

DIAGRAMAS DE POURBAIX: HERRAMIENTA TERMODINÁMICA APLICADA A LOS PROBLEMAS DE CORROSIÓN

Jeanette Hernández

Universidad Nacional Experimental Politécnica “Antonio José de Sucre” UNEXPO

Vicerrectorado Barquisimeto. Departamento de Ingeniería Metalúrgica

jeanette_hernandez2000@yahoo.com, jphernandez@unexpo.edu.ve

RESUMEN: Los diagramas de Pourbaix también llamados diagramas de Potencial-pH se utilizan para ayudar en la predicción de los estados más estables de un metal, sus productos de corrosión, y sus iones asociados en una solución acuosa. Estos se presentan como un gráfico de potencial de equilibrio frente a la actividad de iones hidrógeno. Aún cuando la adición de iones al sistema de equilibrio puede modificar el diagrama, como por ejemplo los iones orgánicos, el mismo nos sirve de referencia para determinar cómo actúan ciertos compuestos en los problemas asociados a la corrosión. Este trabajo recopila investigaciones que incluyen cálculos termodinámicos que implican la construcción de diagramas de Pourbaix para los casos donde se adicionan compuestos o iones que modifican los diagramas simples Metal-H₂O, lo cual permite su comparación y establecer su efecto sobre las zonas del diagrama donde el material esta inmune, se pasiva o se corroe. Esta revisión permitió concluir que el comportamiento a la polarización anódica de los metales en medios acuosos puede ser comparado con los diagramas de Pourbaix para establecer las especies más termodinámicamente estables que generen la pasivación; así mismo, se estableció que los diagramas Potencial-pH pueden proporcionar la orientación para la evaluación experimental de los inhibidores de corrosión y de agentes secuestrantes y finalmente determinar que la presencia de un compuesto en el diagrama puede indicar una interacción que afecta la corrosión.

Palabras claves: Termodinámica, Diagrama de Pourbaix, Corrosión.

POURBAIX DIAGRAM: THERMODYNAMICS TOOL APPLIED TO CORROSION PROBLEMS

ABSTRACT: Pourbaix diagrams also called potential-pH diagrams are used to help in predicting the most stable of a metal, its corrosion products, and their associated ions in aqueous solution. These are presented as a graph of potential balance against the activity of hydrogen ions. Although the addition of ions to balance system can modify the diagram, such as organic ions, the same reference serves to determine how certain compounds act on the problems associated with corrosion. This work compiles research involving thermodynamic calculations involving the construction of Pourbaix diagrams for cases where compounds or ions are added to modify the Metal-H₂O simple diagrams, allowing comparison and to establish its effect on areas of the diagram where the material is immune, passive or corrode. This review concluded that the anodic polarization behavior of metals in aqueous media can be compared with the Pourbaix diagrams to establish the most thermodynamically stable species that produce passivation, likewise, was established that the potential-pH diagrams can provide guidance for the experimental evaluation of corrosion inhibitors and sequestering agents, and finally establish that the presence of a compound in the diagram may indicate an interaction that affects corrosion.

Keywords: Pourbaix Diagrams, Thermodynamics, Corrosion.

1. INTRODUCCIÓN

Los diagramas potencial-pH, también conocidos como diagramas de Pourbaix, son representaciones gráficas de la estabilidad de un metal y sus productos de corrosión en función del potencial y el pH (acidez o alcalinidad) de la solución acuosa. Tales diagramas se construyen a partir de cálculos termodinámicos basados en la ecuación de Nernst y los datos de solubilidad de diversos compuestos metálicos y muestran tres zonas bien definidas: una zona de inmunidad, donde el metal permanece en forma metálica; una zona de corrosión, donde el metal pasa a una forma iónica; y una zona pasiva donde el metal forma capas de productos con el Oxígeno y el Hidrógeno, que podrían inhibir el proceso corrosivo. Tales diagramas pueden ser utilizados para predecir la dirección espontánea de reacciones, estimar la estabilidad y la composición de los productos de corrosión y predecir los cambios ambientales que eviten o reduzcan la corrosión.

