

ACCIÓN GALVÁNICA SUPERFICIAL EN UNA MATRIZ DE ACERO AL CARBONO CONSTITUIDA POR MICROCELDA CON GRANOS DE FERRITA Y PERLITA

SURFACE GALVANIC ACTION ON A CARBON STEEL MATRIX MICROCELL CONSISTING ON FERRITE AND PEARLITE GRAINS

F. León-Bello* y M. G. Amaya-Malpica

*Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas No. 152,
07730 San Bartolo Atepehuacan, México, D.F., México.*

Recibido 31 de Enero 2006; Aceptado 21 de Enero 2008

Resumen

Con el propósito de dilucidar los parámetros de ingeniería que cuantifiquen el efecto de las reacciones electroquímicas de corrosión en el acero al carbono, se propone un modelo termodinámico irreversible para estimar la acción galvánica en una matriz heterogénea y policristalina, formada por granos de ferrita y perlita. El modelo considera un sistema abierto que representa la superficie de la matriz metálica y el electrolito. La acción galvánica a escala microscópica se describe mediante un sistema de ecuaciones que reúne los efectos de la difusión térmica, la codifusión debida a un gradiente de potencial químico y las contribuciones a la producción de entropía debidas al flujo de calor y a la corriente de difusión. La aplicación del modelo requiere validarse con experimentos en los que se obtengan valores adecuados de los coeficientes fenomenológicos. La naturaleza heterogénea del arreglo de los granos en la superficie del acero, corresponde con un mecanismo heterogéneo de la acción galvánica, por lo que los parámetros de ingeniería resultado del análisis son valores medios de las magnitudes de las propiedades extensivas del sistema.

Palabras clave: acción galvánica, acero al carbono, afinidad electrónica, procesos irreversibles, corrosión por celda local.

Abstract

An irreversible thermodynamics model is proposed to estimate galvanic action on a heterogeneous polycrystalline matrix, made on ferrite and pearlite grains, in order to find engineering parameters to account for the effect of electrochemical reactions due to corrosion processes on carbon steel. The model is based on an open system representing the surface of the metallic matrix and the electrolyte. The galvanic action at microscopic scale is described by a system of equations that meets thermal diffusion and chemical co diffusion effects with entropy production due to both heat and diffusion fluxes. The application of the model requires an experimental validation on which adequate values for the phenomenological coefficients were found. The heterogeneous nature of the grains arrangement on the carbon steel surface corresponds to a heterogeneous mechanism of galvanic action so that the resulting engineering parameters are mean values of the magnitude on the extensive properties of the system.

Keywords: galvanic action, carbon steel, electronic affinity, irreversible processes, local cell corrosion.

1. Introducción

En los metales multifásicos como el acero al carbono, los procesos de corrosión pueden ocurrir a niveles microscópicos, en donde los pares galvánicos son sistemas tan locales que inclusive la misma estructura metálica que se corroa sirve como conductor eléctrico entre las fases (Ávila y Genescá, 1986). Los procesos que se desarrollan en una celda local han sido descritos por varios autores. Bockris y Reddy, (1979) y Uhlig y Revie, (1985), han considerado que, en presencia de un electrolito, dos

zonas de un mismo fragmento del material conductoras de electrones y con diferentes energías internas, permiten la formación de iones en su superficie. En estas condiciones, las reacciones de transferencia de electrones se desarrollan en sentidos opuestos en las dos zonas locales y el sistema produce energía eléctrica que no se puede utilizar, dado que las dos interfas están en cortocircuito.

Se ha prestado menor atención al estudio de la corrosión por celda local, probablemente debido a que, generalmente se manifiesta como un proceso lento que termina estabilizando la superficie

* Corresponding author: E-mail: fleonb@imp.mx
Fax: 9175-7069

metálica, sin embargo, dependiendo de las concentraciones de los diferentes reactivos en el electrolito, pueden existir condiciones especiales en las que la cinética de las reacciones sea acelerada. Por otra parte, la acción galvánica se ha estudiado preferentemente aplicando los principios de la termodinámica clásica, es decir, considerando estados de equilibrio energético y se requieren trabajos que tomen en cuenta la naturaleza irreversible de los procesos electroquímicos en el sistema. Autores como Fitts, (1962) y Besson, (1984), aplicaron principios de termodinámica de procesos irreversibles para describir las reacciones electroquímicas de especies disueltas, sin embargo, hace falta aplicar dichos principios al fenómeno de corrosión.

