

Corrosión por Picaduras y por Hendiduras

Carlos Arganis. Instituto Nacional Investigaciones Nucleares

Siendo ambas, tipos de corrosión localizada, requieren del empleo de técnicas específicas. Una forma muy simple de evaluar la susceptibilidad a las picaduras, es mediante una curva simple de Polarización anódica, en donde se puede determinar el potencial de picaduras E_p , potencial en el cual la densidad de corriente se incrementa después de una zona pasiva, como se muestra en la Figura 1). Este E_p marca el potencial por arriba del cual las picaduras nucleas y se propagan.

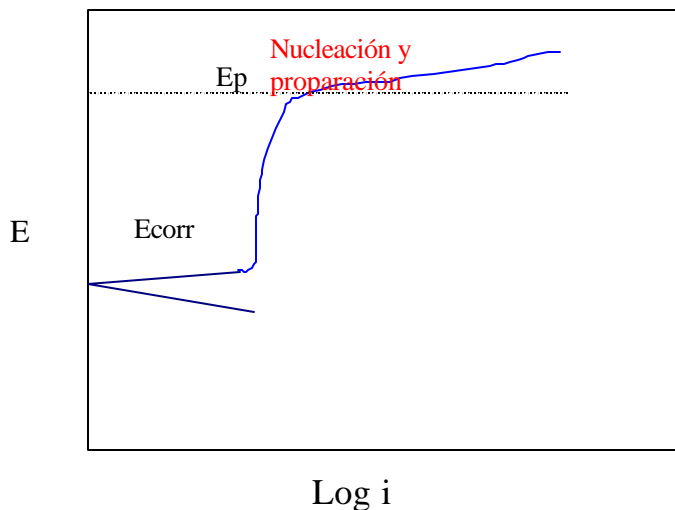


Figura 1. Curva de Polarización Anódica

La diferencia entre el potencial de corrosión E_{corr} y el E_p , determinará la facilidad con que el material en el medio acuoso dado, tenderán a presentar este fenómeno.

Sin embargo, la corrosión por hendidura se propaga con el mismo mecanismo que el de una picaduras ya nucleada, por lo que se puede considerar como tal. De este modo, se requiere saber cuando una picadura nucleada previamente o una hendidura, tenderá a activarse y mantendrá su propagación, por lo que se requiere un nuevo parámetro y una nueva técnica.

Polarización Cíclica.

En esta técnica se aplica un barrido de potencial anódico, desde el potencial de corrosión, E_{corr} , hasta el potencial al cual se alcanza el valor de corriente de 5

mA/cm^2 , llamada corriente de reversa i_{rev} . A este potencial se le llama potencial de Reversa. E_{rev} . En este punto el potencial se invierte, barriéndose en reversa (dirección catódica), hasta cruzar la curva de anódica o hasta que la corriente tienda a cero. A este potencial se le llama Potencial de protección E_{prot} , como se muestra en la Figura 2.

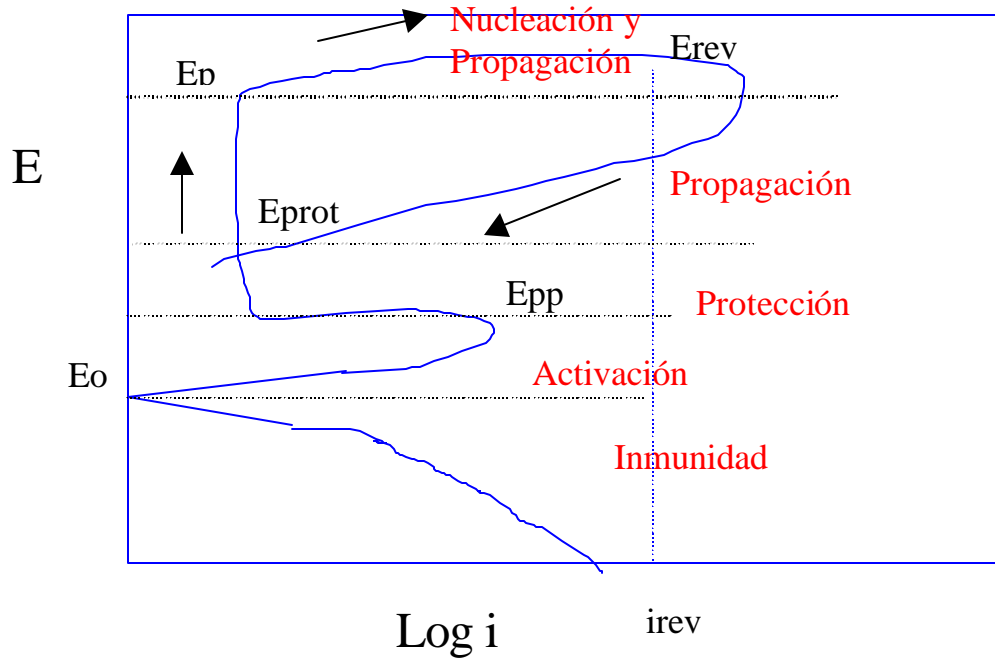


Figura 2. Curva de Polarización Cíclica.

