

PASIVIDAD DE LOS METALES Y ALEACIONES

PEDRO PABLO TORRES MEDINA
Ingeniero en Metalurgia M.Sc.
Profesor Titular
Departamento de Diseño, Materiales y Procesos
Facultad de Ingeniería
Universidad Francisco de Paula Santander

E En el presente trabajo se pretende entender el concepto de pasividad en metales y aleaciones; la diferencia de la resistencia a la corrosión de metales pasivos y no pasivos como también la influencia de iones agresivos existentes en el medio donde se utilizan materiales como aluminio y acero inoxidable AISI 430.

Las aleaciones pasivas podrían dar buenos resultados cuando se utilizan en medios que producen corrosión por picado, rotura por corrosión bajo esfuerzos, "sensibilización" y corrosión por pilas de aireación diferencial.

1. INTRODUCCION

Metales y aleaciones pasivas son ampliamente utilizadas como materiales de construcción resistentes a la corrosión. La protección a la corrosión en un medio dado depende del contenido de cromo en la aleación, el contenido de cloro y oxígeno en el medio y también de la temperatura.

2. EL FENOMENO DE LA PASIVACION

La pasividad se puede definir como la pérdida de reactividad química experimentada por ciertos metales y aleaciones bajo determinados medios. Algunos metales vienen a ser esencialmente inertes y actúan como si fueran metales nobles.

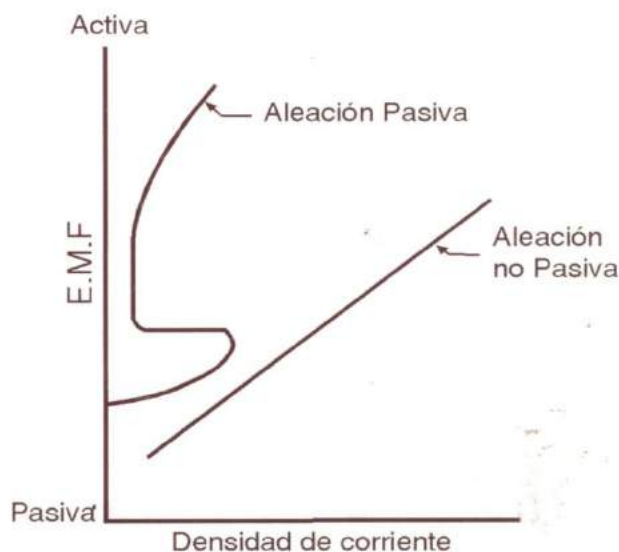


FIGURA 1. Comparación de curvas de Polarización Anódica para materiales pasivos y no pasivos (1)

HEMEROTECA
UFPS

HEMEROTECA
UFPS

Cuando el sobrepotencial está aumentando en dirección activa, la aleación no pasiva continua incremento en la dirección de corriente hasta alcanzar una densidad límite de corriente usualmente atribuida a control difusional.

Cuando el sobrepotencial está aumentando en dirección activa, la aleación pasiva puede aumentar corriente hasta una densidad de corriente crítica. Si el potencial se hace más activo que este valor crítico, la corriente cae a un valor bajo llamado densidad de corriente pasiva. A muy altos sobrepotenciales la corriente se eleva otra vez y aparece la llamada región transpasiva.

Así, dos de los más importantes parámetros que se deben considerar en la pasivación de un metal o aleación son la densidad crítica de corriente y el potencial de pasivación.

3. TEORIA DE LA PASIVACION

Dos teorías básicas han sido consideradas para explicar el fenómeno de la pasivación.

La primera aproximación sugiere que la pasivación es causada por una capa de productos de corrosión en la superficie del metal que inhibe la corrosión posterior. En algunas aleaciones de plomo y aluminio se puede observar el espesor de la capa; en otros materiales tales como aceros inoxidable y titanio la capa se puede observar con la ayuda de equipos especiales.

La segunda aproximación sugiere que la pasividad es el resultado de una o algunas capas absorbidas como resultado de la fuerte atracción catódica de electrones del ánodo.

4. COMPORTAMIENTO DE UN METAL O ALEACION PASIVA

Si consideramos un metal que presenta pasividad, su comportamiento puede ser dividido en tres regiones como se muestra en la Figura 2.