Los procesos de manufactura del acero, desde su fundición hasta el producto final, determinan la estructura interna del material, y en consecuencia, las formas en las que éste puede corroerse. Un trabajo de investigación realizado por (Rha y *col.*, 2001), reporta que la microestructura y las propiedades electroquímicas en la región interfacial mortero-acero se ven modificadas por efecto de los cloruros internos en la corrosión de sistemas de mezclado de cemento, observando que la microestructura interfacial de la matriz de acero está correlacionada con la estructura de los poros, cuyas distribuciones de tamaño antes y después de la corrosión muestran que el volumen de poros disminuyó para diámetros de poro cercanos a 200 μm y aumentó para diámetros de poro cercanos a 1 μm . La microestructura interfacial con la menor porosidad presentó la tasa de corrosión más baja.

Las transformaciones en la microestructura del acero pueden llevar a una gran variedad de constituciones cristalinas, que a su vez resultan en diferentes propiedades físico-químicas del material. En metalurgia, se aplica ingeniería de frontera de grano para mejorar la resistencia a la corrosión intergranular del acero inoxidável austenítico tipo 304. En un trabajo reciente, Kokawa y *col.*, (2004), examinaron el carácter de la distribución de fronteras de grano y evaluaron la resistencia a la corrosión intergranular, encontrando que el tratamiento termomecánico redujo la sensibilidad a la corrosión intergranular, siendo mínima en el acero sometido a un rolado leve. El número de fronteras con red coincidente tuvo un máximo en los aceros con baja deformación previa. Las pruebas ácidas mostraron tasas de corrosión mucho menores en los especímenes con tratamiento termomecánico que en los del material base expuestos a un largo tiempo de sensibilización. El tratamiento termomecánico óptimo aumentó la frecuencia de fronteras con red coincidente y la discontinuidad de la red de fronteras aleatorias corrosivas en el material, elevando la resistencia a la corrosión intergranular y restringiendo su propagación a partir de la superficie.

Los estudios de corrosión, basados principalmente en el uso de técnicas electroquímicas de una interfase de acero en medio acuoso no consideran los mecanismos de oxidación para fases separadas. Para comprender los mecanismos de corrosión de ferrita y perlita, Cabrera-Sierra y *col.*, (2006), obtuvieron imágenes en tiempo real de probetas de acero al carbono 1018 inmersas en medio borato, asumiendo que el mecanismo de oxidación de cada fase en la superficie es diferente y puede determinarse por microscopía de barrido por tunelaje electroquímico (EC-STM). La mayoría de los estudios encontrados en la literatura sugieren que los óxidos de hierro formados bajo el control potencióstático exhiben gran reversibilidad en el proceso de oxidación-reducción. Sin embargo, hay algunas discrepancias relacionadas con la composición química de los productos de corrosión y la reversibilidad en el proceso de oxidación-reducción de estos compuestos. La técnica EC-STM permite identificar las fases ferrita y perlita en la interfase de acero al carbono en medio borato y permite distinguir las etapas y mecanismos en la formación de la capa de óxidos. Se demostró que los potenciales aplicados entre la punta del instrumento y la muestra no alteran el proceso de corrosión en la superficie. Despues de 56 minutos de inmersión se observó que la morfología de la superficie ya no cambia de manera significativa. Parece que los procesos de oxidación alcanzan un estado estacionario. Se observó una tendencia general a la corrugación de la superficie en función del tiempo de inmersión como resultado del proceso de coalescencia de nódulos, concluyendo que las crestas observadas no son resultado del proceso de pulido de las muestras. Las apariencias observadas se relacionan estrechamente con la microestructura de la perlita. El mecanismo del fenómeno de lisura observado en la superficie, parece ser resultado de dos procesos competitivos de crecimiento y disolución en las capas de óxido de hierro. Sin embargo, no se excluye que dicho fenómeno sea resultado del cambio en el mecanismo de crecimiento de los óxidos.