Ahora tenemos un nuevo intervalo de potenciales relacionados con la propagación. A partir del potencial de picaduras E_p , hasta el E_{rev} , tenemos la zona donde las picaduras nuclean y se propagan. Sin embargo entre el potencial E_p y el E_{prot} , tenemos una zona, donde nuevas picaduras no nuclean, pero las que estén presentes pueden propagarse. Por debajo del E_{prot} , las picaduras no nuclean ni crecen.

Al aplicar el barrido en reversa pueden presentarse tres casos. El primero cuando el E_{prot} cruza la curva de ida en esta zona pasiva y por lo tanto la picadura iniciada se detiene por la pasivación de la misma, o sea que se reconstruye la capa pasiva (En este caso se podría hablar de un potencial de pasivación). El segundo caso, cuando la picadura no se detiene, si no hasta un valor cercano al E_{corr} , o menor, en tal caso, se puede decir que la picadura sólo se detiene al regresar al equilibrio o cuando el material es protegido catódicamente. En este caso estamos hablando de una susceptibilidad muy grande a la corrosión localizada, como es el caso de la corrosión en Hendiduras, Picaduras o Agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo.

Cuando la curva regresa por el mismo camino o por un valor de corriente menor, el material no presenta tendencia a la corrosión localizada, es decir que el

incremento de corriente no se debe a la corrosión localizada, si no a alguna otra reacción anódica, ya que el área permanece constante.

Esta técnica, si se aplica a diversos valores de concentraciones de agentes agresivos, por ejemplo cloruros, nos permite obtener diagramas predictivos de comportamiento de corrosión localizada, en donde tendremos zonas de nucleación y propagación, zonas de propagación y zonas de protección e inmunidad.

Choi y Was⁽¹⁾ han dado tratamientos matemáticos para obtener un parámetro de velocidad de crecimiento de picaduras PVCP y la velocidad de crecimiento promedio VCP basados en las cargas Q1 desde E_p hasta E_{rev} y Q2, desde E_{rev} hasta E_{prot} como se muestra en la Figura 3. Así:

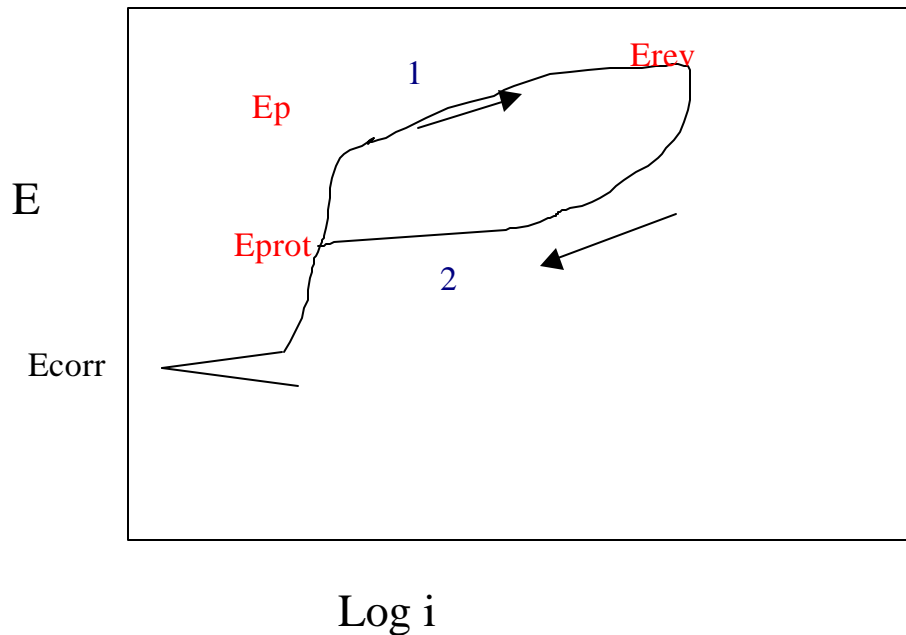


Fig. 3 Diagrama de Cargas normalizadas propuesto por Choi y Was.⁽¹⁾

$$VCP = B_0(E_{pr} - E_p)^{-2/3} k^{2/3} d^{1/3} \dots (4),,$$

Donde B₀ es una constante, k es la relación ancho w profundidad h (h/w) de las picaduras y d la densidad de picaduras. De tal forma que:

$$PVCP = VCP(Q2 - Q1/Q1) \dots (5)$$

O sustituyendo 4 en 5.

