

ESTUDIO DEL PODER INHIBIDOR DE LOS CROMATOS
POR TECNICAS POTENCIOSTATICA Y GALVANOSTATICA
DETERMINACION DE UMBRALES DE PROTECCION

Dr. Vicente Vetere

Dr. Epifanio Rozados

Serie II, nº 193

INTRODUCCION

Los procedimientos que se utilizan para disminuir la velocidad de corrosión de los metales y aleaciones frente a los medios agresivos, son diversos: unos, se basan en aislar el metal recubriendo su superficie con otros metales, sustancias plásticas, cementos, cerámicos, etc.; otros, mediante procedimientos químicos o electroquímicos (anodizado) o recubrimientos de pinturas en general logran el mismo propósito; existen además enfoques modernos del problema, tales como las denominadas "protección catódica" y "protección anódica"; la primera, consiste en aplicar al metal una polarización externa que reduce la velocidad de disolución anódica del mismo como consecuencia de la disminución del potencial mixto hasta el valor del potencial reversible de la reacción anódica; y en cuanto a la segunda, usada en menor extensión, aprovecha la circunstancia de que cuando un metal cambia su condición de activo a pasivo, la densidad de corriente que determina el proceso corrosivo disminuye a un valor extremadamente bajo.

La otra posibilidad de disminuir la velocidad de corrosión consiste en modificar las condiciones del medio corrosivo. Esto puede lograrse mediante el agregado de sustancias que, en pequeñas concentraciones, tienen la propiedad de obstaculizar las reacciones de corrosión, disminuyendo la probabilidad de su ocurrencia o reduciendo la velocidad del ataque. Estas sustancias se denominan, en general, "inhibidores" y pueden ser definidas como "sustancias químicas que cuando son agregadas a un medio en bajas concentraciones, disminuyen efectivamente la velocidad de corrosión". Los inhibidores tienen un amplio campo de aplicación y en gran parte se utilizan en el tratamiento de aguas, ya sea para disminuir la contaminación del agua por los materiales metálicos, como para aminorar la velocidad de corrosión de los mismos y prolongar, por ende, la vida útil de las instalaciones.

PODER INHIBIDOR DE LOS CROMATOS

Los cromatos de sodio y de potasio son sustancias que se utilizan como inhibidores en aguas de sistemas de refrigeración, de calderas, etc.. Pertenecen al grupo de los denominados "inhibidores anódicos" o "pasivantes". Actúan como tales sólo aquellos iones que poseen capacidad oxidante en el sentido termodinámico (potencial de óxido-reducción noble) y que son reducidos con facilidad. La extensión de la reducción química en el contacto inicial de un pasivante con un metal, debe ser, por lo menos, químicamente equivalente a la cantidad de película pasiva formada a expensas de tal reducción; para el caso de la película pasiva que se forma sobre la superficie del hierro, es del orden de $0,01 \text{ culombio/cm}^2$ de superficie aparente. El total de equivalentes correspondientes a la reducción química de los cromatos es de este orden.

La cantidad de cromato reducida en el proceso de pasivación puede ser obtenida midiendo la radioactividad residual de una superficie de hierro lavada después de ser expuesta a una solución de cromato conteniendo Cr^{51} . El cromato reducido permanece en la superficie del metal como ión Cr^{+++} adsorbido o como Cr_2O_3 hidratado; después que se ha alcanzado la pasivación, la reducción continúa a una velocidad muy baja. Los valores de densidad de corriente para el hierro pasivado con cromato son menores de $0,3 \mu\text{a/cm}^2$.

A fin de que se establezca una inhibición óptima y realmente efectiva, es decir, formación de película pasiva continua y en todos los lugares donde se pone en contacto el sistema metálico con el medio, la concentración del pasivante debe exceder un cierto valor crítico por debajo del cual actúa como despolarizante catódico desarrollando altas densidades de corriente en las zonas anódicas residuales, lo cual conduce a la formación de picaduras que constituyen un tipo de corrosión localizada que es la más dañina, puesto que con muy poco consumo del metal se produce la perforación del mismo. Si la concentración del pasivante se sitúa por debajo del valor crítico, por ejemplo en áreas aisladas, el potencial activo de las mismas en contacto galvánico con las áreas pasivadas, promueve la corrosión de las áreas activas por formación de celdas activo-pasivas.