El estudio de la acción galvánica superficial relacionada con el acero al carbono de estructura perlita, la cual desde el punto de vista metalúrgico es metaestable con respecto a la ferrita, nos puede ayudar a comprender los fenómenos observados mediante experimentos.

2. Descripción del sistema.

Para proponer la configuración de un sistema, es necesario tener presente cómo se desarrollan las microestructuras de la aleación hierro-carbono desde su fabricación. La austenita o fase gama es una solución sólida hierro-carbono con estructura cúbica centrada en las caras, mientras que la ferrita o fase alfa es una estructura cúbica centrada en el cuerpo

formada exclusivamente por átomos de hierro. La estructura de las aleaciones de hierro se complica por la existencia de algunos carburos de hierro metaestables como la *cementita* (Fe_3C), que persiste sin cambios por períodos casi ilimitados en temperaturas bajas. La cementita es el único carburo relacionado con las aleaciones puras hierro-carbono o con aceros convencionales enfriados lentamente. Los átomos de carbono están ubicados en los intersticios entre los átomos de hierro, en un arreglo tal que cada átomo de carbono tiene seis átomos de hierro vecinos ubicados en las esquinas de un prisma triangular ligeramente distorsionado. (Hume-Rothery, 1966). Un enfriado lento permite aplicar diagramas de equilibrio para predecir los cambios de fase, sin embargo, cuando las transformaciones ocurren en condiciones de no-equilibrio, como cuando el metal se enfria con rapidez, se forman constituyentes y fases metaestables nuevas y diferentes (Martínez, 1989). La cementita nuclea con facilidad cuando el acero se enfria lentamente de líquido a sólido, de modo que, cuando el carbono se precipita de las soluciones sólidas alfa o gama y la temperatura está sobre los 350 °C, el precipitado resultante siempre es cementita, la cual es muy estable una vez que se ha formado (Reed-Hill y Abbaschian, 1992). Al pasar por una temperatura cercana a los 450 °C, la austenita se vuelve inestable con respecto, tanto a la ferrita como a la cementita, requiriéndose entonces un enfriado adicional antes de que la descomposición eutectoide comience y entonces, la mezcla de ferrita y cementita adquiere una estructura laminar característica denominada *perlita*. Las estructuras hipoeutectoides pueden formarse sólo si se da el tiempo suficiente para que el carbono se difunda y salga de las partículas de ferrita a las regiones de frontera de grano. El espaciamiento laminar de la perlita se vuelve más fino conforme baja la temperatura. A la temperatura de equilibrio eutectoide, la caída en la energía libre, resultante de la formación de perlita es cero y conforme baja la temperatura, también baja la energía libre (Hume-Rothery, 1966). La energía interna de los cristales del acero se considera compuesta por dos partes. En primer lugar, la energía de la red (U), definida como la energía potencial debida a las atracciones electrostáticas y a las repulsiones que ejercen los átomos entre sí. Y segundo, la energía térmica del cristal asociada a las vibraciones de los átomos con respecto a sus posiciones de equilibrio en la red. En teoría, los cristales iónicos se forman por combinación de elementos metálicos altamente electropositivos con elementos altamente electronegativos.

La micrografía de la Fig. 1 nos ayuda a visualizar una superficie típica de acero al carbono, donde podemos distinguir la fase *ferrita*, rica en hierro en contraste claro y la fase *perlita* que contiene carburos de hierro en una matriz de ferrita en contraste oscuro. Puesto que tenemos dos fases

diferentes, ambas conductoras de la electricidad, la presencia de un electrolito establecerá de inmediato el par galvánico entre los granos. Las heterogeneidades del arreglo de los granos en la estructura del acero permitirán la presencia de un mecanismo heterogéneo de la corrosión que fijará las reacciones anódicas y catódicas en sitios definidos de la superficie metálica, siendo la ferrita más anódica que la perlita. (Ávila y Genescá, 1986). Experimentos recientes han mostrado que la presencia de la perlita en la aleación tiene un efecto dominante sobre la magnitud de la velocidad de corrosión en muestras sometidas a envejecimiento artificial inducido por tratamientos térmicos (Morales, 2004).

