

PASIVACION Y PASIVIDAD

F. Räuchle y M. I. Díaz*

Hace mucho tiempo se descubrió que *el hierro* es insoluble en ácidos concentrados, como nítrico y sulfúrico, mientras que en ácidos diluidos el hierro se disuelve —como es de esperar— según su posición en la serie electro-motriz.

El aluminio exhibe un comportamiento muy semejante: tampoco se disuelve en ácido nítrico concentrado. Por la oxidación se forma —como sabemos hoy— una capa oxídica que se puede reforzar mediante oxidación anódica por la aplicación de corriente continua. Este proceso que suministra Al pasivo, se conoce bajo el nombre de "Eloxal" ("aluminio eléctricamente oxidado"). Esta capa oxídica, alúmina, no tiene propiedades conductoras para la corriente eléctrica. Como curiosidad mencionamos aquí que esta anodización permite aislar eléctricamente alambres de aluminio.

Como el Al forma esta capa aislante por una oxidación anódica, es lógico suponer que por una reducción catódica se puede destruir la capa y recuperar la conductividad eléctrica. Este cambio entre conductividad y aislamiento se aprovecha para producir rectificadores que convierten corriente alterna en continua.

El cromo es otro elemento "pasivable" que muestra particularidades. Al sumergirlo en ácidos oxidantes concentrados, como nítrico y crómico, no se

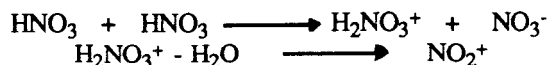
* PUCP, Departamento de Ciencias, Sección Química

disuelve, a diferencia de los dos metales anteriores. Sin embargo, al sacar el cromo del medio oxidante, conserva su estado pasivo y no se disuelve posteriormente en ácidos diluïdos no oxidantes. Su potencial normal en este estado pasivado es de +1,33 V, un valor que lo coloca muy cerca al oro en la serie electromotriz.

Si la capa pasivante oxídica del cromo es reducida catódicamente, entonces el cromo se vuelve muy activo y adopta un potencial normal de $-0,7$ V. En este estado, el cromo es tan activo como el cinc.

Otros metales pasivables son: Ti, Zr, Hf, Ni, Ta, Si, V, Mo, W, aunque no todos manifiestan en su química todos los detalles anteriormente enumerados.

El poder oxidante del ácido nítrico se debe a la protonación interna seguida por una deshidratación según las siguientes ecuaciones:



Los iones nitratacido y nitronio son las especies oxidantes.

C. Schönbein [1] y M. Faraday [2] fueron los primeros en señalar que el hierro en ácido nítrico adopta un estado pasivo que no permite su corrosión. Faraday ya propuso el uso de la magnitud de corriente producida por una pila de $\text{Fe}_{\text{pas}}/\text{Pt}$ como criterio para medir cualitativamente el carácter pasivo de un elemento.

En cuanto al estado macroscópico, hay que anotar que el brillo metálico de las muestras en solución no se pierde porque las capas tienen un espesor de alrededor de 100 Å, a lo sumo, mientras que los colores de interferencia aparecen sólo a partir de 300 Å.

Al exponer anódicamente un electrodo hecho de un material pasivable, como hierro (acero), se obtiene curvas potencial/corriente como en la Fig. 1.