Una región activa donde el comportamiento es idéntico al de el metal no pasivo.

Una región pasiva donde al aumentar la concentración del poder oxidante de la solución o el sobrepotencial hay un rápido decremento de la velocidad de corrosión.

Una región transpasiva donde las velocidades de corrosión aumenta debido a la alta concentración de oxidantes o del sobrepotencial.

Como se puede observar, el fenómeno se debe a la formación de una película de óxido o barrera protectora la cual es estable en un rango considerable de concentración de agente oxidante o de sobrepotencial y es eventualmente destruida en presencia de soluciones de gran poder oxidante o de elevados sobrepotenciales.

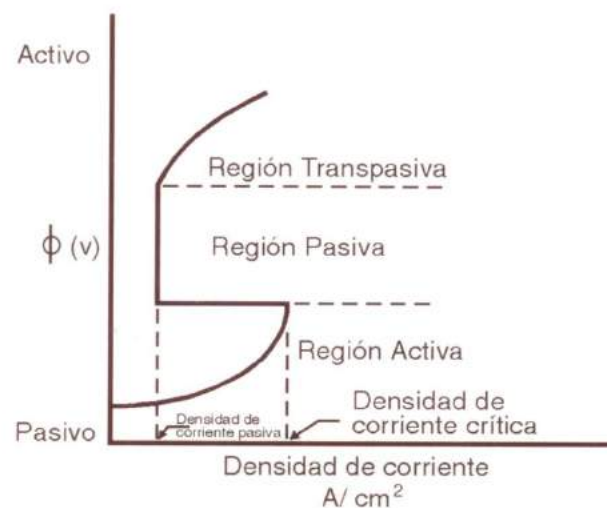
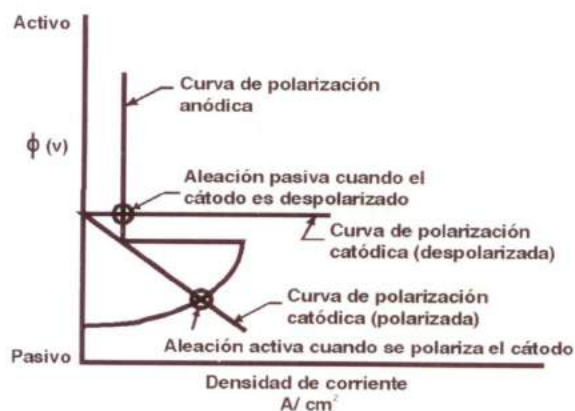
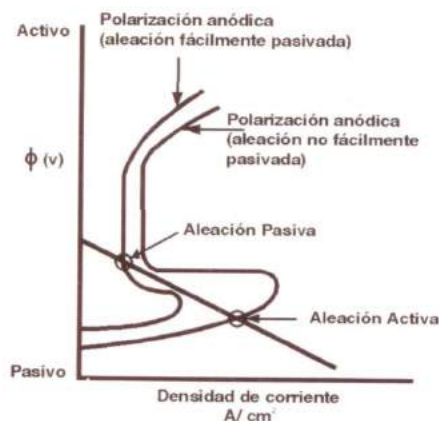


FIGURA 2. Curva de polarización anódica de un material pasivo (I)



(a)



(b)

FIGURA 3. a) Curvas de polarización mostrando pasividad por despolarización del cátodo
b) Curvas de polarización mostrando pasividad por despolarización del ánodo (1)

Las aleaciones que comúnmente muestran pasividad son muy activas en el estado no pasivo. El logro de la pasividad es muy importante para evitar corrosión acelerada. Así una aleación será pasiva en una condición determinada dependiendo de las curvas de polarización anódica y catódica.

Las Figuras 3a y b (1) muestran cómo el cambiar las curvas de polarización anódica y catódica puede dar como resultado la pérdida de la pasivación.

En esas curvas, la caída I.R. en el electrolito se ha despreciado. La intersección de las dos curvas representa la situación de corrosión.

En la Tabla 1 se resumen los factores que afectan la pasivación. El logro de la pasivación en unas condiciones determinadas dependen del valor relativo de todos los factores y no de uno en particular (1).