Es importante destacar las limitaciones en el uso de estos diagramas, los cuales representan solo condiciones de equilibrio y por lo tanto no predicen la velocidad de una reacción. Por otra parte, el supuesto tácito de que los productos de corrosión (óxidos, hidróxidos, etc) pueden conducir a la pasividad, no siempre es cierto; además la posibilidad de precipitación de otros iones como cloruros, sulfatos y fosfatos, ha sido ignorada.

Aún con las limitaciones de los diagramas de Pourbaix, los mismos pueden ser usados como una ayuda práctica en el diseño de experimentos adecuados para la predicción de la corrosión. Los investigadores han discutido en detalle cómo estos diagramas se puede conectar con el mundo real y una conclusión importante fue que mientras todos los componentes significativos para el proceso de corrosión se incluyan en el cálculo, se obtendrá una indicación razonable que puede obtenerse mediante una medida real del pH o del potencial de corrosión comparado con lo calculado en los esquemas teóricos.

En vista de lo anterior, este trabajo recopila investigaciones que incluyen cálculos termodinámicos que implican la construcción de diagramas de Pourbaix para los casos donde se adicionan compuestos o iones que modifican los diagramas simples Metal-H₂O, lo cual permite su comparación y establecer su efecto sobre las zonas del diagrama donde el material esta inmune, se pasiva o se corroe.

2 .PARTE EXPERIMENTAL

A continuación se explican de forma general los experimentos desarrollados para cada una de las investigaciones consideradas en este trabajo.

2.1. Diagramas de Pourbaix para el Níquel en soluciones acuosas concentradas de bromuro de litio a 25 °C [4]

Este trabajo predijo las condiciones generales de inmunidad, pasivación y corrosión de Níquel en soluciones acuosas concentradas de LiBr. Los Diagramas de Pourbaix se desarrollaron para soluciones con concentraciones de 400 g/l, 700 g/l y 800 g/l de LiBr, que son las concentraciones comunes que se encuentran en diferentes partes de los dispositivos de absorción de los sistemas de refrigeración y se compararon con el sistema simple de Ni-H₂O a 25 ° C.

Los diagramas se construyeron a partir de la data de la energía libre de formación de todas las especies consideradas, tal como se observa en la Tabla 1.

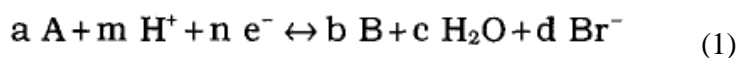
TABLA 1. Energía Libre de Formación (ΔG_f°) a 25°C para el sistema Ni-Br⁻-H₂O

Species	Oxidation Number ^(A)	State ^(B)	ΔG_f° (KJ/mol)
H+		aq	0
H ₂		g	0
O ₂		g	0
H ₂ O		l	-237.178
OH ⁻		aq	-157.293
Ni	0	s	0
NiH _{0.5}	?	s	5.9
β -Ni(OH) ₂	II	s	-458.93
NiO	II	s	-211.10
NiOOH (beta phase)	III	s	-328.6
NiO ₂ (gamma phase)	IV	s	-193.5
Ni ²⁺	II	aq	-46.3
NiOH ⁺	II	aq	-227.2
Ni(OH) ₂	II	aq	-406.0
Ni(OH) ₂ ⁻	II	aq	-586.5
Ni(OH) ₂ ²⁻	II	aq	-743.7
Br ⁻		aq	-103.97
NiBr _{2(l)}	II	s	-213
NiBr ₂ ·6H ₂ O	II	s	-1,646.51
NiBr _{2(aq)}	II	aq	-253.6

^(A) Oxidation number for the nickel species.

^(B) aq = aqueous, s = solid, l = liquid, and g = gas.

Las ecuaciones de las diferentes reacciones fueron desarrolladas para todas las especies en el sistema Ni-Br⁻-H₂O. Pares de especies (A y B) fueron consideradas en cada reacción junto con el ion H⁺, la carga eléctrica, H₂O, y el ion Br⁻, siendo la ecuación general la siguiente:



Para el sistema Ni-H₂O, el número de reacciones fue de 55. Fueron consideradas catorce especies en el sistema Ni-Br⁻-H₂O y las reacciones incrementaron de 55 a 91 y fueron divididas en cuatro tipos: electroquímicas que involucran H⁺, electroquímicas que no involucran H⁺, químicas que involucran H⁺ y químicas que no involucran H⁺; así mismo en cada tipo de reacción se establecieron reacciones homogéneas o heterogéneas (con una o dos especies sólidas).