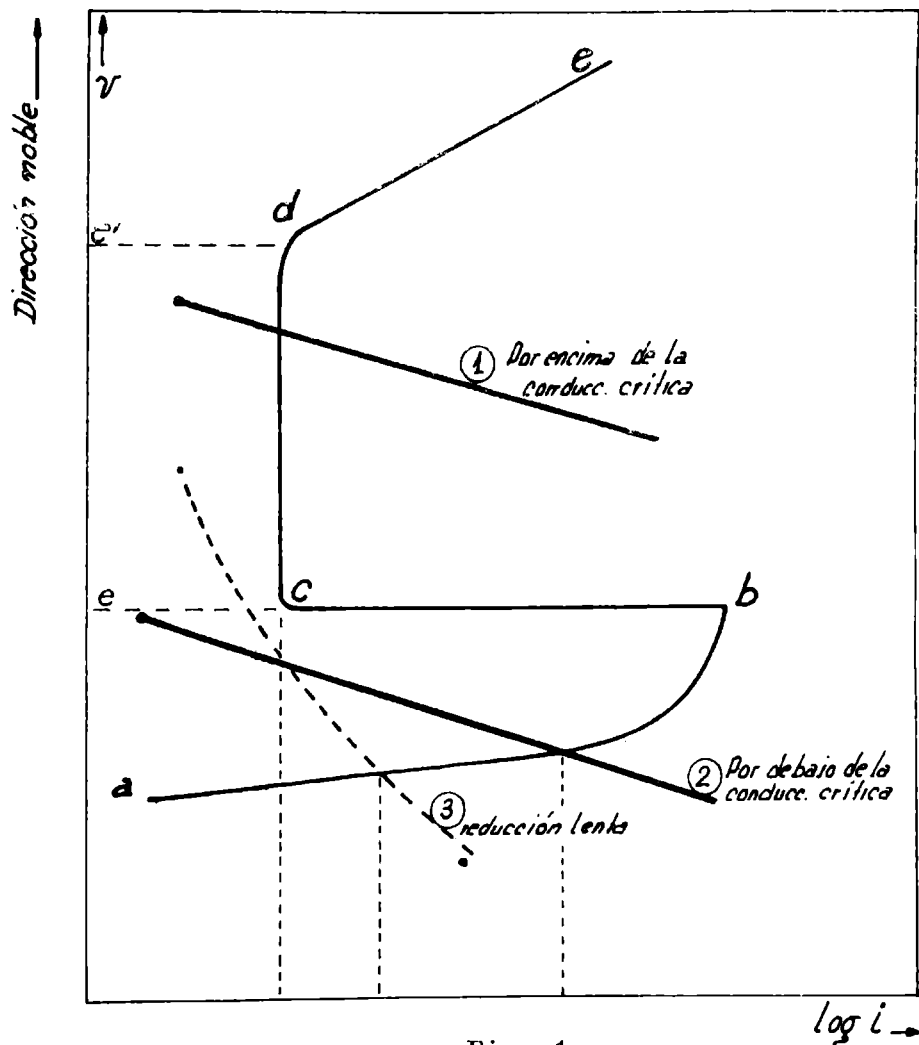


Fig. 1

Por la causa enunciada, los pasivantes del tipo de los cromatos son calificados de "peligrosos" y es de la mayor importancia mantener la concentración por encima del valor crítico en todos los lugares del sistema, evitando grietas o intersticios, depósitos de sustancias sólidas, y también mediante agitación, flujo rápido de flúidos, etc..