TABLA 1. Factores que logran control de la Pasivación (1)

FACTOR	EFFECTO	EXPLICACION
Contenido de Cromo	Alto contenido de Cromo ayuda a la pasivación	El cromo desvía la curva anódica a corrientes muy bajas
Temperatura	La baja temperatura ayuda a la pasivación	La baja temperatura desvía ambas curvas de polarización a corrientes muy bajas
Iones Cloruro	Son Iones despasivantes que impiden la pasivación	Iones despasivantes desvían las curvas de polarización anódica a corrientes muy altas.
Oxígeno	El oxígeno ayuda a la pasivación	El oxígeno despolariza la curva catódica



5. PROPIEDADES DE LOS ACEROS INOXIDABLES

La mayoría de las aleaciones pasivas utilizadas en la industria son los aceros inoxidable y en su selección intervienen factores como el costo, la formabilidad, la resistencia mecánica y la resistencia a la corrosión (1).

La resistencia a la corrosión y por supuesto el costo puede aumentarse al aumentar la cantidad de aleantes.

La aleación básica es el acero inoxidable AISI 304 que contiene 18 a 20% de Cromo, 8% de Níquel mostrando moderada resistencia mecánica y a la corrosión. Superior resistencia a la corrosión se obtiene al aumentar el níquel de 10 a 14% y adicionando molibdeno como es el caso del acero AISI 316. Para bajar costos y resistencia a la corrosión se puede eliminar el níquel como es el caso del acero AISI 430 el cual contiene 17% de Cromo (2).

Se recomienda que cuando se tiene menores niveles de cromo se utilicen estos materiales en medios poco severos.

La formabilidad de las aleaciones pasivas es más pobre que la de otras aleaciones de similar resistencia. Esto es particularmente cierto para aleaciones austeníticas debido a la estructura del cristal y a otros factores que tienen que ver con el movimiento de las imperfecciones las cuales son responsables de la deformación.

El trabajado en frío es comúnmente utilizado en aceros inoxidables austeníticos puesto que no reciben ningún otro mecanismo de endurecimiento; por este método, el acero es simplemente deformado a temperatura ambiente mediante laminación. La desventaja es que se introduce al material esfuerzos residuales los cuales junto con los aplicados, producen una disminución en la resistencia a la rotura por corrosión bajo esfuerzos.

El movimiento de las imperfecciones en el cristal y sus interacciones pueden causar puntos de elevada energía, que en presencia de algunos medios corrosivos pueden conducir a una forma de picado del material.

Otro mecanismo de endurecimiento es aumentar el contenido de carbono, por ejemplo, el acero AISI 405 al aumentar el carbono de 0.08 a 0.15%, aumenta la resistencia de 50.000 Psi a 100.000 Psi.

También se puede obtener endurecimiento a través de la fase martensítica mediante tratamiento térmico.

El endurecimiento por precipitación ocurre en los aceros inoxidables en forma similar a las aleaciones de aluminio.

Combinando la reacción martensítica y el endurecimiento por precipitación se pueden alcanzar resistencias de 250.000 Psi.

6. CORROSION DE LOS ACEROS INOXIDABLES

Son cuatro los mecanismos de corrosión de los aceros inoxidables: corrosión por picado, rotura por corrosión bajo esfuerzos, "sensibilización" por soldadura y celdas empobrecidas de oxígeno.

6.1 EL PICADO

Es una forma de ataque localizado que se caracteriza por formar hoyos a través de la pieza metálica. Una de sus características es que puede hacer fallar el equipo con un mínimo de pérdida de peso de la estructura total.

En la práctica es difícil poder detectar los hoyos debido a su pequeño tamaño y a que se encuentran cubiertos con productos de corrosión.

El proceso de corrosión por picado es un tipo de reacción anódica y autocatalítica, es decir, produce condiciones estimulantes que permiten una continua actividad del hoyo (3).

Como causas generales de la corrosión por picado se pueden citar:

- ◆ Inhomogeneidad en las aleaciones causadas por segregación u operaciones de trabajado en frío.
- ◆ Los aceros inoxidables son muy susceptibles a las celdas de concentración de oxígeno puesto que este es necesario para la pasivación.

