

23
250



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DESARROLLO EXPERIMENTAL PARA EL
ESTUDIO DE LA CORROSION METALICA
EN SISTEMAS HIDRODINAMICOS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE :

INGENIERO QUIMICO METALURGICO

PRESENTA:

OCTAVIO VELASCO CRISTOBAL



TESIS CCN
FALLA LE ORIGEN

México, D.F.

1993



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

INTRODUCCION.

CAPITULO I. GENERALIDADES.

1.1 Corrosión en la industria eléctrica.

1.1.1 Mecanismos de corrosión.

1.2 Transporte de masa.

1.2.1 Migración.

1.2.2 Difusión.

1.2.3 Convección.

1.2.4 La capa de difusión de Nernst.

1.2.5 Tratamiento teórico de sistemas convectivos.

1.3 Corrosión en sistemas hidrodinámicos.

1.3.1 Electrodo hidrodinámicos y electrodos de convección forzada.

1.3.2 Electrodo de disco rotatorio (EDR).

CAPITULO II. TECNICAS ELECTROQUIMICAS APLICADAS AL EDR.

2.1 Polarización electroquímica.

2.1.1 Polarización por activación.

2.1.2 Polarización por concentración.

2.1.3 Polarización por resistencia.

2.1.4 Polarización combinada.

2.1.5 Curvas de polarización.

2.1.6 Análisis de curvas de polarización complejas.

2.2 Ruido electroquímico.

2.2.1 Conceptos generales de ruido.

2.2.2 Medición de la velocidad de corrosión a través de la técnica ruido.

CAPITULO III. DISEÑO Y CONSTRUCCION DEL EQUIPO DE ELECTRODO DE DISCO ROTATORIO.

3.1 Sección de soporte.

3.2 Sección de generación y transmisión de movimiento.

3.3 El electrodo de trabajo.

- 3.4 Sección del sensor y control de la velocidad de rotación.
- 3.5 Comunicación de señales.
- 3.6 Desempeño del equipo de disco rotatorio.

CAPITULO IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

4.1 Trabajo experimental.

- 4.1.1 Preparación de la superficie del electrodo de trabajo.
- 4.1.2 Arreglo de la celda electroquímica.
- 4.1.3 Preparación de soluciones.

4.2 Instrumentación electroquímica y procedimiento experimental.

- 4.2.1 Curvas de polarización potencioestáticas.
- 4.2.2 Ruido electroquímico.

CAPITULO V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

5.1 Análisis de resultados y discusión.

- 5.1.1 Evaluación del nivel de ruido del EDR.
- 5.1.2 Pruebas electroquímicas en Na_2SO_4 0.1 M.
- 5.1.3 Pruebas electroquímicas en agua de mar sintética con la formación de depósitos calcáreos.
- 5.1.4 Pruebas electroquímicas en Na_2SO_4 0.1 M pH=2 en presencia de un inhibidor.

CAPITULO VI. CONCLUSIONES.

APENDICE 1.

APENDICE 2.

BIBLIOGRAFIA.

INTRODUCCIÓN

La gran variedad de formas en que se manifiesta la corrosión en el campo industrial, se debe en gran parte a las condiciones de operación en que se encuentre el material; dentro de las que revisten mayor importancia se tiene a la temperatura, densidad del medio, concentración de las especies involucradas en la reacción, etc. El fenómeno de corrosión que se presenta en los sistemas de centrales termoeléctricas -particularmente en las aguas de ciclo y en las aguas de enfriamiento- se encuentra bajo condiciones hidrodinámicas, es decir, existe un transporte de materia debido al movimiento del fluido. Debido a lo cual, los estudios que han de llevarse a cabo deberán simular las condiciones hidrodinámicas bajo las cuales se encuentran los materiales en los sistemas reales.

Existen diferentes métodos con los cuales se pueden simular condiciones hidrodinámicas y que permiten llevar conjuntamente la evaluación de la velocidad de corrosión de los materiales¹. Algunos de los métodos con los cuales se han podido simular condiciones hidrodinámicas para llevar a cabo el estudio de la corrosión de los materiales son: el electrodo de cilindro rotatorio, el electrodo de disco rotatorio, el empleo de canales de agua, la agitación por medio de una barra magnética o bien por el simple uso de un chorro de agua.

Cada uno de estos métodos muestran tanto ventajas como desventajas para ser aplicados al estudio y evaluación de la corrosión². Los aspectos para los métodos son: costos de operación, costos iniciales de instalación, efectos que son transmitidos a la muestra, condiciones de control de flujo, costos de mantenimiento, facilidad tanto para el intercambio de las muestras como para la adquisición de datos. De lo cual, algunos de ellos no son factibles de ser aplicados para llevar la evaluación cuantitativa de la corrosión; la mayor parte de las técnicas anteriormente citadas basan sus resultados en la evaluación de la pérdida de peso, la cual no es muy exacta en la determinación del material corroído y además de que no hay aporte significativo al conocimiento de la cinética de la corrosión.

Los factores hidrodinámicos gobiernan la mayor parte de los fenómenos químicos y fisicoquímicos. El fenómeno de corrosión electroquímica, es uno de los objetivos del presente trabajo, será tratado con la ayuda de las técnicas electroquímicas las cuales permiten determinar características propias de las reacciones que toman lugar sobre la superficie del metal. Las técnicas electroquímicas se basan en la medición de una señal eléctrica que es generada por el sistema como respuesta ante la modificación de éste por la presencia de un estímulo eléctrico proveniente de una fuente externa.

Por ejemplo, dentro del área de electroquímica analítica se tienen técnicas basadas donde un electrodo se mueve con respecto a la solución³. En estos sistemas experimentales el electrodo se encuentra en movimiento (por ejemplo: electrodo vibratorio, electrodos rotatorios, etc.), o bien, aquellos donde el flujo de una solución pasa a través de un electrodo estacionario (por ejemplo: electrodos de cama empacada, electrodos de burbuja, cónicos, tubular, de pantalla, etc.)⁴.

La construcción de electrodos hidrodinámicos que provean conocimiento y condiciones reproducibles de transferencia de masa es más difícil que la de electrodos estacionarios. Dentro de las técnicas, las que mejor se adaptan para llevar los estudios de corrosión por métodos electroquímicos son: a) el electrodo de disco rotatorio y b) electrodo de cilindro

rotatorio. Estos electrodos consisten de un disco y un cilindro de metal, respectivamente, los cuales exponen un área definida para su evaluación.

La ventaja que presentan ambos electrodos, es que el estado estable es alcanzado en un tiempo menor que en otras técnicas, además de que las condiciones hidrodinámicas quedan bien definidas.

La información termodinámica y cinética acerca de una reacción donde se esté llevando a cabo el proceso de corrosión metálica es obtenida a través de métodos electroquímicos, con los cuales se obtendrá un mejor entendimiento de los principios fundamentales de las reacciones en la interfase electrodo-solución. Adicionalmente, con la ayuda de las técnicas electroquímicas aplicadas al EDR se pueden determinar los mecanismos de corrosión.

Las ecuaciones para el transporte de materia por convección-difusión sobre el EDR bajo condiciones de estado estable han sido ya tratadas por Levich⁵. Gracias a lo cual, se ha llegado a obtener una relación analítica entre el valor del potencial y la corriente; lo cual es de suma importancia para el desarrollo de los estudios sobre EDR.

El objetivo principal del presente trabajo es la construcción del equipo de EDR para aplicar las técnicas electroquímicas en él y evaluar los efectos dinámicos sobre la corrosión. Como una primera aproximación de los estudios se empleará un disco de un acero bajo carbono. Las técnicas a ser aplicadas serán polarización potenciodinámica⁶, y ruido electroquímico⁷.

