

Corrosión química y electroquímica

Serie de potenciales de reducción estándar

	Reacciones del electrodo	Potencial de electrodo estándar V° (V)
	$\text{Au}^{3+} + 3e^- \longrightarrow \text{Au}$	+1,420
	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,229
	$\text{Pt}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Pt}$	~+1,2
	$\text{Ag}^+ + e^- \longrightarrow \text{Ag}$	+0,800
	$\text{Fe}^{3+} + e^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,771
	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \longrightarrow 4(\text{OH}^-)$	+0,401
	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Cu}$	+0,340
	$2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2$	0
	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Pb}$	-0,126
	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Sn}$	-0,136
	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Ni}$	-0,250
	$\text{Co}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Co}$	-0,277
	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Cd}$	-0,403
	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Fe}$	-0,440
	$\text{Cr}^{3+} + 3e^- \longrightarrow \text{Cr}$	-0,744
	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Zn}$	-0,763
	$\text{Al}^{3+} + 3e^- \longrightarrow \text{Al}$	-1,662
	$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Mg}$	-2,363
	$\text{Na}^+ + e^- \longrightarrow \text{Na}$	-2,714
	$\text{K}^+ + e^- \longrightarrow \text{K}$	-2,294

Más inerte
(Catódico)

Más Activo
(Anódico)

Tabla 27 Serie Galvánica en presencia de agua de mar

	Platino
	Oro
	Grafito
	Titanio
	Plata
↑ Más inerte (catódico)	Acero inoxidable 316 (pasivo)
	Acero inoxidable 304 (pasivo)
	Inconel (80Ni-13Cr-7Fe) (pasivo)
	Níquel (pasivo)
	Monel (70Ni-30Cu)
	Aleaciones cobre-níquel
	Bronce (Cu-Sn)
	Cobre
	Latón (Cu-Zn)
	Inconel (activo)
Níquel (activo)	
↓ Más activo (anódico)	Estaño
	Plomo
	Acero inoxidable 316 (activo)
	Acero inoxidable 304 (activo)
	Fundición
	Hierro y acero
	Aleaciones de aluminio
	Cadmio
	Aluminio comercialmente puro
	Zinc
Magnesio y aleaciones de magnesio	

Diagramas de Pourbaix

Construcción del diagrama de Pourbaix del hierro

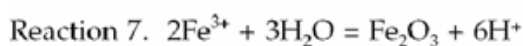
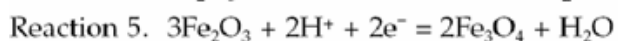
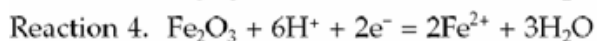
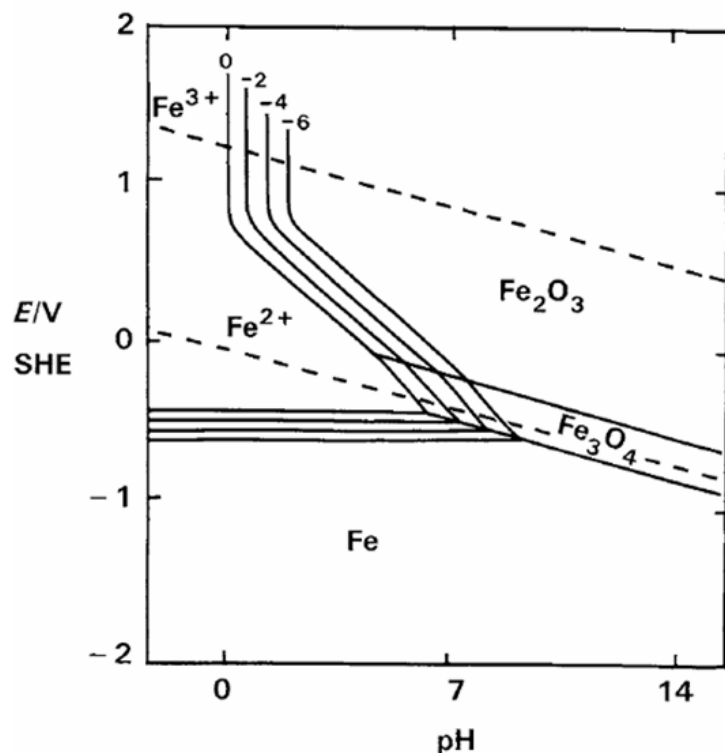


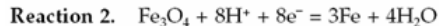
Tabla 28 Reacciones consideradas en el sistema significantes en el proceso de corrosión



Information needed: $E^{\ominus} = -0.440$ V SHE.