En la fig. 1, se ha representado la curva de polarización anódica abcde de un metal activo-pasivo; el rango de pasividad, corresponde a un valor i de la densidad de corriente y se sitúa en valores de potenciales comprendidos entre e y e' . La curva catódica (1) correspondiente al sistema al que se ha

incorporado el inhibidor en una concentración adecuada, por encima del valor crítico, intercepta a la curva anódica en el rango de pasividad; en cambio, la curva catódica (2), con una concentración de inhibidor por debajo de la crítica, corta a la curva anódica en el sector ab, activo. Se ha dicho, además que el inhibidor oxidante debe cumplir con la condición de ser reducido con facilidad; cuando ello no ocurre, y la reducción se verifica en forma muy lenta - esto sucede con los sulfatos, nitratos, etc. - la inclinación de la curva catódica no permite alcanzar el valor requerido de la intensidad crítica y en consecuencia intercepta a la anódica en la zona activa; es el caso de la (3) punteada en la fig. 1.

Además, el consumo de inhibidor aumenta cuando se incrementa la concentración de determinados iones, particularmente cloruros, que tienen la propiedad de destruir la pasividad, aun en concentraciones bajas; debido a ello, es esencial mantener al sistema exento, en lo posible, de los mismos.

OBJETO DEL TRABAJO

Mediante el trazado de las curvas de polarización, por la técnica potencioestática y un ensayo rápido efectuado por vía galvanostática, se trató de hallar "umbrales de protección" para los sistemas cromato-pH y cromato-pH-cloruro. Es decir, determinar las concentraciones críticas de cromato para asegurar la protección del sistema en función de la concentración de H^+ en un caso y de H^+ y Cl^- , en el otro. El metal utilizado para las experiencias fue hierro, en forma de varilla, trefilado en caliente.