Las mediciones electroquímicas en soluciones que fluyen podrán proveer datos como:

- (a) la velocidad de corrosión general y la posibilidad de otras formas de ataque,
- (b) mecanismos por usar el efecto del flujo como un criterio de diagnóstico,
- (c) las características de los parámetros hidrodinámicos, por ejemplo, la velocidad de transferencia de masa, el grado de turbulencia y
- (d) la composición de la solución por monitoreo electroanalítico, composición o medición de los potenciales redox, pH's, etc.

1.1 Corrosión en plantas generadoras de electricidad.

El incremento de centrales termoeléctricas ha sido muy notorio desde 1982, esto gracias al programa de la gerencia de proyectos termoeléctricas (POISE, 15 de febrero de 1982)^a. La mayor parte de las centrales termoeléctricas son localizadas en zonas costeras las cuales tienen condensadores enfriados por agua de mar. Tradicionalmente, las fallas en tuberías de condensadores constituye un renglón importante en el porcentaje de la indisponibilidad global de centrales termoeléctricas.

A pesar de que se sabe de que el impacto indirecto debido a las fallas de tubos de condensador, en partes del generador de vapor es elevado, hasta la fecha poco se ha evaluado cuantitativamente.

Aunque resulta difícil evaluar *a priori* el efecto de fugas o fallas en condensadores sobre diferentes partes del generador de vapor, pueden identificarse, como producto de la contaminación del condensado por agua de mar, los siguientes problemas:

corrosión por grietas (tubos de pared de hogar, sobrecalentador, recalentador)

corrosión bajo tensión (tubos de pared de hogar)

corrosión bajo esfuerzo (turbina)

exfoliación-erosión (sobrecalentador, turbina).

Ya que el mayor porcentaje de las fallas de tubos de condensadores son debidos a la combinación de los fenómenos de corrosión y de erosión, es factible mediante el uso de técnicas electroquímicas y de electrodos hidrodinámicos llegar a evaluar el deterioro de los materiales en el laboratorio antes de ser usados en planta.

Los materiales que se han venido usado tradicionalmente habfan sido los tubos de aleación cobre-níquel 90-10, más sin embargo actualmente han sido desplazados por aceros inoxidable de alta aleación, debido a un incremento de fallas en tubos de cuproníquel. A continuación se muestran por porcentajes, los problemas en condensadores que causan indisponibilidad en centrales.

- Fallas de tubos	49% ^a
- Ensuciamiento del condensador o bloqueo de la entrada del agua de enfriamiento	40% ^b

^{a, b y c} son basadas en 266, 227 y 358 unidades respectivamente.

- Mal funcionamiento del equipo de extracción del aire 15% °

De los dos modos de fallas más comunes en tubos de condensadores se tienen los porcentajes siguientes⁹.

	%
- Erosión del lado del condensador	15
- Daño mecánico del lado del espejo	10
- Vibración de tubos	7
- Adelgazamiento uniforme de la pared del tubo	14
- Erosión-corrosión a la entrada de los tubos	11
- Fractura por corrosión bajo esfuerzo	5
- Corrosión por picaduras o grietas	11
- Ataque por amoníaco	5

Ya que el funcionamiento de un condensador constituye un sistema dinámico bajo esfuerzos, se manifiestan los mecanismos de corrosión en condensadores de superficie de diferentes formas. A continuación se listan los diferentes mecanismos de corrosión observados en condensadores.

- Corrosión uniforme
- Picaduras
- Corrosión intergranular
- Corrosión-erosión
- Corrosión preferencial de algún elemento de aleación
- Corrosión por grietas
- Corrosión por par galvánico
- Corrosión por fatiga
- Corrosión bajo esfuerzo

Es de vital importancia evaluar la corrosión de los componentes en las plantas donde se genere energía eléctrica ya que fallas debido a un mal mantenimiento repercutirán en pérdidas del orden de billones de pesos anuales¹⁰.

Por ejemplo, para las plantas generadoras de vapor en los Estados Unidos se reporta que la corrosión es responsable de aproximadamente del 50% de las fallas y de \$3 billones (dles) por costos adicionales de mantenimiento¹¹. Syrett¹² reporta que la influencia de la corrosión en el costo de la producción de la electricidad es la que repercute más en su precio incrementandola en un 10%

1.2 Transporte de masa.

Los procesos de transferencia de masa en soluciones agitadas son difíciles de evaluar experimentalmente y las condiciones de transporte dependen en mucho de la geometría de la celda y el modo de agitación.

Hasta hace algunos años los estudios de corrosión metálica bajo condiciones dinámicas eran llevadas a cabo con alto grado de incertidumbre. Se han propuesto sistemas de laboratorio mediante los cuales se puedan evaluar condiciones similares a aquellas que gobiernan en los sistemas reales (bases de plataforma marinas, tuberías, corazas de barcos, calderas, etc.)¹³. Existen muchas técnicas electroquímicas en las cuales se involucra el movimiento del electrodo con respecto a la solución (electrodo de gotas de mercurio), o aquellos donde la solución pasa a través del electrodo (electrodos cónicos). Los métodos que involucran transporte de masa convectiva de reactantes y productos son algunas veces llamados métodos hidrodinámicos.

El movimiento del soluto entre el seno de la fase líquida y la interfase electrodo-solución es un rasgo esencial de todas las reacciones de electrodo; la mayor parte de los reactantes disueltos tienen que ser suministrados a la interfase o los productos tienen que ser removidos. Dicho movimiento puede ocurrir por tres caminos a) difusión, b) convección y c) migración iónica. La migración y la convección no siempre se dan en todas las reacciones y la presencia de la difusión es imprescindible. La diferencia de concentración que existe entre la interfase y el seno de la solución propician el sobrepotencial por concentración, lo cual tiene una importante influencia sobre la cinética de reacciones de electrodo.

El paso de corriente en la interfase da lugar a las variaciones de la concentración de las especies reaccionantes en la zona del electrodo, originando un gradiente de concentración, que se mantiene dinámicamente, entre el electrodo y el seno de la disolución. Este gradiente provoca la difusión de las especies que toman parte en la reacción de transferencia de carga. De esta forma, la reacción equivalente a un flujo de materia, hacia o desde el electrodo según se considere la especie reaccionante o el producto de reacción, respectivamente.

El transporte de especies y la transferencia de carga representan pues etapas de la reacción electroquímica global. Cuando las especies que alcanzan la superficie del electrodo se consumen en la etapa de transferencia de carga a medida que van llegando, o bien, las especies formadas en dicha etapa abandonan la zona del electrodo que se van produciendo, las concentraciones de estas especies junto al electrodo son constantes con el tiempo, y el sistema está en estado estacionario. Luego, en estado estacionario todas las etapas consecutivas de la reacción electroquímica se desarrollan a la misma velocidad.

Las reacciones electroquímicas que involucran la transferencia de carga en una interfase electrodo-solución son ejemplos de una clase general de reacciones llamados procesos heterogéneos.

Por ejemplo, considere el siguiente ejemplo de reacción electroquímica:



Para lo cual, se requieren de cinco pasos para convertir O en R, a saber:

- (1) Transporte de O del seno de la solución a la interfase.
- (2) Adsorción de O sobre la superficie.

(3) Transferencia de carga en el electrodo para formar R.

(4) Desorción de R de la superficie.

(5) Transporte de R de la interfase hacia el seno de la solución.

Los pasos (2) y (4) son comunmente referidos como los procesos de activación, y los pasos (1) y (5) son conocidos como procesos de transporte de masa. Todos estos procesos ocurren secuencialmente y la velocidad total de la reacción es igual a la de los pasos individuales (lo cual no implica que sus constantes sean del mismo valor).

