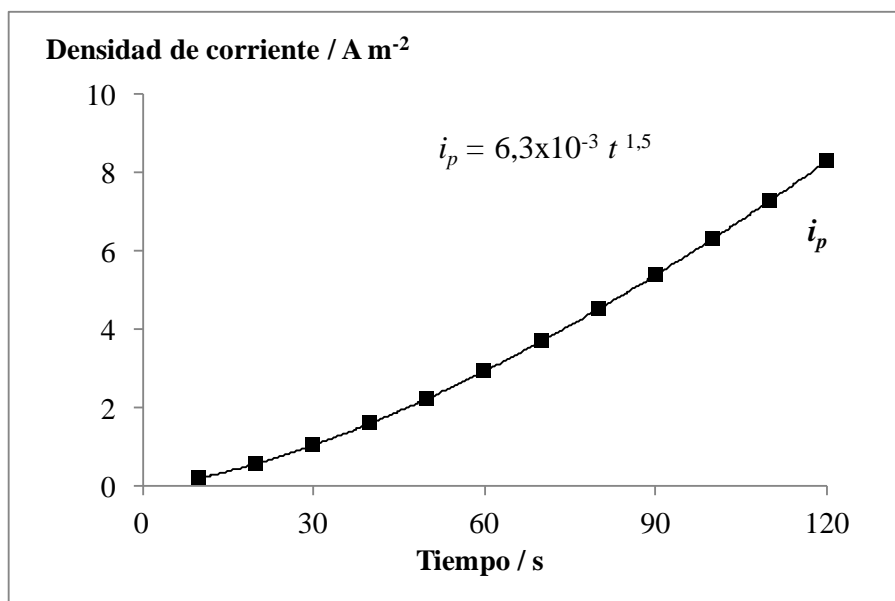


Figura 5.23: Densidad de corriente asociada al crecimiento de picaduras en el tiempo obtenido del análisis de imagen de la STM.

De la comparación entre la corriente de picaduras, i_p , determinada a partir del análisis de la STM en el centro del electrodo de trabajo (Figura 5.9) y la corriente total obtenida experimentalmente i_t (Figura 5.6a) se puede notar que existe una diferencia clara entre ambas curvas (Figura 5.24). De este modo queda en evidencia la existencia de otro fenómeno electroquímico ocurriendo sobre la superficie del metal.

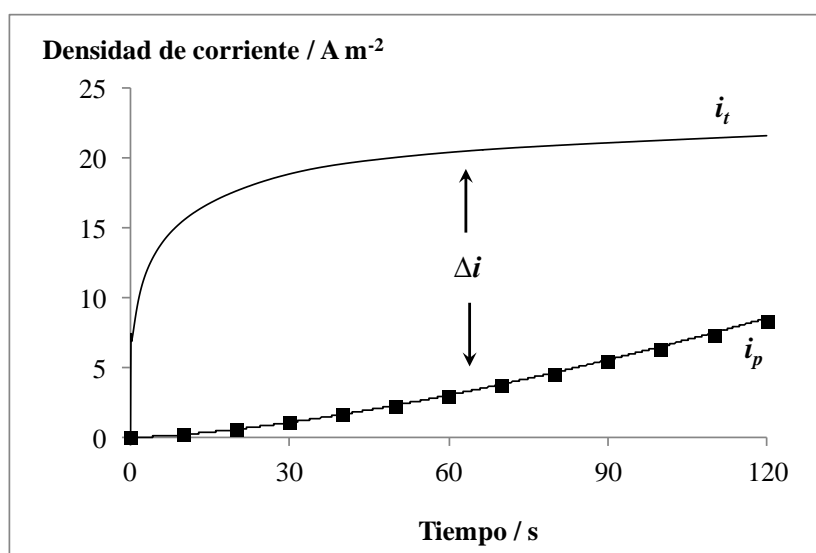


Figura 5.24: Comparación entre la curva experimental i_t y la corriente de picaduras i_p .

La nueva corriente se determinó haciendo la diferencia entre i_t e i_p (Figura 5.25). Esta curva presenta un máximo y luego comienza a caer, comportamiento que puede ser asociado a la formación de parches de óxidos sobre la superficie (i_{ox}). Un análisis matemático más detallado de ambos procesos de nucleación y crecimiento se presentan en la sección siguiente.

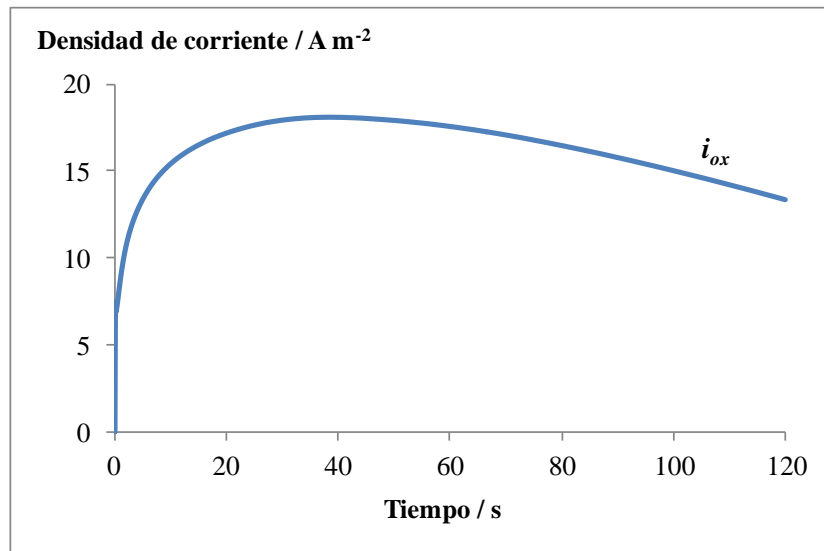


Figura 5.25: Densidad de corriente transiente asociada a la formación de parches de óxidos como la diferencia de entre i_t e i_p .

5.6.2 Modelos matemáticos de los procesos de nucleación y crecimiento

La densidad de corriente relacionada al proceso de formación y crecimiento de picaduras fue proporcional a $t^{3/2}$, que de acuerdo a la teoría de electrocristalización de Hills *et al.* [13] corresponde a un proceso de nucleación progresiva. Así, esta densidad de corriente se puede escribir como:

$$i_p(t) = \frac{2 \pi n F A_p N_{0,p} (2D_p C_{sp})^{3/2} M_{Fe}^{1/2}}{3\rho^{1/2}} t^{3/2} \quad 5.5$$

donde A_p es la constante de velocidad de nucleación, $N_{0,p}$ es la densidad de núcleos máxima, D_p es el coeficiente de difusión de Fe^{2+} dentro de la picadura y C_{sp} es la concentración de Fe^{2+} en la interfase metal/solución dentro de la picadura.

Para el caso de la densidad de corriente relacionada con el proceso de nucleación y crecimiento de los parches de óxidos en la superficie del electrodo de trabajo se utilizó la ecuación correspondiente a un proceso de nucleación instantánea y crecimiento bajo control difusional (Sección 1.5.1.3 Densidad de corriente para varios centros de crecimiento con traslape de las zonas de difusión.), Esta ecuación se puede relacionar con los fenómenos de nucleación y crecimiento de depósitos de óxidos durante un proceso de corrosión como lo indica Tonkinson [77]. Así, la densidad de corriente relacionada a la formación de núcleos de óxidos se puede escribir como:

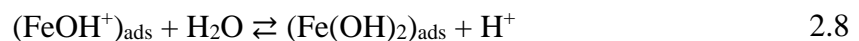
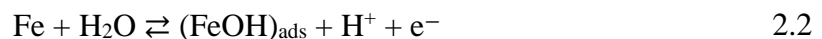
$$i_{ox}(t) = n F C_s \left(\frac{D_{ox}}{\pi t} \right)^{\frac{1}{2}} \left(1 - \exp(-\pi k' N_{0,ox} D_{ox} t) \right) \quad 5.6$$

donde C_s es la concentración de los iones Fe^{2+} en la interfase metal/solución, D_{ox} es el coeficiente de difusión de Fe^{2+} a través de la capa de óxido formada, $N_{0,ox}$ es la densidad de núcleos de óxido máxima, y k' es una constante definida por la ecuación:

$$k' = \left(\frac{8 \pi C_s M_{Fe(OH)_2}}{\rho_{Fe(OH)_2}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 5.7$$

donde $M_{Fe(OH)_2}$ es la masa molar de $Fe(OH)_2$ (89,86 g mol⁻¹), y $\rho_{Fe(OH)_2}$ es la densidad de $Fe(OH)_2$ (3,4 g cm⁻³) [78].

Es importante notar que el modelo de nucleación y crecimiento descrito por la Ecuación 5.6 considera que la formación instantánea de núcleos o islas de $Fe(OH)_2$ se lleva a cabo sobre la superficie del electrodo de trabajo de acero al carbono producto de un potencial anódico aplicado sobre él. Este fenómeno puede ser descrito por mecanismo de disolución de hierro en soluciones neutras presentado en la Sección 2.2.1.



La densidad de corriente global observada experimentalmente (i_t) corresponde a la suma de la corriente de nucleación y crecimiento de picaduras (i_p) con la corriente de formación de parches de óxido (i_{ox}). Considerando que los fenómenos corrosivos observados ocurren durante breves instantes de tiempo (120 s) y que la concentración de NaCl es lo suficientemente baja para generar ataques sutiles de corrosión. Podemos suponer, a modo de simplificar el cálculo, que el coeficiente de difusión de Fe^{2+} al interior de la picadura (D_p) es igual al coeficiente de difusión de Fe^{2+} a través de la capa de óxido (D_{ox}) y que la concentración superficial en ambos procesos también es igual ($C_{sp} = C_s$). De este modo, la corriente total se puede escribir como:

$$i_t = \frac{2 \pi n F A_p N_{0,p} (2DC_s)^{3/2} M_{Fe}^{1/2}}{3\rho^{1/2}} t^{3/2} + n F C_s \left(\frac{D}{\pi t}\right)^{1/2} \left(1 - \exp(-\pi k' N_{0,ox} D t)\right) \quad 5.8$$

Para realizar el ajuste de datos se calculó inicialmente la velocidad de nucleación de picaduras ($A_p N_{0,p}$) mediante el ajuste de la pendiente de la parte ascendente de la curva tiempo-Nº picaduras mayores a $9 \mu m^2$ (Figura 5.26) dividido por el área superficial de la microfotografía, que resulta en un valor de $125 \text{ núcleos cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

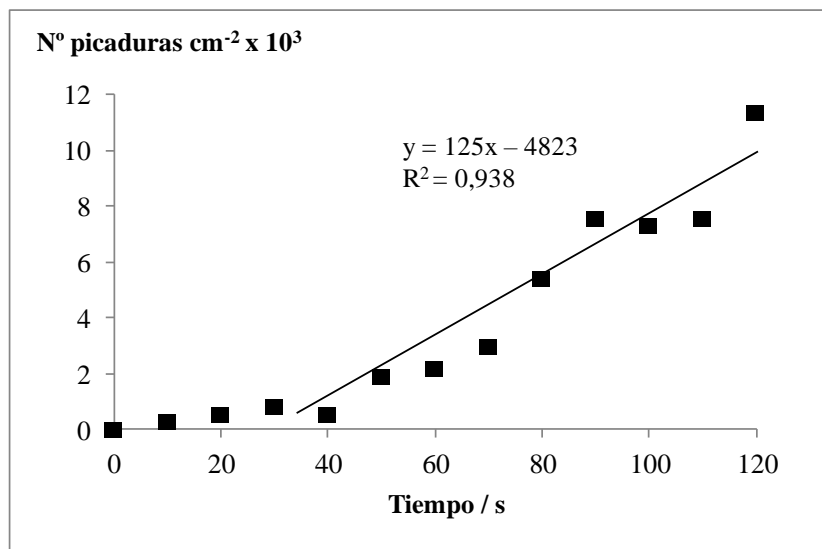


Figura 5.26: Numero de picaduras mayores a $9 \mu m^2$ en función del tiempo obtenidos usando la herramienta de cálculo de imagen de *ImageJ*.

También, un valor inicial para la concentración superficial de Fe^{2+} (C_s) en la interfase metal/solución dentro de la picadura (esquema de la Figura 5.27) se estimó mediante la ecuación siguiente [79]:

$$C_s = \frac{i x}{n F D} \quad 5.9$$

donde i es la densidad de corriente anódica que pasa por la picadura, D es el coeficiente de difusión de Fe^{2+} y x es la profundidad de la picadura. El desarrollo de esta ecuación se basa en los trabajos de Galvele *et al.* [80, 81], los que han demostrado ser de gran utilidad para ayudar a entender muchas de las características de la corrosión por picadura [82]. El valor calculado para concentración superficial promedio fue de 2×10^{-2} M y los detalles del cálculo se presentan en el Anexo 8. Además, un valor inicial de 1×10^3 núcleos cm^{-2} , para la densidad de núcleos de óxidos máxima se estimó evaluando la Ecuación 5.6 a los 120 s.