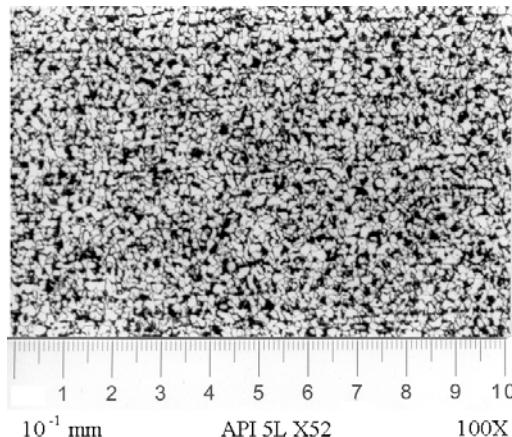


Fig. 1. Microestructura típica del acero al carbono.

La acción galvánica se considera como un proceso irreversible. Una vez disuelto un grano de ferrita, los productos de la reacción de oxidación quedan disueltos en la superficie, donde se presentan fenómenos de transporte de masa que resultan en un flujo de los iones metálicos, dado principalmente por los efectos de migración, difusión y convección. Las microceldas galvánicas del sistema en estudio quedan formadas por múltiples electrodos distribuidos en forma heterogénea, representados por los granos de las fases perlita y ferrita. El electrolito está formado por especies iónicas disueltas en agua, constituida por una sola especie. El sistema contiene especies iónicas que pueden combinarse para formar componentes eléctricamente neutras. Los microelectrodos quedan conectados eléctricamente por la propia estructura del metal, formando un sistema que por su naturaleza irreversible y para distinguirlo de la celda local, lo hemos denominado como celda electroquímica negativa (León y col., 2008). Haremos que nuestro sistema, irreversible y abierto, quede formado por una zona de perlita que trabajará como cátodo, rodeada por granos de ferrita que funcionarán como ánodos, que intercambian energía y masa con sus alrededores sin restricción por cambios de temperatura.

La Fig. 2 es un esquema de la superficie del acero, correspondiente a una zona de perlita rodeada por granos de ferrita. Para simplificar nuestro análisis, tomaremos el área de contacto perlita-ferrita-electrolito, en la cual se realizan los intercambios de energía y materia. Ver Fig. 3. Las fases sólidas de perlita y ferrita se encuentran en equilibrio estable hasta el momento en que se tiene la presencia de la tercera fase formada por el electrolito, que en el caso más simple puede estar constituido por agua ionizada. En presencia de las tres fases, inicia la reacción de oxidación del hierro y con ello el flujo eléctrico de la zona anódica a la catódica.

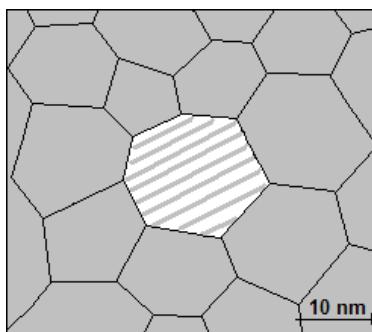


Fig. 2. Perlita rodeada por granos de ferrita.

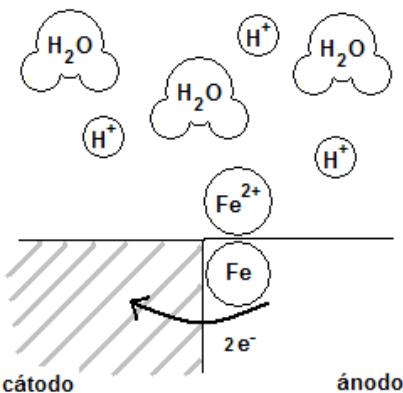


Fig. 3. Área de contacto perlita-ferrita-electrolito

3. Desarrollo.

La acción galvánica consiste en el paso de electrones del ánodo al cátodo por medio de la estructura metálica. Consideramos al solvente constituido por una sola especie r que contiene v especies iónicas. La tasa del flujo de carga eléctrica por unidad de área debido a la difusión de las especies iónicas i , llamada densidad de corriente, que para nuestro caso determina la acción galvánica, está dada por la ecuación siguiente (Fitts, 1962):