Apply the Nernst Eqn: $E = -0.440 - \frac{0.0591}{2} \cdot \log \frac{1}{a_{Fe^{2+}}}$
 $= -0.440 + 0.0295 \log(a_{Fe^{2+}})$

Figura 131 Diagrama de Pourbaix del Sistema Fe – H₂O



Information needed: $E^{\ominus} = -0.085$ V SHE.

Apply the Nernst Eqn: $E = -0.085 - \frac{0.0591}{8} \cdot \log \frac{1}{(a_{H^+})^8}$
 $= -0.085 - 0.0591$ pH



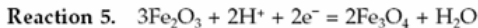
Information needed: $E^{\ominus} = +0.980$ V SHE.

Apply the Nernst Eqn: $E = +0.980 - \frac{0.0591}{2} \cdot \log \frac{(a_{Fe^{2+}})^3}{(a_{H^+})^8}$
 $= 0.980 - 0.2364$ pH $- 0.0886 \log(a_{Fe^{2+}})^3$



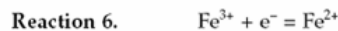
Information needed: $E^{\ominus} = +0.728$ V SHE.

Apply the Nernst Eqn: $E = +0.728 - \frac{0.0591}{2} \cdot \log \frac{(a_{Fe^{2+}})^2}{(a_{H^+})^6}$
 $= 0.728 - 0.1773$ pH $- 0.0591 \log(a_{Fe^{2+}})$



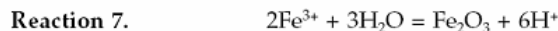
Information needed: $E^{\ominus} = +0.221$ V SHE.

Apply Nernst Eqn: $E = +0.221 - \frac{0.0591}{2} \cdot \log \frac{1}{(a_{H^+})^2}$
 $= 0.221 - 0.0591$ pH



Information needed: $E^{\ominus} = +0.771$ V SHE.

Apply the Nernst Eqn: $E = +0.771 - \frac{0.0591}{1} \cdot \log \frac{(a_{Fe^{2+}})}{(a_{Fe^{3+}})}$
 $= 0.771 + 0.0591 \log(a_{Fe^{3+}}) - 0.0591 \log(a_{Fe^{2+}})$