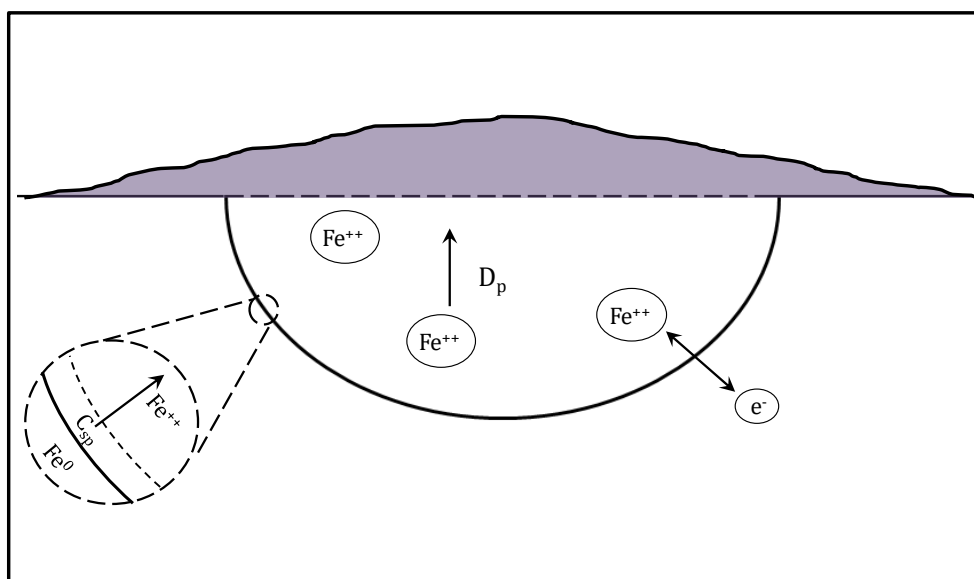


Figura 5.27: Esquema de la disolución del metal y formación de picaduras.

El ajuste del modelo a los datos experimentales se realizó utilizando la herramienta de análisis Solver de Excel 2007. La Figura 5.28 presenta el ajuste del modelo (líneas segmentadas) a la curva de la corriente de formación y crecimiento de picaduras (i_p), a la curva de la corriente relacionada a la formación de parches de óxidos (i_{ox}) presentada en la Figura 5.25 y la corriente global observada experimentalmente (i_t).

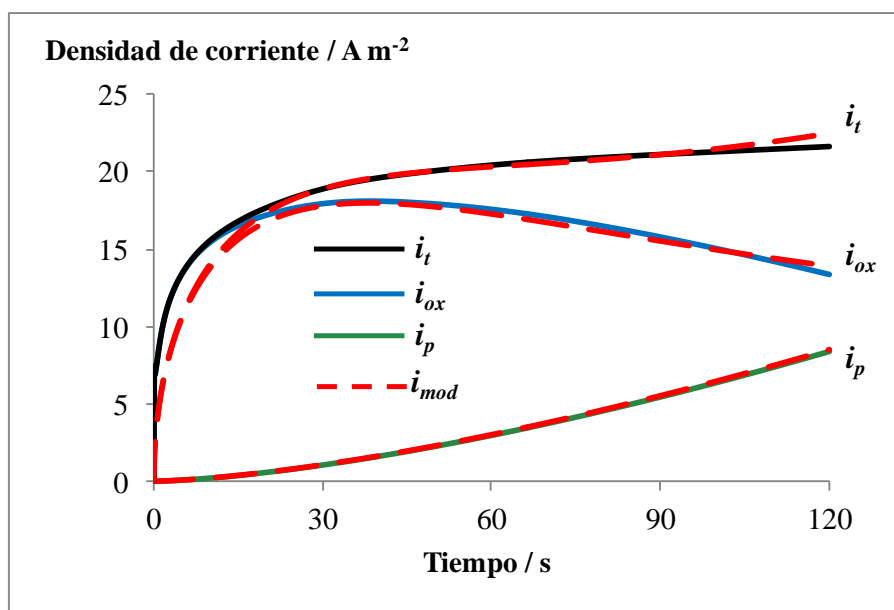


Figura 5.28: Ajuste del modelo a la corriente de nucleación y crecimiento de picaduras (i_p), a la corriente de formación de parches de óxidos (i_{ox}) y corriente total (i_t).

Los valores de los parámetros obtenidos del ajuste de curva resultaron en $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para el coeficiente de difusión de Fe^{2+} (D), $0,14 \text{ mol l}^{-1}$ para la concentración superficial de Fe^{2+} (C_s), y $3,4 \times 10^4$ núcleos cm^{-2} para la densidad máxima de núcleos de óxido ($N_{0,ox}$).

El valor de $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ obtenido para el coeficiente de difusión de Fe^{2+} se encuentra en el orden de magnitud del valor típicamente utilizado ($8,6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [83]), que fue determinado con un electrodo de disco rotatorio en un medio de cloruro concentrado [84]. Valores de $6,4 \times 10^{-6}$ y $7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ también se encuentran reportados en la literatura para el coeficiente de difusión de Fe^{2+} en la corrosión por picadura [85, 86].

La concentración local de Fe^{2+} en la interfase varía en función del tiempo y la profundidad de las picaduras. Valores de 1×10^{-8} a $1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$ son reportados con modelos de transporte de iones al interior de las picaduras [87, 88]. Esta concentración puede aumentar hasta un máximo donde ocurre la precipitación de FeCl_2 o concentración de saturación, C_{sat} , la que presenta valores reportados entre 3,1 a 5,1 mol

Γ^{-1} [83, 86, 89]. Sin embargo, la concentración necesaria para que una picadura crezca de manera estable se estima es 60-80% de la concentración de saturación [90-92].

Valores para la densidad máxima de núcleos de óxido ($N_{0,ox}$) no se encuentran reportados en la literatura. Sin embargo, si consideramos que todos los átomos de Fe en la superficie son potenciales núcleos de óxido, el valor máximo de esta variable alcanzaría a $1,72 \times 10^{15}$ átomos cm^{-2} , que corresponde a la densidad planar de $\alpha\text{-Fe}$ [93]. No obstante, las condiciones particulares en que se desarrollaron los experimentos (sobre potencial de 200 mV respecto al potencial de circuito abierto y solución diluida de NaCl) es posible suponer que no todos los átomos formarán parches de óxidos en la superficie del metal, por lo que el valor obtenido se considera adecuado.

Los valores determinados para D , C_s , y $N_{0,ox}$ por medio de la Ecuación 5.8, si bien se encuentran dentro de valores correspondientes a los presentes en la literatura, no pueden ser tomados como valores exactos ya que forman parte de una multiplicación, donde la disminución de uno de los términos se ve compensada por la subida de otro de ellos. De acuerdo a esto, es más conveniente escribir la corriente total como:

$$i_t(t) = P_1 t^{3/2} + P_2 t^{-1/2} (1 - \exp(-P_3 t)) \quad 5.10$$

Del modelo se puede concluir que la disolución anódica de acero al carbono AISI 1020 es el resultado de dos fenómenos corrosivos que ocurren simultáneamente: (1) la disolución localizada de la superficie del metal resultando en la nucleación y crecimiento de corrosión por picaduras, y (2) la formación y crecimiento de parches o núcleos del producto de corrosión $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Como se puede deducir de la Figura 5.24, este último fenómeno no parece inhibir la corrosión por picadura de acero al carbono. Sin embargo, se debe tener en cuenta que estos fenómenos tienen lugar sólo durante las etapas iniciales del proceso de corrosión de una superficie lisa de acero al carbono (pulido espejo). En tiempos prolongados de contacto entre la superficie del metal y el electrolito, toda la superficie del metal debe estar cubierta por una capa de óxido que predomina sobre la corrosión por picaduras [85].

En virtud a transientes iniciales observados [94] durante el inicio de mediciones potencioestáticas, un tercer término se puede agregar a la corriente teórica total para la disolución anódica de acero al carbono AISI 1020. Este término es representado como:

$$i_{DC} = k_{1(DC)} \exp(-k_{2(DC)}t) \quad 5.11$$

Así, la expresión para $i_t(t)$ queda:

$$i_t(t) = k_{1(DC)} \exp(-k_{2(DC)}t) + P_1 t^{3/2} + P_2 t^{-1/2} (1 - \exp(-P_3 t)) \quad 5.12$$

donde el término incorporado (primer término de mano izquierda) se debe a la carga de la doble capa, fenómeno reportado por Jafarian *el al.* [94] como parte de los procesos anódicos que ocurren cuando se realizan mediciones potencioestáticas sobre estaño y es consecuencia de la capacidad de la interfase para almacenar carga, es decir, para comportarse como un condensador de placas paralelas [95].

La Figura 5.29 presenta la densidad de corriente transiente teórica ajustada a los datos de densidad de corriente experimental usando la Ecuación 5.12. Como se puede observar el ajuste es bueno durante la mayor parte del experimento. Además, se presentan las corrientes asociadas a la carga de la doble capa, la nucleación y crecimiento de las picaduras y la formación de parches de óxido.

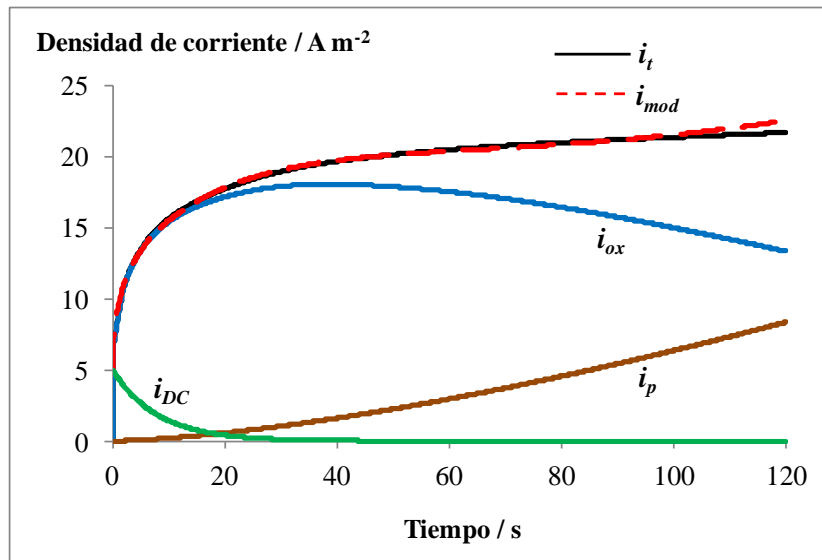
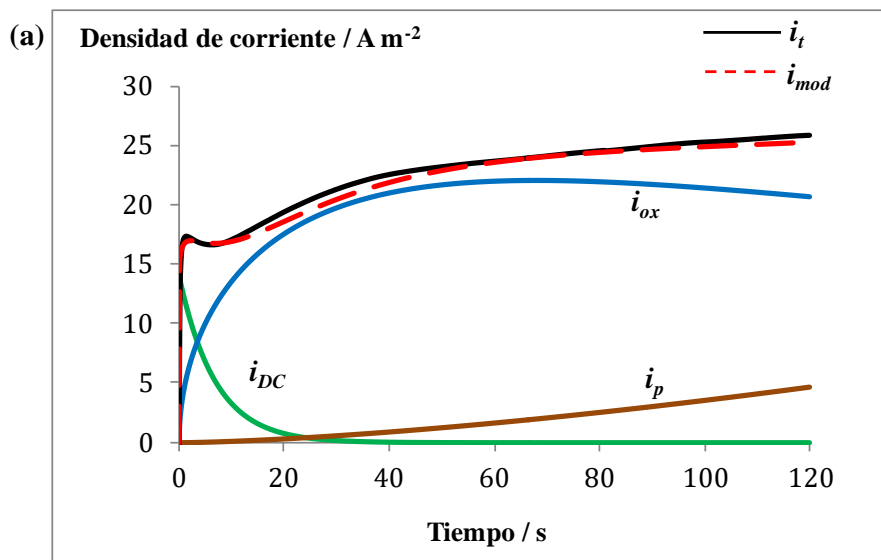


Figura 5.29: Curva de corriente transiente experimentalmente (i_t), obtenida a 0 V vs EHE en una solución de NaCl 0,02M y pulido tipo espejo (Rugosidad RMS 6,5 nm). Curva ajustada para la corriente total (i_{mod}), contribuciones del fenómeno de carga de la doble capa (i_{DC}), nucleación y crecimiento de picaduras (i_p) y la formación de parches de óxido (i_{ox}).