$$I_i = Z_i \mathbf{j}_i = \frac{z_i F}{M_i} \mathbf{j}_i \quad (1)$$

donde, \mathbf{j}_i es la densidad de corriente de difusión del componente i , relativa al componente r del solvente y Z_i es la carga específica de las especies iónicas i ,

relacionada con la valencia z_i y el peso molecular M_i del ión. F es la constante de Faraday. Para un sistema electroquímico isóbaro la densidad de corriente de difusión del componente i se calcula con la siguiente expresión:

$$-\mathbf{j}_i = \Omega_{i0} \nabla \ln T + \sum_{l=1}^v \Omega_{il} \nabla T_{lil} + \left(\sum_{l=1}^v Z_l \Omega_{il} \right) \nabla \psi \quad (2)$$

Los coeficientes fenomenológicos Ω_{i0} y Ω_{il} representan la difusión térmica y la codifusión a partir del gradiente de potencial químico del componente l y quedan definidos por las siguientes relaciones:

$$\Omega_{i0} = \Omega_{i0} - \frac{\rho_i}{\rho_r} \Omega_{r0} \text{ y} \quad (3)$$

$$\Omega_{il} = \Omega_{il} - \frac{\rho_i}{\rho_r} \Omega_{rl} - \frac{\rho_l}{\rho_r} \Omega_{lr} + \frac{\rho_l \rho_i}{\rho_r^2} \Omega_{rr} \quad (4)$$

para $i, l = 1, 2, \dots, r$.

El coeficiente Ω_{i0} determina la difusión térmica de la componente i y los coeficientes de codifusión Ω_{il} provienen de las fuerzas ejercidas por las moléculas y determinan la parte de \mathbf{j}_i que proviene del gradiente de potencial químico de la componente i . Los demás coeficientes (Ω_{rl} , Ω_{lr} , Ω_{rr}) se definen por las siguientes relaciones:

$$\Omega_{r0} = - \sum_{l=1}^{r-1} \Omega_{l0} \quad (5)$$

$$\Omega_{rl} = - \sum_{i=1}^{r-1} \Omega_{li} \quad (6)$$

$$\Omega_{lr} = - \sum_{l=1}^{r-1} \Omega_{il} \quad (7)$$

$$\Omega_{rr} = \sum_{i=1}^{r-1} \sum_{l=1}^{r-1} \Omega_{il} \quad (8)$$

Las densidades parciales de los componentes i , r y l son ρ_i , ρ_r , y ρ_l , respectivamente. Los términos $\nabla \ln T$ y ∇T_{lil} son contribuciones a la producción de entropía por unidad de volumen del sistema, debidas al flujo de calor y corriente de difusión respectivamente. El gradiente del potencial eléctrico es $\nabla \psi$.

4. Discusión.

Una primera aproximación para el cálculo de la acción galvánica en la microestructura del acero al carbono considera que el intercambio de corrientes de difusión inicia en la frontera entre los granos de ferrita y perlita. La resistencia al flujo de electrones en la estructura metálica aumenta en función de la distancia entre el punto donde se forma el catión Fe^{2+} y la frontera de grano.

La cantidad de Fe^{2+} que se difunde al electrolito está relacionada directamente con la concentración de las especies iónicas disueltas y esto a su vez determina la intensidad de la corriente de difusión. Los cambios sucesivos en dicha concentración llevan a una sucesión de estados de no equilibrio y a un proceso progresivo de disolución

del material que se refleja en la producción de entropía. La importancia de determinar los cambios en la producción de entropía del sistema consiste en conocer las magnitudes de las variables de estado en el espacio y tiempo.