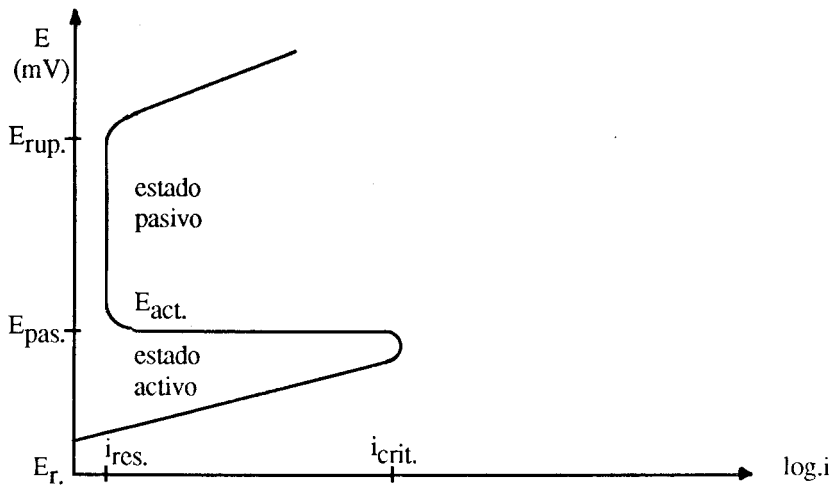


Fig. 1 Curva esquematizada del proceso anódico de un metal pasivable

Mediciones cuidadosas dieron curvas que difieren ligeramente de la anterior.

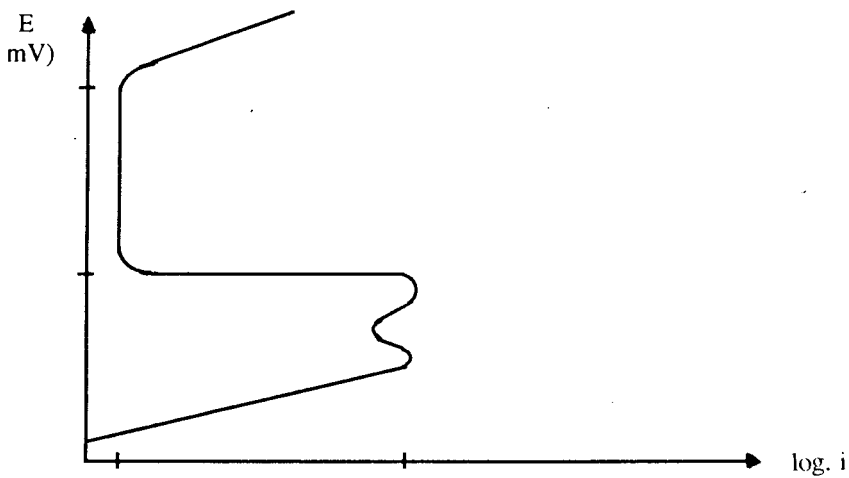


Fig. 2 Curva de pasividad en ambiente ligeramente ácido

No comentamos estas pequeñas diferencias. El primer máximo depende del pH de la solución a medir y aumenta con un pH decreciente. Como muchas mediciones se hicieron en soluciones fuertemente ácidas, nunca antes se detectó el primer máximo bajo estas condiciones.

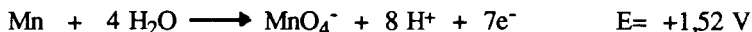
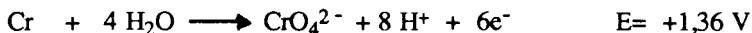
Como es lógico, la curva representada en la Fig. 1 comienza en el *potencial de equilibrio* o *de reposo*, cuyo valor en el caso del Fe es de $-0,44$ V. A medida que aumenta la polarización, se incrementa la densidad de corriente i / hasta alcanzar un valor i_{crit} con su potencial correspondiente, el cual denominamos *potencial de pasivación*. Mientras la densidad de corriente del hierro a un potencial de, p. e., $+0,1$ V es de $0,001$ A/cm², al entrar en la zona pasiva la densidad disminuye a 10^{-8} A/cm²; es decir, la relación de velocidades de corrosión entre los estados activo y pasivo es de aproximadamente 10^5 . Esto en la práctica significa la *supresión de la corrosión*.

A potenciales sustancialmente mayores, de repente aumenta de nuevo la densidad de corriente. Este "potencial de ruptura" representa el *estado de transición entre las zonas pasiva y transpasiva*.

¿Cómo explicamos este aumento de la densidad de corriente?

Existen dos posibilidades:

a) *el material del electrodo es forzado a adoptar estados de oxidación superiores*. Por ejemplo, en el caso del cromo y manganeso, las ecuaciones que describen las reacciones en la zona transpasiva son:



b) *el electrólito, normalmente la fase acuosa, se descompone por oxidación*:



En la práctica de la prevención de la corrosión, es de suma importancia si la capa oxidica, una vez lesionada, es capaz de regenerarse, o si —en caso contrario— empieza una corrosión que destruye el material metálico.

