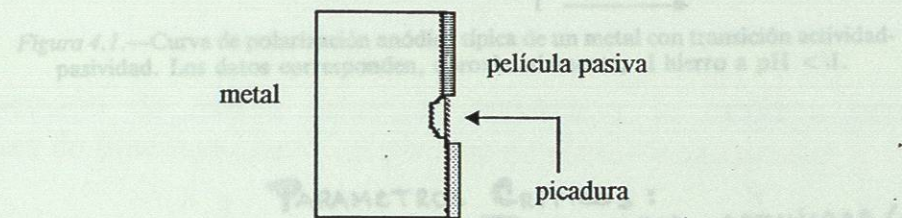


La pasivación es la formación de capas superficiales sobre un metal, el cual queda protegido de los agentes químicos agresivos, por lo general, esta capa son óxidos del metal que se está protegiendo.

Para la formación de estas capas es necesario que exista humedad, si no está presente, el metal sufrirá una corrosión severa en lugar de una pasivación.

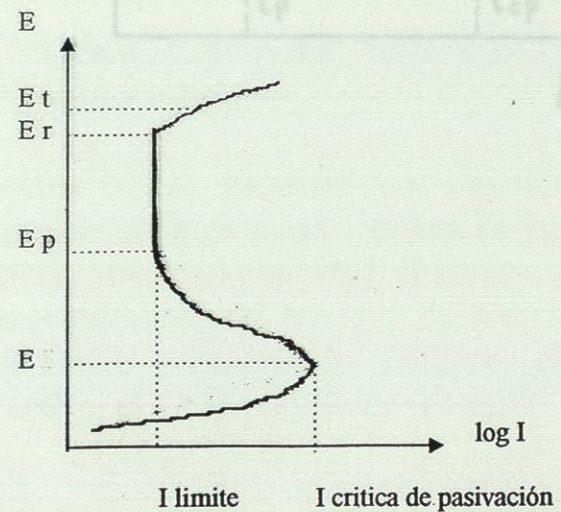
Existe el peligro de que estas capas pasivas se rompan, ya sea mecánicamente o por la acción de agentes químicos agresivos, en este caso el ion cloruro, que rompe la capa pasiva creando en la superficie una serie de orificios rompiendo localmente la pasividad y generando una corrosión por picaduras:



El picado se presenta por encima de un cierto potencial que se conoce como potencial de ruptura (E_r) o potencial de picado y es el valor del potencial donde inician las picaduras en el electrodo pasivo y es siempre más positivo que el potencial de corrosión ($E_r > E_{corr}$).

La transición actividad-pasividad es cuando se llega a un potencial en el cual la corriente ya no aumenta teniendo una corriente crítica de pasivación, posteriormente aumenta el potencial llegando a la zona de pasivación.

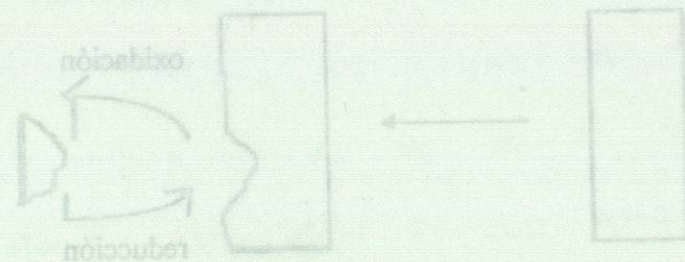
El potencial de Flade (E_f) es el potencial en el cual un metal que exhibe la transición actividad-pasividad se vuelve activo al ir disminuyendo la polarización anódica que lo mantenía pasivo.



Al potencial fuera del equilibrio se le conoce como potencial de corrosión (E_{corr}) o potencial mixto (E_{mixto}).

$$E_{ed} = [\phi_{metal} + \eta] - \phi_{solución} = E_{corr} = E_{mixto}$$

se dice potencial mixto porque está involucrado tanto el potencial del metal que se disuelve como el potencial que adquiere la solución y el potencial del elemento que se reduce o se deposita.



la corrosión y la deposición ocurren al mismo tiempo $i_{ox} = i_{red}$.