La escala a la que se pretende estimar la acción galvánica dificulta realizar mediciones directas de los flujos de calor y masa. Conviene realizar estimaciones sucesivas de los valores de los coeficientes fenomenológicos y de las densidades parciales de cada componente y por métodos estadísticos extrapolar los resultados a variables de medición conocidas.

Conclusiones

Las heterogeneidades en el arreglo de los granos de la estructura del acero permiten el desarrollo de un mecanismo heterogéneo de la acción galvánica que fija las reacciones anódicas y catódicas en sitios definidos de la superficie metálica, alrededor de los granos de perlita.

Los parámetros de ingeniería con que se cuantifican las reacciones electro-químicas en un sistema metálico como el acero al carbono son de naturaleza distinta a los que se obtienen considerando un sistema microscópico como el analizado en este trabajo. Con la aplicación de un modelo como el presente se espera llegar a simular mecanismos de corrosión acoplados con otros efectos como la acción mecánica y el potencial eléctrico.

Nomenclatura

F	constante de Faraday ($9,65 \times 10^4$ coulombs).
i, l	componentes disueltas en el electrolito.
j'_i	densidad de corriente de difusión del componente i , relativa al componente r .
M_i	peso molecular del ion i .
r	especie del solvente.
U	energía de la red
z_i	valencia
Z_i	carga específica de las especies iónicas.
v	número de especies iónicas en el electrolito.
ρ_i	densidad parcial del componente i .
Ω_{xx}	coeficientes fenomenológicos.
Ω'_{i0}	coeficientes de difusión térmica.
Ω'_{il}	coeficientes de codifusión.
$\nabla \ln T$	producción de entropía por flujo de calor.

$\nabla_{T\mu}$ producción de entropía por corriente de difusión.

$\nabla \psi$ gradiente de potencial eléctrico.

Referencias

- Ávila, J. y Genescá, J. (1986). *Más allá de la herrumbre*. La ciencia desde México, No. 9. Fondo de Cultura Económica, México, D. F.
- Besson, J. (1984). *Précis de thermodynamique & cinétique électrochimiques*. Ellipses, Paris.
- Bockris, J. y Reddy, A. (1979). *Electroquímica moderna Volumen 2*. Editorial Reverté, Barcelona, España.
- Cabrera-Sierra, R., Batina, N. y González, I. (2006). Oxidation of 1018 carbon steel in borate medium by in situ EC-STM: Surface morphology of the oxidized ferrite and pearlite phases. *Materials Chemistry and Physics* 96, 343-348.
- Fitts, D. (1962). *Nonequilibrium thermodynamics*. McGraw Hill, Nueva York, EEUU.
- Hume-Rothery, W. (1966). *The structures of alloys of iron*. Pergamon Press, Oxford, EEUU.
- Kokawa, H., Shimada, M., Wang, Z. J., Sato Y. S. y Michiuchi, M. (2004). Grain boundary engineering for intergranular corrosion resistant austenitic stainless steel. *Key Engineering Materials* 261-263, 1005-1010.
- León, F., Beakou, A. y Amaya, M. G. (2008). Metal-electrolyte interface interaction on a negative electrochemical device. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 281, 226-229.
- Martínez, L. (1989). *Acero*. La ciencia desde México No. 80, Fondo de Cultura Económica, México.
- Morales, P. (2004). *Influencia del envejecimiento artificial de aceros tipo API 5L sobre la susceptibilidad a la corrosión en medios acuosos contenido CO₃²⁻ o Cl⁻*. Tesis de Maestría, UAM Azcapotzalco, México.
- Reed-Hill, R. E. y Abbaschian, R. (1992). *Physical Metallurgy Principles*, Boston PWS-Kent, EEUU.
- Rha, Ch. Y., Kim, W. S., Kim, J. W. y Park, H. H. (2001). Relationship between microstructure and electrochemical characteristics in steel corrosion. *Applied Surface Science* 169-170, 587-592.
- Uhlig, H. H. y Revie, R. W. (1985). *Corrosion and corrosion control*. John Wiley and Sons, Nueva York, EEUU.