$$PGR = B \left[\frac{Q2 - Q1}{Q} \right] [E_{pr} - E_p]^{-1/3}$$

Otro parámetro que se puede obtener es el pH crítico de despasivación o dpH, el cual es el valor del pH, por abajo del cual la curva de polarización del sistema en estudio, presenta la zona activo pasiva. Este valor de pH, define el valor al cual la película pasiva se vuelve inestable. Entre más alto es este valor, mayor susceptibilidad a las picaduras tendrá el material.

Técnicas electroquímicas aplicadas en la industria nuclear.

La industria nuclear, al igual que la industria convencional, sufre de problemas de corrosión. La Figura 4, muestra los principales mecanismos de daño presentes en los reactores de agua en ebullición.

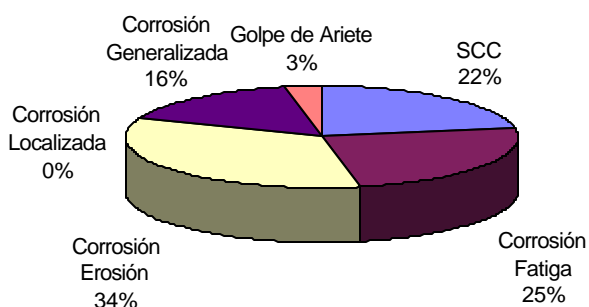


Figura 4. Principales mecanismos de daño en reactores nucleares tipo BWR, de 1993 a 1999. Fuente OIEA

En el caso de los reactores de agua en ebullición, con enfriamiento de agua de mar, como el caso de la Central Laguna Verde se puede hablar de dos medios diferentes, Figura 5.

En el llamado circuito primario y en la vasija del reactor, el medio es agua desmineralizada con una conductividad cercana a $0.1 \mu\text{S}/\text{cm}$ a 288°C y 8 Mpa de presión. En este sistema de alta resistencia óhmica, pocas técnicas electroquímicas pueden funcionar y se requieren diseños especiales de electrodos de referencia y el uso de aislantes eléctricos del tipo cerámico. Una de las técnicas electroquímicas más prometedoras, es el uso de Ruido Electroquímico para detectar el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo.

En los sistemas secundarios, como el sistema de intercambio de calor y el condensador, que manejan agua de Mar, el tipo de corrosión es la que se

presenta en medios marinos y las técnicas electroquímicas convencionales pueden aplicarse. De hecho por encontrarse en la costa del golfo de México, los problemas de corrosión en las estructura civil y soporteria son iguales a las que sufre la industria convencional en esta región.

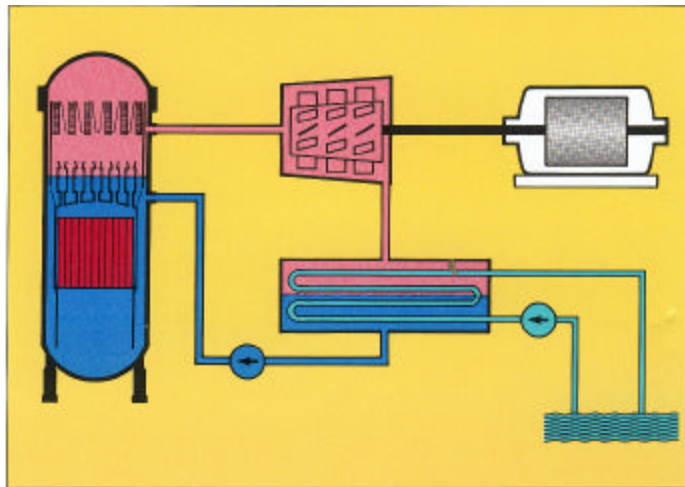


Figura 5. Esquema de un Reactor de agua en ebullición, mostrando los dos circuitos.

Referencias

1. Choi and Was, *Corrosion* 48 (4) 292-305 (1992).