Esta capacidad de "repasivación" depende del proceso complementario de cualquier oxidación, o sea de la reducción (proceso catódico).

La corrosión electroquímica se puede describir como el juego entre ánodos y cátodos a escala micro [3]. El proceso catódico bajo condiciones normales atmosféricas es la reducción del oxígeno; en los ejemplos antes mencionados, es la reducción de los ácidos oxidantes.

En la Fig. 3 se complementa en forma esquemática la Fig. 1 que sólo considera el proceso anódico (la disolución del metal). Para la *reducción de especies oxidantes*, como el ion nitratacideo y el ion nitronio, resultan curvas que muestran una *dependencia lineal entre el potencial de oxidación y el log i/i* . No se observaron hasta hoy fenómenos de pasivación en los procesos catódicos relacionados con metales.

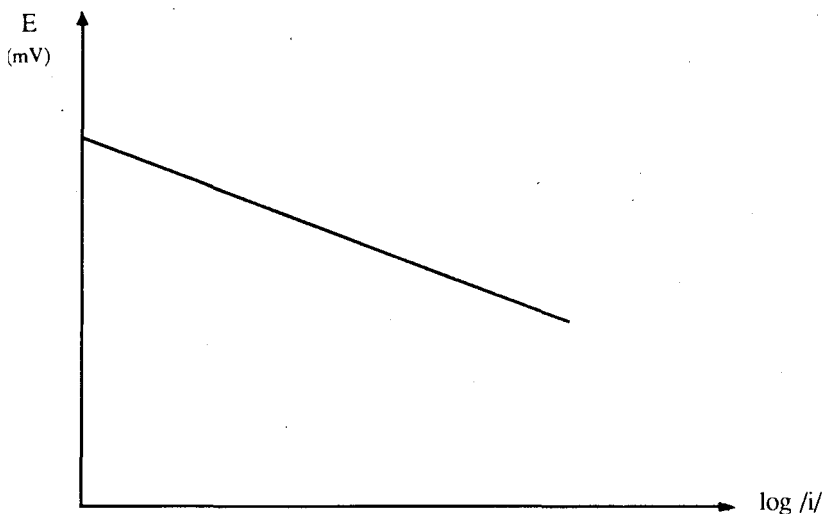


Fig. 3 Curva esquematizada de la polarización catódica

La superposición de las dos curvas, la anódica y la catódica, nos da la velocidad de corrosión, admitiendo que I_c , la corriente positiva que fluye entre cátodo y ánodo, es proporcional a la velocidad de corrosión.

En principio, existen tres posibilidades de cómo pueden influirse mutuamente los procesos catódico para el caso de un metal pasible (Fig. 4). El *Caso A* se caracteriza por su pasivación espontánea y estable. El proceso catódico posee, en este caso, un potencial redox de equilibrio suficientemente alto como para asegurar el cruce de las dos curvas en la región pasiva ($i_{\text{corr}} = i_{\text{pas}}$).