Cuando existen porciones de estructura inmersas en medios empobrecidos de oxígeno se convierten en ánodos conectados a grandes cátodos. En la práctica, el mugre y depósitos de agua son causas típicas de celdas con inanición de oxígeno. Esta forma de corrosión puede ser eliminada con la limpieza superficial.

◆ En una aleación homogénea puede ocurrir picado debido a causas electroquímicas. Si la curva de polarización catódica cruza la curva de polarización anódica en la región activa, la aleación será activa; si esta la cruza en la región pasiva será pasiva y si la cruza en la región intermedia la aleación será en partes pasiva y en partes activa. Si las regiones activas son pequeñas y las regiones pasivas grandes la aleación puede picarse como se muestra en la figura 4. (1).

El picado puede evitarse por cualquier aumento o disminución de la polarización de el cátodo para evitar la región de picado. También puede ser afortunado cambiar la composición de la aleación.

6.2 ROTURA POR CORROSION BAJO ESFUERZOS

La rotura por corrosión bajo esfuerzos es un modo de falla común particularmente en aceros de grado austenítico cuando son expuestos a medios con iones cloruros y tensiones (2).

El proceso suele comenzar en los sitios de corrosión localizada, como fisuras intergranulares que actúan como entalla o por grietas o cualquier sitio de nivel energético más alto que el resto de material y por lo tanto susceptible de corroerse.

Una vez comenzada la corrosión esta progresa por efecto de área, por rotura de la película a causa de las tensiones aplicadas y porque la progresiva deformación producida introduce energía y hace a la zona afectada cada vez más anódica.

Se evita o aminora este proceso con un alivio de tensiones aplicado al material antes de exponerlo al medio corrosivo; con un diseño adecuado para evitar grietas, ángulos o entallas de todo tipo o bajando la corrosividad del medio con el agregado de inhibidores de la corrosión.

6.3 SENSIBILIZACION

Cuando aleaciones bajas en carbono, son calentadas en un rango de temperatura de 420 a 800°C, se observa una pérdida en la resistencia a la corrosión en los límites de grano (2).

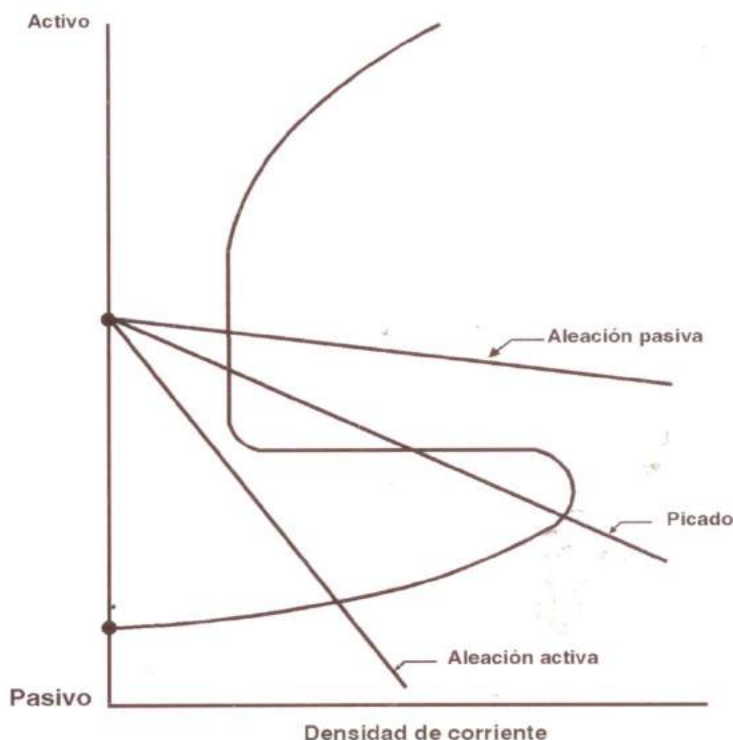


FIGURA 4. Curvas de Polarización mostrando picado (1)

Esta "sensibilización" resulta en una corrosión severa en los pequeños límites de grano con respecto a un cordón de granos grande de carburos pasivos haciendo de cátodos. La pérdida en resistencia a la corrosión se relaciona con la formación de carburos de cromo que removieron el cromo de la solución en el límite de grano el cual no tiene el cromo suficiente para la pasivación.