Information needed: $(a_{H^+})^6 / (a_{Fe^{3+}})^2 = 10^2$

Taking logarithms: $6 \log(a_{H^+}) - 2 \log(a_{Fe^{3+}}) = 2$

Hence, rearranging: $pH = \{- \log(a_{Fe^{3+}}) - 1\} / 3$

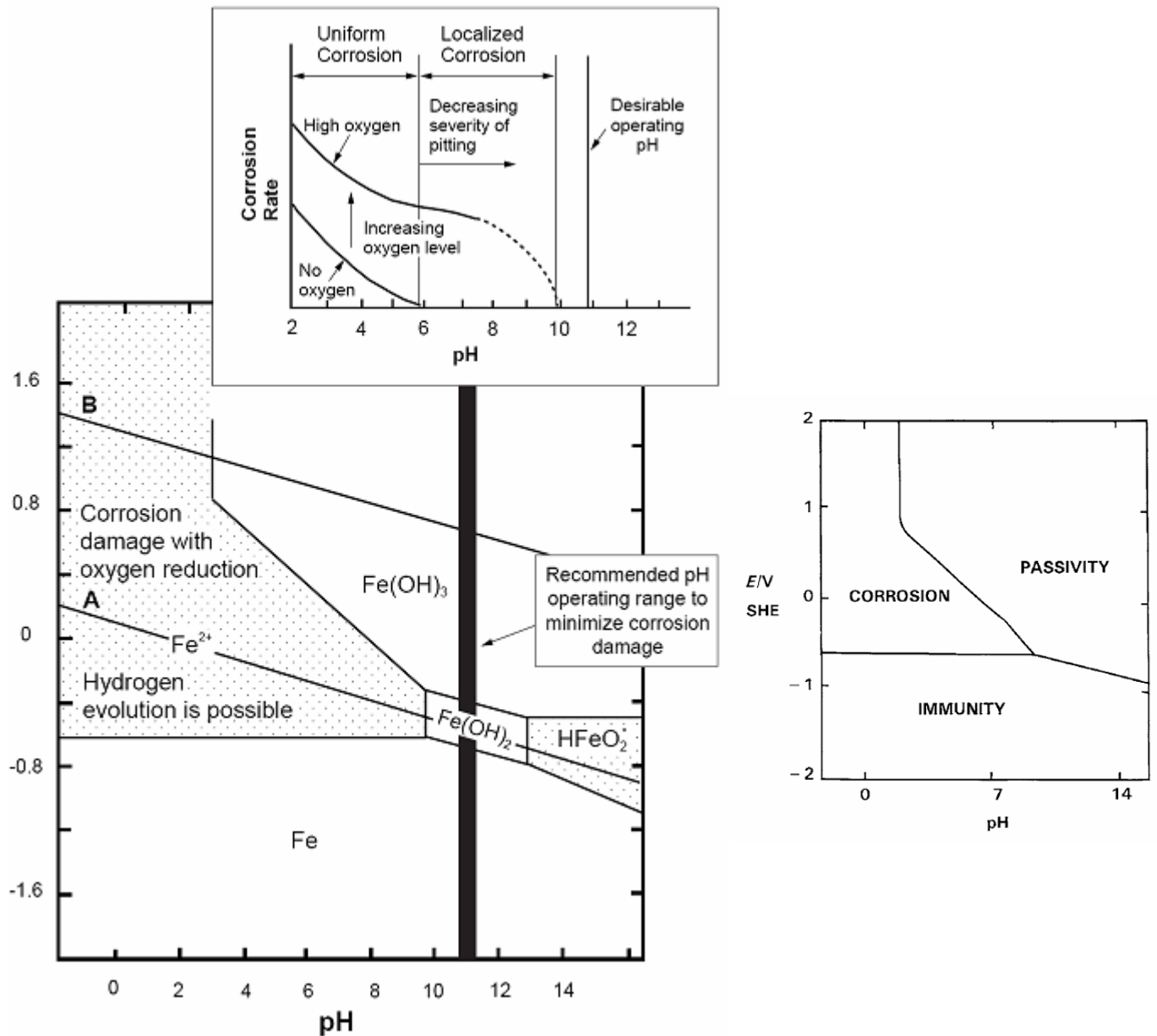


Figura 132 Izq. Diagrama de Pourbaix del Sistema Fe – H₂O a 25 C. $a_{Fe^{+2}} = a_{Fe^{+3}} = 1$. Las líneas A y B representan el dominio de estabilidad del agua. Arriba: velocidad de corrosión vs. pH en el proceso de corrosión del Fe. Der. Regiones en el diagrama donde se produce corrosión, pasividad e inmunidad del hierro. Abajo: Posibles reacciones que se pueden producir.

- | | |
|---|--|
| 1. $2 e^- + 2H^+ = 1H_2$ | 13. $1Fe^{2+} + 1H_2O = 1FeOH^+ + 1H^+$ |
| 2. $4 e^- + 1O_2 + 4H^+ = 2H_2O$ | 14. $1FeOH^+ + 1H_2O = 1Fe(OH)_{2(sln)} + 1H^+$ |
| 3. $2 e^- + 1Fe(OH)_2 + 2H^+ = 1Fe + 2H_2O$ | 15. $1Fe(OH)_{2(sln)} + 1H_2O = 1Fe(OH)_3^- + 1H^+$ |
| 4. $2 e^- + 1Fe^{2+} = 1Fe$ | 16. $1Fe^{3+} + 1H_2O = 1FeOH^{2+} + 1H^+$ |
| 5. $2 e^- + 1Fe(OH)_3^- + 3H^+ = 1Fe + 3H_2O$ | 17. $1FeOH^{2+} + 1H_2O = 1Fe(OH)_2^+ + 1H^+$ |
| 6. $1 e^- + 1Fe(OH)_3 + 1H^+ = 1Fe(OH)_2 + 1H_2O$ | 18. $1Fe(OH)_2^+ + 1H_2O = 1Fe(OH)_{3(sln)} + 1H^+$ |
| 7. $1 e^- + 1Fe(OH)_3 + 3H^+ = 1Fe^{2+} + 3H_2O$ | 19. $1 e^- + 1FeOH^{2+} + 1H^+ = 1Fe^{2+} + 1H_2O$ |
| 8. $1Fe(OH)_3^- + 1H^+ = 1Fe(OH)_2 + 1H_2O$ | 20. $1 e^- + 1Fe(OH)_2^+ + 2H^+ = 1Fe^{2+} + 2H_2O$ |
| 9. $1 e^- + 1Fe(OH)_3 = 1Fe(OH)_3^-$ | 21. $1 e^- + 1Fe(OH)_{3(sln)} + 1H^+ = 1Fe(OH)_{2(sln)} + 1H_2O$ |
| 10. $1Fe^{3+} + 3H_2O = 1Fe(OH)_3 + 3H^+$ | 22. $1 e^- + 1Fe(OH)_{3(sln)} + 2H^+ = 1FeOH^+ + 2H_2O$ |
| 11. $1Fe^{2+} + 2H_2O = 1Fe(OH)_2 + 2H^+$ | 23. $1 e^- + 1Fe(OH)_{3(sln)} + 3H^+ = 1Fe^{2+} + 3H_2O$ |
| 12. $1 e^- + 1Fe^{3+} = 1Fe^{2+}$ | |