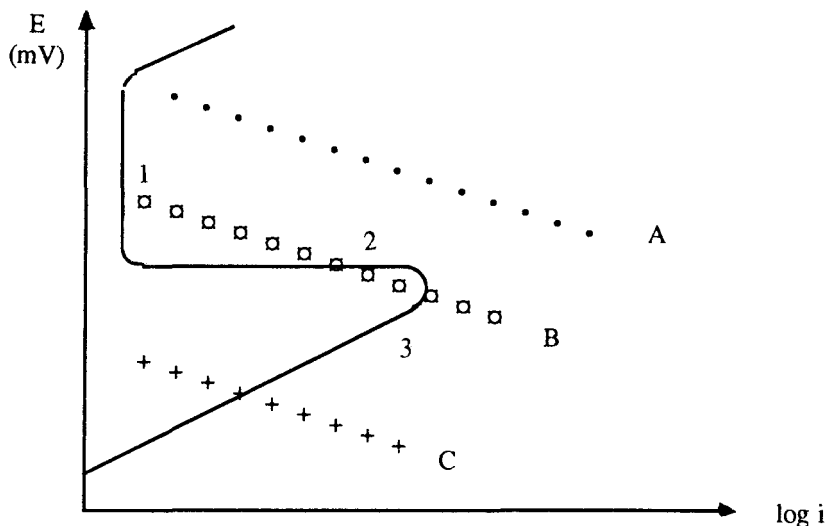


Fig. 4 Posibilidades de velocidades de corrosión, según el potencial redox

Al disminuir este potencial redox para la reacción catódica, resultan dos posibilidades (*Caso B*). A pesar de los tres cortes de la curva, sólo existen dos posibilidades. Si la densidad de corriente es alta, lo que equivale a un intercambio electrónico fácil, resulta una pasivación estable. En el caso de una corriente débil, las dos curvas se cruzan en dos puntos pertenecientes a la zona activa del metal (puntos 2 y 3 en la curva B), lo que equivale a una "pasivación inestable" (comparable a un equilibrio mecánico lábil), desplazándose el equilibrio del sistema, o el punto 1, o al punto 3. Si el electrodo desde el inicio está en su estado pasivo y no hay factores externos de cambio, la pasivación se mantiene. Si hay ruptura local de la película de pasivación, entonces la densidad de corriente es insuficiente y la pasivación se pierde. El sistema está determinado por las condiciones que rigen en el punto 3, es decir, hay actividad anódica apreciable, y corrosión. En este caso, dable en la práctica, se establece un llamado **elemento activo-pasivo**, con una superficie catódica grande y una anódica pequeña, lo que causa corrosión localizada notable [4].

En el *Caso C*, con un potencial de equilibrio redox pequeño, una pasivación resulta imposible, y simplemente se tiene el caso de corrosión de un metal activo.

El potencial mixto es función de varios parámetros:

- temperatura
- velocidad del fluido
- composición del electrolito
- composición del material
- pH del medio.

Por ejemplo, la presencia de cloruros modifica las curvas de pasivación de la siguiente manera (Fig. 5):

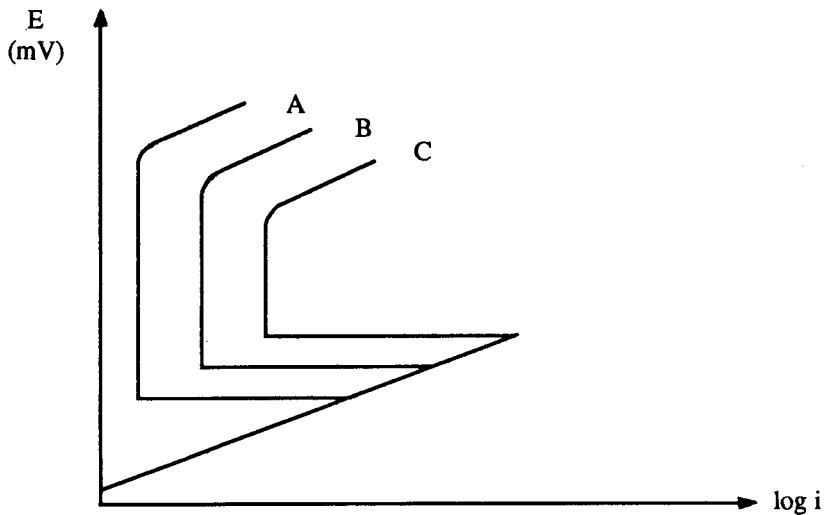


Fig. 5 Influencia del ion cloruro sobre la zona de pasivación

A medida que aumenta la concentración de los iones cloruro se reduce la amplitud de la capa pasiva y, consecuentemente, el rango de pasivación.

También el cromo como aleante decisivo en los aceros inoxidable, influye marcadamente en la densidad de corriente necesaria para obtener la pasivación (Fig. 6).

