



DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA
CATEDRA DE PROTECCIÓN DE MATERIALES
PRACTICA DE LABORATORIO N° 7

INHIBIDORES Y PASIVADORES

Objeto de la Experiencia:

Determinación de las concentraciones mínimas y máxima de inhibidor que conduzcan a la zona de disolución activa, pasividad y transpasividad, sobre un sustrato de acero arenado.

Fundamento:

Un inhibidor es una sustancia química que adicionada en pequeña concentración a un medio corrosivo (sistema cerrado) reduce eficazmente la velocidad de corrosión. Existen varias clases de inhibidores que se pueden agrupar como sigue: 1) pasivadores, 2) inhibidores orgánicos, que incluyen los compuestos en forma de pastas y los inhibidores de decapado, y 3) inhibidores en fase vapor.

Los pasivadores son por lo general sustancias oxidantes inorgánicas, por ejemplo, cromatos, nitritos y molibdatos, que pasivan el metal y desplazan el potencial de corrosión varias décimas de voltio hacia valores más nobles. Los inhibidores no pasivantes tales como los inhibidores de corrosión son por lo común sustancias orgánicas que sólo tienen un ligero efecto sobre el potencial de corrosión, cambiándolo bien en sentido más noble o más activo, normalmente no más que unos pocos mili o centivoltios.

Estos inhibidores son sustancias de baja, pero apreciable, tensión de vapor, cuyo vapor tiene propiedades inhibidoras de corrosión. Se emplean para proteger temporalmente piezas importantes de máquinas, por ejemplo, rodamientos y otros artículos acabados de acero, contra la formación de

herrumbre por la humedad durante el transporte y el almacenamiento. Presentan la ventaja sobre los compuestos antioxidantes en forma de pasta, de su fácil aplicación y la posibilidad del empleo inmediato del artículo protegido sin necesidad de tener que eliminar películas residuales de aceite o grasa.

Pasividad

Un metal pasivo es aquel que es activo en la serie electroquímica, pero que no obstante sólo se corroe a velocidad muy pequeña. La pasividad es la propiedad fundamental de la resistencia útil y natural a la corrosión de muchos metales estructurales, incluidos el aluminio, cromo y aceros inoxidable. Algunos metales y aleaciones se pueden pasivar por exposición a medios pasivadores, por ejemplo, el hierro en soluciones de cromatos o nitritos, o por polarización anódica a densidades de corriente lo suficiente elevadas, por ejemplo, en SO_4H_2 .

Definición 1. Un metal activo en la serie electroquímica o una aleación compuesta por metales de tal clase, se considera pasivo cuando su comportamiento electroquímico llega a ser el de un metal apreciablemente menos activo o metal noble.

Definición 2. Un metal o aleación es pasivo si resiste sustancialmente a la corrosión en un medio donde termodinámicamente hay una gran disminución de energía libre asociada con su paso desde el estado metálico a los apropiados productos de corrosión.

Características de la pasivación, el potencial de Flade

Se supone que se hace al hierro ánodo en 1N, dispuesto de forma tal que a medida que el potencial se incrementa gradualmente, la corriente de polarización correspondiente alcanza cualquier valor que se requiera para mantener el potencial predominante. Esto se puede realizar por medio de un aparato llamado *potencistato* que ajusta automáticamente la corriente al potencial, en muchos casos por medio de un circuito eléctrico apropiado. La curva de polarización así obtenida se denomina curva de polarización

potenciostática por contraste con una curva galvanoestática, que se obtiene por medio de un circuito en el cual la corriente se mantiene constante y el potencial se deja variar a discreción.