PARTE EXPERIMENTAL

Construcción de la probeta-electrodo

Para los ensayos se utilizaron varillas de hierro cuya

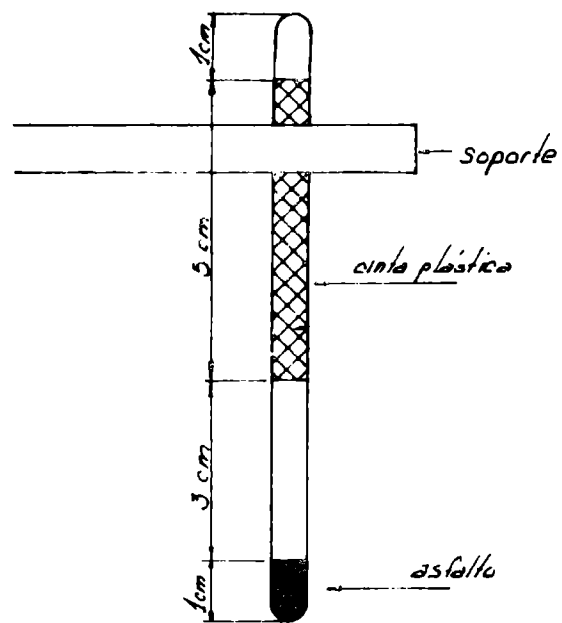


Fig. 2

Electrodo de trabajo

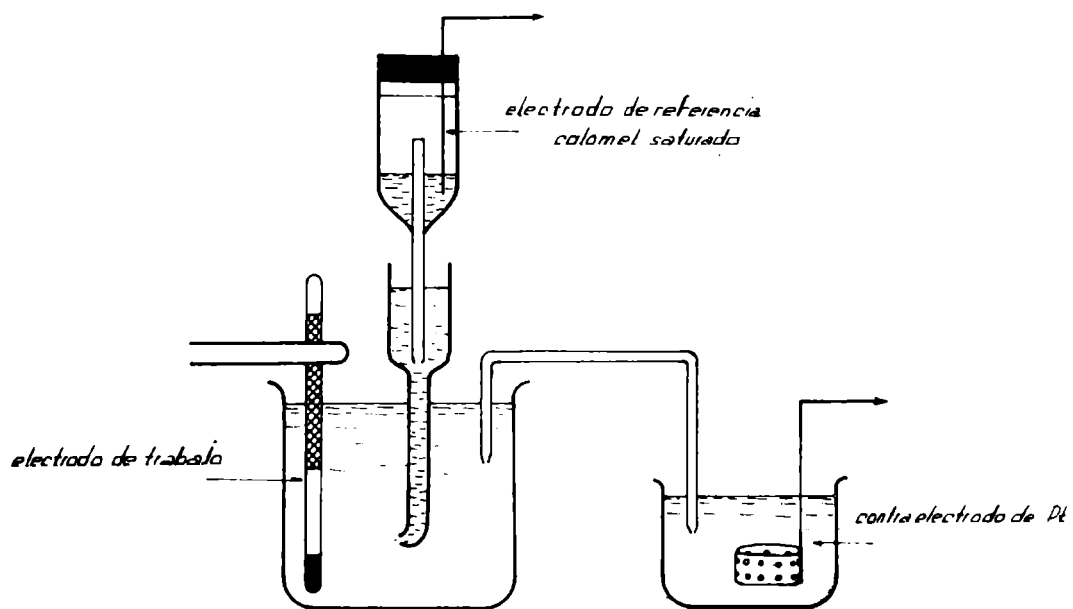


Fig. 3

composición química es la siguiente:

C :	0,13 %
Mn:	1,0 %
P :	0,07-0,10 %
S :	0,24-0,55 %

corresponde a la denominación SAE 1115 del tipo "free cutting".

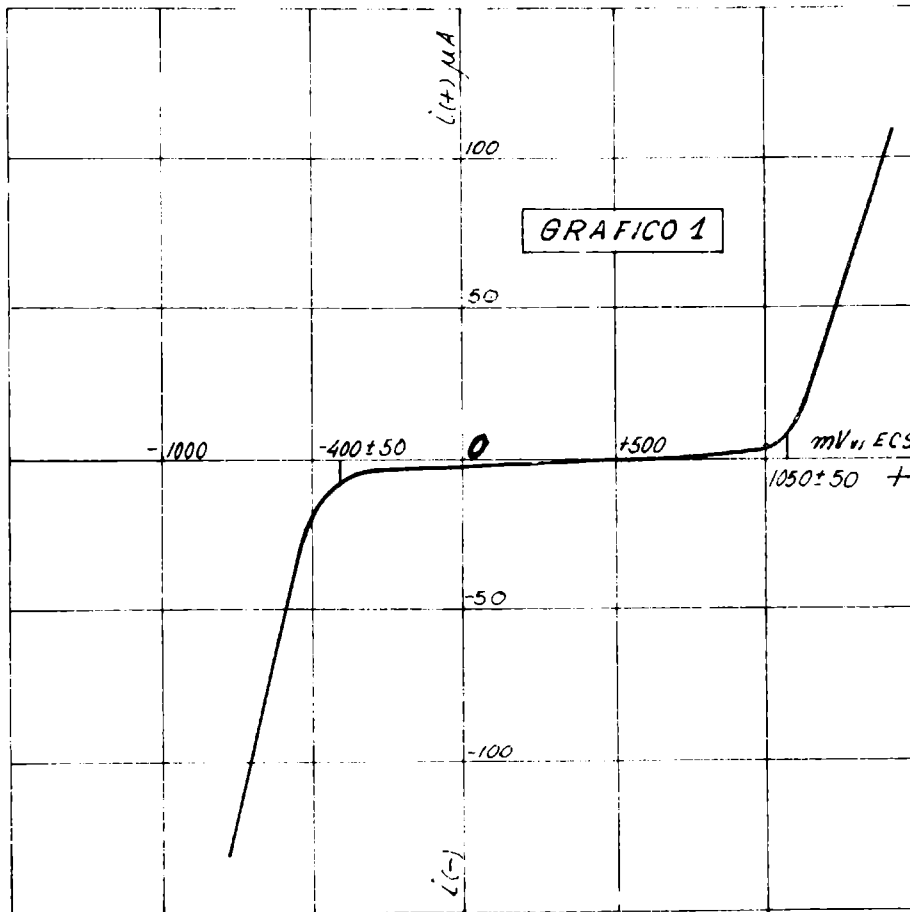
Se cortaron trozos de 10 cm de longitud, siendo el diámetro de la varilla de 1/4"; los bordes fueron redondeados al torno y la superficie total fue pulida con lijas cada vez más finas hasta lograr un pulido especular. Se desengrasaron con solvente adecuado y se cubrió el extremo inferior con asfalto (1 cm); lateralmente, se cubrieron con cinta aisladora plástica (5 cm) dejando libre el extremo superior (1 cm) para establecer en ese extremo el contacto eléctrico. De esta manera, queda expuesta una superficie metálica de aproximadamente 5,65 cm². El esquema de la probeta-electrodo y sus dimensiones se observan en la fig. 2.