La velocidad o cinética del proceso va a depender del sobrepotencial y de las velocidades de oxidación y reducción de cada metal, originando una rapidez del proceso de corrosión, esta rapidez o velocidad se mide a través de una densidad de corriente, que es igual al cociente entre la corriente generada durante la disolución del metal y el área del mismo metal.

$$i = I \cdot \text{Área} = \text{Velocidad de corrosión} = i_{corr}$$

El método para calcular una i_{corr} es cuando se aplica el Método de Resistencia de Polarización (R_p), es uno de los métodos más utilizados en el laboratorio y de acuerdo a la Ley de Ohm:

$$V = IR \quad \text{y} \quad R = \frac{V}{I}$$

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I}$$

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)} \cdot \frac{1}{I_{corr}}$$

$$R_p = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c) I_{corr}}$$

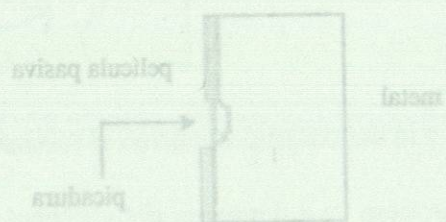
$$I_{corr} = \frac{b_a b_c}{2.3 R_p}$$

Este B es una constante que varía de 0.013 - 0.022 V, por lo general se toma un valor de $B = 0.026$ V. Stern-Gory determinan esta B a partir de las pendientes que restan de la polarización anódica y catódica en las curvas de polarización.

La pasivación es la formación de capas superficiales sobre un metal, el cual queda protegido de los agentes químicos agresivos, por lo general, esta capa son óxidos del metal que se está protegiendo.

Para la formación de estas capas es necesario que exista humedad, si no está presente, el metal sufrirá una corrosión severa en lugar de una pasivación.

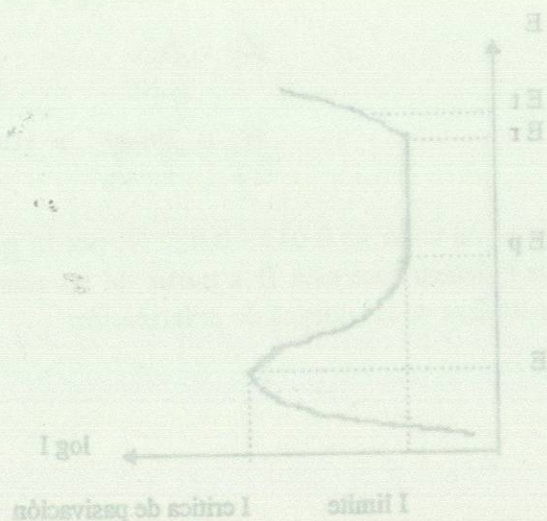
Existe el peligro de que estas capas pasivas se rompan, ya sea mecánicamente o por la acción de agentes químicos agresivos, en este caso el ion cloruro, que rompe la capa pasiva creando en la superficie una serie de orificios, rompiendo localmente la pasividad y generando una corrosión por picaduras:



El picado se presenta por encima de un cierto potencial que se conoce como potencial de ruptura (E_r) o potencial de picado y es el valor del potencial donde inician las picaduras en el electrodo pasivo y es siempre más positivo que el potencial de corrosión ($E_r > E_{corr}$).

La transición actividad-pasividad es cuando se llega a un potencial en el cual la corriente ya no aumenta teniendo una corriente crítica de pasivación, posteriormente aumenta el potencial llegando a la zona de pasivación.

El potencial de Hade (E_f) es el potencial en el cual un metal que exhibe la transición actividad-pasividad se vuelve activo al ir disminuyendo la polarización anódica que lo mantiene pasivo.



Las curvas de polarización de metales pasivables están condicionadas por varios factores: la temperatura, naturaleza y concentración de electrolito y presencia de iones específicos. Pueden influir sobre los parámetros críticos de la transición actividad-pasividad, modificando el E_p y la I crítica de pasivación, restringiendo la pasividad:

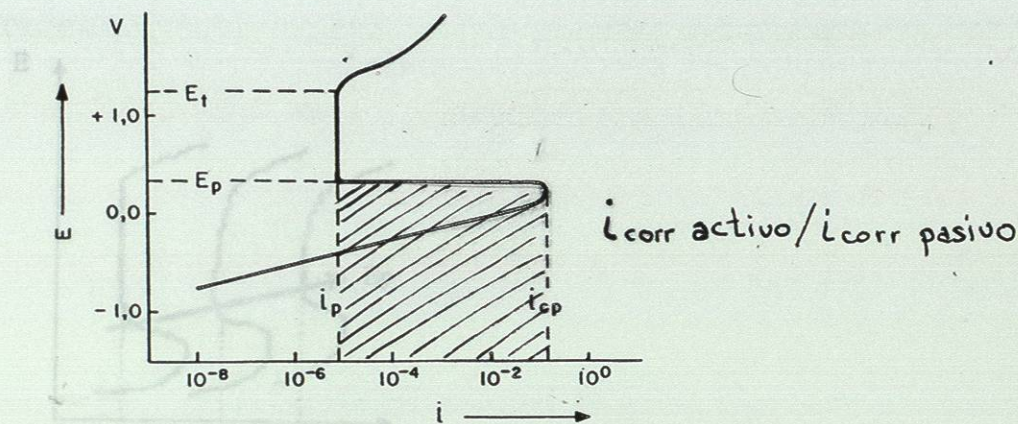
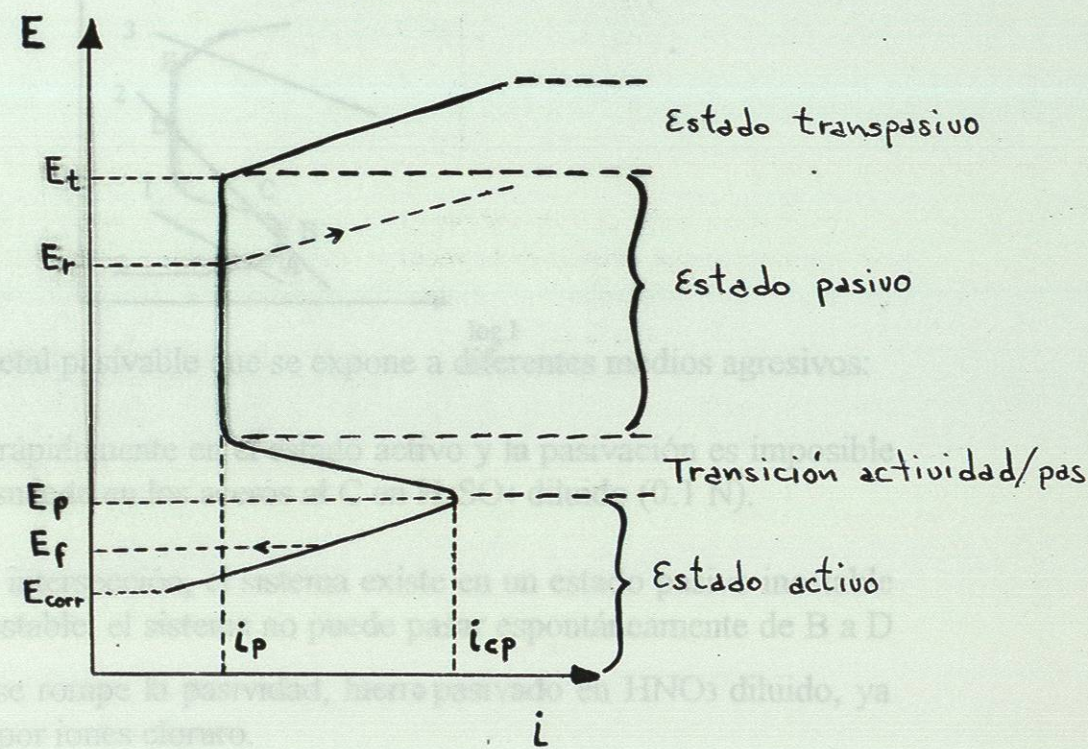


Figura 4.1.—Curva de polarización anódica típica de un metal con transición actividad-pasividad. Los datos corresponden, aproximadamente, al hierro a pH < 1.

La intersección de ambas ramas la anódica y la catódica presenta las condiciones de funcionamiento del sistema en estado estacionario.

PARAMETROS CRITICOS: TRANSICION ACTIVIDAD/PASIVIDAD



En el caso de un metal pasivable que se expone a diferentes medios agresivos:

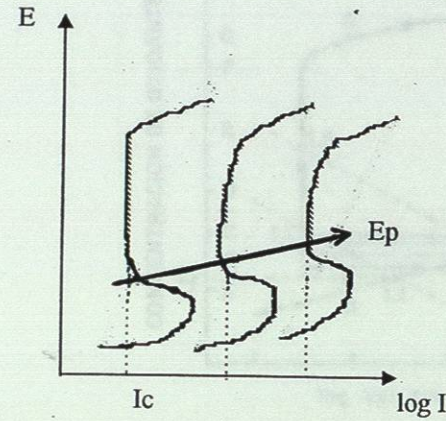
1 El metal se corroe rápidamente en estado activo y la pasivación es imposible tal como se muestra en la curva 1 (Fig. 4.1).

2 Hay tres puntos de intersección en el sistema existen un estado estacionario y en otro activo inestable, el sistema puede pasar espontáneamente de B a D pero si de D a B, se rompe la pasividad, haciendo pasivo al HNO₃ diluido, ya sea por un rayón o por iones cloruro.