Las Figura 5.30 (a) y (b) presentan el ajuste con la Ecuación 5.12 a los datos experimentales obtenidos cuando la superficie se pulió con lija de grano 1200 y 600, respectivamente. En ellas también se observa un buen ajuste.



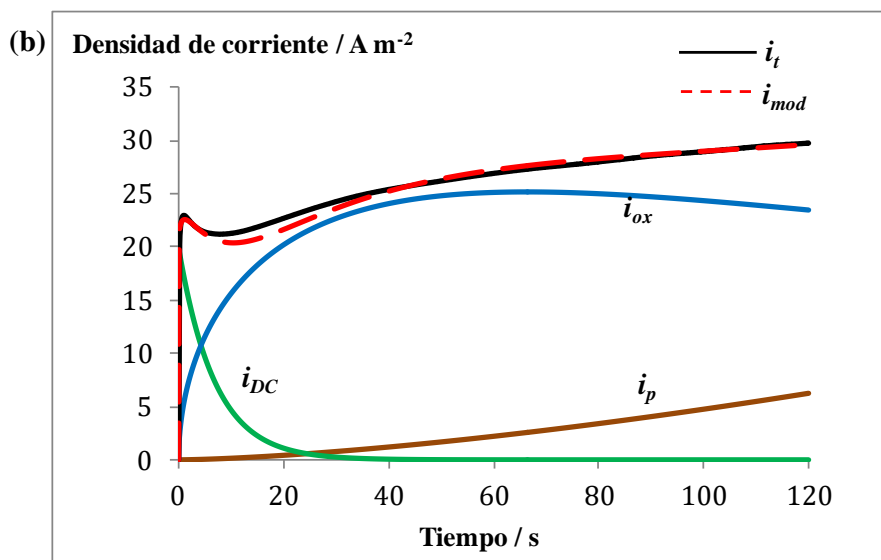


Figura 5.30 Curva de corriente transiente experimentalmente (i_t), obtenida a 0 V vs EHE en una solución de NaCl 0,02M y pulido con lija de grano (a) 1200 y (b) 600. Curva ajustada para la corriente total (i_{mod}), contribuciones del fenómeno de carga de la doble capa (i_{DC}), nucleación y crecimiento de picaduras (i_p) y la formación de parches de óxido (i_{ox}).

La Tabla 5.12 presenta los parámetros de ajuste P_1 , P_2 , P_3 , k_1 y k_2 de la Ecuación 5.12. El parámetro P_1 , que está relacionado con la formación de picaduras, puede ser tomado como una medida de la velocidad de nucleación y crecimiento de ellas [71], con lo cual se puede decir que la superficie con menor rugosidad superficial (rugosidad RMS 6,5 nm) presentó una mayor tendencia a la formación de picaduras, mientras las superficies con rugosidad mayor (40,5 nm y 94,6 nm) presentaron una menor tendencia a la formación de estos ataques corrosivos localizados.

Por otro lado, el parámetro P_2 se puede considerar una medida de la velocidad de formación de núcleos de óxidos sobre la superficie. Así, de la Tabla 5.12 se puede decir que la superficie con acabado superficial con lija de grano 600 (rugosidad RMS 94,6 nm) presentó la mayor tendencia a la formación de parches de óxidos, lo que se puede explicar considerando que, una mayor rugosidad superficial produce un mayor número de sitios dispuestos a la corrosión. Estos defectos superficiales, como los surcos generados en el pulido, favorecen la disolución del metal y por consiguiente la formación de parches de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ sobre la superficie.

Tabla 5.12: Parámetros de ajuste de la ecuación teórica propuesta (Ecuación 5.12) para tres niveles de rugosidad.

Tipo de acabado superficial	$P_1 / A \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-3/2}$	$P_2 / A \text{ s}^{1/2} \text{ cm}^{-2}$	P_3 / s^{-1}	$k_{1(DC)} / A \text{ cm}^{-2}$	$k_{2(DC)} / \text{s}^{-1}$
Alúmina 0,03 μm	$6,5 \times 10^{-3}$	136,5	$3,3 \times 10^{-2}$	$0,5 \times 10^{-3}$	0,13
1200	$3,5 \times 10^{-3}$	253,9	$1,8 \times 10^{-2}$	$1,4 \times 10^{-3}$	0,15
600	$4,7 \times 10^{-3}$	285,7	$1,9 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-3}$	0,15

6. Discusión

El estudio de los parámetros cinéticos realizado usando la técnica de barrido de potencial y posterior análisis con el modelo de superposición (Sección 2.4) permitió determinar el efecto de la aireación, la rotación del electrodo y la rugosidad sobre el potencial y la corriente de corrosión. Los resultados obtenidos están de acuerdo a los esperados por la teoría de potencial mixto (Sección 1.4.4). Por esto, el uso del modelo de superposición se convierte en una herramienta poderosa para la determinación de parámetros cinéticos de corrosión, entregando resultados confiables y de fácil interpretación a pesar de que las curvas potenciodinámicas sean muy próximas.

La determinación de la cinética de nucleación de picaduras se realizó en este trabajo usando técnicas electroquímicas acopladas a la captura temporal de microfotografías. Este montaje experimental permitió el seguimiento visual y en tiempo real de la nucleación y crecimiento de picaduras. Las imágenes capturadas se analizaron usando el programa *ImageJ*. Para realizar este análisis es necesario aplicar un ajuste de umbral, el cual permite seleccionar las áreas corroídas en las imágenes. Sin embargo, aplicar el umbral en imágenes que presentan un fondo (superficie del electrodo) con tonos de colores similares al de las picaduras, dificulta su identificación. Por ejemplo, los surcos generados en el pulido de la muestra presentan nivel similar (en escala de grises) a los de las picaduras, por lo que la selección adecuada de todas ellas resulta imposible. Por esta razón, en este trabajo se realizó una selección manual de las zonas ocupadas por las picaduras antes de ser analizadas digitalmente, disminuyendo el error generado por las características propias de la superficie estudiada. Esta metodología experimental permitió determinar el mecanismo y la velocidad de nucleación de picaduras, lo que la convierte en una herramienta poderosa a la hora de determinar mecanismos de corrosión y de otros procesos de nucleación electroquímica.

Las mediciones cronoamperométricas fueron seguidas *in-situ* durante todo el tiempo que duró la prueba electroquímica (60 s potencial catódico + 120 s potencial anódico). Sin embargo, las imágenes obtenidas durante los primeros 60 s correspondientes al potencial catódico, se excluyeron por completo de cualquier

análisis, debido a que no se observó cambio alguno tanto en la señal de corriente como en la superficie observada.

Los resultados obtenidos permiten tener una idea clara de los fenómenos que ocurren durante la corrosión de acero al carbono en soluciones neutras con baja concentración de iones cloruro. La baja concentración de Cl^- produce una corrosión suave, que está compuesta por dos fenómenos: i) la nucleación y crecimiento de las picaduras, y ii) la nucleación y crecimiento de parches de hidróxido de hierro. Ambos procesos ocurren de manera simultánea sobre la superficie. La nucleación y crecimiento de las picaduras se produce de forma progresiva, debido a que todos los lugares disponibles para la formación de ellas no presentan las mismas características físicas y químicas. Por ejemplo, la velocidad de nucleación de picaduras en un borde de grano no será la misma que la velocidad por disolución de una inclusión de MnS , donde una mayor heterogeneidad del material facilitaría la nucleación, o en los surcos, donde en su interior se puede producir el estancamiento del electrolito y la concentración de iones agresivos.

La nucleación de parches de óxido sobre la superficie del acero al carbono AISI 1020 se produciría de forma instantánea según los resultados experimentales obtenidos. Los datos termodinámicos indican que la especie estable en las condiciones de potencial y pH en que se realizaron los experimentos es FeOH^+ [96]. Esta especie no cuenta con la capacidad para inhibir la corrosión. De hecho, esta especie aparece en el mecanismo de reacción para la disolución de hierro en medio neutro (Sección 2.2.1), como especie intermediaria antes de la formación de $\text{Fe}(\text{OH})_2$. La película formada no tiene la capacidad de inhibir la corrosión, debido a que no forma una película compacta y aislante, sino más bien forma probablemente una película hidratada en forma de gel, siendo las posibles especies $\text{FeOH}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$ y/o $\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Estos resultados han permitido postular un modelo mecanístico para la corrosión observada sobre acero al carbono AISI 1020.

6.1 Modelo mecanístico propuesto

Este modelo mecanístico se basa en el modelo de Kuang *et al.* [97] para la corrosión de acero de cañería X65 inducida por corriente alterna. El modelo considera

que la reacción de transferencia de carga se produce a través de la doble capa eléctrica, en la interfase electrodo/solución, y que es aplicado un potencial anódico que produce la disolución activa del metal en una solución a pH neutro. El producto de corrosión formado en estas condiciones se depositaría sobre la superficie del acero (Figura 6.1(a) t_1), pero no tendría la capacidad de protección debido a su estructura porosa [49]. Cuando un potencial anódico de 0 V vs EHE es aplicado al electrodo de acero al carbono se acelera la disolución del metal. Los iones metálicos se desplazan favorecidos por el campo eléctrico a través de la película de producto de corrosión. A medida que el tiempo transcurre más iones ferroso son generados y difunden a través de la película de producto de corrosión hacia el seno de la solución, lo que produce que esta película se engrose debido al aumento de iones metálicos que se incorporan a ella (Figura 6.1(a) t_2 , t_3).

Si sobre el metal se produce la nucleación de una picadura, esta tenderá a crecer liberando una mayor cantidad de iones metálicos que difunden hacia el seno de la solución. Estos iones se moverán de forma radial desde la boca de la picadura, aumentando el tamaño de la película de producto de corrosión sobre ella (Figura 6.1(b)). Este aumento en el tamaño de la película sobre la picadura, genera las condiciones óptimas para formar nuevas picaduras en las vecindades de una ya formada, lo que es consistente con el fenómeno de propagación auto catalítico descrito en la literatura [98].

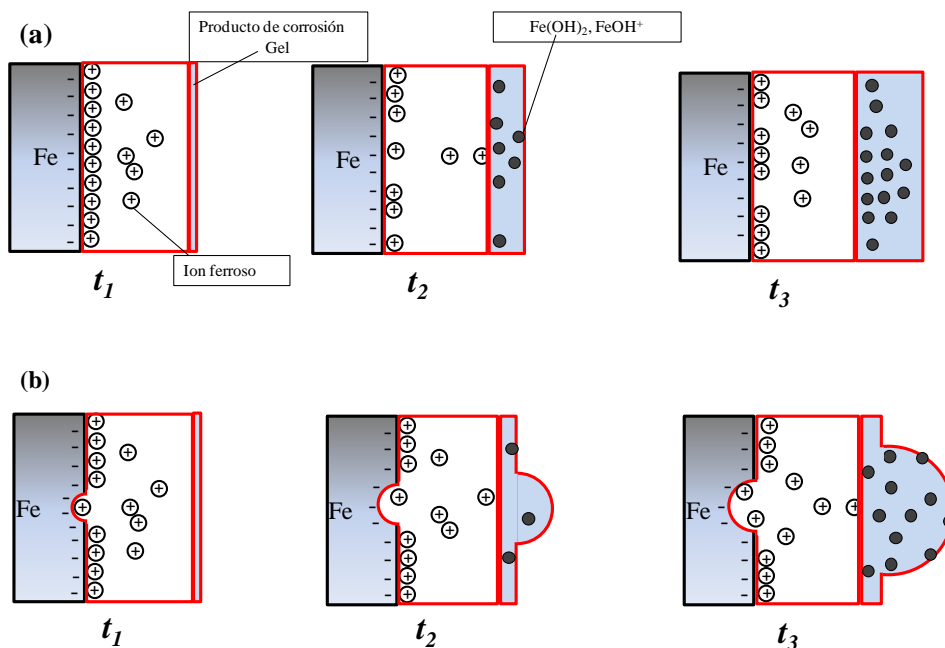


Figura 6.1: Diagrama esquemático de la corrosión producida sobre acero al carbono, a) formación y crecimiento de parches anódicos b) nucleación y crecimiento de picaduras

7. Conclusiones

En este trabajo se presenta un estudio de los fenómenos que tienen lugar durante el proceso de corrosión de acero al carbono AISI 1020 en soluciones (neutras) con concentración de NaCl en el rango 0,01–0,1 M a 28 °C

Los parámetros cinéticos de corrosión se determinaron usando la técnica de barrido lineal de potencial y posterior análisis de las curvas. Los resultados obtenidos están de acuerdo con la teoría clásica de potencial mixto. Así:

- i. La aireación provocó un aumento de la i_{corr} de $0,25 \text{ A m}^{-2}$ y un desplazamiento de 96,7 mV hacia potenciales más positivos, con respecto a los resultados obtenidos bajo las mismas condiciones, pero con la solución desaireada.
- ii. El aumento en la velocidad de rotación del electrodo en 200 rad s^{-1} provocó un aumento en la i_L de 3 A m^{-2} y un aumento de $0,2 \text{ A m}^{-2}$ en la i_{corr} .
- iii. El aumento de la rugosidad entre un acabado tipo espejo y uno con lija #1200 produjo un aumento de $0,46 \text{ A m}^{-2}$ en i_{corr} y un desplazamiento del E_{corr} en 42 mV hacia potenciales más negativos.