Celda de trabajo

En un vaso de vidrio de 150 cm³ aproximadamente, se colocó la probeta que constituye el electrodo de trabajo del sistema. Se utilizó el electrodo de calomel, como referencia y se lo situó en la forma que se muestra en la fig. 3. El electrodo de calomel fue diseñado como se indica, y en ensayos preliminares se comprobó que la posición del extremo del mismo y su distancia respecto al electrodo de trabajo, no eran significativas para el orden de precisión de ± 10 mv requeridos para este estudio, pues variando esa distancia dentro de márgenes amplios, se obtuvieron resultados análogos. El contraelectrodo fue construido de platino y fue situado en el exterior de la celda y unido a ella mediante un puente salino de perclorato de potasio-agar; de este modo, se aseguró la imposibilidad de interferencias entre la reacción catódica y anódica.

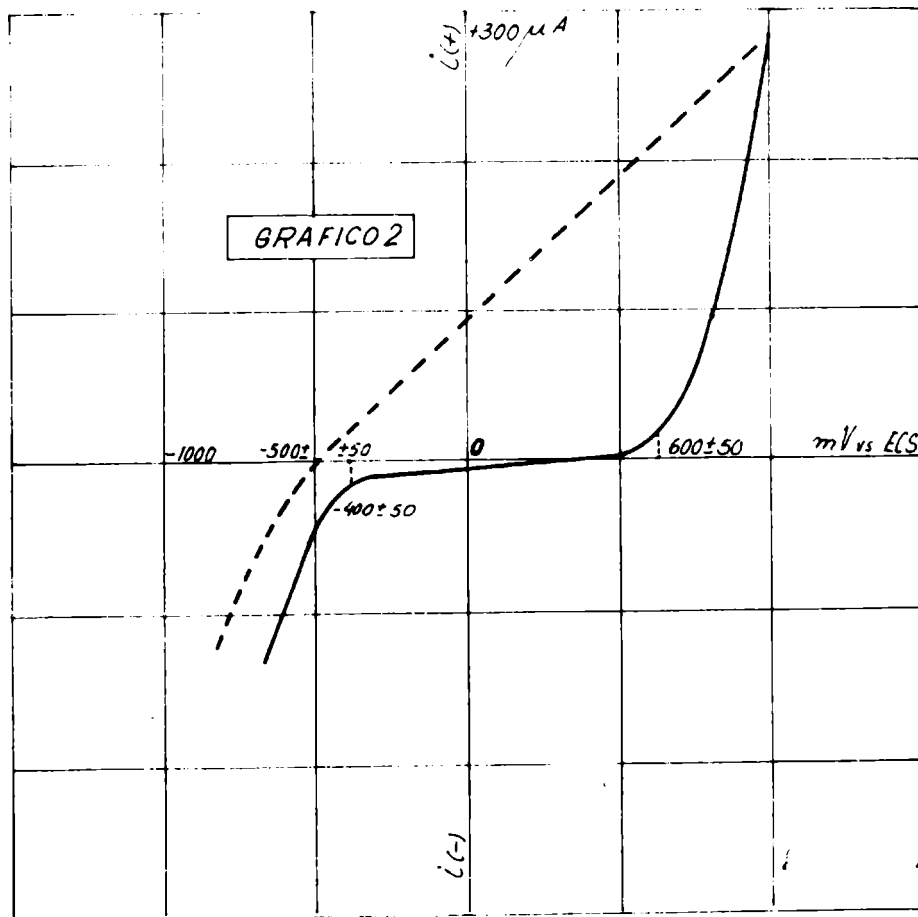
Determinación de la curva de polarización potencioestática