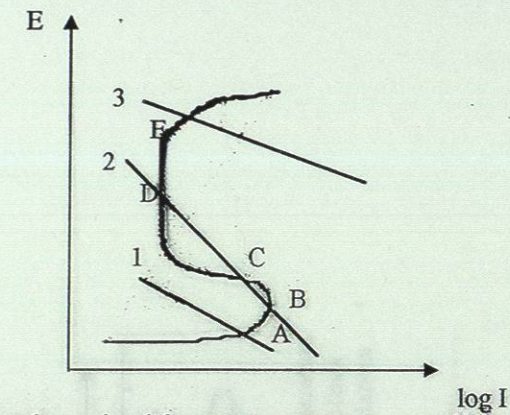
3 Hay un punto estable E que garantiza una pasividad segura, se pasivará espontáneamente porque se llega a una I crítica de pasivación necesaria para que ocurra la transición actividad-pasividad, el sistema no se vuelve activo, este caso refleja el comportamiento del hierro y de aceros inoxidable en ácidos oxidantes como el HNO₃ concentrado. Entonces el caso 1 es un estado permanentemente activo, el 2 una pasivación inestable, y el 3 un estado pasivo estable.

Las curvas de polarización de metales pasivables están condicionadas por varios factores: la temperatura, naturaleza y concentración de electrolito y presencia de iones específicos.

Pueden influir sobre los parámetros críticos de la transición actividad-pasividad, modificando el E_p y la I crítica de pasivación, restringiendo la pasividad:



La intersección de ambas ramas la anódica y la catódica presenta las condiciones de funcionamiento del sistema en estado estacionario:



En el caso de un metal pasivable que se expone a diferentes medios agresivos:

- 1 El metal se corroe rápidamente en el estado activo y la pasivación es imposible tal como sucede en los aceros al C en H_2SO_4 diluido (0.1 N).
- 2 Hay tres puntos de intersección, el sistema existe en un estado pasivo inestable y en otro activo inestable, el sistema no puede pasar espontáneamente de B a D pero sí de D a B, se rompe la pasividad, hierro pasivado en HNO_3 diluido, ya sea por un rayón o por iones cloruro.
- 3 Hay un punto estable E que garantiza una pasividad segura, se pasivará espontáneamente porque se llega a una I crítica de pasivación necesaria para que ocurra la transición actividad-pasividad, el sistema no se vuelve activo, este caso refleja el comportamiento del hierro y de aceros inoxidables en ácidos oxidantes como el HNO_3 concentrado. Entonces el caso 1 es un estado permanentemente activo, el 2 una pasivación inestable, y el 3 un estado pasivo estable.