1.2.1 Migración.

La contribución relativa de la difusión y la migración al flujo de una especie (y del flujo de aquellas especies para la corriente total) difieren para un tiempo dado para diferentes puntos en la solución. El flujo de esta substancia en la superficie del electrodo controla la velocidad de reacción y por lo tanto, la corriente Faradaica fluye en el circuito externo. La corriente puede ser separada en corriente debida a la difusión y aquella debida a la migración en respuesta a las componentes difusivas y migratorias de las especies electroactivas en la superficie:

$$i = i_d + i_m \quad 1.2.1.1$$

Note que i_m y i_d podrían ser del mismo valor o de direcciones opuestas, dependiendo de la dirección del campo eléctrico y la carga de las especies electroactivas. Ejemplo de tres reducciones son: cargado positivamente, cargado negativamente y una substancia electroneutra, las cuales son mostradas en la figura 1.2.1. Las componentes migratorias podrían tener la misma dirección como i_d para las especies catiónicas que reaccionan en el cátodo y para especies aniónicas reaccionado en el ánodo. Para muchos de los estudios electroquímicos de sistemas químicos, el tratamiento matemático es simplificado si la componente migracional para el flujo de las especies electroactivas es despreciado. En el bulbo de la solución (lejos del electrodo), los gradientes de concentración son generalmente pequeños, y la corriente total es debida principalmente a la migración. Todas las especies cargadas contribuyen. Para la especie j en la región del bulbo de la solución de un sistema de transferencia de masa lineal teniendo una sección de área transversal A , $i_j = i_{m,j}$, o

$$i_j = |z_j| F A u_j C_j \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad 1.2.1.2$$

para un campo eléctrico lineal,

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = \frac{\Delta E}{l} \quad 1.2.1.3$$

donde $\Delta E/l$ es el gradiente (V/cm), el cual representa el cambio en el potencial ΔE sobre la distancia l . Así que,

$$i_j = \frac{|z_j| F A u_j C_j \Delta E}{I} \quad 1.2.1.4$$

La corriente total en el bulbo de la solución es dada por

$$i = \sum_j i_j = \frac{F A \Delta E}{I} \sum_j |z_j| u_j C_j \quad 1.2.1.5$$

La conductancia de la solución, $L(\Omega^{-1})$, es recíproco de la resistencia, $R(\Omega)$, y puede ser calculada por la ley de Ohm, $i/\Delta E$; así que

$$L = \frac{1}{R} = \frac{i}{\Delta E} = \frac{F A}{I \Delta E} \sum_j |z_j| u_j C_j = \frac{A}{I} k \quad 1.2.1.6$$

donde k es la conductividad ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) y es igual a

$$k = F \sum_j |z_j| u_j C_j \quad 1.2.1.7$$

De igual forma, uno puede escribir una ecuación para la resistencia de la solución, en términos de la resistividad ($\Omega \text{ cm}$), donde $\rho = 1/k$:

$$R = \frac{\rho l}{A} \quad 1.2.1.8$$

De esta manera, en el bulbo de la solución, la corriente es transportada por el movimiento de los iones, donde cada uno contribuye a la corriente total.

1.2.2 Difusión.

Si junto al electrodo existe un gradiente de concentración constante, distinto de cero, se origina una difusión lineal, que corresponde al caso de difusión lineal con un gradiente de concentración fijo en un plano determinado. Este tipo de difusión se presenta cuando se impone al sistema una corriente constante. Partiendo de la segunda ley de Fick:

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2} \quad 1.2.2.1$$

con las condiciones límites:

$$C = C_s \text{ para } t = 0, x = 0$$

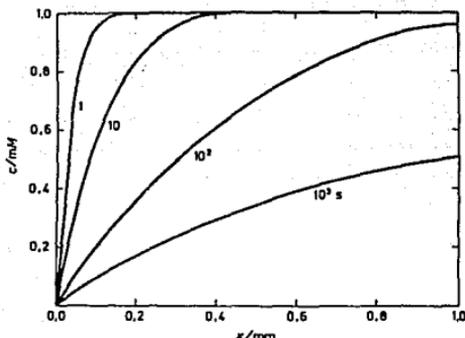
$$D = k \text{ para } t = 0, x = 0$$

$$C = C_s \text{ para } t = 0, x = 0$$

donde k es una constante. La resolución de la ecuación diferencial conduce a:

$$C(x, t) = C_s - 2k \left(\frac{t}{D} \right) \pi \exp \left(-\frac{x^2}{4Dt} \right) + \frac{k}{D} x \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2(Dt)^{1/2}} \right) \quad 1.2.2.2$$

donde erfc es el complemento de la función error. La representación gráfica de esta ecuación viene en la figura 1.2.2.1.



Variación de la concentración con la distancia a tiempos distintos, para difusión lineal semiinfinita, $D = 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ y $c_s = 1 \text{ mM}$.

Figura 1.2.2.1 Representación gráfica de la función error.

1.2.3 Convección.

Dadas las condiciones de flujo de fluidos, éstas puede influir sobre la velocidad y el tipo de corrosión. En algunos, sino es que en la mayor parte de los casos, se involucra el movimiento relativo entre el metal corroyéndose y su medio ambiente. Tales movimientos pueden incrementar o mitigar los procesos que ocurren bajo condiciones estáticas; lo que también implica que se pueden tener diferentes tipos de ataques, por ejemplo, corrosión-erosión, o causar problemas debido a la formación de depósitos. Frecuentemente el movimiento de la solución es despreciado o las mediciones llevadas a cabo son pobremente caracterizadas y las condiciones hidrodinámicas son poco representativas.

1.2.4 La capa de difusión de Nernst.

Una de las primeras aproximaciones al transporte de masa durante los procesos de electrodo fué propuesta por Nernst en 1904¹⁴. Nernst parte de la suposición de una delgada capa de solución en contacto con el electrodo y postula que dentro de ésta capa la difusión es la única que controla la transferencia hacia el electrodo. Pasando del lado externo de la capa, la difusión es despreciable y la convección es el mecanismo que predomina. Si el electrodo es plano, el gradiente de concentración en la capa es lineal y la razón para la cual un soluto pasa a través de ésta es:

$$j = \frac{D(C_b - C_a)}{\delta} \quad 1.2.4.1$$

donde j es el valor del coeficiente de difusión del soluto, C_b y C_a son la concentración de la especie en el bulto de la solución y sobre la superficie del electrodo respectivamente y δ es el espesor de la capa. En la práctica, δ es calculado de la fórmula:

$$j^* = \frac{D(C_b - C_a)}{\delta} \quad 1.2.4.2$$

donde j^* es el valor promedio sobre todo el electrodo (razón de transferencia promedio), y la misma ecuación es usada sin modificación para electrodos no planos. A condición de que el número de transporte T_a sea independiente de la concentración (incluyendo el caso donde la migración es insignificante y $T_a = 0$), j^* es dada por:

$$j^* = \frac{I(I - T_a)}{AzF} \quad 1.2.4.3$$

donde I es la corriente total, A es el área del electrodo, F es la constante de Faraday, z el número de Faraday requeridos por mol reaccionado y T_a el número de transporte del ión reactante.

En realidad el transporte por difusión solo ocurre sobre la superficie del electrodo y la convección toma lugar continuamente en el bulto de la solución; la difusión y la convección serán igualmente importantes a una distancia δ de la superficie, donde δ_0 es del mismo orden que δ . Donde δ_0 es el valor del espesor de la capa límite de difusión. Cualquier factor que incremente la convección (es decir incremente la velocidad del líquido) disminuirá δ_0 ; un incremento en el coeficiente de difusión agrandarà la zona en la cual la difusión es predominante y así incrementará δ_0 . Cambios similares en δ son esperados.