La curva de polarización potencioestática suministra más información que la curva galvanoestática en el aspecto de que corresponde más próximamente al comportamiento real de los metales pasivos en las pilas galvánicas. El hierro es activo a densidades de corriente pequeñas y se corroe anódicamente como Fe^{++} , de acuerdo con la ley de Faraday. A medida que aumenta la corriente, se forma una película aislante sobre la superficie del electrodo. A una densidad de corriente crítica, $i_{(crítica)}$ de unos 200 mA/cm^2 (mayor cuando se agita el medio o se rebaja su pH), la corriente cae bruscamente a un valor de magnitud inferior llamado densidad de corriente de pasivación [$i_{(pasiva)}$]. El valor de estado estable de $i_{(pasiva)}$ es aproximado a $7 \mu\text{A/cm}^2$. En este punto, se disuelve la gruesa película aislante, que es remplazada por una película mucho más delgada y el hierro se hace pasivo. Durante la posterior variación del potencial, la densidad de corriente se estaciona en el bajo valor mencionado y el producto de corrosión es ahora Fe^{+3} . A unos $1,2 \text{ V}$ se alcanza el potencial de equilibrio del electrodo de oxígeno, pero no hay desprendimiento de oxígeno apreciable hasta que el potencial excede el valor de equilibrio en varias décimas de voltio (sobretensión de oxígeno). La verdadera densidad de corriente crítica para conseguir la pasivación del hierro en ausencia de una capa de producto de reacción aislante se estima en alrededor de $10 \text{ a } 20 \text{ A/cm}^2$.

El potencial noble al que se llega justamente antes del rápido descenso del valor pasivo, según halló Flade es más noble cuanto más ácida es la solución en la cual decrece la pasividad. Este potencial característico se denominó más tarde potencial de Flade, y Franck descubrió que era una función lineal del pH.

Comportamiento de los pasivadores

Se obtiene el mismo potencial Flade tanto si el hierro se pasiva por acción del NO_3H concentrado como cuando se polariza anódicamente en ácido sulfúrico, lo que indica que la película pasiva es la misma en ambos casos. De hecho, cuando se pasiva el hierro por inmersión en soluciones de cromatos,

nitritos, molibdatos, tungstos, ferratos o pertecnetatos (llamados pasivadores) los correspondientes potenciales Flade son también muy parecidos a los valores obtenidos por otros métodos. De aquí se puede llegar a la conclusión de que la película pasiva formada sobre el hierro es en esencia la misma, independientemente del proceso de pasivación. Los pasivadores se reducen en las áreas catódicas a una densidad de corriente equivalente a la densidad de corriente verdadera de las áreas anódicas igualando o excediendo $i_{(crítica)}$ [10-20/A/cm²] para la pasivación del hierro. El pasivador se reduce sobre una gran área catódica de la superficie del metal en una extensión no menor de la que es necesaria para formar una película pasiva equivalente químicamente en las pequeñas áreas anódicas residuales. A su vez, las pequeñas áreas pasivas adsorben pasivador haciendo de este modo nobles a las áreas contiguas, pasivas o no pasivas, extendiendo así la pasividad. Cuando la película pasiva es completa actúa como cátodo en su totalidad y la reducción subsiguiente del pasivador prosigue a una velocidad mucho más baja, equivalente a la velocidad de rotura de la película pasiva continua. Puesto que la rotura es acelerada por la presencia de cloruros y por las temperaturas elevadas el consumo de pasivador se incrementa de manera equivalente.

Los pasivadores, como grupo, son agentes oxidantes inorgánicos que tienen la propiedad característica de reaccionar lentamente sólo cuando están en contacto directo con hierro, pero que se reducen con más rapidez por las corrientes catódicas. Por esta razón pueden ser primero adsorbidos por la superficie del metal, añadiendo cada punto de adsorción al área catódica. Cuanto más elevada es la concentración del pasivador, mayor es la rapidez de la adsorción y más pequeñas se hacen las áreas anódicas residuales; resulta pues obvio que esta situación favorece el aumento de polarización anódica y al fin la pasivación.

En apariencia se requiere de 1/2 a 2 h para la formación completa de la película pasiva cuando el hierro está sumergido en CrO₄K₂ al 0,1 %; el tiempo más corto corresponde a la solución aireada y el más largo a la solución desaireada.

En el ácido nítrico el despolarizador catódico (pasivador) es el ácido nitroso, NO₂H. Este debe formarse al principio en cantidad suficiente por reacción rápida inicial del hierro con el NO₃H. A medida que se acumula ácido

nitroso, la densidad de corriente anódica aumenta, alcanzando finalmente $i_{(crítica)}$. Por consiguiente, se adquiere la pasividad.