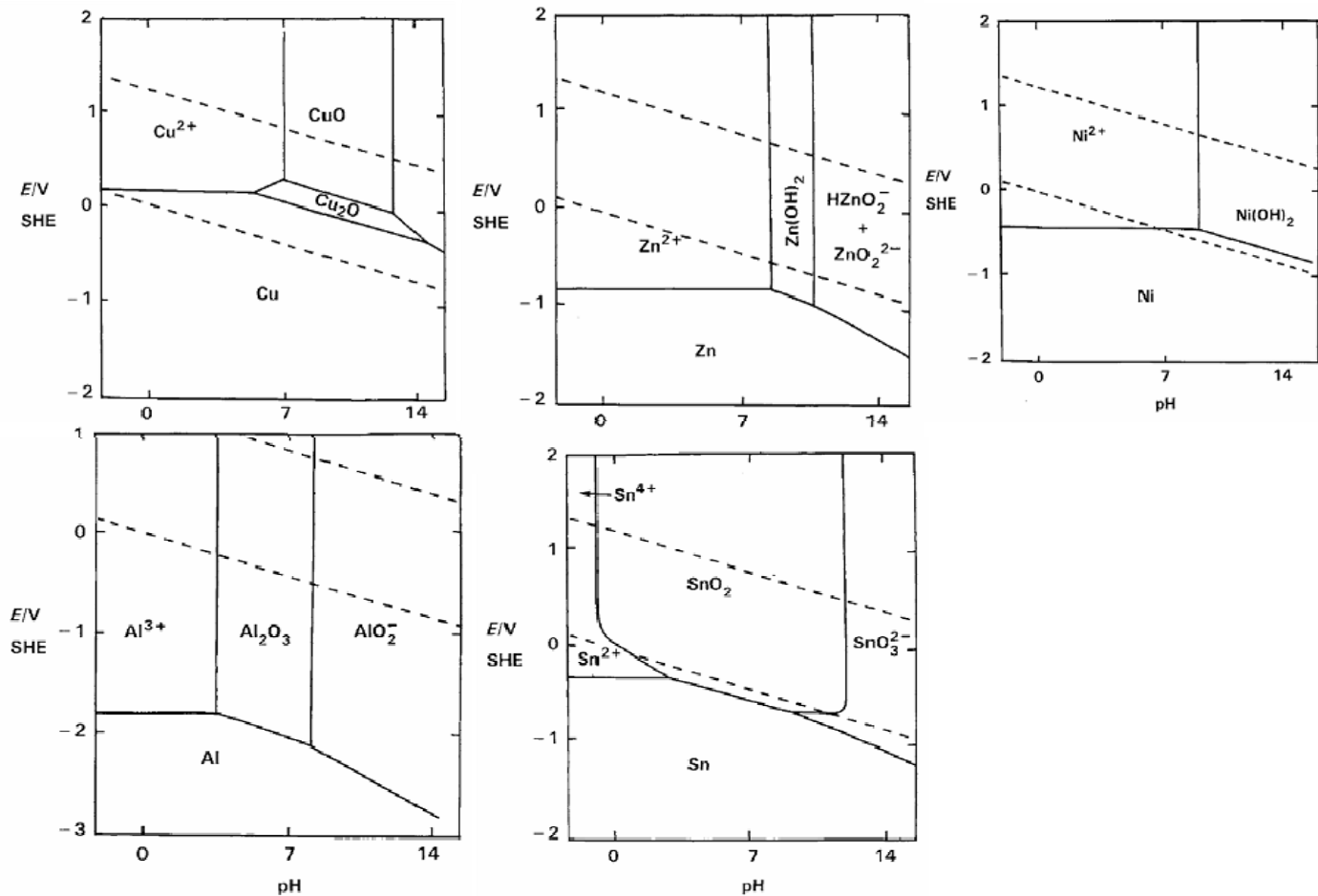


Figura 133 Diagramas de Pourbaix de los sistemas Cu, Zn, Ni, Al y Sn – H₂O a 25°C. La actividad de los iones metálicos es igual a 10⁻⁶. El dominio de estabilidad del agua se muestra en líneas punteadas.