El procedimiento convencional fue utilizado para el cálculo del equilibrio electroquímico y químico a partir de la data de la Tabla 1, utilizando para cada caso las siguientes ecuaciones:

$$E = E^\circ + \frac{R T}{n F} \ln \left[\frac{(A)^a (H^+)^m}{(B)^b (H_2O)^c (Br^-)^d} \right] \quad (2), \text{ donde} \quad E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{n F} \quad E^\circ \text{ es el potencial estándar (V),}$$

R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta, F es la constante de Faraday, n es el número de electrones transferidos y (A), (H⁺), (B), (H₂O) y (Br⁻) son las actividades de las especies involucradas en la reacción.

Si la reacción es electroquímica e involucra H⁺, la ecuación nos queda:

$$E = E^\circ + \frac{2.303 R T}{n F} \log \left[\frac{(A)^a}{(B)^b (H_2O)^c (Br^-)^d} \right] - \frac{m 2.303 R T}{n F} \text{pH} \quad (4),$$

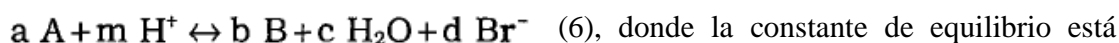
En este caso, E es función del pH y es representada por una línea oblicua en el diagrama de Pourbaix.

Si la reacción es electroquímica y no involucra H⁺, la ecuación queda representada por:

$$E = E^\circ + \frac{2.303 R T}{n F} \log \left[\frac{(A)^a}{(B)^b (H_2O)^c (Br^-)^d} \right] \quad (5)$$

Como E es independiente del pH, representa una línea horizontal en el diagrama de Pourbaix.

Cuando la reacción es química e involucra H⁺, la ecuación (1) se simplifica a:



dada:

$$K = \left[\frac{(B)^b (H_2O)^c (Br^-)^d}{(A)^a (H^+)^m} \right] \quad (7), \text{ sabiendo que} \quad \log K = -\frac{\Delta G^\circ}{2.303 R T} \quad \text{y} \quad \text{pH} = -\log (H^+), \text{ nos queda que:}$$

$$\text{pH} = \frac{\log K - \log \left(\frac{(B)^b (H_2O)^c (Br^-)^d}{(A)^a} \right)}{m} \quad (8), \text{ como pH es independiente de E, es representado como una línea vertical en el diagrama de Pourbaix.}$$

Si la reacción química no involucra H^+ , la constante de equilibrio se simplifica pero no puede ser representada en el diagrama de Pourbaix, pero puede ser considerada su condición de equilibrio, calculando ΔG° .

En la Tabla 2 podemos observar las reacciones electroquímicas que no involucran H^+ , consideradas en este trabajo; así mismo se distinguen las reacciones que coinciden con el diagrama de Pourbaix convencional Ni-H₂O.

TABLA 2. Reacciones electroquímicas que no involucran H^+

Type	Equation	Number
Heterogenous with two solid species	$NiBr_{(aq)} + 2 e^- \rightleftharpoons Ni + 2 Br^-$	1
	$NiBr_2 \cdot 6H_2O + 2 e^- \rightleftharpoons Ni + 6 H_2O + 2 Br^-$	2
Heterogeneous with one solid species	$Ni^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Ni$	3
	$NiBr_{(aq)} + 2 e^- \rightleftharpoons Ni + 2 Br^-$	4
	$NiOOH$ (beta phase) + $H_2O + e^- \rightleftharpoons Ni(OH)_2$	5
	NiO_2 (gamma phase) + $2 H_2O + 2 e^- \rightleftharpoons Ni(OH)_2$	6

^(a) Solid species are typed in bold letters. Reactions used for the construction of the Pourbaix diagram for the simple Ni-H₂O system are shaded.

2.2. Comportamiento de la polarización anódica del Cobre en soluciones acuosas concentradas de bromuro de litio y la comparación con los diagramas de Pourbaix [5]

El objetivo del presente trabajo fue estudiar el comportamiento de la polarización anódica del cobre en soluciones de LiBr con concentraciones de 400 g/l y 700 g/l que cubren el rango de temperatura de 25 °C a 40 °C. El comportamiento de la polarización anódica se comparó con los respectivos diagramas de Pourbaix (diagramas potencial-pH).