Mediante esta técnica se traza la curva de polarización manteniendo en cada paso el potencial constante entre el elec-



trodo de trabajo y el de referencia; el valor del potencial que se desea es fijado mediante un circuito potenciométrico. El potencioestado posee una entrada de alta impedancia que, al recibir la diferencia de potencial entre el eletrodo de trabajo y el de referencia y el que se ha fijado en el circuito potenciométrico, envía una corriente entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo que compensa esa diferencia, en un tiempo del orden de los microsegundos. En este trabajo se utilizó un potencioestado electrónico según WENKING, Mod. 7996 68 FR1, con alcance de ± 2 v, reproductibilidad de ± 10 mv y tiempo de respuesta de 10^{-6} segundos. Los ensayos se realizaron sin agitación y sin eliminación de oxígeno, para asemejar las condiciones que operan en sistemas aireados y en reposo.

Se realizó el trazado de la curva partiendo de -1000 mv hasta + 1500 mv, en pasos de 50 mv, y retorno. Los resultados



obtenidos se observan en los gráficos 1, 2 y 3, que constituyen prototipos de diferentes comportamientos: en algunos casos (Gráfico 1) se obtuvieron rangos de pasividad que comienzan aproximadamente en -400 mv y se mantienen hasta $+1000-1100$ mv; el retorno (línea punteada) se verifica prácticamente por el mismo camino; se observa que la probeta permanece brillante, libre de manchas y con desprendimiento gaseoso; se consideró que en estos casos el sistema está protegido. En otros casos (Gráfico 2), la ruptura de la pasividad se produce a diferentes valores de potencial y el retorno se sitúa del lado de los potenciales activos; consecuentemente, aparecen en la probeta-electrodo manchas de color pardo correspondientes a óxidos de hierro; en estos casos, se consideró que el sistema se halla insuficientemente protegido. Por último, en otros, (Gráfico 3) no aparece absolutamente el rango de pasividad; se trata de sistemas no protegidos.

T A B L A I

UMBRALES DE PROTECCION: SISTEMA CROMATO-pH

$pCrO_4^{=}$	pH
0	7,25
1	7,50
2	8,00
3	8,75
4	no prot.

Se consideró al sistema exento de cloruros ($pCl^- 4$)