Los valores experimentales de δ son de alrededor de 0.05 cm (convección natural) y 0.005 cm o menos en soluciones agitadas de acuerdo a la velocidad de agitación. Exactamente en la superficie del sólido, la velocidad de flujo de fluido es cero y a una distancia x perpendicular a la superficie del electrodo la velocidad toma un valor V_x , característica del bulto de solución no afectada por el cuerpo sólido. Entre estos extremos existe, como resultado de las propiedades viscosas del líquido, una delgada capa sobre el electrodo en la cual hay una gran variación de la velocidad del fluido. En la región en la cual aparece un alto gradiente de velocidad se llama capa límite o capa límite hidrodinámica (a la que usualmente se le da el símbolo de δ_0).

Si ahora el movimiento del fluido contiene un soluto y si las condiciones son tales que la concentración de éste soluto varía a través de la solución, el efecto de la difusión molecular y iónica es adicionado a la situación. Si, en el caso electroquímico un potencial es aplicado tal que la concentración de la superficie del electrodo sea mantenida en cero, entonces el soluto es transportado al electrodo por difusión como un resultado del gradiente de concentración. Además de que, las moléculas del soluto son acarreadas a todo lo largo por

los movimientos físicos del líquido. Estos dos procesos de transporte de masa, difusión iónica o molecular y el transporte convectivo, constituye la difusión convectiva. Ambos procesos de transporte de masa existen en convección forzada. Uno o los otros quizás predominen en magnitud y la convección forzada pueda visualizarse como la difusión que tiene la menor contribución; si uno considera la solución total. Sin embargo, en una región restringida muy cercana al electrodo la difusión y la convección juegan un papel muy importante y en un riguroso tratamiento deberán de considerarse a ambos.

Retornando a la derivación y asumiendo la validez de un gradiente de concentración lineal en la ecuación 4.1 la velocidad de transferencia de la sustancia electroactiva por unidad de área es dada por:

$$r = D_N \frac{C_b - C_e}{\delta_N} \quad 1.2.4.4$$

La corriente que fluye es:

$$i = nFAD_N \frac{C_b - C_e}{\delta_N} \quad 1.2.4.4$$

Donde A es el área del electrodo, δ_N es el espesor de la capa de difusión. Esta ecuación ha sido ampliamente aplicada al estudio de las corrientes límites en soluciones agitadas¹⁵.

1.2.5 Tratamiento teórico de sistemas convectivos.

Un tratamiento sencillo de los sistemas convectivos está basado sobre el concepto de una capa de difusión. En éste modelo, se asume que la convección mantiene la concentración de todas las especies e iguales en todo el seno de la solución, a una cierta distancia del electrodo, δ . Dentro de la capa delgada, $0 \leq x \leq \delta$, el movimiento de la solución ocurre y la transferencia de masa toma lugar por difusión. Así que, los problemas de convección son convertidos a difusionales en los cuales la variable δ es introducida. Está es básicamente la aproximación a problemas de transporte de masa en estado estable. Sin embargo, ésta aproximación no muestra como relacionar la corriente con la velocidad de flujo, la velocidad de rotación, la viscosidad de la solución y las dimensiones del electrodo.

La ecuación general para el flujo de especies j , J_j , es:

$$J_j = -D_j \nabla C_j - \frac{z_j F}{RT} D_j C_j \nabla \phi + C_j v \quad 1.2.5.1$$

donde en el lado derecho, el primer término representa la difusión, el segundo la migración y el último la convección. Para soluciones que contienen un exceso de electrolito soporte, el término de migración iónica puede ser despreciado. El vector velocidad, v , representa el movimiento de la solución y es representado en coordenadas rectangulares por:

$$v_{(x,y,z)} = i v_x + j v_y + k v_z \quad 1.2.5.2$$

donde i , j , y k son vectores unitarios, y v_x , v_y y v_z son magnitudes de la velocidad de la

solución en las direcciones x, y, y z respectivamente, en el punto (x, y, z).

Similarmente, en coordenadas rectangulares,

$$\nabla C_j = \nabla C_j = i \frac{\partial C_j}{\partial x} + j \frac{\partial C_j}{\partial y} + k \frac{\partial C_j}{\partial z} \quad 1.2.5.3$$

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{v}_j \quad 1.2.5.4$$

Y la variación C_j en el tiempo es dada por la ecuación 1.2.5.4. Por combinación de la ecuación (1.2.5.1) y de ecuación (1.2.5.4), y asumiendo que la migración está ausente, la variación de la concentración en el tiempo es dada por:

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = D_j \nabla^2 C_j - \mathbf{v} \cdot \nabla C_j \quad 1.2.5.5$$

y se obtiene la ecuación general de convección-difusión:

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = D_j \frac{\partial^2 C_j}{\partial y^2} - v_j \frac{\partial C_j}{\partial y} \quad 1.2.5.6$$

Es de notar, que en ausencia de convección (por ejemplo, $\mathbf{v}=0$ o $v_j=0$) la ecuación es reducida a difusión.

Los alcances de la tesis sólo permiten reseñar algo muy breve sobre los conceptos del perfil de velocidad. Para un fluido incompresible (por ejemplo, un fluido cuya densidad es constante en el tiempo y en el espacio), el perfil de velocidad es obtenido mediante la solución de las ecuaciones de continuidad y de la ecuación de Navier-Stokes, con las condiciones lmites apropiadas. La ecuación de continuidad:

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad 1.2.5.7$$

representa un estado de incompresibilidad, donde la ecuación:

$$\delta_s \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\nabla P + \eta_s \nabla^2 \mathbf{v} + \mathbf{f} \quad 1.2.5.8$$

corresponde a la ley de Newton ($F = ma$) para un fluido; el lado izquierdo representa ma (por unidad de volumen; δ_s es la densidad) y el lado derecho representa las fuerzas sobre un elemento de volumen (P es la presión; η_s es la viscosidad gravitacional). El término $\nabla^2 \mathbf{v}$ representa a las fuerzas friccionales. Esta ecuación es usualmente escrita en la forma donde

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\frac{1}{\delta_s} \nabla P + \nu \nabla^2 \mathbf{v} + \frac{\mathbf{f}}{\delta_s} \quad 1.2.5.9$$

$\nu = (\eta/d)$ es llamada la viscosidad cinemática y tiene las unidades de cm^2/s ; para el agua y para soluciones diluidas cerca de los 20°C , ν toma el valor de $0.01 \text{ cm}^2/\text{s}$. El término f representa el efecto del incremento de la convección natural del bulbo de la solución debida a los gradientes de concentración.

Dos tipos diferentes de flujo de fluido son comunes en problemas hidrodinámicos. Cuando el fluido es estable, y ocurre como en placas separadas, y el fluido tiene estabilidad y velocidad características, se dice que el flujo es laminar. Por ejemplo, el flujo de agua a través de un tubo liso quizás sea laminar, con el flujo de velocidad cero en las paredes. Cuando el fluido involucra una inestabilidad y movimiento caótico en el cual únicamente sobre el promedio hay un flujo neto en una dirección particular, es llamado flujo turbulento. Este tipo de flujo resulta de una barrera (rugosidad del tubo) que obstruye la corriente de flujo.