Si el hierro se sumerge primero en una solución diluida de cromato durante un tiempo suficiente (varios minutos), permanece pasivo en NO_3H concentrado sin producirse la reacción inicial en la que se forma NO_2H . La película pasiva se ha preformado por acción del cromato y no es ya necesario el ácido nitroso como despolarizador catódico para alcanzar $i_{(crítica)}$, sino que sólo se requiere en concentraciones suficientes para mantener la película ya presente.

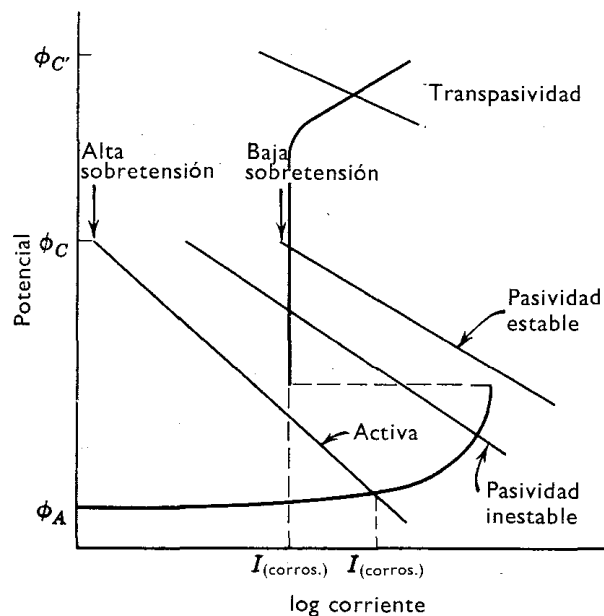


FIGURA 28

Diagrama de polarización de un metal que es activo o pasivo, según la sobretensión de las áreas catódicas (velocidades de reacción catódica distintas).

Empleando el mismo principio fundamental, se puede mejorar mucho la resistencia a la corrosión de muchos metales y aleaciones, por medio de una corriente *anódica* impresa, inicialmente igual o mayor que la corriente crítica de pasividad. El potencial del metal se desplaza dentro de la zona pasiva y la densidad de corriente final y velocidad de corrosión asociada corresponden al bajo valor de $i_{(pasivo)}$.

Este proceso se denomina *protección anódica*, debido a que la corriente fluye en dirección opuesta a aquella que se utiliza en la protección catódica. Sin embargo, mientras que la protección catódica se puede aplicar a los metales pasivos y no pasivos, la protección anódica sólo es aplicable a los que puedan pasivarse cuando se polarizan anódicamente.

Si las curvas de la reacción catódica cortan la curva anódica en un potencial aún más noble que el correspondiente a la pasividad, aumenta mucho sobre el valor de la velocidad de corrosión a potenciales menos nobles comprendidos dentro de la zona pasiva, y los productos de corrosión son $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ y Fe^{+3} . La reacción catódica es el desprendimiento de oxígeno gaseoso. Esta situación se denomina *transpasividad*.

Teorías de la pasividad

Con respecto a la naturaleza de la película pasiva se manifiestan por lo común dos puntos de vista. El primero mantiene que la película pasiva (definición 1 ó 2), es siempre una barrera de difusión formada por una capa de productos de reacción, por ejemplo, un óxido metálico u otro compuesto que separa al metal de su medio y reduce la velocidad de corrosión. A esta teoría también se la asigna algunas veces la denominación de «teoría de la película de óxido».

El segundo mantiene que los metales pasivos según la definición 1 están cubiertos por una película quimisorbida, por ejemplo, de O_2 o iones pasivantes. Esta capa desplaza las moléculas de H_2O adsorbidas y reduce la velocidad de disolución anódica que implica la hidratación de los iones del metal. O expresado de otra manera, la especie adsorbida disminuye la densidad de corriente de intercambio (incrementa la sobretensión anódica) correspondiente a la reacción $\text{M} \leftrightarrow \text{M}^+ + \text{e}^-$. Aun menos de una mono capa sobre la superficie puede tener efecto pasivamente; de aquí se deduce que la película no puede actuar en primer lugar como una capa barrera de difusión. Este segundo punto de vista es llamado «teoría de la pasivación por adsorción».