El estudio de los fenómenos de nucleación y crecimiento producidos sobre el electrodo cuando se aplicó un potencial anódico de 0 V vs EHE, se realizó acoplando el análisis matemático de los transientes potencioestáticos de densidad de corriente con el análisis de una serie temporal de microfotografías obtenidas *in-situ*, lo que permitió identificar dos fenómenos que ocurren simultáneamente durante el proceso de corrosión: (1) la formación y crecimiento de corrosión por picaduras, y (2) la formación y crecimiento de parches (islas) de $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Aplicando la ley de Faraday fue posible determinar una ecuación para la densidad carga transferida durante el proceso de corrosión, cuya derivada determina la densidad de corriente de la corrosión por picaduras, la que fue proporcional a $t^{3/2}$. Esta dependencia de la densidad de corriente con el tiempo se asoció a un proceso de

nucleación y crecimiento progresivo de picaduras sobre acero al carbono. Por otro lado, la densidad de corriente asociada a la formación y crecimiento de parches de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ se determinó por la diferencia entre la densidad de corriente total (i_t) y la densidad de corriente asociada a las picaduras (i_p), ambos medidos experimentalmente. La curva de densidad de corriente obtenida (i_{ox}) se ajustó a un modelo asociado a un proceso de nucleación instantánea bajo control por difusión, que representó la formación y crecimiento de parches de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ en la superficie del electrodo de trabajo.

El análisis matemático permitió determinar el efecto de la rugosidad sobre la corrosión observada. Así, la superficie menos rugosa presentó una mayor tendencia a la formación de picaduras y una menor tendencia a la formación de parches del producto de corrosión. Mientras que la superficie con mayor grado de rugosidad presentó una corrosión influenciada principalmente por la formación de parches de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ en la superficie.

Bibliografía

- [1] H. Strehblow, P. Marcus, Fundamentals of corrosion, de *Corrosion mechanisms in theory and practice*, CRC Press Taylor & Francis Group, 2012, pp. 2.
- [2] A. Kamis, Cost of corrosion, *Buletin FKKS*, n° 6, pp. 12-15, 1992.
- [3] R. Singh, Need for the study of corrosion, *Corrosion Control for Offshore Structures*, pp. 3-6, 2014.
- [4] M.G. Fontana, N.D. Greene, Corrosion Engineering, second ed., New York: McGraw-Hill, 1978.
- [5] A. J. Bard, M. Stratmann, G. S. Frankel, Encyclopedia of Electrochemistry, Corrosion and Oxide Films, Vol 4., Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- [6] Z. Ahmad, Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control, Elsevier Science & Technology Books, 2006.
- [7] P. Marcus, Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, New York: Marcel Dekker, Inc., 2002.
- [8] M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Houston, Tex.: NACE International, 1974.
- [9] T. Vargas, Electrocrystallization of chromium from molten salts, de *Tesis para optar al grado de Doctor, PhD.*, Londres, Reino Unido, Universidad de Londres, Imperial College, 1984.
- [10] M. Colet, Desarrollo de un modelo matemático para el estudio de la nucleación electroquímica de cobre con crecimiento controlado por difusión, de *Tesis para optar al grado de magíster en ciencias de la ingeniería, mención metalurgia extractiva*, Santiago, Chile, Universidad de Chile, 2009.
- [11] M. Palomar, Determinación de los parámetros cinéticos en el proceso de electrocristalización de la plata sobre carbón vítreo, a partir de disoluciones amoniacaes, de *Tesis para obtener el grado de Maestro en Química*, Mexico, Universidad autónoma metropolitana Iztapalapa, 1995.
- [12] M. E. Hyde, R. G. Compton, A review of the analysis of multiple nucleation with diffusion controlled growth, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 549, pp. 1-12, 2003.
- [13] G.J. Hills, D.J. Schiffrin, J. Thompson, Electrochemical nucleation from molten salts-I. Diffusion controlled electrodeposition of silver from alkali molten nitrates, *Electrochimica Acta*, vol. 19, pp. 657-670, 1974.
- [14] G. A. Gunawardena, G. J. Hills, I. Montenegro, Potentiostatic studies of electrochemical nucleation, *Electrochimica Acta*, vol. 23, pp. 693-697, 1978.
- [15] G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro, B. Scharifker, Electrochemical nucleation Part I. general consideration, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 138, pp. 225-239, 1982.
- [16] B. R. Scharifker, J. Mostany, Electrocrystalización de metales con actividad electrocatalítica, de *Electroquímica y electrocatálisis. Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones Vol. Ia*, Primera edición virtual y en papel, e-libro.net, Buenos Aires, Nicolás Alonso-Vante (ed.), 2003, pp. 91-141.
- [17] M. Avrami, Kinetics of phase change. I General theory, *Journal of Chemical Physics*, vol. 7, pp. 1103-1112, 1939.

- [18] A. Smith, S. Fletcher, The fine structure of Kolmogoroff-Avrami theorem, *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 57, pp. 1304-1218, 1979.
- [19] B. Scharifker, G. Hills, Theoretical and experimental studies of multiple nucleation, *Electrochimica Acta*, vol. 28, n° 7, pp. 879-889, 1983.
- [20] B. R. Scharifker, J. Mostany, Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth Part I. Number density of active sites and nucleation rates per site, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 177, pp. 13-23, 1984.
- [21] Classification and designation of carbon and low-alloy steels, de *ASM Handbook, Volume 1, Properties and selection: iron, steels, and high performance alloys, Section: Carbon and low-alloy steels*, 2005.
- [22] J. O'M. Bockris, D. Drazic, A. R. Despic, The electrode kinetics of the deposition and dissolution of iron, *Electrochimica Acta*, vol. 4, pp. 325-361, 1961.
- [23] D. M. Drazic, C. S. Hao, The anodic dissolution process on active iron in alkaline solution, *Electrochimica Acta*, vol. 27, n° 10, pp. 1409-1415, 1982.
- [24] A. A. El Miligy, D. Geana, W. J. Lorenz, A theoretical treatment of the kinetics of iron dissolution and passivation, *Electrochimica Acta*, vol. 20, pp. 273-281, 1975.
- [25] E. J. Kelly, The active iron electrode I. Iron dissolution and hydrogen evolution reactions in acidic sulfate solutions, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 112, n° 2, pp. 124-131, 1965.
- [26] J. O. M. Bockris, S.U. Khan, *Surface Electrochemistry: A Molecular Level Approach*, New York, Plenum Press, 1993, pp. 759.
- [27] D. M. Drazic, Iron and Its Electrochemistry in an Active State, de *Modern Aspects of Electrochemistry, vol 19*, New York, B. E. Conway (Eds.), 1989, p. 167.
- [28] S. B. Lyon, Corrosion of Carbon and Low Alloy Steels, *Shreir's Corrosion*, vol. 3, pp. 1693-1736, 2010.
- [29] Y. Meas, W. López, P. Rodríguez, J. Avila, J. Genescá, Tres métodos para evaluar una velocidad de corrosión, *Ingeniería Hidráulica en México*, pp. 21-35, 1991.
- [30] Norma ASTM G31-72, Standard practice for laboratory immersion corrosion testing of metals, 1999.
- [31] Norma ASTM G3-89, Standard practice for conventions applicable to electrochemical measurements in corrosion testing, 1999.
- [32] A. A. El-Feki, G. W. Walter, Corrosion rate measurements under conditions of mixed charge transfer plus diffusion control including the cathodic metal ion deposition partial reaction, *Corrosion Science*, vol. 42, pp. 1055-1070, 2000.
- [33] D. P. Schweinsberg, H. J. Flitt, Reproducibility of corrosion parameters for the acidic dissolution of pure iron: potentiostatic polarisation, *Corrosion Science*, vol. 47, pp. 1520-1533, 2005.
- [34] H. J. Flitt, D. P. Schweinsberg, A guide to polarisation curve interpretation: deconstruction of experimental curves typical of the Fe/H₂O/H⁺/O₂ corrosion system, *Corrosion Science*, Vol. 1, pp. 47, 2005.
- [35] 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*, n° 49, pp. 3168-3184, 2007.

- [36] L. Cáceres, T. Vargas, L. Herrera, Influence of pitting and iron oxide formation during corrosion of carbon steel in unbuffered NaCl solutions, *Corrosion Science*, n° 51, pp. 971-978, 2009.
- [37] L. Cáceres, T. Vargas, M. Parra, Study of the variational patterns for corrosion kinetics of carbon steel as a function of dissolved oxygen and NaCl concentration, *Electrochimica Acta*, n° 54, pp. 7435-7443, 2009.
- [38] G. T. Burstein, P. C. Pistorius, S. P. Mattin, The nucleation and growth of corrosion pits on stainless steel, *Corrosion Science*, vol. 35, n° 1-4, pp. 57-62, 1993.
- [39] G. Wranglén, Pitting and sulphide inclusions in steel, *Corrosion Science*, vol. 14, pp. 331-349, 1974.
- [40] B. Lin, R. Hu, C. Ye, Y. Li, C. Lin, A study on the initiation of pitting corrosion in carbon steel in chloride- containing media using scanning electrochemical probes, *Electrochimica Acta*, n° 55, pp. 6542-6545, 2010.
- [41] B. Vuillemin, X. Philippe, R. Oltra, V. Vignal, L. Coudreuse, L. C. Dufour, E. Finot, SVET, AFM and AES study of pitting corrosion initiated on MnS inclusions by microinjection, *Corrosion Science*, vol. 45, pp. 1143-1159, 2003.
- [42] Y. Tang, Y. Zuo, H. Zhao, The current fluctuations and accumulated pitting damage of mild steel in NaNO₂-NaCl solution, *Applied Surface Science*, vol. 243, pp. 82-88, 2005.
- [43] G. Berthomé, B. Malki, B. Baroux, Pitting transients analysis of stainless steels at the open circuit potential, *Corrosion Science*, n° 48, pp. 2432-2441, 2006.
- [44] Z. Dong, W. Xing, X. Guo, Initiation and repassivation of pitting corrosion of carbon steel in carbonated concrete pore solution, *Corrosion Science*, vol. 53, pp. 1322-1330, 2011.
- [45] K. Yazdanfar, X. Zhang, P.G. Keech, D.W. Shoesmith, J.C. Wren, Film conversion and breakdown processes on carbon steel in the presence of halides, *Corrosion Science*, vol. 52, pp. 1297-1304, 2010.
- [46] M. Reffass, R. Sabot, C. Savall, M. Jeannin, J. Creus, Ph. Refait, Localised corrosion of carbon steel in NaHCO₃/NaCl electrolytes: role of Fe(II)-containing compounds, *Corrosion Science*, vol. 48, pp. 709-726, 2006.
- [47] W. Xu, K. Daub, X. Zhang, J.J. Noel, D.W. Shoesmith, J.C. Wren, Oxide formation and conversion on carbon steel in mildly basic solution, *Electrochimica Acta*, vol. 54, pp. 5727-5738, 2009.
- [48] M. Jeannin, D. Calonnec, R. Sabot, Ph. Refait, Role of a clay sediment deposit on the corrosion of carbon steel in 0.5 mol L⁻¹ NaCl solutions, *Corrosion Science*, n° 52, pp. 2016-2034, 2010.
- [49] H. Tamura, The role of rusts in corrosion and corrosion protection of iron and steel, *Corrosion Science*, n° 50, pp. 1872-1883, 2008.
- [50] A. J. Davenport, L. J. Oblonsky, M. P. Ryan, C. M. Vitus, Atomic structure of the passive oxide film formed on iron, *Physical Review Letters*, vol. 79, n° 21, pp. 4282-4285, 1997.
- [51] A. J. Davenport, L. J. Oblonsky, M. P. Ryan, M. F. Toney, The structure of the passive film that forms on iron in aqueous environments, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 147, n° 6, pp. 2162-2173, 2000.