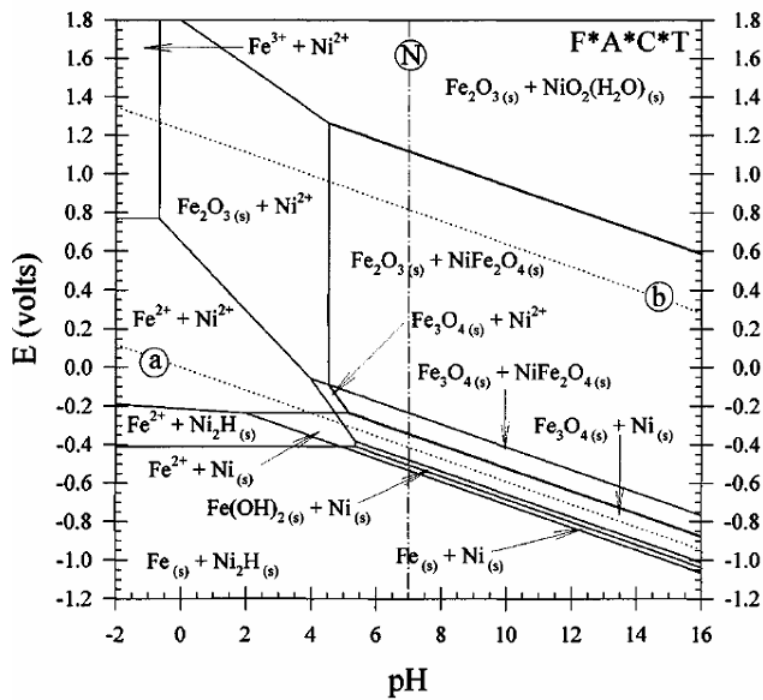


Figura 134 Diagrama de Pourbaix combinado Fe – Ni – H₂O. Condiciones: T = 25 C; Concentración de todas las especies acuosas es igual a 1 M; la proporción molar de hierro a níquel Fe/Ni > 2/1.

Usos de los diagramas de Pourbaix

Los diagramas de Pourbaix son útiles en el campo de la corrosión, además de en otros muchos campos, tales como electrolisis industrial, recubrimiento, electroobtención y electrorefinado de metales, celdas eléctricas primarias y secundarias, tratamiento de aguas e hidrometalurgia, etc. [2].

Los diagramas de Pourbaix son particularmente útiles en el estudio del comportamiento frente a la corrosión de materiales metálicos, ya que permiten predecir las zonas de inmunidad, corrosión y pasivación de un metal en un medio agresivo determinado. Si el metal en su forma elemental es la fase termodinámicamente estable, esto indicará condiciones de **inmunidad**. La **corrosión** ocurrirá si un catión soluble del metal es la fase termodinámicamente estable. Si un anión complejo soluble del catión en medio alcalino es la fase termodinámicamente estable, lo que ocurre en el caso de metales anfóteros, como por ejemplo, hierro, aluminio, cinc, etc., esto indicará condiciones de **corrosión alcalina**. La **pasivación** ocurrirá si un compuesto sólido del metal es la fase termodinámicamente estable, como por ejemplo, óxido, hidróxido o hidruros. Esta es la razón por la cual habitualmente en los estudios de corrosión los diagramas de Pourbaix aparecen de forma simplificada mostrando las regiones descritas y sin precisar cuáles son las especies estables en cada condición.

En la Figura 3 puedes ver un diagrama de Pourbaix simplificado para el sistema níquel-agua a 25 °C, mientras que en la Figura 4 puedes ver un diagrama de Pourbaix simplificado para el sistema níquel-bromuro-agua a 25°C, correspondiente al níquel en una disolución acuosa de LiBr de 850 g/l a 25 °C. Dichos diagramas normalmente los tienes que representar considerando una actividad de 10^{-6} para las especies de níquel solubles, la cual se considera como delimitación neta entre las regiones de corrosión, por una parte, y las regiones de inmunidad y pasivación por otra. Las áreas de corrosión aparecen sombreadas para diferenciarlas de las áreas de inmunidad y pasivación.