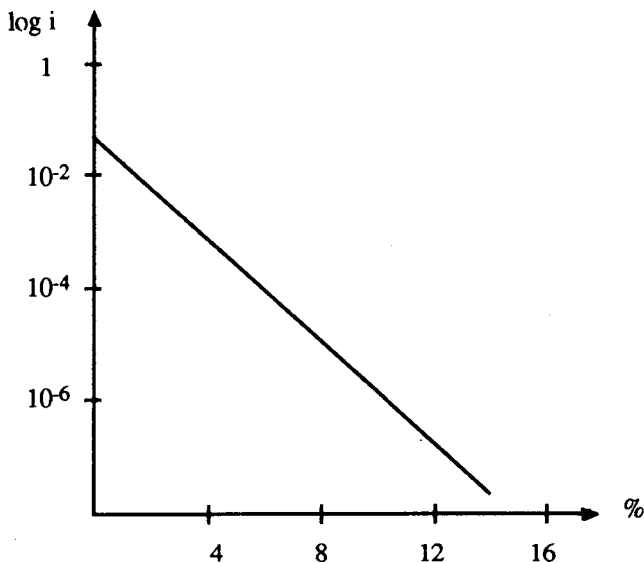


Fig. 6 Función de la densidad de corriente necesaria para inducir la pasivación (electrolito: Na_2SO_4 al 3% a 25°C)

Normalmente, la concentración de oxígeno en el aire es suficiente para imponer a los aceros inoxidable un estado de pasivación estable; sin embargo, los cloruros pueden hacer cambiar las condiciones; de ahí la susceptibilidad a la corrosión de los aceros inoxidable en ambientes cloruríferos.

Si se añade cromatos y/o nitritos a los medios agresivos, aumentando así el potencial de oxidación a niveles suficientes como para conseguir la pasivación, entonces rige el principio de los inhibidores oxidantes llamados *pasivadores*. Son elegantes preventores de la corrosión. Bastan concentraciones de 0,1% de CrO_4^{2-} para frenar la corrosión en circuitos cerrados, por ejemplo. Por otro lado, compuestos como benzoatos y polifosfatos, que no actúan directamente como pasivadores, reaccionan con la superficie del hierro (acero), preparándola de tal manera, que una cantidad reducida de corriente es suficiente para iniciar la pasivación. Entonces, basta la reducción de una menor cantidad de oxígeno (menor concentración) para generar la pasivación.

Pasividad

En contraste con la pasivación, reservamos el término *pasividad* para el fenómeno de aparición de capas barrera visibles. Todos los metales pueden mostrar esta particularidad.

La *pasividad* exhibe las siguientes singularidades:

- las capas tienen poco espesor
- las capas son porosas
- las capas normalmente no son conductoras

Como propiedad sobresaliente, hay que destacar que el potencial de electrodo no necesariamente tiene que aumentar en sentido positivo (es decir, en sentido catódico), sino que puede disminuir en dirección negativa (en el sentido anódico), respecto al potencial estándar. Esto es consecuencia de la poca solubilidad de los productos barrera, normalmente sales, y de la ecuación de Nernst.

Ejemplos de *pasividad* pueden encontrarse en:

- plomo en ácido sulfúrico
- magnesio y níquel en ácido fluorhídrico
- plata en ácido clorhídrico; etc.

Las capas de fosfatizado (capas primarias para preparación de superficies previa a recubrimientos), y las capas calcáreas en las calderas para generación de vapor de agua, se pueden considerar también como barreras de pasividad.

También al fenómeno de pasividad atribuimos la marcada disminución de la velocidad de corrosión del cinc y del aluminio, en rangos de pH 9-13 y 8-13, respectivamente (Fig. 7).

Como los dos metales son anfóteros, al aumentar mucho el pH se disuelven formando oxisales (aluminatos y zincatos, respectivamente). Estos diagramas mostrados coinciden plenamente con los llamados "Diagramas de Pourbaix".