La solución de las ecuaciones hidrodinámicas requiere del modelado del sistema y escribir las ecuaciones en el sistema de coordenados apropiadas (lineal, cilíndricas, etc.) especificando las condiciones de corrientes límite y usualmente soluciones numéricas. En problemas electroquímicos, únicamente los perfiles de velocidad en estado estable son de interés y por lo tanto es resuelta para $dv/dt=0$. Frecuentemente las ecuaciones son reescritas en términos de variables adimensionales¹⁶. Una de las variables que ocurre en problemas hidrodinámicos es el número de Reynolds, Re . Este número es formado por la elección de una velocidad característica, v (cm/s) y una longitud característica, l (cm). En un problema particular y convirtiendo todas las velocidades y distancias en términos adimensionales por dividir entre v o l . El parámetro adimensional (Re) está dado por:

$$Re = (v_{cr}l)/\nu$$

1.2.5.10

El cual es proporcional a la velocidad del fluido, así que valores de Reynolds grandes implica un gran flujo o bien una velocidad de rotación del electrodo alta. Para razones de flujo entre un nivel caracterizado Re_{cr} , prevalece el flujo laminar. Cuando $Re > Re_{cr}$, el régimen del flujo llega a ser turbulento.

El perfil de velocidad, v , de un fluido cercano a la superficie de un disco rotatorio fue determinada¹⁷ mediante la resolución de las ecuaciones hidrodinámicas bajo condiciones de estado estable. Cualitativamente, las líneas de arrastre del fluido en la superficie y debido a la fuerza centrífuga arrojan la solución del centro en una dirección radial externa.

Los fenómenos de flujo asociado con discos rotatorios delgados, son de importancia considerable en la investigación electroquímica, puesto que esta geometría proporciona un buen medio práctico de poner en contacto un sólido en un régimen de flujo de fluido bien definido. Una buena descripción de los fenómenos de transferencia de masa en la geometría del disco rotatorio ha sido presentada por Levich¹⁸; por el momento el trabajo se limitará a un breve comentario de los fenómenos de flujo de fluidos.

La figura (1.2.5.1)^{2d} muestra un esquema del disco rotatorio, en coordenadas cilíndricas

tridimensionales. En ella se puede observar que el disco plano rota alrededor de un eje perpendicular a su plano, con una velocidad angular ω .

La rotación del disco da lugar a tres componentes de velocidad:

v_θ , componente tangencial resultado del arrastre viscoso;

v_r , componente radial resultante de las fuerzas centrífugas; mientras que

v_z , componente de la velocidad axial que aparece por la continuidad, esto es, por la necesidad de reemplazar el fluido que se a movido en las direcciones radial y tangencial.

Para flujo tridimensional incompresible, con simetría respecto a θ , la ecuación de continuidad está dada como:

$$\frac{1}{r} \frac{\delta}{\delta r} (r v_r) + \frac{\delta v_z}{\delta z} = 0 \quad 1.2.5.11$$

Para condiciones de estado estacionario, las tres componentes de la ecuación de movimiento se pueden escribir como:

$$v_r \frac{\delta v_r}{\delta r} - \frac{v_\theta^2}{r} + u_z \frac{\delta v_r}{\delta z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\delta p}{\delta r} + \frac{\mu}{\rho} \left[\frac{\delta^2 v_r}{\delta r^2} + \frac{\delta}{\delta r} \left(\frac{v_\theta}{r} \right) + \frac{\delta^2 v_r}{\delta z^2} \right] \quad 1.2.5.12$$

(componente radial)

$$v_r \frac{\delta v_\theta}{\delta r} + \frac{v_r v_\theta}{r} + v_z \frac{\delta v_\theta}{\delta z} = \frac{v}{\rho} \left[\frac{\delta^2 v_\theta}{\delta r^2} + \frac{\delta}{\delta r} \left(\frac{v_\theta}{r} \right) + \frac{\delta^2 v_\theta}{\delta z^2} \right] \quad 1.2.5.13$$

(componente tangencial)

$$v_r \frac{\delta v_z}{\delta r} + v_z \frac{\delta v_z}{\delta z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\delta p}{\delta z} + \frac{v}{\rho} \left[\frac{\delta^2 v_z}{\delta r^2} + \frac{1}{r} \frac{\delta v_z}{\delta r} + \frac{\delta^2 v_z}{\delta z^2} \right] \quad 1.2.5.14$$

(componente axial)

Las condiciones a la frontera pueden escribirse como:

$$v_r = 0 \quad \text{en } z = 0$$

$$v_\theta = r\omega \quad \text{en } z = 0$$

$$v_z = 0 \quad \text{en } z = 0$$

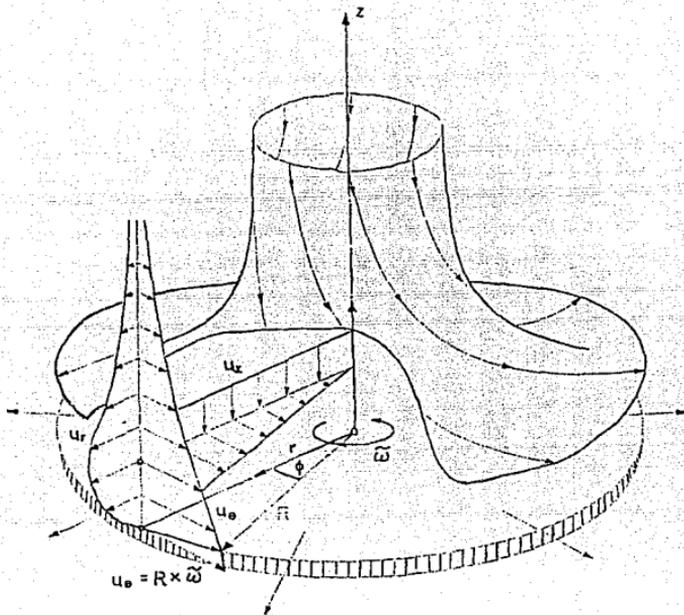


Figura 1.2.5.1 Esquema del campo de flujo desarrollado en un fluido dentro del cual rota un disco.

(todas expresando la condición de *no deslizamiento*). Además

$$v_r = 0$$

$$v_\theta = 0$$

en $z = \infty$.

Se puede observar que no existen condiciones a la frontera referidas al borde exterior del disco (o sea, en $r=R$) puesto que el disco se considera como infinitamente grande, o en otras palabras, los efectos del borde se desprecian. Esto, empero, no impedirá que se aplique el perfil de velocidades obtenido a un disco de dimensiones finitas.

1.3 Corrosión en sistemas hidrodinámicos.

La literatura sobre la influencia del flujo en medios tales como el agua de mar sobre el comportamiento de la corrosión de materiales metálicos es limitada, pero recientemente ha adquirido un gran interés¹⁹ debido a que la presencia de un patrón de flujo modifica notoriamente la velocidad de corrosión.

Las mediciones electroquímicas son ampliamente usadas en el campo de la corrosión²⁰. La aplicación de los métodos electroquímicos ha permitido estudiar la corrosión por picaduras, corrosión galvánica, corrosión intergranular y otros tantos tipos de corrosión. La mayor parte de los casos de corrosión involucran un movimiento relativo entre el metal corroyéndose y su medio ambiente. Tal movimiento puede incrementar o decrementar los procesos que ocurren en condiciones estáticas; esto también puede introducir diferentes formas de ataque; como ejemplo la "corrosión-erosión"²¹ o problemas debido a la depositación de sales incrustantes. En la literatura²², el efecto del flujo sobre la corrosión es usualmente expresado en términos de los parámetros de la velocidad del fluido únicamente. Pero tales aproximaciones no pueden revelar todas las interacciones entre los aspectos hidrodinámicos y de transporte de masa.