- [52] I. Díez-Pérez, P. Gorostiza, F. Sanz, C. Müller, First stages of electrochemical growth of the passive film on iron, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 148, n° 8, pp. B307-B313, 2001.
- [53] P. Sarin, V. L. Snoeyink, D. A. Lytle, W. M. Kriven, Iron corrosion scales: Model for scale growth, iron release, and colored water formation, *Journal of Environmental Engineering*, vol. 130, n° 4, pp. 364-373, 2004.
- [54] Z. Tang, S. Hong, W. Xiao, J. Taylor, Characteristics of iron corrosion scales established under blending of ground, surface, and saline water and their impacts on iron release in the pipe distribution system, *Corrosion Science*, vol. 48, pp. 322-342, 2006.
- [55] Y. Zhu, Y. Qiu, X. Guo, Underscale corrosion behavior of carbon steel in a NaCl solution using a new occluded cavity cell for simulation, *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 39, pp. 1017-1023, 2009.
- [56] L.L. Shreir, R. A. Jarman, G. T. Burstein, *Corrosion Vol 1 Metal/Environment Reactions*, Oxford, Butterworth-Heinemann, p. 1:37, 1994.
- [57] G. T. Burstein, S. P. Vines, Repetitive nucleation of corrosion pits on stainless steel and the effects of surface roughness, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 148, n° 12, pp. B504-B516, 2001.
- [58] R.B.A. Nor Asma, P. A. Yuli, C. I. Mokhtar, Study on the effect of surface finish on corrosion of carbon steel in CO₂ environment, *Journal of Applied Sciences*, vol. 11, pp. 2053-2057, 2011.
- [59] S. Mok Lee, W. Gyu Lee, Y. Ho Kim, Ho Jang, Surface roughness and the corrosion resistance of 21 Cr ferritic stainless steel, *Corrosion Science*, vol. 63, pp. 404-409, 2012.
- [60] K. Sasaki, G. T. Burstein, The generation of surface roughness during slurry erosion-corrosion and its effect on the pitting potential, *Corrosion Science*, vol. 38, n° 12, pp. 2111-2120, 1996.
- [61] C. Liu, A. Leyland, S. Lyon, A. Matthews, An a.c. impedance study on PVD CrN-coated mild steel with different surface roughnesses, *Surface and Coating Technology*, Vol. 1, pp. 623-631, 1995.
- [62] T. Hong, M. Nagumo, Effect of surface roughness on early stages of pitting corrosion of type 301 stainless steel, *Corrosion Science*, vol. 39, n° 9, pp. 1665-1672, 1997.
- [63] M.H. Moayed, N.J. Laycock, R.C. Newman, Dependence of the critical pitting temperature on surface roughness, *Corrosion Science*, vol. 45, pp. 1203-1216, 2003.
- [64] C. Punckt, M. Bölscher, H. H. Rotermund, A. S. Mikhailov, L. Organ, N. Budiansky, J. R. Scully, J. L. Hudson, Sudden onset of pitting corrosion on stainless steel as a critical phenomenon, *Science*, n° 305, pp. 1133-1136, 2004.
- [65] L.Organ, J. R. Scully, A. S. Mikhailov, J. L. Hudson, A spatiotemporal model of interactions among metastable pits and the transition to pitting corrosion, *Electrochimica Acta*, n° 51, pp. 225-241, 2005.
- [66] A. M. Zimer, E. C. Rios, P. D. Mendes, W. N. Goncalves, O. M. Bruno, E. C. Pereira, L. H. Mascaro, Investigation of AISI 1040 steel corrosion in H₂S solution containing chloride ions by digital image processing coupled with electrochemical techniques, *Corrosion Science*, vol. 53, p. 3193-3201, 2011.

- [67] A. Zimer, E. Rios, L. Mascaro, E. Pereira, Temporal series micrographs coupled with polarization curves to study pit formation under anodic polarization, *Electrochemistry Communications*, vol. 13, pp. 1484-1487, 2011.
- [68] A. Zimer, M. De Carra, E. Rios, E. Pereira, Initial stages of corrosion pits on AISI 1040 steel in sulfide solution analyzed by temporal series micrographs coupled with electrochemical techniques, *Corrosion Science*, n° 76, pp. 27-34, 2013.
- [69] M. Amin, S. Abd El Rehim, E. El Sherbini, AC and DC studies of the pitting corrosion of Al in perchlorate solution, *Electrochimica Acta*, n° 51, pp. 4754-4764, 2006.
- [70] S. Abd El Rehim, F. El-Sherbini, M. Amin, Pitting corrosion of zinc in alkaline medium by thiocyanate ions, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, n° 560, pp. 175-182, 2003.
- [71] M. Amin, S. Abdel Rehim, Pitting corrosion of lead in sodium carbonate solution containing NO_3^- ions, *Electrochimica Acta*, n° 49, pp. 2415-2424, 2004.
- [72] O. Hazzazi, A. Zaky, M. Amin, S. Abd El Rehim, Passivation and Cl^- induced depassivation of Cu-Ag alloys in borate buffer solution, *International Journal of Electrochemical Science*, n° 3, pp. 489-508, 2008.
- [73] A. Zimer, Estudo da corrosão do aço ao carbono em meio de sulfeto, *Tese (Doutorado) - Universidade Federal de São Carlos*, 2009.
- [74] R.R.L. De Oliveira, D.A.C. Albuquerque, T.G.S. Cruz, F.M. Yamaji, F.L. Leite, Measurement of the Nanoscale Roughness by Atomic Force Microscopy: Basic Principles and Applications, Atomic Force Microscopy, de *Imaging, Measuring and Manipulating Surfaces at the Atomic Scale*, ISBN: 978-953-51-0414-8, Dr. Victor Bellitto (Ed.), 2012.
- [75] A. Zimer, M. De Carra, L. Mascaro, E. Pereira, Temporal series of micrographs coupled with electrochemical techniques to analyze pitting corrosion of AISI 1040 steel in carbonate and chloride solution, *Electrochimica Acta*, n° 124, pp. 143-149, 2014.
- [76] Norma ASTM E 407, *Standard practica for microetching metals and alloys*, 1999.
- [77] C. H. L. Tonkinson, The transpassive behaviour of the anodic film on Fe-Cr alloys, de *Thesis*, Durban, University of Natal, 1993.
- [78] J. Dean, Lange's Handbook of Chemistry, McGraw-Hill, Inc., 1999.
- [79] J. Soltis, D. Krouse, N. Laycock, Localised dissolution of iron in buffered and non-buffered chloride containing solutions, *Corrosion Science*, n° 53, pp. 2152-2160, 2011.
- [80] J. R. Galvele, Transport processes in passivity breakdown-II. Full hydrolysis of the metal ions, *Corrosion Science*, vol. 21, n° 8, pp. 551-579, 1981.
- [81] J. R. Galvele, Transport processes and the mechanism of pitting of metals, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 123, n° 4, pp. 464-474, 1976.
- [82] R. Newman, Pitting corrosion of metals, *The Electrochemical Society Interface*, vol. 19, pp. 33-38, 2010.
- [83] S. Scheiner, C. Hellmich, Stable pitting corrosion of stainless steel as diffusion-controlled dissolution process with a sharp moving electrode boundary, *Corrosion Science*, n° 49, pp. 319-346, 2007.

- [84] H. C. Kuo, D. Landolt, Rotating disc electrode study of anodic dissolution of iron in concentrated chloride media, *Electrochimica Acta*, vol. 20, pp. 393-399, 1975.
- [85] B. Malki, T. Souier, B. Baroux, Influence of the alloying elements on pitting corrosion of stainless steels: A Modeling approach, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 12, n° 155, pp. C583-C587, 2008.
- [86] H. S. Isaacs, J.-H. Cho, M. L. Rivers, S. R. Sutton, In situ X-ray microprobe study of salt layer during anodic dissolution of stainless steel in chloride concentration, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 142, n° 4, pp. 1111-1118, 1995.
- [87] S. M. Gravano, J. R. Galvele, Transport processes in passivity breakdown-III. Full hydrolysis plus ion migration plus buffers, *Corrosion Science*, vol. 24, n° 6, pp. 517-534, 1984.
- [88] S. M. Sharland, A review of the theoretical modelling of crevice and pitting corrosion, *Corrosion Science*, vol. 27, n° 3, pp. 289-323, 1987.
- [89] N. J. Laycock, R. C. Newman, Localised dissolution kinetics, salt films and pitting potentials, *Corrosion Science*, vol. 39, pp. 1771-1790, 1997.
- [90] P. Ernst, N. J. Laycock, M. H. Moayed, R. C. Newman, The mechanism of lacy cover formation in pitting, *Corrosion Science*, vol. 39, pp. 1133-1136, 1997.
- [91] P. Ernst, R. C. Newman, Pit growth studies in stainless steel foils. I. Introduction and pit growth kinetics, *Corrosion Science*, vol. 44, pp. 927-941, 2002.
- [92] N. J. Laycock, R. C. Newman, temperature dependence of pitting potentials for austenitic stainless steels above their critical pitting temperature, *Corrosion Science*, vol. 40, pp. 887-902, 1998.
- [93] W. F. Smith, Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales, Tercera edición ed., Madrid: McGraw-Hill/Interamericana de España, 1998, pp. 74.
- [94] M. Jafarian, F. Gobal, I. Danaee, R. Biabani, M. G. Mahjani, Electrochemical studies of the pitting corrosion of tin in citric acid solution containing Cl⁻, *Electrochimica Acta*, vol. 53, pp. 4528-4536, 2008.
- [95] J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, Electroquímica moderna volumen 2, Barcelona: Reverté. S. A., 1980.
- [96] T. Misawa, The thermodynamic consideration for Fe-H₂O system at 25°C, *Corrosion Science*, vol. 13, pp. 659-676, 1973.
- [97] D. Kuang, Y. F. Cheng, Understand the AC induced pitting corrosion on pipelines in both high pH and neutral pH carbonate/bicarbonate solutions, *Corrosion Science*, vol. 85, pp. 304-310, 2014.
- [98] A. Mikhailov, J. Scully, J. Hudson, Nonequilibrium collective phenomena in the onset of pitting corrosion, *Surface Science*, n° 603, pp. 1912-1921, 2009.
- [99] D. You, N. Pebere, F. Dabosi, An Investigation of the corrosion of pure iron by electrochemical techniques and in situ observations, *Corrosion Science*, vol. 34, n° 1, pp. 5-15, 1993.
- [100] M. G. Alvarez, J. R. Galvele, The mechanism of pitting of high purity iron in NaCl solutions, *Corrosion Science*, vol. 24, n° 1, pp. 27-48, 1984.
- [101] A. D. Keitelman, S. M. Gravano, J. R. Galvele, Localized acidification as the cause of passivity breakdown of high purity zinc, *Corrosion Science*, vol. 24, n° 6, pp. 535-545, 1984.
- [102] J. R. Galvele, Tafel's law in pitting corrosion and crevice corrosion susceptibility, *Corrosion Science*, vol. 47, pp. 3053-3067, 2005.

[103] H. S. Odetti, de *Química General*, 2a ed. Santa Fe, Universidad Nacional del Litoral, 2006, pp. 199.

Anexos

Anexo 1: Solución de la segunda ley de Fick en coordenadas esféricas.

La ecuación (1.45) puede ser escrita en el espacio temporal de Laplace, de manera de obtener la ecuación diferencial ordinaria:

$$s\bar{C}(r, s) - C_b = D \left[\frac{d^2\bar{C}(r, s)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\bar{C}(r, s)}{dr} \right] \quad (\text{A1.1})$$

donde $C(r, 0)$ fue reemplazado por la condición C_b .