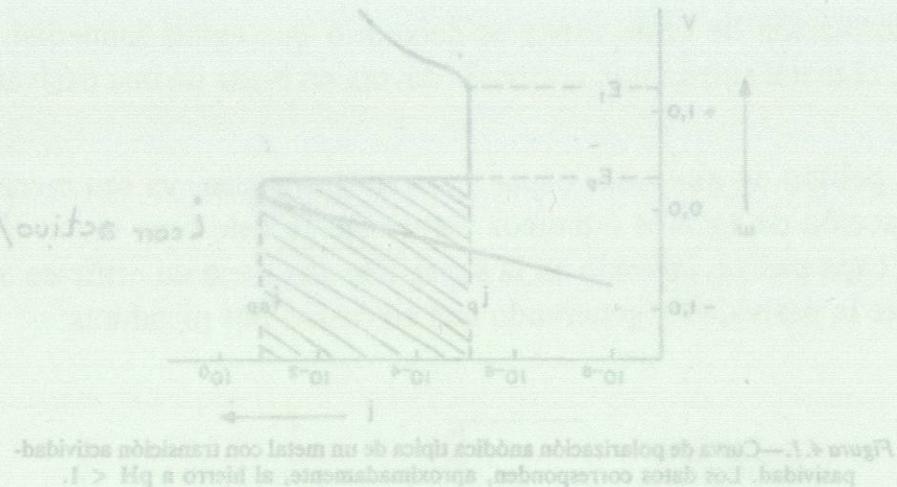
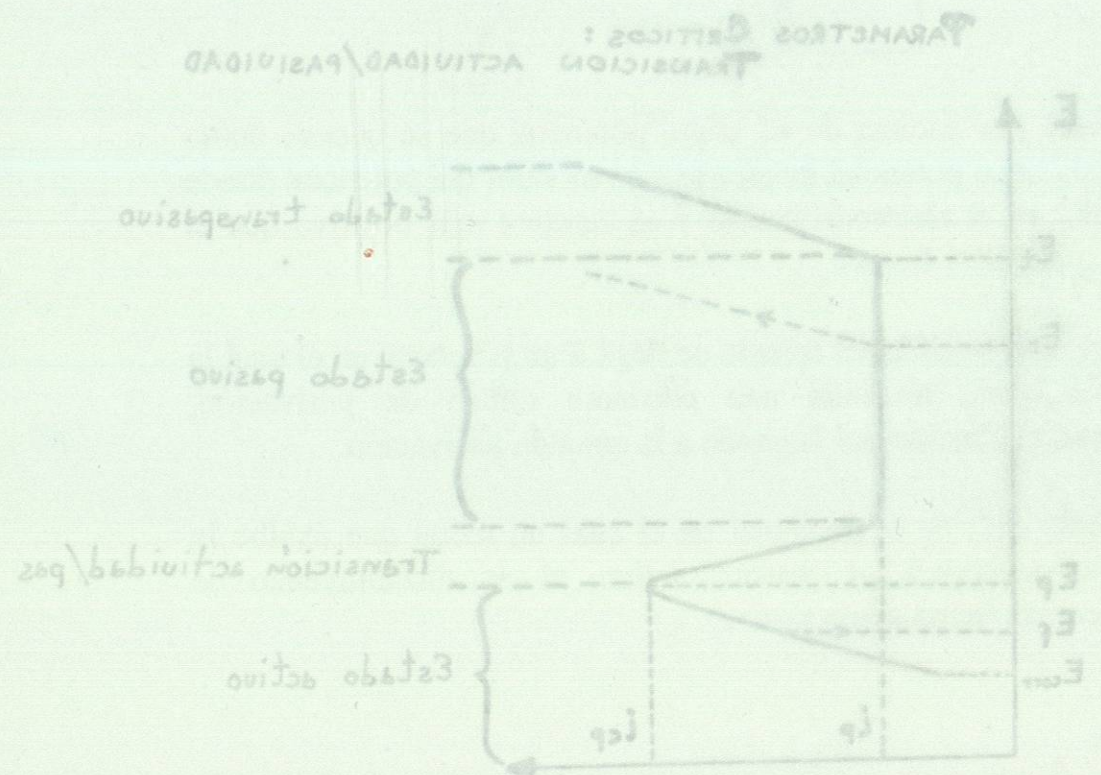


Figura 4.1.—Curvas de polarización anódica típicas de un metal con transición actividad-pasividad. Los datos corresponden, aproximadamente, al hierro a pH > 1.



LUCILLA ALONCINA

Las curvas de polarización de metales pasivos están condicionadas por varios factores: la temperatura, naturaleza y concentración de electrolito y presencia de iones específicos. Pueden influir sobre los parámetros críticos de la transición actividad-pasividad, modificando el E_p y la I_c crítica de pasivación, restringiendo la pasividad:

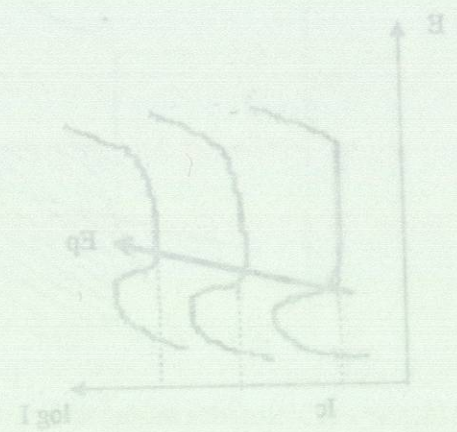


Figura 4.6.—Efecto de la concentración de oxidante en la velocidad de corrosión de los metales pasivos.

La intersección de ambas ramas la anódica y la catódica presenta las condiciones de funcionamiento del sistema en estado estacionario.

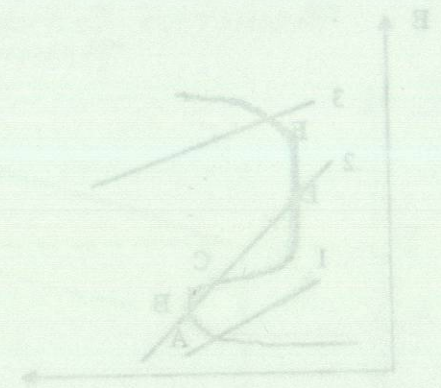
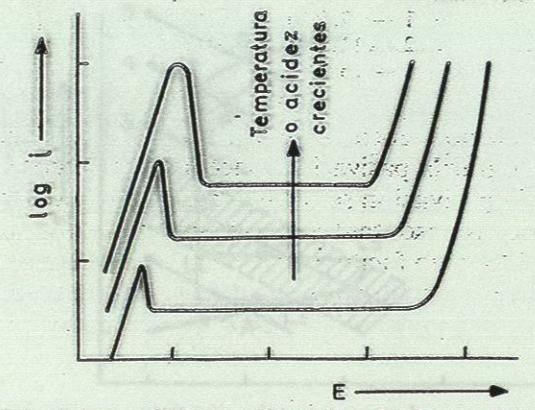


Figura 4.7.—Efecto de las condiciones ambientales sobre los parámetros del estado pasivo.