La teoría de adsorción, por otra parte, obtiene apoyo del hecho de que la mayor parte de los metales comprendidos en la definición 1 son metales de transición de la tabla periódica, esto es, cuyos átomos contienen la subcapa *d*

sin saturar o con electrones no apareados. Los electrones no apareados son los responsables de la formación de fuertes enlaces con componentes del medio agresivo, en especial con O₂, que también contiene electrones sin aparear.

Las elevadas energías características para la adsorción de O₂ por los metales de transición corresponden a la formación de enlaces químicos y por esto que tales películas se definan como quimisorbidas en contraste con películas de energía más baja denominadas físicamente adsorbidas. Sobre los metales de no transición, por ejemplo, Cu y Zn, tienden a formarse óxidos inmediatamente y cualquier película quimisorbida sobre el metal tiene poca vida. En los metales de transición, la vida de las especies quimisorbidas es mucho más duradera. Sin embargo, todas las películas pasivas quimisorbidas reaccionan en el transcurso del tiempo con el metal subyacente para formar compuestos tales como óxidos, pero tales óxidos son menos importantes como responsables de la pasividad que las películas metaestables quimisorbidas que se forman inicialmente y que continúan formándose cuando el metal queda expuesto en los poros del óxido.

Parte experimental

Los pasivadores en contacto con una superficie metálica actúan como depolarizantes catódicos, promoviendo en las áreas anódicas residuales densidades de corriente elevadas que exceden $i_{(crítica)}$ para la pasivación. Sólo pueden servir como pasivadores aquellos iones que tengan capacidad oxidante en el sentido termodinámico (potencial de reducción-oxidación noble) y que se reduzcan con facilidad (curva de polarización catódica de poca altura). Por ello los iones SO₄⁻ y ClO₄⁻ no pasivan el hierro, ya que no son fácilmente reducibles, como tampoco lo son los iones NO₃⁻ en comparación con los NO₂⁻, porque los nitratos se reducen con menor rapidez que los nitritos, reduciéndose los primeros con demasiada lentitud para alcanzar el elevado valor necesario de $i_{(crítica)}$. De acuerdo con este punto de vista, la cantidad de reducción química en el contacto inicial de un pasivador con un metal debería ser al menos equivalente a la cantidad de película pasiva formada como resultado de tal reducción.

Para una inhibición óptima, la concentración del pasivador debe ser mayor que un cierto valor crítico. Por debajo de esta concentración los pasivadores se comportan como activos despolarizantes y aumentan la velocidad de corrosión localizada (formación de picaduras). A más bajas concentraciones del pasivador corresponden valores más activos de potencial de oxidación-reducción y finalmente la curva de polarización catódica corta a la curva anódica en la zona activa en vez de hacerlo en la zona pasiva.

Sin embargo, el inhibidor no debe exceder una concentración máxima como para producir la reacción de reducción que intercepte a la curva anódica en la zona de transpasividad.

Se emplearán soluciones de CrO_4K_2 desde concentraciones $1,0 \times 10^{-4}$ M, $1,0 \times 10^{-3}$ M., $1,0 \times 10^{-2}$ M, $1,0 \times 10^{-1}$ M y $1,0 \times 10^0$ M preparadas con agua destilada (exenta de cloruro).

Se arenarán chapas de acero SAE 1010 y se sumergirán en las soluciones antes indicadas, por duplicado y evitando la deposición de materias grasas sobre la superficie.

Se realizarán observaciones con lupa estereoscópica cada 15 minutos y hasta 60 minutos con el fin de analizar el estado de la superficie. Se determinarán las concentraciones mínimas y máxima del inhibidor que conduzcan a la zona de disolución activa, pasividad y transpasividad.