La solución general de la ecuación diferencial ordinaria (A1.1) se presenta en (A1.2), donde $F_1(s)$ y $F_2(s)$ son las constantes de integración con respecto a la variable r .

$$\bar{C}(r, s) = \frac{\sinh\left(\sqrt{\frac{s}{D}} r\right)}{r} F_1(s) + \frac{\cosh\left(\sqrt{\frac{s}{D}} r\right)}{r} F_2(s) + \frac{C_b}{s} \quad (\text{A1.2})$$

Definiendo la condición $\lim_{r \rightarrow \infty} C(r, t) = C_b$ en el espacio de Laplace (Tabla A1.1) y reemplazándola en la ecuación anterior se obtiene el límite:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \left[\frac{\sinh\left(\sqrt{\frac{s}{D}} r\right)}{r} F_1(s) + \frac{\cosh\left(\sqrt{\frac{s}{D}} r\right)}{r} F_2(s) \right] = 0 \quad (\text{A1.3})$$

Dado que las funciones hiperbólicas se pueden reescribir como:

$$\sinh x = \frac{\exp(x) - \exp(-x)}{2} \quad (\text{A1.4})$$

$$\cosh x = \frac{\exp(x) + \exp(-x)}{2} \quad (\text{A1.5})$$

Así, reordenando la expresión (A1.3) se obtiene:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \left[\frac{\exp\left(\sqrt{\frac{s}{D}} r\right)}{2r} [F_1(s) + F_2(s)] + \frac{\exp\left(-\sqrt{\frac{s}{D}} r\right)}{2r} [F_2(s) - F_1(s)] \right] = 0 \quad (\text{A1.6})$$

Notemos que el segundo término de la expresión (A1.6) tiende a cero, mientras que el primero debe ser eliminado considerando que: $F_1(s) = -F_2(s)$. Luego, reemplazando lo anterior junto con las ecuaciones (A1.4) y (A1.5) en la ecuación (A1.2) se obtiene la ecuación:

$$\bar{C}(r, s) = -\frac{\exp\left(-\sqrt{\frac{s}{D}} r\right)}{r} F_1(s) + \frac{C_b}{s} \quad (\text{A1.7})$$

Definiendo la condición $C(r_0, t) = C_s$ en el espacio de Laplace (Tabla A1.1) y reemplazando en la ecuación anterior podemos obtener la siguiente expresión para F_1 :

$$F_1(s) = r_0 \exp\left(\sqrt{\frac{s}{D}} r_0\right) \left(\frac{C_b}{s} - \frac{C_s}{s}\right) \quad (\text{A1.8})$$

Finalmente, aplicando la anti-transformada de Laplace de la función exponencial presentada en la Tabla A1.1 podemos obtener el perfil de concentraciones para el espacio real en coordenadas esféricas:

$$C(r, t) = C_b - \frac{r_0}{r} (C_b - C_s) \operatorname{erfc}\left(\frac{r - r_0}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (\text{A1.9})$$

Tabla A1.1 Transformadas de Laplace

Transformada de Laplace	Función en el espacio real
$\frac{\exp\left(-\sqrt{\frac{s}{D}} x\right)}{s}$	$\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$
$\frac{\exp\left(-\sqrt{\frac{s}{D}} (r - r_0)\right)}{s}$	$\operatorname{erfc}\left(\frac{r - r_0}{2\sqrt{Dt}}\right)$

$\frac{C_b}{s}$	C_b
-----------------	-------

Anexo 2: Función error (erf)

La función error (erf) tiene la forma:

$$erf(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-u^2) du \quad (A2.1)$$

Además, se tiene que:

$$erfc(x) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-u^2) du \quad (A2.2)$$

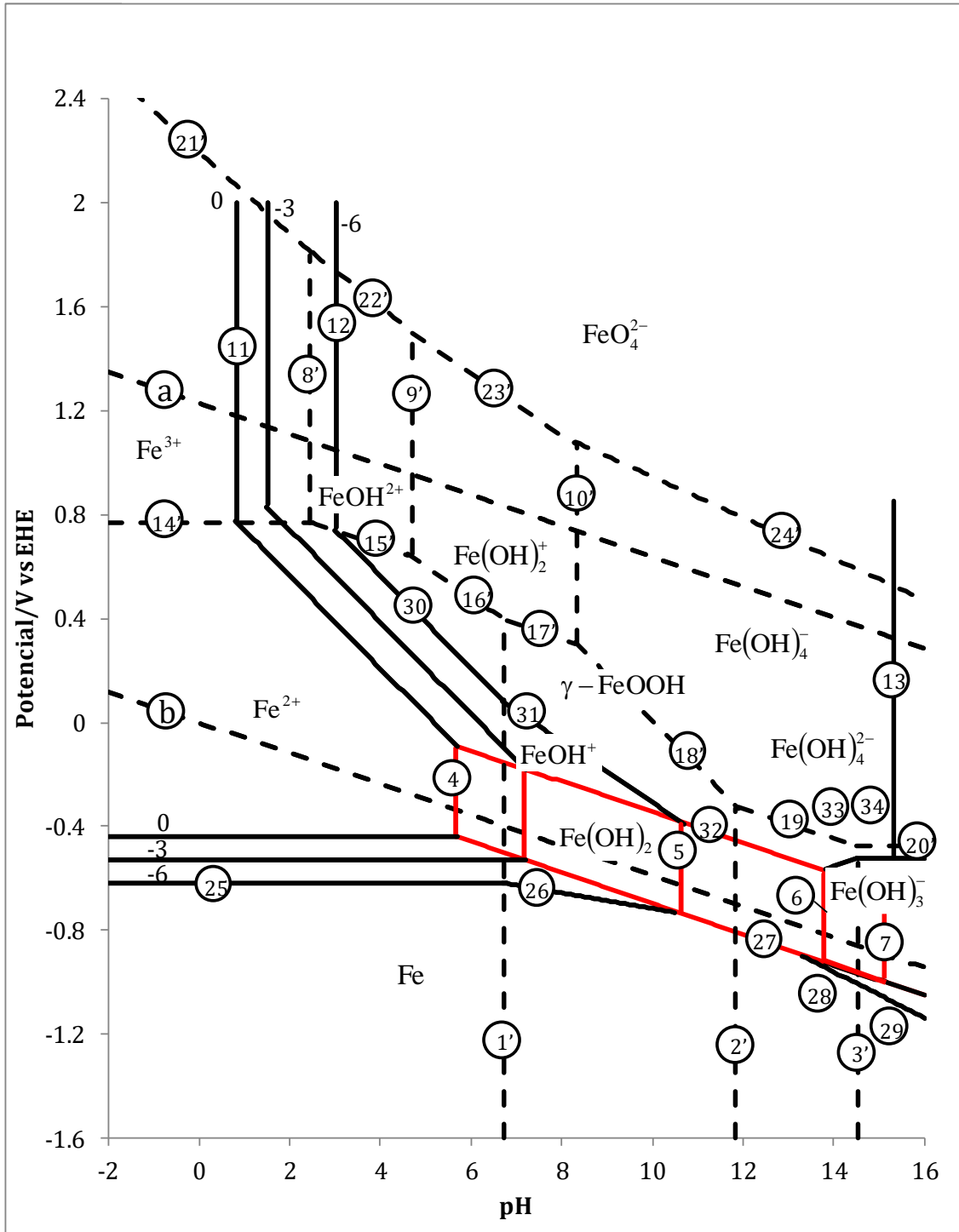
Anexo 3: Diagrama de Pourbaix detallado para el sistema Fe-H₂O.

Utilizando los datos termodinámicos siguientes [96], se construyó un diagrama de Pourbaix para el sistema Fe-H₂O más detallado.

	Reacción	Formula de equilibrio
a	$H_2 = 2H^+ + 2e$	$E = 0,000 - 0,0592pH - 0,0296 \log PH_2$
b	$2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e$	$E = 1,229 - 0,0592pH - 0,0148 \log PO_2$
1	$Fe^{2+} + H_2O = FeOH^+ + H^+$	$\log [FeOH^+]/[Fe^{2+}] = -6,74 + pH$
1'	$Fe^{2+}/FeOH^+$	$pH = 6,74$
2	$FeOH^+ + 2H_2O = Fe(OH)_3^- + 2H^+$	$\log [Fe(OH)_3^-]/[FeOH^+] = -23,68 + 2pH$
2'	$FeOH^+/Fe(OH)_3^-$	$pH = 11,84$
3	$Fe(OH)_3^- + H_2O = Fe(OH)_4^{2-} + H^+$	$\log [Fe(OH)_4^{2-}]/[Fe(OH)_3^-] = -14,52 + pH$
3'	$Fe(OH)_3^-/Fe(OH)_4^{2-}$	$pH = 14,52$
4	$Fe^{2+} + 2H_2O = Fe(OH)_2 + 2H^+$	$\log [Fe^{2+}] = 11,36 - 2pH$
5	$FeOH^+ + H_2O = Fe(OH)_2 + H^+$	$\log [FeOH^+] = 4,63 - pH$
6	$Fe(OH)_2 + H_2O = Fe(OH)_3^- + H^+$	$\log [Fe(OH)_3^-] = -11,06 + pH$
7	$Fe(OH)_2 + 2H_2O = Fe(OH)_4^{2-} + 2H^+$	$\log [Fe(OH)_4^{2-}] = -33,58 + 2pH$
8	$Fe^{3+} + H_2O = FeOH^{2+} + H^+$	$\log [FeOH^{2+}]/[Fe^{3+}] = -2,46 + pH$
8'	$Fe^{3+}/FeOH^{2+}$	$pH = 2,46$
9	$FeOH^{2+} + H_2O = Fe(OH)_2^+ + H^+$	$\log [Fe(OH)_2^+]/[FeOH^{2+}] = -4,70 + pH$
9'	$FeOH^{2+}/Fe(OH)_2^+$	$pH = 4,70$
10	$Fe(OH)_2^+ + 2H_2O = Fe(OH)_4^- + 2H^+$	$\log [Fe(OH)_4^-]/[Fe(OH)_2^+] = -16,64 + 2pH$
10'	$Fe(OH)_2^+/Fe(OH)_4^-$	$pH = 8,32$
11	$Fe^{3+} + 2H_2O = \gamma\text{-FeOOH} + 3H^+$	$\log [Fe^{3+}] = 2,50 - 3pH$
12	$FeOH^{2+} + H_2O = \gamma\text{-FeOOH} + 2H^+$	$\log [FeOH^{2+}] = 0,07 - 2pH$
13	$\gamma\text{-FeOOH} + 2H_2O = Fe(OH)_4^- + H^+$	$\log [Fe(OH)_4^-] = -21,33 + pH$
14	$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e$	$E = 0,771 + 0,0592 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$
14'	Fe^{2+}/Fe^{3+}	$E = 0,771$
15	$Fe^{2+} + H_2O = FeOH^{2+} + H^+ + e$	$E = 0,916 - 0,0592pH + 0,0592 \log \frac{[FeOH^{2+}]}{[Fe^{2+}]}$
15'	$Fe^{2+}/FeOH^{2+}$	$E = 0,916 - 0,0592pH$
16	$Fe^{2+} + H_2O = Fe(OH)_2^+ + 2H^+ + e$	$E = 1,194 - 0,1183pH + 0,0592 \log \frac{[Fe(OH)_2^+]}{[Fe^{2+}]}$
16'	$Fe^{2+}/Fe(OH)_2^+$	$E = 1,194 - 0,1183pH$
17	$FeOH^+ + H_2O = Fe(OH)_2^+ + H^+ + e$	$E = 0,796 - 0,0592pH + 0,0592 \log \frac{[Fe(OH)_2^+]}{[FeOH^+]}$
17'	$FeOH^+/Fe(OH)_2^+$	$E = 0,796 - 0,0592pH$
18	$FeOH^+ + 3OH^- = Fe(OH)_4^- + e$	$E = 1,781 - 0,1775pH + 0,0592 \log \frac{[Fe(OH)_4^-]}{[FeOH^+]}$

18'	$\text{FeOH}^+/\text{Fe}(\text{OH})_4^-$	$E = 1,781 - 0,1775\text{pH}$
19	$\text{Fe}(\text{OH})_3^- + \text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_4^- + e$	$E = 0,381 - 0,0592\text{pH} + 0,0592 \log \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_4^-]}{[\text{Fe}(\text{OH})_3^-]}$
19'	$\text{Fe}(\text{OH})_3^-/\text{Fe}(\text{OH})_4^-$	$E = 0,381 - 0,0592\text{pH}$
20	$\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-} = \text{Fe}(\text{OH})_4^- + e$	$E = -0,477 + 0,0592 \log \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_4^-]}{[\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}]}$
20'	$\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}/\text{Fe}(\text{OH})_4^-$	$E = -0,477$
21	$\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3e$	$E = 2,197 - 0,1578\text{pH} + 0,0197 \log \frac{[\text{FeO}_4^{2-}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$
21'	$\text{Fe}^{3+}/\text{FeO}_4^{2-}$	$E = 2,197 - 0,1578\text{pH}$
22	$\text{FeOH}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{FeO}_4^{2-} + 7\text{H}^+ + 3e$	$E = 2,154 - 0,1380\text{pH} + 0,0197 \log \frac{[\text{FeO}_4^{2-}]}{[\text{FeOH}^{2+}]}$
22'	$\text{FeOH}^{2+}/\text{FeO}_4^{2-}$	$E = 2,154 - 0,1380\text{pH}$
23	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}_2\text{O} = \text{FeO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ + 3e$	$E = 2,053 - 0,1183\text{pH} + 0,0197 \log \frac{[\text{FeO}_4^{2-}]}{[\text{Fe}(\text{OH})_2^+]}$
23'	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+/\text{FeO}_4^{2-}$	$E = 2,053 - 0,1183\text{pH}$
24	$\text{Fe}(\text{OH})_4^- = \text{FeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 3e$	$E = 1,735 - 0,0789\text{pH} + 0,0197 \log \frac{[\text{FeO}_4^{2-}]}{[\text{Fe}(\text{OH})_4^-]}$
24'	$\text{Fe}(\text{OH})_4^-/\text{FeO}_4^{2-}$	$E = 1,735 - 0,0789\text{pH}$
25	$\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2e$	$E = -0,440 + 0,0296 \log[\text{Fe}^{2+}]$
26	$\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeOH}^+ + \text{H}^+ + 2e$	$E = -0,241 - 0,0296\text{pH} + 0,0296 \log[\text{FeOH}^+]$
27	$\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2e$	$E = -0,104 - 0,0592\text{pH}$
28	$\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+ + 2e$	$E = 0,460 - 0,0887\text{pH} + 0,0296 \log[\text{Fe}(\text{OH})_3^-]$
29	$\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e$	$E = 0,889 - 0,1183\text{pH} + 0,0296 \log[\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}]$
30	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \gamma\text{-FeOOH} + 3\text{H}^+ + e$	$E = 0,919 - 0,1775\text{pH} - 0,0592 \log[\text{Fe}^{2+}]$
31	$\text{FeOH}^+ + \text{H}_2\text{O} = \gamma\text{-FeOOH} + 2\text{H}^+ + e$	$E = 0,520 - 0,1183\text{pH} - 0,0592 \log[\text{FeOH}^+]$
32	$\text{Fe}(\text{OH})_2 = \gamma\text{-FeOOH} + \text{H}^+ + e$	$E = 0,247 - 0,0592\text{pH}$
33	$\text{Fe}(\text{OH})_3^- = \gamma\text{-FeOOH} + \text{H}_2\text{O} + e$	$E = -0,880 - 0,0592 \log[\text{Fe}(\text{OH})_3^-]$
34	$\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-} + \text{H}^+ = \gamma\text{-FeOOH} + 2\text{H}_2\text{O} + e$	$E = -1,739 + 0,0592\text{pH} - 0,0592 \log[\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}]$

Diagrama de Pourbaix detallado para el sistema Fe-H₂O.