En el caso de un metal pasivable que se expone a diferentes medios agresivos: El metal se corroe rápidamente en el estado activo y la pasivación es imposible tal como sucede en los aceros al C en H_2SO_4 diluido (0.1 N). Hay tres puntos de intersección, el sistema existe en un estado pasivo inestable y en otro activo inestable, el sistema no puede pasar espontáneamente de B a D pero si de D a B, se rompe la pasividad, frente pasivado en HNO_3 diluido, ya sea por un rayón o por iones cloruro. Hay un punto estable E que garantiza una pasividad segura, se pasivará espontáneamente porque se llega a una I_c crítica de pasivación necesaria para que ocurra la transición actividad-pasividad, el sistema no se vuelve activo, este caso refleja el comportamiento del hierro y de aceros inoxidables en ácidos oxidantes como el HNO_3 concentrado. Entonces el caso 1 es un estado permanentemente activo, el 2 una pasivación inestable, y el 3 un estado pasivo estable.



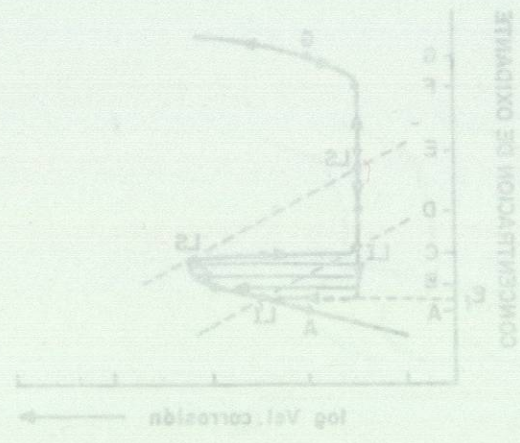


Figura 4.3.—Efecto de la concentración de oxidante en la velocidad de corrosión de los metales pasivos.

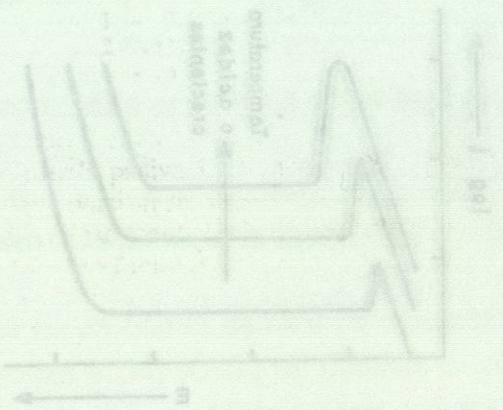


Figura 4.7.—Efecto de las condiciones ambientales sobre los parámetros del estado pasivo.

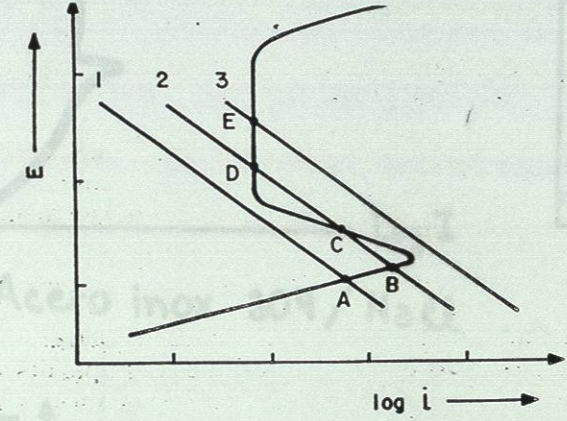


Figura 4.4.—Dependiendo del medio, los metales pasivables pueden encontrarse en estado activo, en una pasividad inestable o estable, casos que se corresponden con las curvas catódicas 1, 2 y 3, respectivamente.