La severidad del problema depende de la disminución de la cantidad de cromo en la zona aledaña a los carburos, el nivel de oxígeno y de cloro en el medio y de la temperatura.

La "sensibilización" puede ocurrir también durante la soldadura. Se puede evitar no calentando la aleación en la región de "sensibilización", por disminución del carbono durante la fabricación de la aleación, por calentamiento de la aleación a altas temperaturas para redissolver los carburos de cromo seguido de un temple o por adición de elementos estabilizadores de carbono tales como titanio o columbio, los cuales reaccionan con el carbono dejando libre el cromo en la solución sólida.

7. COMPORTAMIENTO DE LA CAPA PASIVA DEL ALUMINIO INMERSO EN AGUA DE MAR Y DEL ACERO AISI 430 EN ACIDO SULFURICO.

La corrosión por picado ocurre sobre superficies metálicas pasivas, es decir, protegidas por capas delgadas de óxido, las cuales usualmente tienen un espesor de 10Å . (4).

Cuando un metal se encuentra bajo la influencia de iones "agresivos" tales como aniones cloruros, tiene lugar un ataque localizado, causando la formación de hoyos hemisféricos o poligonales que reciben el nombre de picado.

En el hoyo ocurre una alta rata de corrosión, puesto que su superficie está en estado activo, esto es, la capa pasiva ha desaparecido quedando en directo contacto con el electrolito, originándose una reacción electroquímica anódica.

Al experimentar un electrodo de aluminio inmerso en agua de mar se puede concluir que la capa pasiva de óxido de aluminio Al_2O_3 , fue deteriorada por la acción de los iones de cloruro a un valor de 0.72 V (E.S.C.) como se muestra en la Figura 5.

El electrodo de acero inoxidable AISI 430 inmerso en ácido sulfúrico (1N) presenta las tres zonas características de una curva de polarización como se muestra en la figura 6. Se observa que la capa pasiva se destruye a un valor de potencial de 1.44 V (E.S.C.) a partir del cual el material es activo.