Anexo 4: Electrodo de disco rotatorio y determinación de la concentración de oxígeno.

Levich fue el primero en introducir el electrodo de disco rotatorio para obtener condiciones de difusión bien definidas. Este electrodo es relativamente sencillo de construir y consiste en un disco del material a estudiar, encapsulado en un material aislante.

Al girar el disco, la solución próxima al mismo adquiere su movimiento de rotación. Bajo esta condición el líquido es desplazado desde el centro del disco hacia afuera, lo que origina un flujo de solución a lo largo del eje de rotación hacia la superficie del disco para reemplazar el líquido expulsado.

Para el electrodo de disco rotatorio la capa de difusión decrece con el aumento de la velocidad de rotación según:

$$\delta = 1,62 \nu^{\frac{1}{6}} D^{\frac{1}{3}} \omega^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{A4.1})$$

donde ν es la viscosidad cinemática, ω es la velocidad angular de rotación, y D es el coeficiente de difusión. Esta fórmula indica que el espesor de la capa de difusión de Nernst o capa de difusión varía con $\omega^{-\frac{1}{2}}$ y se vuelve casi infinita en ausencia de la rotación ($\omega = 0$). El transporte a distancias menores de δ , es principalmente sólo por difusión, mientras que más allá de δ domina la convección.

Reemplazando la Ecuación (1) en la ecuación para la corriente límite (2).

$$i_L = \frac{DnFc^0}{\delta} \quad (\text{A4.2})$$

se obtiene la ecuación de Levich, la cual relaciona la corriente límite con la velocidad de rotación del electrodo y la concentración de la especie electroactiva.

$$i_L = 0,62 n F D^{\frac{2}{3}} \nu^{-\frac{1}{6}} \omega^{\frac{1}{2}} c \quad (\text{A4.3})$$

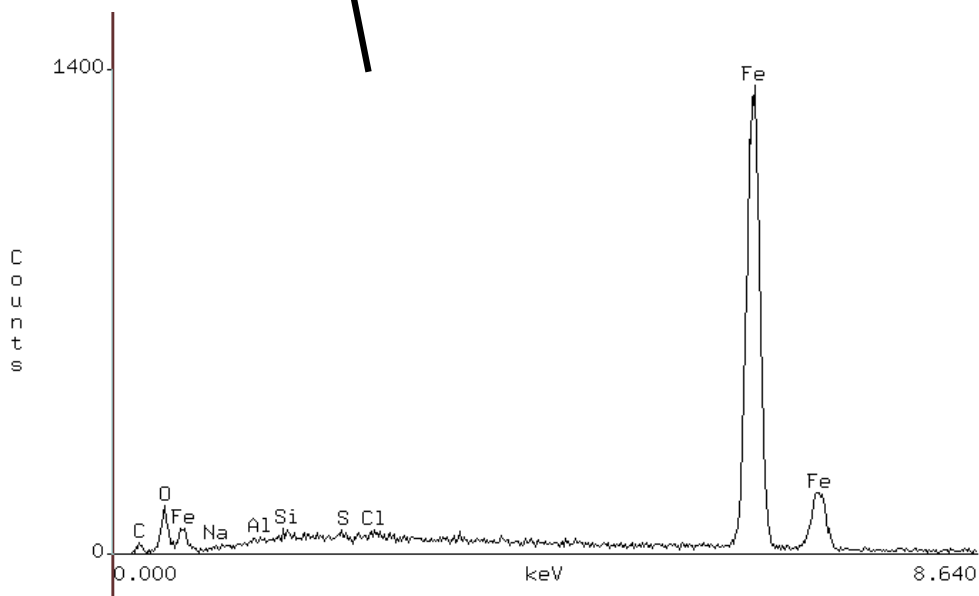
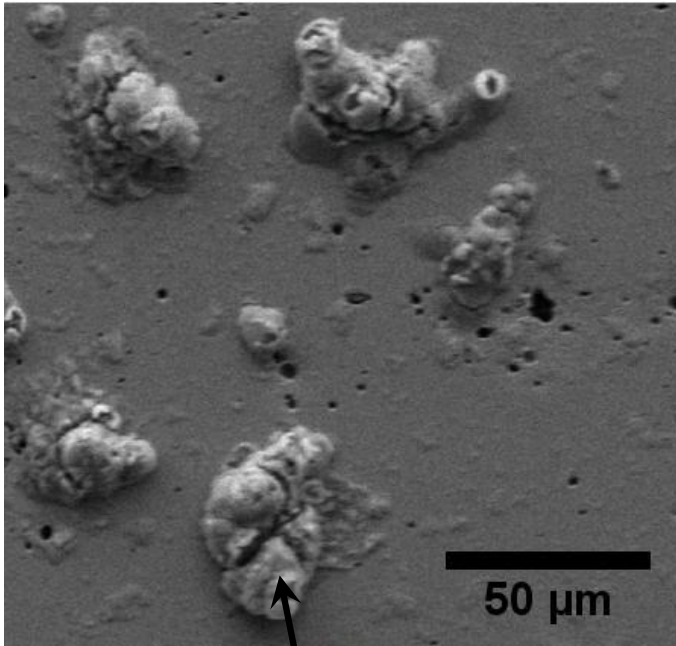
A4.1 Determinación de la concentración de oxígeno

Utilizando la ecuación de Levich se determinó el efecto de la aireación sobre la concentración de oxígeno en la solución de trabajo. Despejando la concentración de la ecuación (3) se obtiene:

$$c = \frac{i_L}{0,62 n F D^{\frac{2}{3}} \nu^{-\frac{1}{6}} \omega^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{A4.4})$$

Considerando el coeficiente de difusión del oxígeno en agua como $1,64 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [99], la viscosidad cinemática del agua $8,2 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [99], la velocidad angular de rotación de 170 rad s^{-1} y el número de electrones transferidos como $n = 4$, se obtuvo una concentración para el oxígeno de $5,7 \text{ mg l}^{-1}$ en la solución que se burbujeó con aire y de $0,9 \text{ mg l}^{-1}$ para la solución que se burbujeó nitrógeno.

Anexo 5: Análisis EDX realizado sobre un tubérculo de óxido producido durante la corrosión del acero al carbono AISI 1020.



Accelerating Voltage: 20 KeV
Live Time: 60 seconds

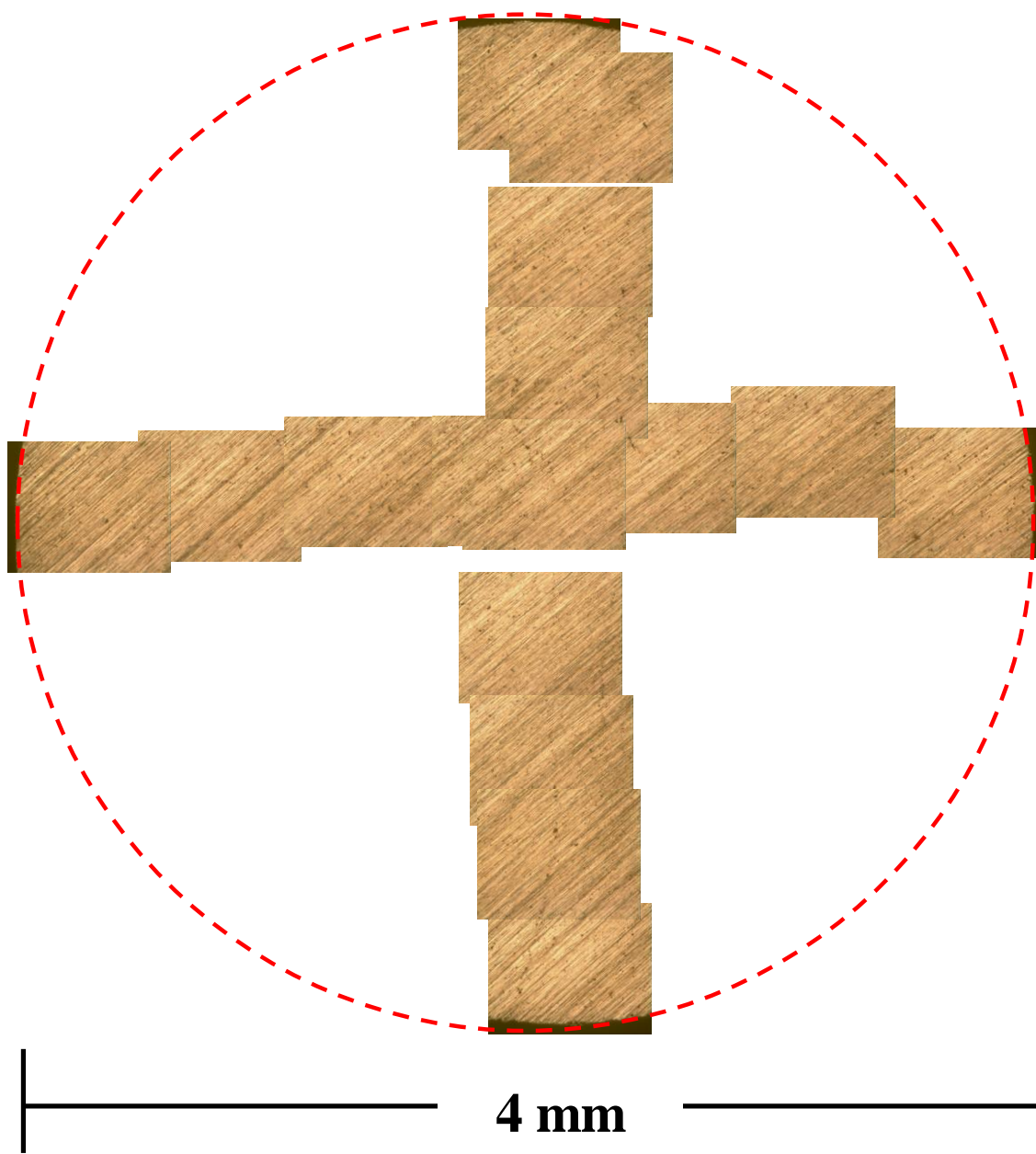
Take Off Angle: 41.3502°
Magnification: 500

Chi-sqd = 1.39 Livetime = 60.0 Sec.
Standardless Analysis
PROZA Correction Acc.Volt.= 20 kV Take-off Angle=41.35 deg
Number of Iterations = 3