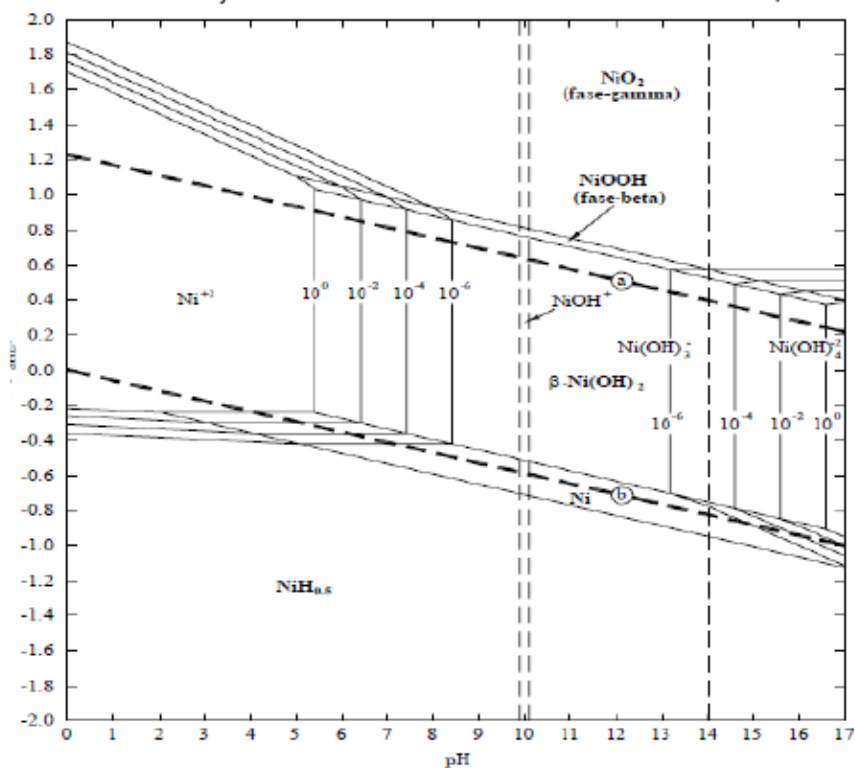


Figura 1. Diagrama de Pourbaix para el sistema níquel-agua a 25 °C.