Se construyeron curvas de polarización para las concentraciones y las temperaturas citadas, determinando la densidad de corriente máxima (i_p) y el potencial máximo (E_p) para todos los picos de corriente anódica medidos en las curvas de polarización. Además se determinaron los productos de corrosión que generan la polarización anódica mediante la comparación con los diagramas de Pourbaix Cu-Br⁻-H₂O.

2.3. Diagramas Potencial-pH (Pourbaix) como ayuda para la detección de la protección a la corrosión de Inhibidores y Agentes Secuestrantes [7]

En este trabajo el esfuerzo se basó en el concepto de que si un producto entre un metal y una especie disuelta es termodinámicamente estable en el rango de potencial y el pH de interés, esta molécula

puede ser un inhibidor de la corrosión o un agente secuestrante, siendo los diagramas usados para su confirmación. Los sistemas considerados fueron Acero - Ácido Tartárico, Cobre- Ácido Hipúrico, Cobre-1 hidroxietilideno-1,1 Ácido difosfónico (HEDP) y Níquel- Ácido Glutámico. La generación de los diagramas potencial-pH se efectuaron a través de aplicaciones basadas en la Web y la data termodinámica fue obtenida de tabulaciones.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1. Diagramas de Pourbaix para el Níquel en soluciones acuosas concentradas de bromuro de litio a 25 °C

En la Figura 1 se presentan los diagramas de Pourbaix simplificados obtenidos, donde se compara el sistema simple Ni-H₂O a 25°C con los diagramas que muestran el efecto de la actividad del Br⁻, donde observa que el aumento de la actividad del ión Br⁻ cambió el área de corrosión a potenciales más bajos y más altos valores de pH.

3.2. Comportamiento de la polarización anódica del Cobre en soluciones acuosas concentradas de bromuro de litio y la comparación con los diagramas de Pourbaix

En las Figuras 2 y 3, se presenta el comportamiento de la polarización anódica y los diagramas de Pourbaix del cobre en soluciones de LiBr con concentraciones de 400 g/l y 700 g/l a una temperatura de 25 °C.

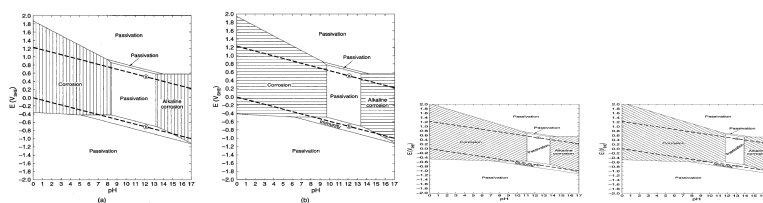


FIGURA 1. Diagramas de Pourbaix simplificado para el Níquel en H₂O a 25 °C: (a) en ausencia de iones Br⁻, (b) para una actividad de Br⁻ de 15,61 (concentración de LiBr de 400 g/l), (c) para una actividad de Br⁻ de 194,77 (concentración de LiBr de 700 g/l), para una actividad de Br⁻ de 650,06 (concentración de LiBr de 850 g/l), considerando una actividad de 10⁻⁶ de las especies solubles de Níquel.

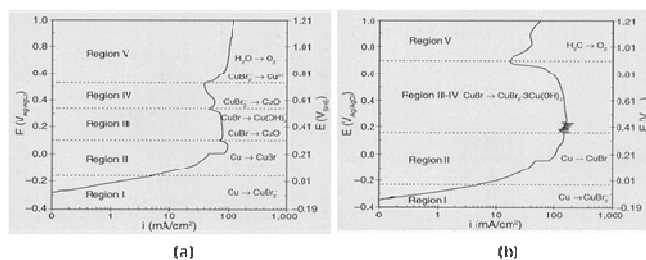


FIGURA 2. Curvas de Polarización para el Cobre a 25 °C: (a) para una concentración de LiBr de 400 g/l (pH=6,8), (b) para una concentración de LiBr de 700 g/l (pH=5,65)