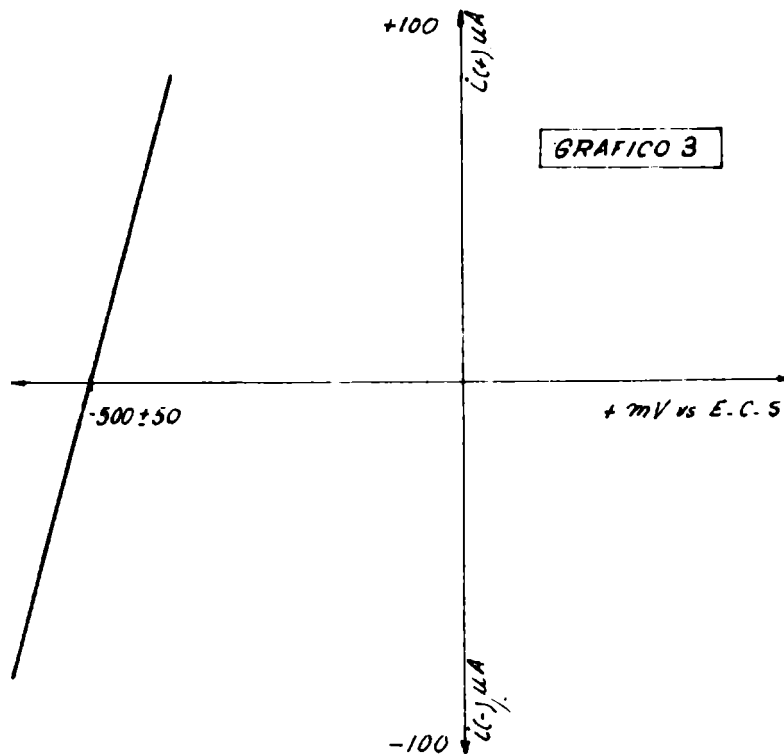
T A B L A II

UMBRALES DE PROTECCION: SISTEMA CROMATO-pH-CLORURO

pH	pCl^- $pCrO_4^{=} : 1$	pCl^- $pCrO_4^{=} : 2$	pCl^- $pCrO_4^{=} : 3$
10,00	2,00	2,75	3,50
9,00	2,25	3,00	3,75
8,50	2,50	3,25	--
8,25	2,75	3,50	--
8,00	3,00	3,75	--
7,75	3,50	--	--
7,50	4,00	--	--

No se consignan valores de pCl^- superiores a 4.

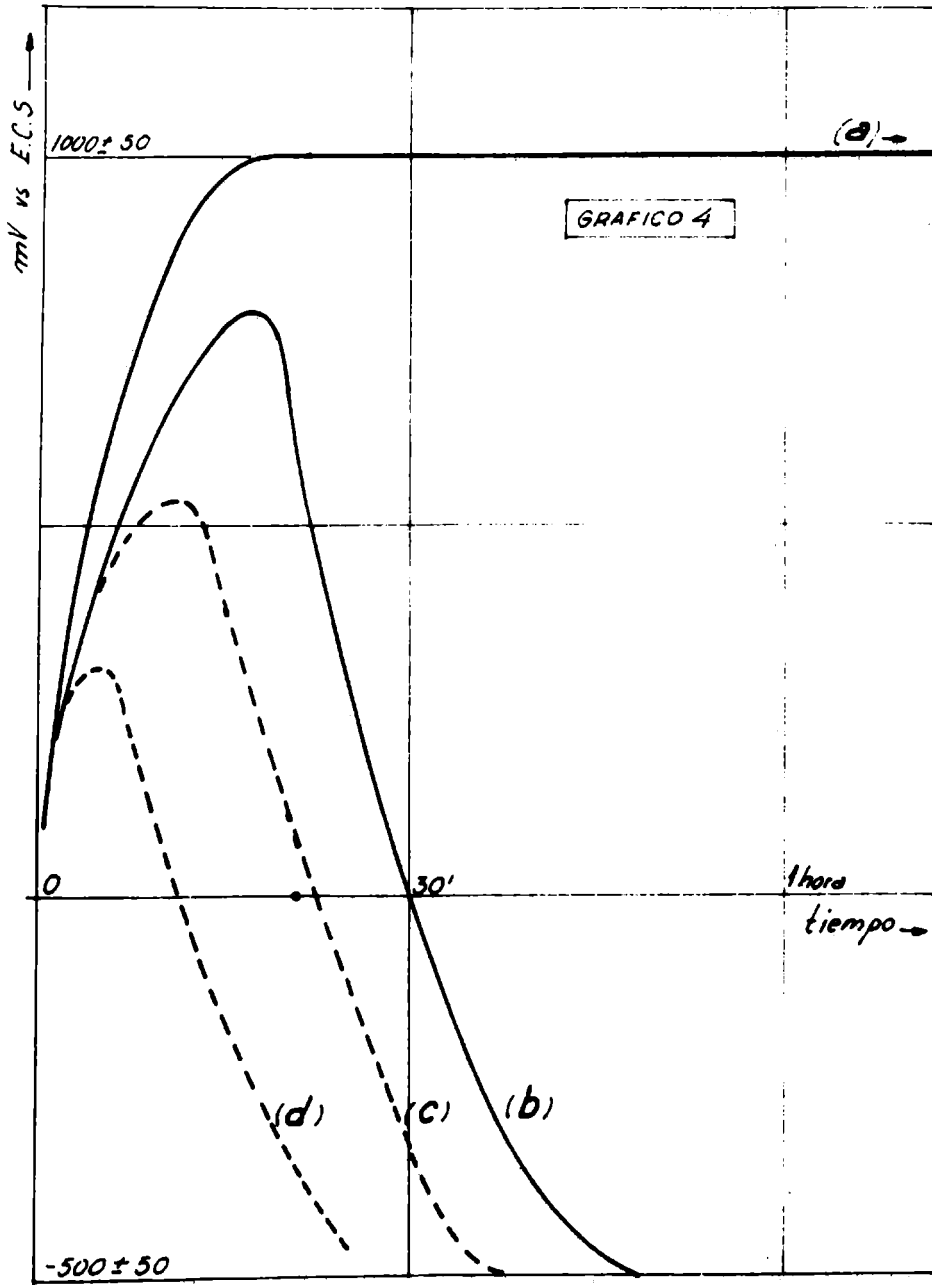
Para la interpretación de estos umbrales, tomemos el siguiente ejemplo: para un valor de pH : 9,00 y $pCrO_4^{=} : 1$, el valor de pCl^- es 2,25; esto significa que por debajo de este valor, el sistema no se halla protegido.