Algunos investigadores expresan los efectos hidrodinámicos sobre la corrosión en un concepto conocido como *corrosión-erosión*. Ellos también consideran que es un tipo sencillo de ocho formas de corrosión conocidas en la práctica²³. Esto indica la importancia de los efectos hidrodinámicos sobre la corrosión pero oscurece el entendimiento del mecanismo por el cual interactúa el flujo con el proceso de corrosión.

Recientemente, algunos investigadores²⁴ clasificaron los estudios hidrodinámicos relacionados a la corrosión en tres categorías. La primera categoría solo distingue el efecto cualitativo de la hidrodinámica sobre la corrosión. El segundo relaciona tales efectos a cierta forma de coeficientes de transporte de masa, expresada en una relación de naturaleza empírica. La tercera clase de significado tiene asociada mediciones de polarización y electroquímicas y expresa los coeficientes de transporte de masa, por ejemplo *Re*, *Sh*, *Sc*.

Dadas las condiciones de flujo de fluidos esta puede influir sobre la velocidad y el tipo de corrosión. En algunos, sino es que en la mayor parte de los casos, involucran movimiento relativo entre el metal corroyéndose y su medio ambiente. Tales movimientos pueden incrementar o decrecer los procesos que ocurren bajo condiciones estáticas; lo que también implica que se pueden tener diferentes tipos de ataques, por ejemplo, *corrosión-erosión*, o causar problemas debido a los depósitos. Frecuentemente el movimiento de las soluciones es despreciado o las mediciones llevadas a cabo son pobremente caracterizadas y las condiciones hidrodinámicas son poco representativas.

Las velocidades de corrosión obtenidas por ensayos en laboratorio no pueden ser siempre aplicadas a las condiciones de campo con confianza. Lo cual es atribuido a la poca atención dada a las condiciones hidrodinámicas y a las consideraciones del transporte de masa durante el trabajo experimental. El efecto del flujo hidrodinámico ha sido apreciado por más de cincuenta años, pero se carecían en mucho de la evaluación cuantitativas y el entendimiento de la mecánica²⁵. El papel de la transferencia de masa en la corrosión recientemente ha recibido atención, particularmente en el campo de aguas salinas y también

para la protección de las instalaciones cercanas al mar²⁶.

El desempeño significativo del transporte de masa en la corrosión puede ser apreciado en dos casos primero cuando la velocidad de corrosión es determinada por la remoción de los productos de la corrosión anódica de la superficie del metal al seno de la solución, y segundo, donde la velocidad es controlada por la transferencia de masa convectiva del agente oxidante catódico del bulto de la solución a la interfase del metal²⁷.

En algunas situaciones industriales, los efectos hidrodinámicos tienen su impacto sobre los procesos de corrosión. En tales casos, usualmente conocido como la transferencia de masa convectiva controlado por corrosión, la velocidad de corrosión neta es limitada por la llegada de las especies corrosivas o la remoción de los productos de corrosión. La característica clave en estos casos, es que la substancia limitante es fuertemente soluble y que la velocidad del paso limitante es el transporte de tales substancias disueltas. Entre los casos, donde los parámetros de transferencia de masa controlan la velocidad de corrosión se puede mencionar; corrosión del acero²⁸ en agua de mar aireadas y la corrosión del níquel²⁹ en soluciones de ácido sulfúrico aireadas. La velocidad de los mecanismos de corrosión pueden ser significativamente perfeccionados, especialmente en sistemas de bajo flujo, por la aplicación de los principios básicos de transporte de masa y *momentum* a tales procesos electroquímicos. El flujo puede interactuar con una superficie metálica corroída por promover el transporte de materia hacia y de la superficie, provocando que en la superficie se formen las líneas de flujo o promoviendo el transporte de calor hacia y de la superficie del metal³⁰. El primer tipo es conocido como transporte de masa convectiva controlado por la corrosión, mientras que el segundo es llamado *corrosión-erosión*. El tercer tipo concerniente a los aspectos de transporte de calor está relacionado al efecto del fluido sobre la temperatura superficial del metal.

Modernos estudios de reacciones de electrodo, en los cuales la degradación del mismo ocurre, involucra un amplio espectro de técnicas de postanálisis del electrodo por una multitud de técnicas de microscopio. Algunos trabajos de investigación sobre los fenómenos de corrosión más relevantes se presentan a continuación. En ellos se tienen la aplicación de casi todas las técnicas electroquímicas.

Armstrong³¹ *et al.* presentaron uno de los primeros trabajos sobre electrodo de disco rotatorio conjuntamente con el anillo rotatorio para el estudio de la corrosión metálica. Posteriormente Kojima y Okamoto³² llevaron a cabo un trabajo de investigación de la corrosión de un disco de hierro en un medio ácido enfatizando su investigación en el desempeño de la película de óxido sobre el proceso difusional del O₂ a la superficie del metal.

En cuanto al estudio de la disolución de las aleaciones de Cu-Ni³³, importantes avances se han podido tener con el apoyo del EDR. Básicamente los trabajos en esta área han sido enfocados a discernir cual es el mecanismo de disolución de la aleación; llegándose a la conclusión de que el fenómeno de tal aleación no puede ser representado por una combinación de las dos corrientes parciales (o sea, el cobre y el níquel). El empleo del anillo provee mayor información a cerca de los procesos que ocurren sobre el disco, particularmente para la detección de especies solubles intermedias. El comportamiento del estaño³⁴ en una solución de fosfato neutro es uno de los trabajos donde se ha aplicado el anillo.

El mecanismo de corrosión y la cinética de los aceros de bajo carbono³⁵ con varios contenidos de azufre (0.015-0.35 % S) y en un medio ácido de sulfatos (2M) a 25°C a diferentes velocidades ha sido estudiado. En éste trabajo se presenta la dependencia de la velocidad parcial del proceso anódico y catódico.

El desarrollo y refinamiento del EDR de la teoría hidrodinámica³⁶, ha permitido su aplicación ampliamente al estudio de transferencia de masa en un régimen de flujo laminar sobre la velocidad de varios procesos electroquímicos y de corrosión. Un entendimiento de tales procesos es de fundamental importancia y también permite la cuantificación de la velocidad de corrosión cuando el proceso es limitado por el transporte de masa; éste último provee información para el diseño de proceso de planta. Sin embargo, muchas situaciones de corrosión tienen añadida la interacción del efecto del flujo del calor³⁷, por ejemplo en los estados de enfriamiento y calentamiento asociados con las calderas, procesamiento químico y recubrimientos de petróleo y gas. Por lo que, la corrosión es comunmente asociada con la influencia combinada del transporte de masa y de calor.

La pasivación y despasivación del hierro en un buffer de carbonato-bicarbonato a $\text{pH}=2$ ³⁸ muestran características que no son encontradas en los buffers de los boratos. Sobre un electrodo estático, la pasivación ocurre en dos etapas, la primera comienza como un proceso de disolución-precipitación dando una capa de hidróxido ferroso o un carbonato básico ferroso y la segunda corresponde al deterioro de la misma.

Por otro lado, existen diferentes estudios reportados en la literatura³⁹ sobre el efecto de factores mecánicos, el comportamiento de la corrosión de los metales los cuales pueden auxiliar para tener un mejor entendimiento de los mecanismos de pasivación, corrosión bajo tensión, etc.

1.3.1 Electrodo hidrodinámico y electrodo de convección forzada.

Una aproximación hidrodinámica es seguida siempre y cuando los detalles del transporte de masa sean examinados. En una electrólisis con fuerzas-convectivas, si se determina la dependencia de la corriente límite sobre el flujo de la solución, velocidad, viscosidad, geometría de la celda, etc., se trata con situaciones hidrodinámicas. Haciendo que el flujo sea laminar en la superficie de interés, la ecuación de la corriente límite probablemente pueda ser obtenida con cierta certidumbre y en el caso de flujo turbulento también se podrá obtener información.