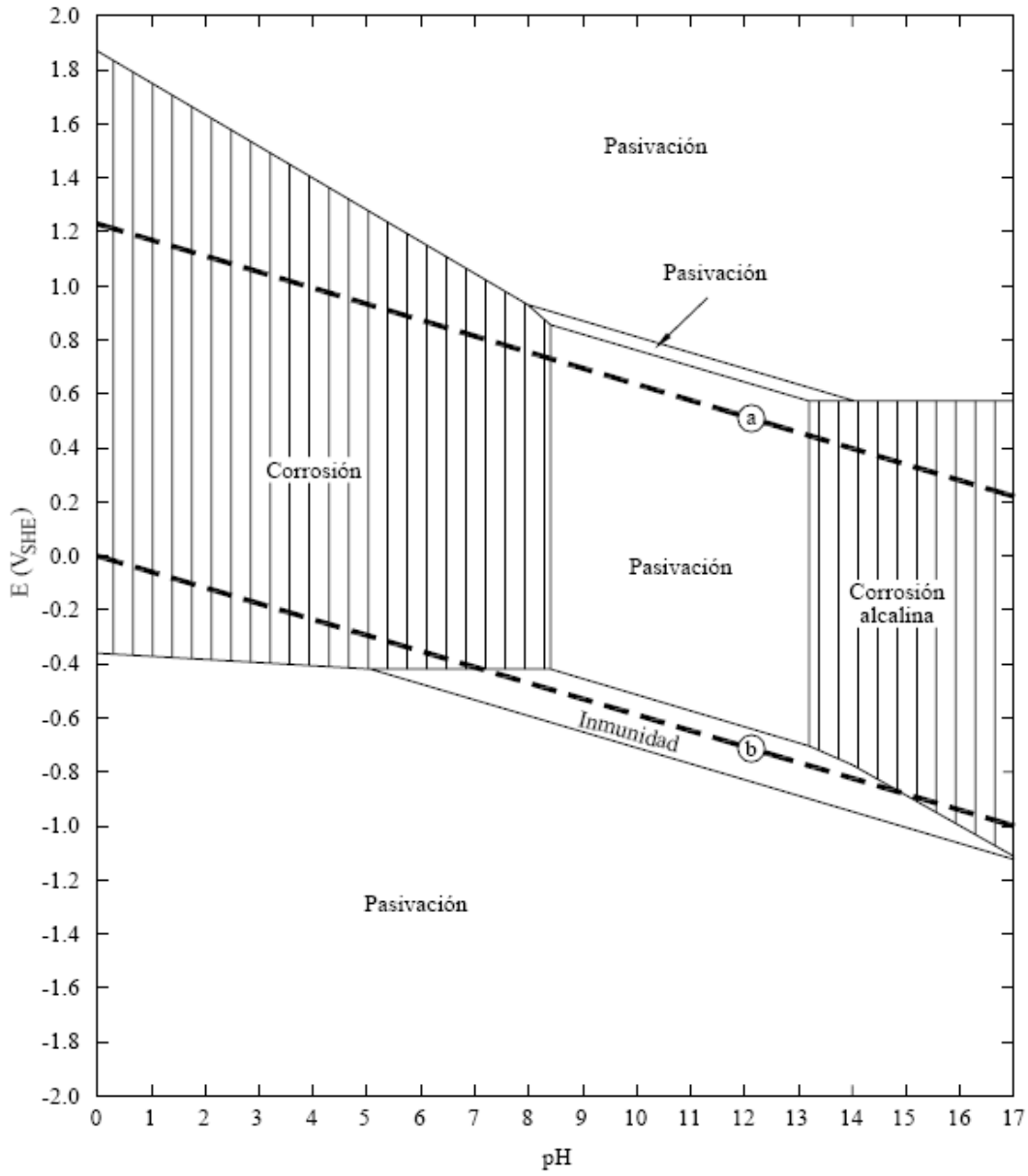


Figura 3. Diagrama de Pourbaix simplificado para el sistema níquel-agua a 25 °C.