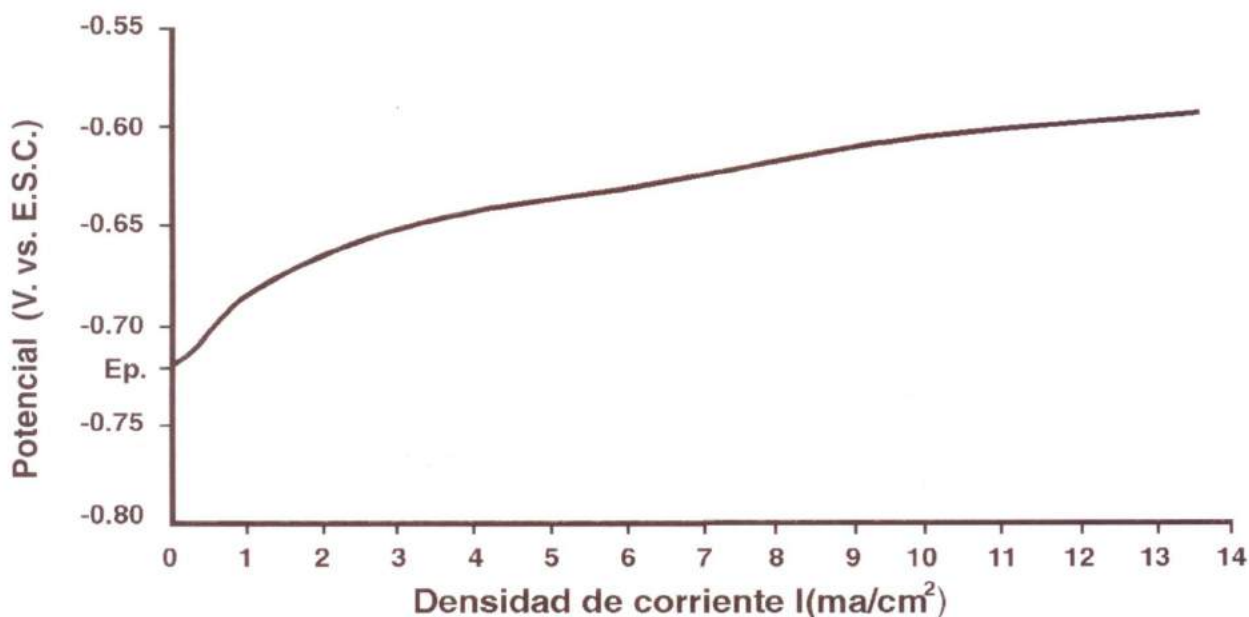


FIGURA 5. Curva de Polarización Anódica del Aluminio en Agua de Mar.

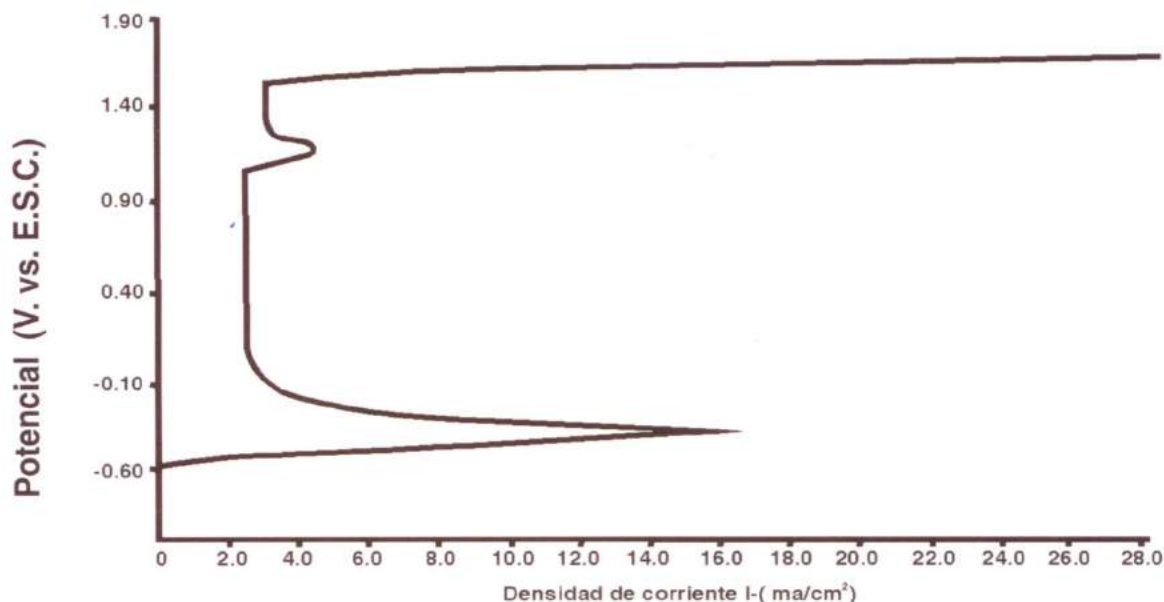


FIGURA 6. Curva de Polarización Anódica del Acero inoxidable 304 en solución de H_2SO_4 (1N).

CONCLUSIONES

La capa pasiva en el aluminio es de la forma Al_2O_3 y en el acero inoxidable Cr_2O_3 .

Es de importancia conocer experimentalmente la curva de polarización anódica y catódica de los metales y aleaciones para asegurar que se debe trabajar en la zona pasiva.

Si los materiales son utilizados en medios "agresivos" es necesario controlarlos mediante la adición de inhibidores o aplicar protección catódica para mantener su potencial de trabajo en la zona de seguridad.

BIBLIOGRAFIA

1. ROSER, W.R. and Rizzo, F.E. The Corrosión Engineer's Look at Passive Alloys. University of Texas. El Paso Texas. 1983.
2. FONTANA, M. G. and GREENE, N.D. Corrosión Engineering Secon Edition, Mc.Graw-Hill. 1978.
3. GALVELE, J. R. Corrosión de Metales. Comisión de Energía Atómica. Argentina (1979).
4. VETTER, K.J. and STREHBLOW, H. Localized corrosión, NALE Houston (1974).

HEMEROTECA

Universidad del Valle

BIBLIOTECA