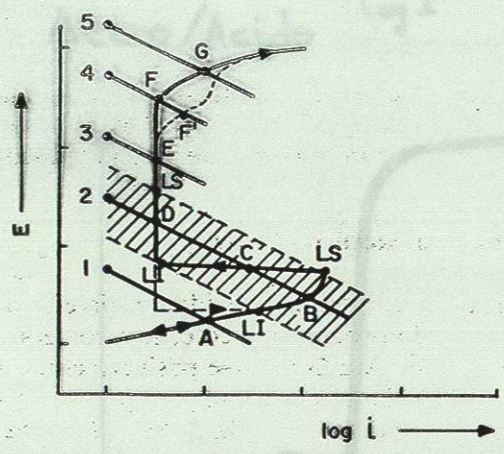


Figura 4.5.—Efecto de la concentración de oxidante sobre el comportamiento electroquímico de materiales metálicos con la transición actividad-pasividad.

— H₂SO₄ 1N
 — H₂SO₄ 0.1N
 — H₂SO₄ 0.01N

Acero Inox Log I

Acero/Ag

Log I
 / H₂SO₄ 90%

Pb/Acido

Pb

Log I

Figura 4.4.—Dependencia del medio, las curvas polarográficas pueden mostrar en un solo activo, en una pasividad o estado estable, casos que se corresponden con las curvas catódicas 1, 2 y 3, respectivamente.

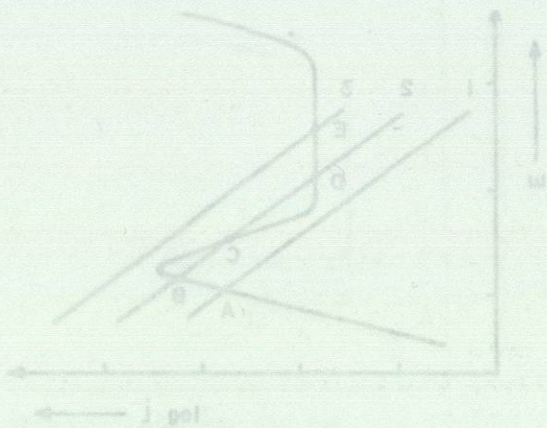
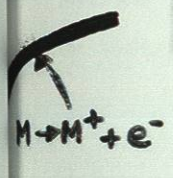
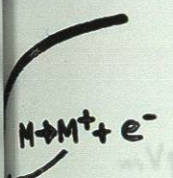
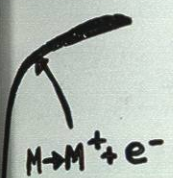
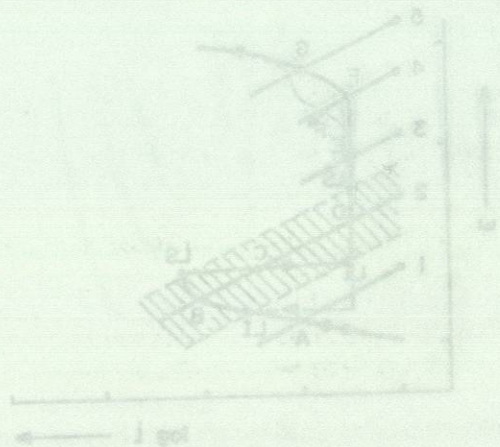
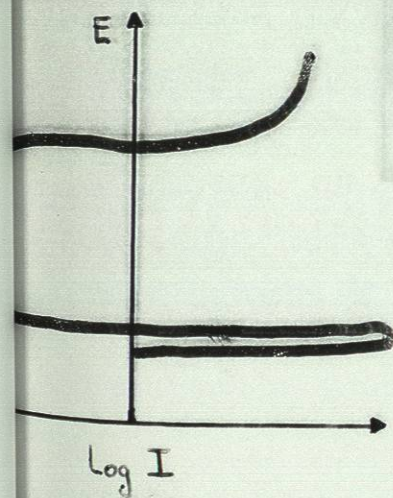


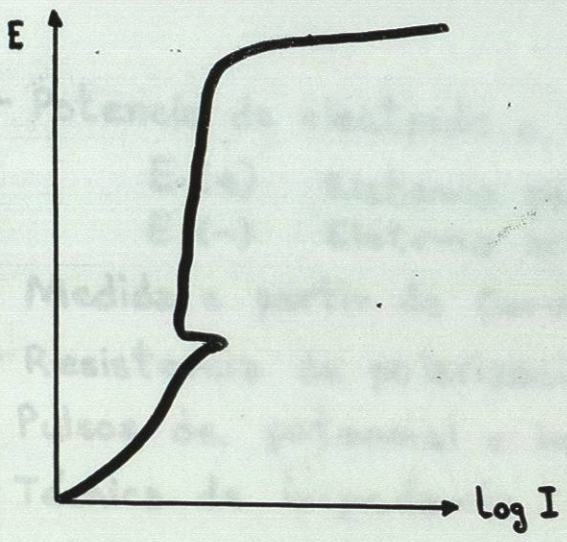
Figura 4.3.—Efecto de la concentración de oxidante sobre el comportamiento electroquímico de metales pasivos con la transición activa-pasividad.