Ensayo galvanostático

Utilizando el mismo sistema de trabajo e intercalando una resistencia de 10 000 ohmios entre el electrodo de trabajo y el de referencia, el potencióstato actúa como galvanostato y puede utilizarse entonces la técnica galvanostática o intensiostática, que opera a corriente constante. Las curvas de polarización por vía potencióstática de los sistemas considerados pasivados (Gráfico 1), habían mostrado que para una corriente de 200 μa , el potencial se sitúa entre 1 000 y 1 200 mv. Se tomó esta indicación como referencia básica para idear un método rápido que determine si un sistema se halla o no protegido. Para ello, se midió, aplicando al sistema una corriente impresa de 200 μa , el potencial en función del tiempo.

Los resultados obtenidos mostraron que en los sistemas protegidos, el valor del potencial se mantiene en alrededor de los 1 100 mv durante lapsos relativamente prolongados, de siete horas, por lo menos, en tanto que en aquellos sistemas don-



de no se ha alcanzado la protección, el valor del potencial varía en el sentido de los potenciales activos, en tiempos que oscilan entre pocos segundos y 30 minutos. Consecuentemente, la caída de potencial está acompañada con la aparición de manchas pardas de óxidos de hierro sobre la superficie de la probeta-electrodo. En el Gráfico 4, la curva (a) representa un caso de sistema protegido, en tanto que las curvas (b), (c) y (d) son representativas de casos en que no se ha logrado protección.

RESULTADOS

Los valores hallados experimentalmente de los "umbrales de protección" se consignan en las tablas 1 y 2. Las medidas se realizaron en rangos de 0,25 unidades logarítmicas. pCl^- y $pCrO_4^{=}$ se definieron como la inversa del logaritmo de cloruros y cromatos, respectivamente, mientras que pH es la inversa del logaritmo de la actividad de hidrogeniones.

Las "funciones de protección" correspondientes a esos umbrales, son:

a) para el sistema "cromato-pH":

$$0,25 \lg \left[(CrO_4^{=}) + 6,4 \cdot 10^{-4} \right] - \lg \left[(H^+) + 1,0 \cdot 10^{-8} \right] \geq 7,2$$

b) para el sistema "cromato-pH-cloruro":

$$0,71 \lg \left[(CrO_4^{=}) + 5,9 \cdot 10^{-4} \right] - \lg \left[(H^+) + 8,4 \cdot 10^{-10} \right] - \lg \left[(Cl^-) + 2,3 \cdot 10^{-4} \right] \geq 10,3$$

La deducción y mecanismo de resolución de estas funciones se desarrollan en el trabajo: "Estudio sobre inhibidores. Determinación de la función representativa de los umbrales de protección".