Para reducir el número de variables bajo las cuales deberá de ser examinado el transporte de masa, los números adimensionales se pueden emplear⁴⁰. Estos grupos adimensionales o números adimensionales son una recopilación de características sencillas de parámetros cuyas dimensiones se cancelan. En la transferencia de calor de un medio que fluye a la superficie del material, el número de Nusselt es dado por:

$$N_u = \frac{q^* L}{k(T - T^\infty)}$$

donde q^* = velocidad de transferencia de calor, cal/cm²/s
 L = dimensiones características a través de la cual se mueve el fluido, cm
 k = conductividad térmica del fluido, cal/cm/s/°K
 T = temperatura, °K.

El subíndice de q , indica que la cantidad es tomada con respecto a la superficie de interés (en nuestro caso la superficie del EDR). Un rápido análisis de la ecuación demuestra que el N_u es adimensional.

Una completa analogía a este tipo de análisis se puede llevar a cabo sobre el transporte de masa en la superficie de un electrodo. Frecuentemente las soluciones de las ecuaciones para problemas de transferencia de calor pueden ser trasladados a aquellos donde se involucre el transporte de masa.

Como un ejemplo típico, la corriente límite para un electrodo de convección-forzada puede ser formulada en términos de una función general Z de la concentración del seno y de la superficie, velocidad de la solución, longitud característica del electrodo, etc; como:

$$i_L = Z(C_B, C_E, U, L, D, \nu) \quad 1.3.1.1$$

Por otro lado, la corriente límite es relacionada al flujo de la especie j en la superficie del electrodo por:

$$i_L = nFAj \quad 1.3.1.2$$

De la ecuación del número de Nusselt que relaciona el flujo a la superficie de un electrodo, la cual es relacionada con el número de Sherwood como:

La corriente límite puede entonces ser expresada como

De la ecuación del número de Nusselt que relaciona el flujo a la superficie de un electrodo, la cual es relacionada con el número de Sherwood como:

$$j = \frac{ShD(C_B - C_E)}{L} \quad 1.3.1.3$$

La corriente límite puede entonces ser expresada como

$$i_L = nFA \frac{Sh(C_B - C_E)}{L} \quad 1.3.1.4$$

Si la solución de la ecuación diferencial pertinente para la transferencia de calor es conocida, la transformación al caso del transporte de masa es directa. Como frecuentemente esto llega a ocurrir; la solución del transporte de calor es disponible, lo cual facilita la solución de los problemas electroquímicos.

1.3.2 El electrodo de disco rotatorio (EDR).

La forma más práctica de un electrodo para el cual un tratamiento hidrodinámico completamente riguroso se haya dado es el EDR. Las ecuaciones de transporte de masa para el EDR fueron obtenidas por Levich en 1942⁴¹. Posteriormente el EDR no recibió mucha atención, sino hasta los años 50's, en que un grupo de investigadores de Inglaterra y de los Estados Unidos retomaron su investigación. Al tiempo presente se han ya publicado una gran variedad de aplicaciones del EDR en diferentes campos de investigación y en el campo de la electroquímica el estudio de los mecanismos de electrodo ha sido muy notable.

La teoría del EDR es aplicada a una superficie plana, de un diámetro tan grande que las orillas son despreciadas respecto al área superficial total. Esta superficie plana es rotada con una velocidad aproximadamente constante en un eje perpendicular al plano. En la práctica el diámetro del disco toma valores que van desde 1 mm hasta varios centímetros rotados a una velocidad constante en un recipiente de uso común (por ejemplo, en vasos de precipitados de 50 a 1000 ml).

El patrón de flujo de fluido sobre la superficie de un electrodo es dado de la siguiente forma. Como el disco es rotado, el líquido adyacente que forma una capa, adquiere el movimiento rotacional del disco. El líquido puesto en movimiento de esta forma tiene una velocidad tangencial debida a la fuerza centrífuga y de igual forma desarrolla una fuerza radial desde el centro del disco hacia su orilla. Este patrón de flujo, el cual mueve el líquido horizontalmente de esta forma, requiere de un flujo axial perpendicular a la superficie del electrodo para suplir el líquido que ha sido expulsado.

La capa límite hidrodinámica, δ_n , puede ser expresada en forma aproximada como⁴²:

$$\delta_o = 3\left(\frac{\nu}{\omega}\right)^{\frac{1}{2}}$$

1.3.2.1

donde ω es la velocidad angular del disco. Dentro del espesor δ_o , las velocidades tangencial y radial del fluido decrecen como una función de la distancia y , medida verticalmente desde la superficie del disco. En δ_o la velocidad tangencial, de acuerdo a Levich, existe un decremento en su valor. A una distancia del disco $y > \delta$, uno considera que únicamente el movimiento axial es el que prevalece.

Para una reacción reversible controlada únicamente por el transporte de masa, Levich propone que la corriente límite en un EDR es dada por:

$$I_L = 0.62nFAC_B D^{\frac{2}{3}} \nu^{-\frac{1}{6}} \omega^{\frac{1}{2}}$$

1.3.2.2

donde ω = velocidad angular del disco dada por $\omega = 2\pi f$, con f = rps.

ν = viscosidad cinemática, cm^2/s

C_B = concentración de las especies electroactivas, mol/l

i_L = corriente límite, mA .

La concentración en las ecuaciones de corriente límite es frecuentemente expresada en mol/cm^3 , por lo que formas equivalentes de la ecuación anterior son observadas. Si la i_L se encuentra en amperes y C_B es dada en mol/cm^3 , la ecuación prácticamente es la misma pero requiere del factor 10^{-3} si C_B se encuentra en su forma más convencional de mol/l . Otras formas de la ecuación, que suelen emplearse involucran la velocidad angular en rpm o bien el área del disco en función de πr^2 . En términos del radio del disco r , la ecuación 1.3.1.7 puede ser reescrita para obtener la siguiente expresión:

$$I_L = 1.95nFD^{\frac{2}{3}} \nu^{-\frac{1}{6}} \omega^{\frac{1}{2}} r^2 C_B$$

1.3.2.3

Ambas ecuaciones aplican solo cuando $E' < E^*$ (donde $C_o^* = 0$). Donde E' es el potencial condicional y E^* corresponde al potencial normal condicional de las especies involucradas.

Ahora se discutirá la forma física del EDR. La teoría para la cual el EDR aplica requiere de un disco infinitamente grande e infinitamente delgado. Un diámetro grande es para reducir el efecto de la orilla (las ecuaciones de la corriente límite no tienen en cuenta el efecto de la orilla). El disco deberá de ser muy delgado o en otras palabras el disco pasará a ser un cilindro, para lo cual el problema es ya muy diferente. El diseño del EDR empleado por Hogge and Kraichman⁴³ corresponde a la ilustración de la figura 1.3.2.1A, en la cual el disco fue montado directamente sobre la flecha y todas las demás partes fueron aisladas. De acuerdo a Riddiford y colaboradores, los discos de estas características no son fáciles de construir debido a que con un espesor de 0.5 mm el efecto del cilindro rotatorio se empieza a notar. Otros estilos de EDR

son mostrados en la figura 1.3.2.1B, el electrodo (a) ha sido ampliamente usado. En este diseño la pieza a ser estudiada presenta una forma cilíndrica y es insertado en un cilindro sólido de un material aislante (teflón, vidrio, nylamid, etc.).