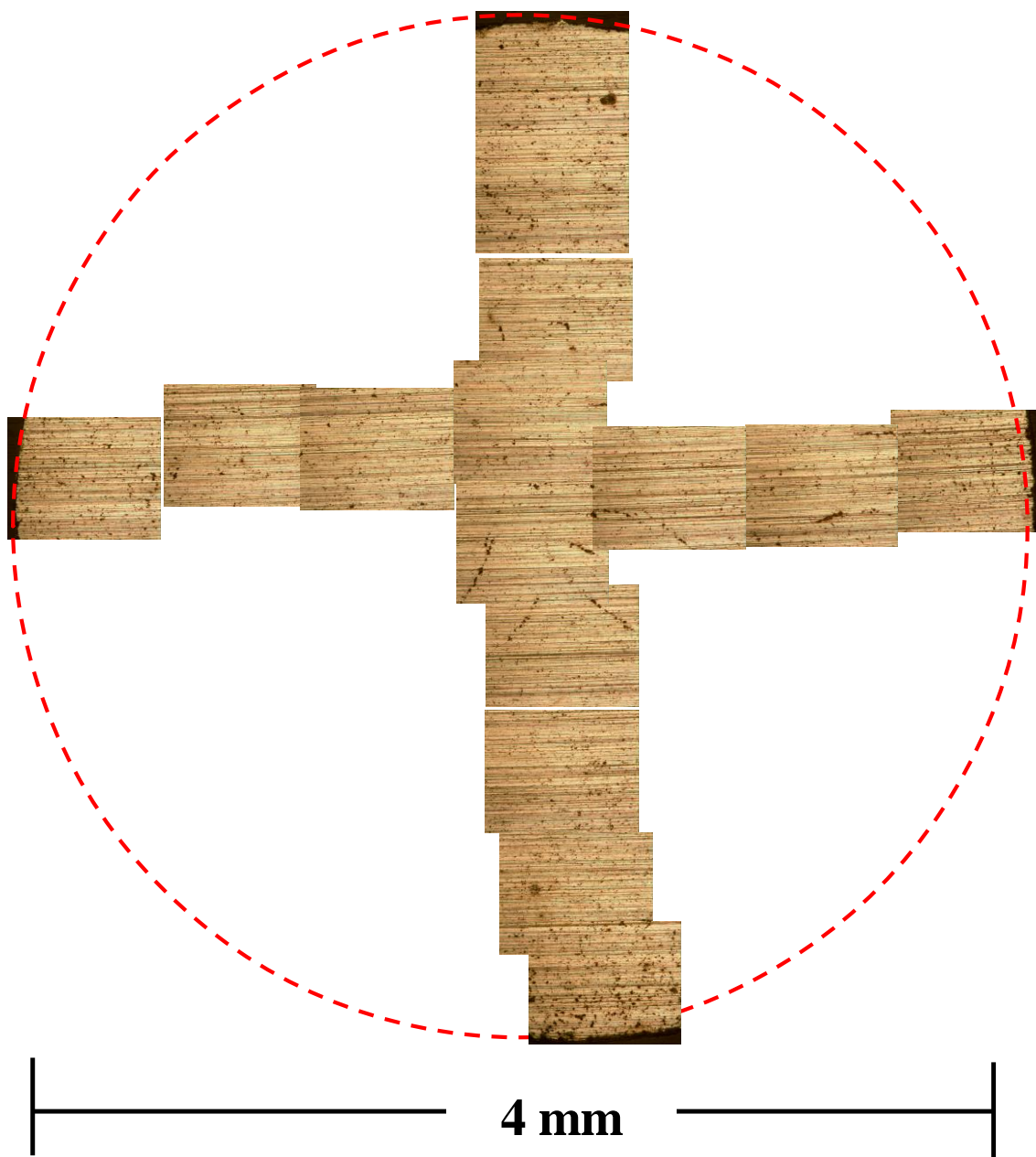
Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (1-Sigma)	No. of Cations
Fe-K	0.9845	1.003	96.04	98.73	+/- 0.83	
O -K	0.0052	1.774	3.16	0.93	+/- 0.12	
Na-K	0.0006	5.675	0.80	0.34	+/- 0.10	
Total			100.00	100.00		0.000

The number of cation results are based upon 24 Oxygen atoms

Anexo 6: Microfotografías obtenidas sobre el electrodo de trabajo pulido con lija 1200.



Anexo 7: Microfotografías obtenidas sobre el electrodo de trabajo pulido con lija 600.



Anexo 8: Determinación de la concentración superficial en una picadura.

La concentración superficial de iones metálicos al interior de la picadura, C_s , se puede estimar usando la ecuación siguiente [79]:

$$C_s = \frac{ix}{nFD}$$

donde i es la densidad de corriente anódica en la picadura, D es el coeficiente de difusión y x es la profundidad de la picadura.

El desarrollo de esta ecuación se basa en los trabajos de Galvele et al. [80, 81], donde un modelo de picadura unidireccional es supuesto, como se presenta en la figura siguiente:

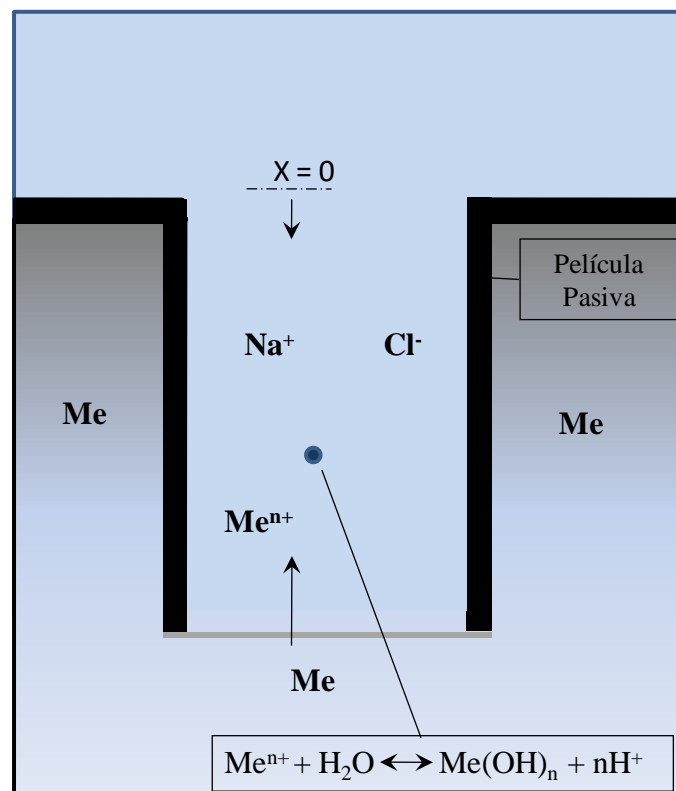


Figura A8.1: Modelo de picadura unidireccional

(1) El flujo de las especies que contienen átomos de Me:

$$D_1 \frac{dC_1}{dx} + D_4 \frac{dC_4}{dx} = \frac{i}{nF} \quad (\text{A8.4})$$

(2) El flujo de especies que contiene átomos de O:

$$D_2 \frac{dC_2}{dx} + D_3 \frac{dC_3}{dx} + D_4 \frac{dC_4}{dx} = 0 \quad (\text{A8.5})$$

(3) El flujo de las especies que contienen átomos de H:

$$2D_2 \frac{dC_2}{dx} + D_3 \frac{dC_3}{dx} + D_4 \frac{dC_4}{dx} + D_5 \frac{dC_5}{dx} = 0 \quad (\text{A8.6})$$

(4) La constante de equilibrio de la reacción

$$K_1 = \frac{C_4 \cdot C_5}{C_1} \quad (\text{A8.7})$$

(5) El producto iónico del agua:

$$K_w = C_3 \cdot C_5 \quad (\text{A8.8})$$

Multiplicado la ecuación (A8.5) por 2 y restando la ecuación (A8.6), se eliminan los términos para S₂

$$-D_3 \frac{dC_3}{dx} - D_4 \frac{dC_4}{dx} + D_5 \frac{dC_5}{dx} = 0 \quad (\text{A8.9})$$

La ecuación (A8.8) se resuelve para C₃, y esta expresión es sustituida por C₃ en la ecuación (A8.9). La ecuación (A8.7) se resuelve para C₁, y la expresión resultante es sustituida por C₁ en (A8.4). Por integración, se obtienen las siguientes dos ecuaciones.

$$\frac{n F D_1}{K_1} C_4 C_5 + n F D_4 C_4 = x i + k \quad (\text{A8.10})$$

$$D_5 C_5 - D_3 K_w \frac{1}{C_5} - D_4 C_4 = k' \quad (\text{A8.11})$$

Utilizando las condiciones de borde siguientes (Tabla A8.1), las constantes k y k' pueden ser calculadas.

Tabla A8.1: Condiciones de borde para la resolución del modelo de Galvele.

X [cm]	0	D_1 [cm ² /s]	1×10^{-5}
C_1 [mol/l]	0	D_2 [cm ² /s]	1×10^{-5}
C_3 [mol/l]	$K_w 10^{-pH}$	D_3 [cm ² /s]	$5,3 \times 10^{-5}$
C_4 [mol/l]	0	D_4 [cm ² /s]	1×10^{-5}
C_5 [mol/l]	1×10^{-pH}	D_5 [cm ² /s]	$9,3 \times 10^{-5}$

Luego, reemplazando la ecuación A8.7 en A8.10 y considerando $D_1 = D_4$, se obtiene la concentración superficial de los iones del metal.

$$C_s = \frac{ix}{nFD}$$

Galvele, junto con otros autores [87,100-102] mostró que el producto de la densidad de corriente i y la profundidad de picadura x es un factor clave en la estabilidad de la picadura. Los valores críticos de ix para un sistema dado, son aquellos en los que el pH producido por hidrólisis de los iones metálicos en el fondo de la picadura es lo suficientemente bajo para mantener la disolución activa y con ellos permitir que continúe el crecimiento de la picadura. Esta idea es ampliamente aceptada y ha demostrado ser de gran utilidad para ayudar a entender muchas de las características de la corrosión por picadura [82].

A8.2 Determinación de la concentración superficial.

La determinación de C_s se realizó considerando que la especie electroactiva es Fe^{+2} , $n = 2$ y un coeficiente de difusión de $8,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

El producto ix se determinó por medio del análisis de la serie temporal de microfotografías (STM), siguiendo visualmente picaduras aislada (1-4) producida por la disolución anódica de acero al carbono (Figura A8.2).

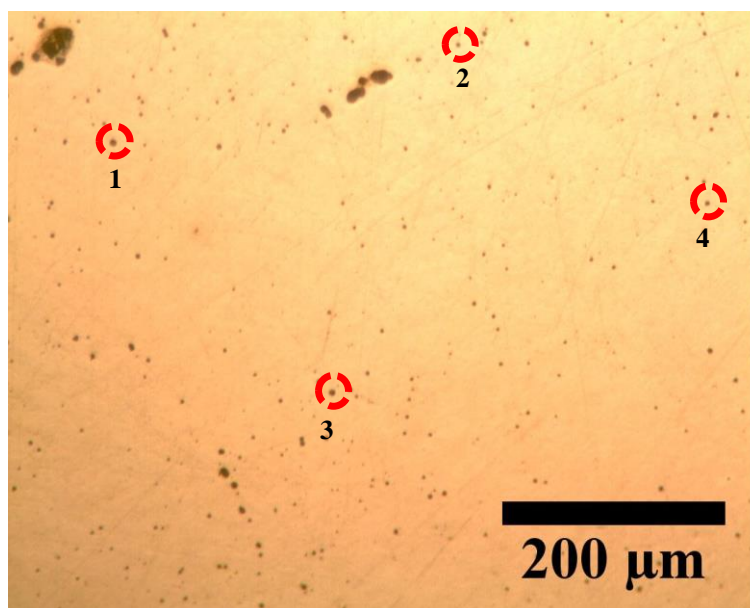


Figura A8.2: Fotografía de la superficie del electrodo que muestra cuatro picaduras aisladas.

Considerando las picaduras como una semi esfera y usando la variación de área junto con la ley de Faraday, se estimó la carga asociada al crecimiento de cada picadura ($Q(t)$ [C]). Con el cambio temporal de la carga se calculó la corriente ($I(t)$ [A]), la cual se dividió por el área temporal de cada picadura ($A(t)$ [cm^2]) para obtener la densidad de corriente ($i(t)$ [A/cm^2]) que pasa por cada picado. Finalmente, utilizando la densidad de corriente y el radio de la picadura se calcula la concentración superficial ($C_s(t)$ [mol/l]) en función del tiempo (Figura A8.3). En la figura se puede observar que la concentración superficial al interior de la picadura se mantiene relativamente constante en el tiempo. Un valor promedio de $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ se usó en los cálculos.

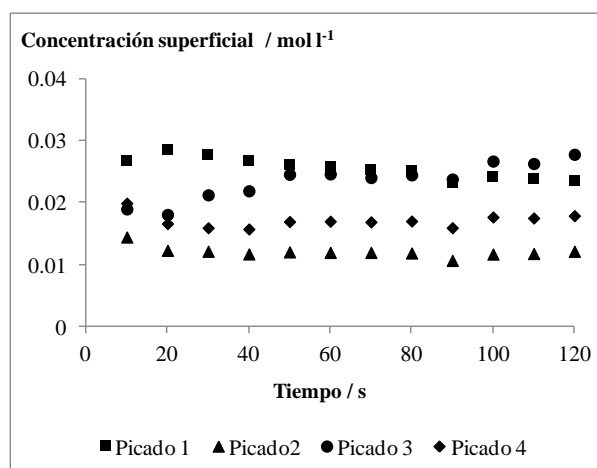


Figura A8.3: Grafico de la variación temporal de C_s para cuatro picaduras aisladas.