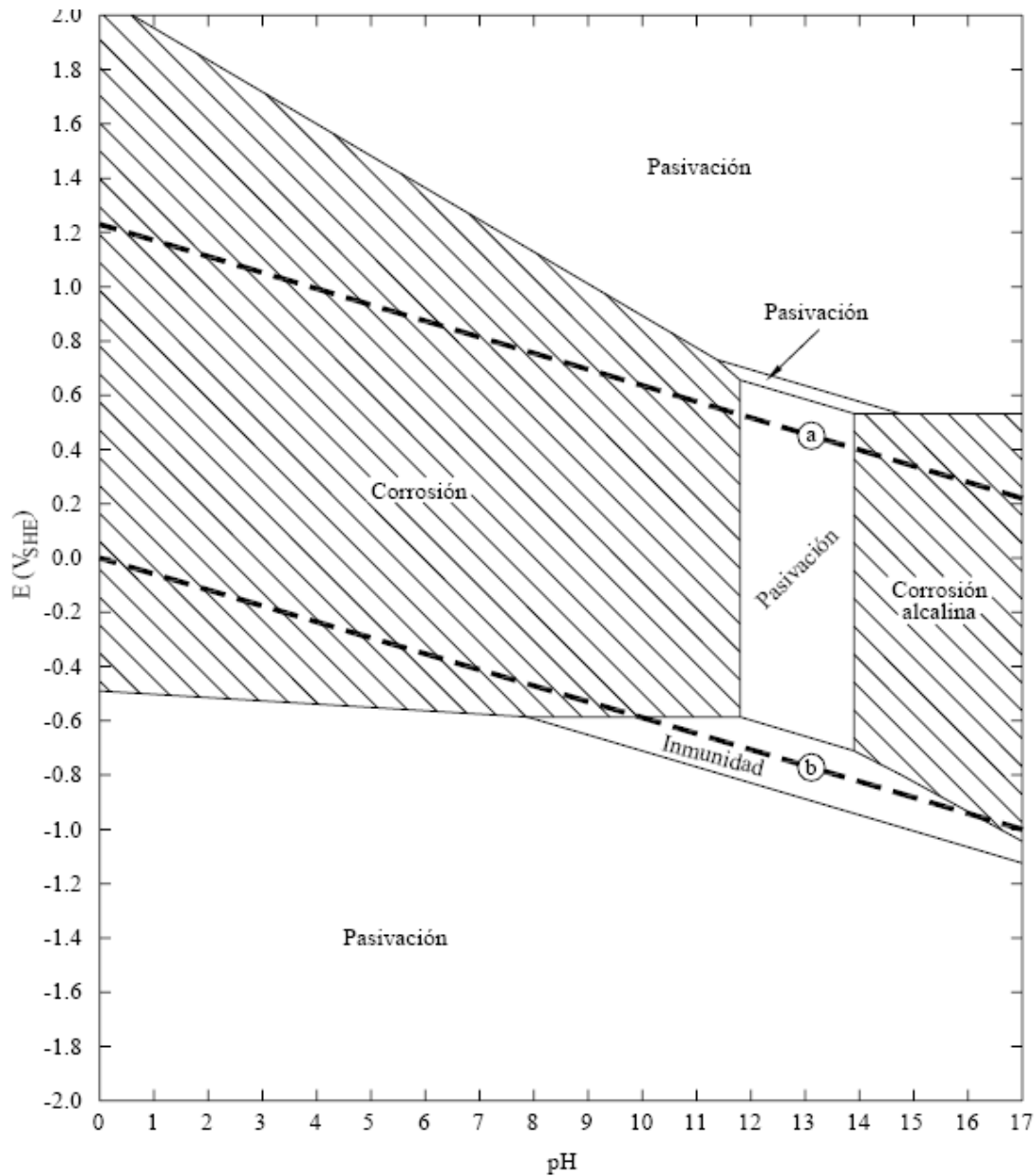


Figura 4. Diagrama de Pourbaix simplificado para el sistema níquel-bromuro-agua a 25 °C, correspondiente al níquel en una disolución acuosa de LiBr de 850 g/l a 25 °C.

Interpretación de los diagramas de Pourbaix

Una vez visto qué son, cuáles son las principales características y cuál es la utilidad de los diagramas de Pourbaix, ahora vamos a ver cómo se interpretan los datos representados en dichos diagramas.

En primer lugar, vamos a interpretar el diagrama de Pourbaix para el sistema níquel agua a 25 °C (figura 1). Dicho diagrama muestra que el níquel es un metal relativamente noble, debido a que su zona de inmunidad tiene una parte en común con la zona de estabilidad del agua. Esto significa que el níquel no podrá reducir al agua en este área. Sin embargo, la resistencia a la corrosión del níquel depende fuertemente del pH y de la presencia de agentes de oxidación. En disoluciones ácidas y neutras, el níquel se corroe a través de la predominancia del ion Ni^{+2} . En disoluciones débiles y fuertemente alcalinas, el níquel se pasiva con formación del compuesto sólido $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$. Si aumentamos la actividad de Ni^{+2} de 10^{-6} a 10_0 esto nos lleva a una disminución del valor de pH para la formación de $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ a partir de Ni^{+2} . En disoluciones fuertemente alcalinas, el níquel se corroe a través de la formación de los iones $-\text{Ni}(\text{OH})_3$ y -2

Ni(OH)_4 . A potenciales muy altos, Ni^{+2} , $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, $-\text{Ni(OH)}_3$ y $-\text{Ni(OH)}_4$ se oxidan para formar las especies sólidas NiOOH (fase-beta) y NiO_2 (fase-gamma). A bajos potenciales, el níquel y el ion Ni^{+2} pueden reducirse para formar el compuesto sólido $\text{NiH}_{0.5}$.

Ahora vamos a interpretar el diagrama de Pourbaix para el sistema níquel-agua a 25 °C considerando sólo las zonas de estabilidad de las especies solubles (líneas discontinuas finas en la Figura 1). Para el sistema níquel-agua las especies de níquel solubles son: Ni^{+2} , NiOH^+ , $-\text{Ni(OH)}_3$ y $-\text{Ni(OH)}_4$. En este caso las zonas de predominancia de las especies de níquel solubles dependen sólo del pH, debido a que el diagrama contiene únicamente especies solubles con el estado de oxidación +2.

Ahora vamos a interpretar el diagrama de Pourbaix para el sistema níquel-bromuro agua a 25 °C (Figura 2). La comparación del diagrama de Pourbaix para el sistema simple níquel-agua a 25 °C en la Figura 1 con el diagrama de Pourbaix para el sistema níquel-bromuro-agua a 25 °C (Figura 2) muestra que la formación de la especie acuosa NiBr_2 extiende el rango de solubilidad del níquel a valores de pH más altos y a potenciales más bajos, especialmente en disoluciones ácidas, neutras y débilmente alcalinas, como resultado de la desestabilización de la especie sólida $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ y la promoción de un comportamiento más activo del níquel.

Finalmente, vamos a interpretar los diagramas de Pourbaix simplificados para el níquel en agua a 25 °C en ausencia y en presencia de ion bromuro (Figuras 3 y 4). La comparación de los diagramas de Pourbaix simplificados para el níquel en agua en ausencia de ion bromuro (Figura 3) y en presencia de ion bromuro (Figura 4) muestra que el tamaño de las áreas de inmunidad, corrosión y pasivación cambia con la presencia de ion bromuro. Así, el área de corrosión en disoluciones ácidas, neutras y débilmente alcalinas aumenta, mientras que las zonas de inmunidad, corrosión alcalina y pasivación disminuyen en presencia de ion bromuro.