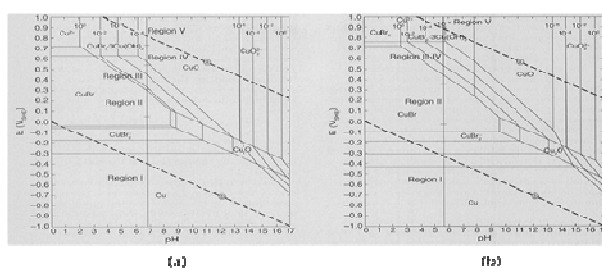


FIGURA 3. Diagramas de Pourbaix para el Cobre a 25 °C: (a) para una concentración de LiBr de 400 g/l, (b) para una concentración de LiBr de 700 g/l

Al comparar la curva de polarización del Cobre en una solución con una concentración de 400 g/l de LiBr (pH=6,80) con su respectivo diagrama de Pourbaix se observa una región inicial activa donde ocurre disolución del cobre correspondiente a la formación de complejos de $CuBr_2^-$, seguido por cuatro picos de corriente anódica. El primer pico corresponde a la nucleación y crecimiento de un film poroso de CuBr. Los picos 2 y 3 están asociados respectivamente con la formación de películas pobremente protectoras de CuO y Cu(OH)₂. El pico 4 fue asociado con la oxidación de $CuBr_2^-$ a CuO. Finalmente, una nueva región activa aparece, asociada inicialmente con la oxidación de $CuBr_2^-$ a Cu^{2+} , y luego a mayores potenciales con la oxidación de agua a oxígeno.

Por otra parte, la curva de polarización del cobre en una solución con una concentración de 700 g/l de LiBr (pH=5,65) con su respectivo diagrama de Pourbaix mostró una región inicial activa donde ocurre disolución del cobre correspondiente a la formación de complejos de $CuBr_2^-$, seguido por dos picos de corriente anódica. El primer pico corresponde a la nucleación y crecimiento de un film poroso de CuBr. El pico 2 está asociado con la oxidación de CuBr a la forma de una película pasiva $CuBr \cdot 3Cu(OH)_2$. El

pico 4 fue asociado con la oxidación de CuBr_2^- a CuO . Finalmente, una nueva región activa aparece, asociada con la evolución de oxígeno.

Al comparar las curvas de polarización del cobre para las condiciones señaladas (Figura 4), observamos que al incrementar la concentración del LiBr desde 400 g/l a 700 g/l a 25°C , la corriente de pasivación aumenta y el potencial de pasivación cambia a valores más positivos, lo cual restringe el área pasiva y hace más difícil la pasivación. Esto último es corroborado en los diagramas de Pourbaix simplificados observados en la Figura 5.

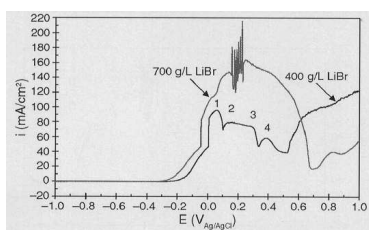


FIGURA 4. Curvas de Polarización para el Cobre a 25°C

3.3. Diagramas Potencial-pH (Pourbaix) como ayuda para la detección de la protección a la corrosión de Inhibidores y Agentes Secuestrantes

En la Figura 6 se observan los diagramas de Pourbaix para el sistema Acero - Ácido Tartárico, los cuales se construyeron a 35°C y a una concentración de 10^{-3} del ión tartrato⁻², donde se observa la formación de un compuesto de ácido tartárico y Fe(II) en un rango de pH y potenciales que reemplaza el ión Fe^{+2} . Este comportamiento confirma el hecho de que se use el ácido tartárico en concentraciones entre 10 y 100 ppm para reducir la velocidad de corrosión del acero en servicio de agua de enfriamiento a temperaturas de 35°C a 50°C y pH ligeramente alcalino (8,5).

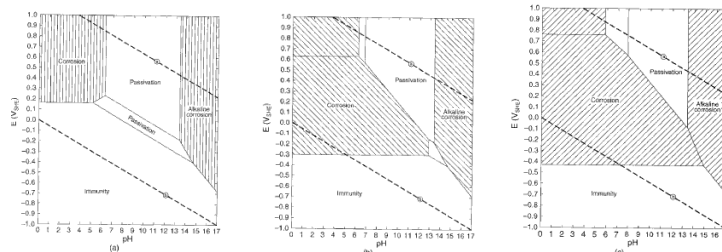


FIGURA 5. Diagramas de Pourbaix para el Cobre a 25°C : (a) sin LiBr , (b) para una concentración de LiBr de 400 g/l, (c) para una concentración de LiBr de 700 g/l