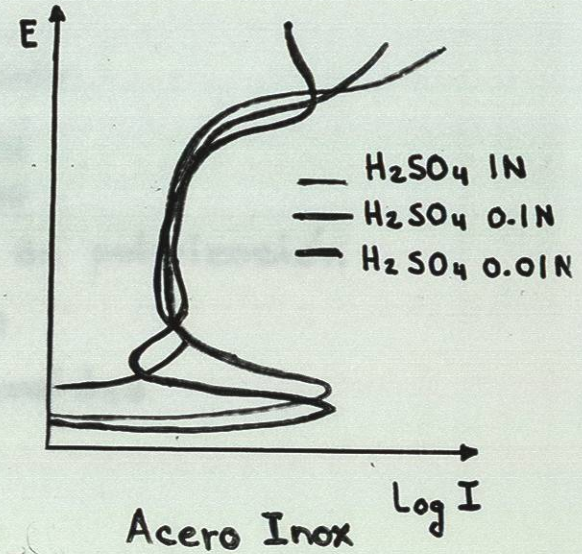
Log I



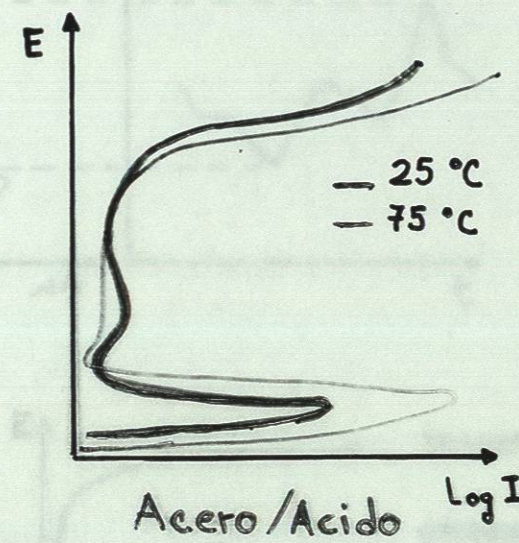
Fe / H₂SO₄ 90%



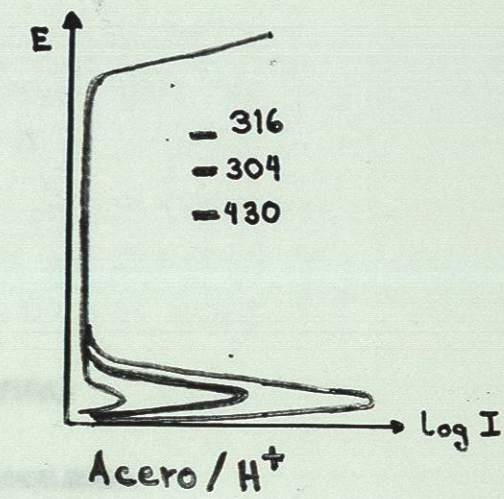
Acero inox 304 / NaCl



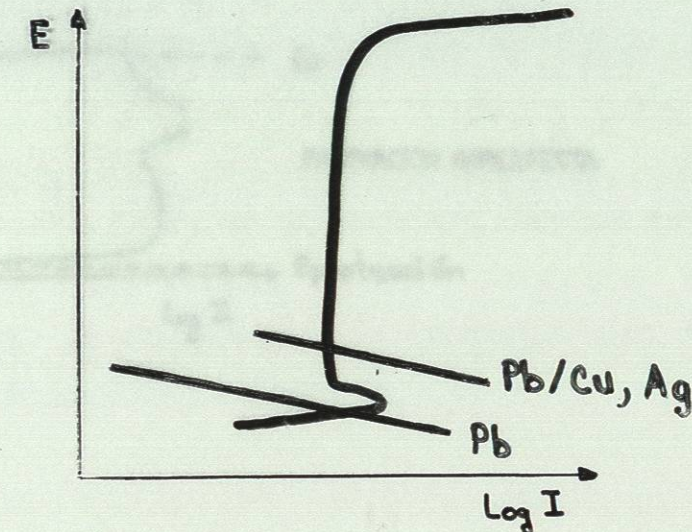
Acero Inox



Acero / Acido



Acero / H⁺



Pb / Acido

Pb / Cu, Ag
Pb