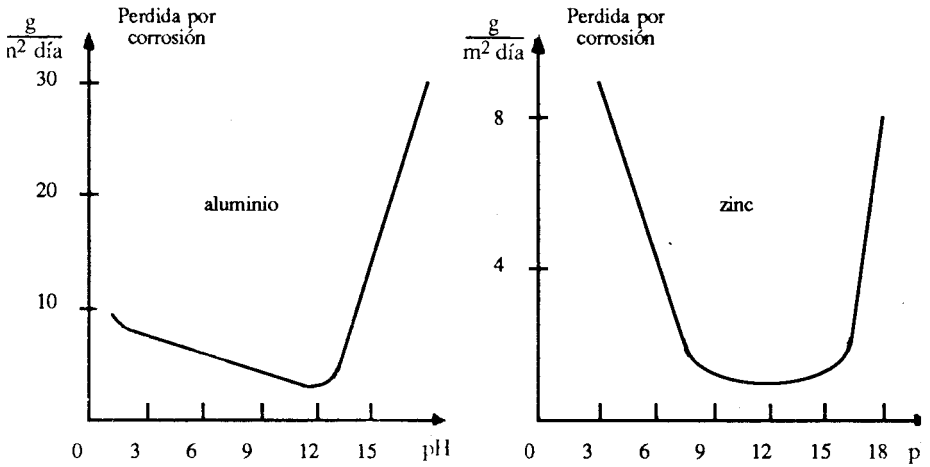


Fig. 7. Velocidad de corrosión de (a) Al y (b) Zn en función del pH en solución acuosa.

Aplicaciones técnicas

El aprovechamiento técnico de la zona de pasivación del hierro se da en la llamada "protección anódica". Ya en el año 1954, Edeleanu [5] propuso la aplicación de esta técnica mediante un potenciostato. La gran ventaja de la protección anódica frente a la catódica, radica en que para ambientes muy corrosivos como H_2SO_4 conc., por ejemplo, no existen recubrimientos orgánicos que soporten estas condiciones. Entonces, hay que trabajar necesariamente con los metales no protegidos. Esto significaría, para el método de protección catódica, una cantidad enorme de corriente (para conseguir el potencial de protección de -850 mV ($Cu/CuSO_4$) para el acero, por ejemplo).

Con la aplicación de la protección anódica, se reducen estos valores de corriente en varias órdenes de magnitud.

Hay una gran ventaja adicional de la protección anódica. A través de ensayos de laboratorio, se puede determinar las condiciones que se llevan posteriormente, sin problemas, a las condiciones reales.

Los contraelectrodos de los diversos sistemas son Pt y Ta, o latón platinado (para oleum); en soluciones alcalinas, es Ni, y algunas veces acero no aleado.

Campos de aplicación de la protección anódica

Aceros no aleados en HNO_3 y H_2SO_4 ;
aceros no aleados en soluciones de fertilizantes (NO_3^- y NH_3);
aceros no aleados como material para contenedores de NaOH ;
aceros inoxidables en soluciones de H_2SO_4 fumante y ácido fosfórico.

Naturaleza de la película de pasivación

A pesar de los esfuerzos desplegados, *hasta hoy no se conoce aún con certeza el mecanismo de la pasivación*. La composición química de la película de pasivación es del tipo del óxido $\text{Fe}_2\text{O}_3 \gamma$, según Evans, aunque se discute todavía la presencia de oxígeno adsorbido en la película. Parece que el poder oxidante de las películas aisladas es superior al del potencial de Fe(III) . No es fácil experimentar con películas de 100 Å de espesor y sólo son útiles métodos indirectos eléctricos u ópticos, como la culombimetría y la elipsometría. Este último aprovecha la alteración de la luz polarizada y la culombimetría mide la cantidad de culombios necesaria para oxidar o reducir una película pasivante.

BIBLIOGRAFIA

1. Schönbein, C., (1836). *Pogg. Ann.* **37**, 590
2. Faraday, M., (1844). *Experimental Researches in Electricity*, Vol. II, University of London.
3. Räuchle, F., Díaz, M. I., (1987). *Rev. Quim. PUCP* **1**, 23.
4. Räuchle, F., Díaz, M. I., (1988), *Rev. Quim. PUCP* **2**, 157.
5. Edeleanu, C. (1954). *Nature*, **173**,739.