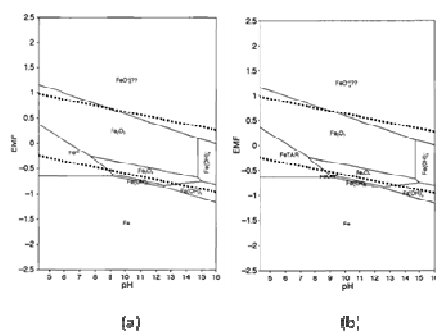


FIGURA 6. Diagramas de Pourbaix para el Hierro: (a) sin ión tartrato⁻², (b) con una concentración de 10^{-3} del ión tartrato⁻²

En la Figura 7 se observan los diagramas de Pourbaix para el sistema Cobre - HEDP, los cuales se construyeron a una concentración de 10^{-4} de HEDP, donde se observa la formación de varios compuestos HEDP y Cu en un rango de pH y potenciales que reemplaza el ión Cu^{+2} . Este comportamiento confirma el hecho de que se sugiera usar el HEDP en concentraciones entre 20 ppm en un rango de pH entre 2,5 y 7, como secuestrante del Cobre para aplicaciones en la galvanoplastia y la extracción de mineral.

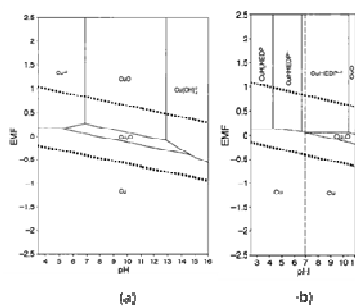


FIGURA 7. Diagramas de Pourbaix para el Cobre: (a) sin HEDP, (b) con una concentración de 10^{-4} HEDP

4. CONCLUSIONES

- Los diagramas de Pourbaix son una referencia para establecer el efecto que tiene la presencia de iones en un sistema acuoso y poder analizar problemas de corrosión.
- El comportamiento a la polarización anódica de los metales en medios acuosos puede ser comparado con los diagramas de Pourbaix para establecer las especies más termodinámicamente estables que generen la pasivación.

- Los diagramas Potencial-pH pueden proporcionar la orientación para la evaluación experimental de los inhibidores de corrosión y de agentes secuestrantes.

REFERENCIAS

- [1] Carriazo J, Uribe- Pérez M, Hernández- Fandiño O, “Diagramas de predominancia, de Frost y de Pourbaix: tres contextos para desarrollar competencias en procesos de óxido-reducción”. Scientia et Technica Año XIII, No 34, Mayo de 2007. Universidad Tecnológica de Pereira.
- [2] Jones D, “A Thermodynamic Interpretation of Microbiologically Influenced Corrosion”. 2002. Corrosion 58.
- [3] Kurov O, “Plotting Alloy Corrosion State Diagrams”. 2001. Corrosion 57.
- [4] Muñoz -Portero M, Garcia-Antón J, Guiñon J, Pérez – Herranz V, “Pourbaix Diagrams for Níquel in Concentrated Aqueous Lithium Bromide Solutions at 25°C”. Corrosion. Julio 2007, Vol. 63, N° 7.
- [5] Muñoz -Portero M, Garcia-Antón J, Guiñon J, Pérez – Herranz V, “Anodic Polarization Behavior of Cooper in Concentrated Aqueous Lithium Bromide Solutions and Comparison with Pourbaix Diagrams”. Corrosion. Mayo2005, Vol.61, N° 5.
- [6] Muñoz -Portero M, Garcia-Antón J, Guiñon J, Pérez – Herranz V, “Pourbaix Diagrams for Chromium in Concentrated Aqueous Lithium Bromide Solutions at 25°C”. Corrosion. Enero 2009, Vol. 51.
- [7] Silverman D, Silverman A, “Potencial-pH (Pourbaix) Diagrams as Aids for Screening Corrosion Inhibitors and Sequestering Agents”. Corrosion. Mayo 2010, Vol.66, N° 5.
- [8] Wolfenstine J. “Stability Predictions of Solid Li-ion conducting membranes in aqueous solutions”. Journal of Materials Science. Julio 2010, Vol. 45 N° 14.