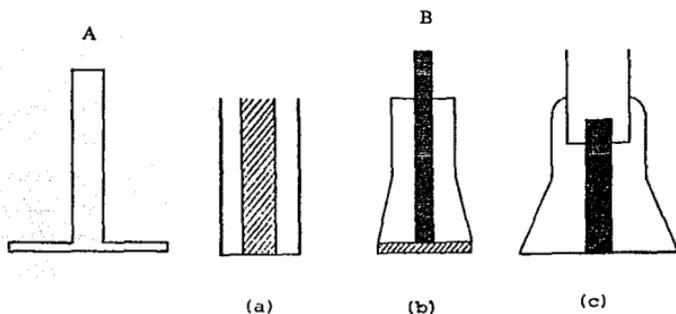


Figura 1.3.2.2 Formas prácticas de electrodos de disco rotatorio.

(a) Conexión a la flecha del motor; (b) resina; las áreas sombreadas indican el área de trabajo de los electrodos.

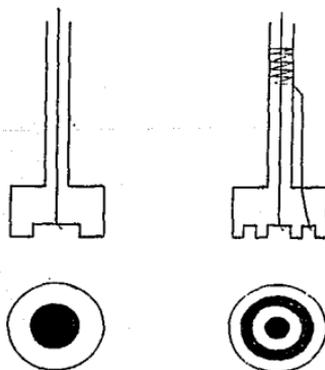


Figura 1.3.2.2 Electrodos de disco rotatorios de pasta de carbón.

Los electrodos en forma de cono, tipo (b), donde el disco es completamente embebido en el material aislante pero con la forma característica de cono. En este caso las orillas del electrodo es el final del cono, lo cual minimiza el efecto de la orilla.

Azim y Riddiford llegarán a obtener uno de los mejores diseños al combinar los dos tipos anteriores. En el tipo (c), el perfil redondo del material es embebido en una pieza redonda aún mayor para que posteriormente sea maquinado en la forma de cono; la ventaja que se presenta es de este puede ser montado directamente sobre la flecha del motor.

Otro diseño de EDR es la que se presenta en la figura 1.3.2.2. Este tipo de electrodos son elaborados con pasta de carbón. En el electrodo 1.3.2.2(A), con el diámetro de un pequeño disco, corresponde tipo 1.3.2.1(a), redondo de vidrio, de la figura anterior. El diseño del electrodo B en la figura 1.3.2.2 corresponde a un *disco doble* o al electrodo de disco-anillo.

Un cuestionamiento muy serio surgió cuando Blurton y Riddiford indicaron que el electrodo cilíndrico y otros electrodos con formas similares se desviaban considerablemente de los requerimientos teóricos del EDR⁴⁴. Expresando en una forma muy concisa, los requerimientos teóricos son estos. La región sobre el disco, $y = \infty$, podría funcionar como una fuente infinita de fluido. La región en la perifería del disco, $y=0$, $r = \infty$, podría funcionar como un recipiente para el fluido transportado. Estos criterios son establecidos para una placa horizontal hipotética infinitamente grande, colocada en un volumen infinitamente grande. Con el electrodo cilíndrico, Blurton y Riddiford encontraron que el patrón de flujo se combinaba con el flujo de fluido que se da en sentido contrario, lo cual claramente influye en el transporte de masa. Los efectos del mezclado fueron promediados y se encontró que en algo estaba de acuerdo con la teoría, donde el área de los alrededores decrece el efecto del transporte del fluido entre las regiones superior e inferior al menos en la región de la zona activa del disco.

Blurton y Riddiford encontraron que los requerimientos de tamaño práctico para la concordancia de la i_L experimental con la teoría fueron algo menores que aquellas predichas por los criterios hidrodinámicos.

Las dimensiones físicas del recipiente en el cual un EDR se opera son importantes, recordar la suposición de un volumen de solución infinito. Una amplia variedad de condiciones al respecto han sido probadas. En el trabajo de Hogge y Kraichman, el volumen de la solución fue de 600 ml y los diámetros del disco y el recipiente fueron de 2 y 9 cm respectivamente⁴⁵. Empleando un disco de 5 cm de diámetro y rotado a una velocidad de 146 rpm, Gregory y Riddiford reportaron que los resultados fueron independientes del diámetro del recipiente, a condición que los últimos fueran mayores de 11 cm. Ellos también demostraron que la altura del disco sobre la base del recipiente no influye si la distancia es mayor a 0,5 cm⁴⁶. Prater demostró que la variación del tamaño del recipiente entre 100 ml y 9 l no tiene efecto práctico sobre la corriente límite en el tipo de electrodo cilíndrico discutido anteriormente. El efecto de la profundidad de inmersión fué también despreciable en los electrodos cilíndricos⁴⁷. La mayor parte de los estudios que se han llevado con el EDR, han reportado que la superficie del disco sólo fué levemente sumergida. Esto es debido que se originan burbujas al llegar alcanzar velocidad de

rotación considerables debido a la excentricidad de la flecha; las burbujas fuerón más acentuadas cuando se sumergía completamente la flecha. En el diseño mecánico es evidente que se debe poner mucho cuidado en la alineación de la flecha a través de los baleros. El problema de la excentricidad se ve minimizado al trabajar con velocidades altas y en velocidades bajas, se da lo contrario cuando existe la resonancia entre el motor y la velocidad de rotación el problema se agudiza.

Varios criterios han sido citados como prueba de que el funcionamiento del EDR es satisfactorio. Adicionalmente a los criterios antes mencionados, como son la forma del disco y el tamaño de los recipientes, los efectos sobre los planteamientos teóricos puede ser también minimizados. La ecuación 1.3.1.7 lo primero que todo predice, es de que la i_L es proporcional a $\omega^{1/2}$. Esto fué primeramente identificado por los estudios de Kabanov y de sus colaboradores en la reducción del ión hidrógeno y del oxígeno sobre amalgamas catódicas en un EDR. La variación entre los valores experimentales y teóricos de la i_L fuerón menores que el 3%. Un buen trabajo en la verificación de la dependencia lineal entre la i^2 con $\omega^{1/2}$ fue hecho por Hogge y Kraichman; en el sistema del ión triiodo. En realidad, la mayor parte, sin excepción, en cada publicación sobre el EDR ha verificado esta dependencia de la i_L vs. la velocidad de rotación para reacciones reversibles. Se puede concluir que una simple determinación de tal dependencia nos da un criterio de trabajo y de desempeño del EDR.

En trabajos realizados por Siver y Kabanov se demostró que la dependencia de la corriente límite no siempre es la dada por la derivación de la teoría de la capa de Nernst. Ellos trabajaron con el sistema hidrógeno y oxígeno mostrando que la corriente límite depende de la razón $(D_{H^+}/D_{O_2})^{2/3}$.

Los ensayos prácticos del EDR permiten verificar el valor de la corriente límite con los valores teóricos. Para hacer ésto, se debe conocer el valor de D bajo las condiciones experimentales del electrolito soporte (como también el área del electrodo y n el número de electrones intercambiados). Los valores de D son frecuentemente obtenidos de información experimental llevados a cabo en el EDR. En cualquier resultado ellos son evaluados por una u otra técnica electroquímica. Además de que, las áreas de los electrodos son calculadas de la i_L del sistema ferrocianuro, en el cual el valor de D ha sido determinado electroquímicamente. Este método circular de adquisición de datos es un problema real en estudios electroquímicos. El escollo no es tan aparente hasta que resultados mejores que el 5% sean requeridos.

El EDR, en la mayor parte de sus formas, es un sistema de electrodo altamente exitoso el cual da resultados de gran valor. El punto de discusión es que una evaluación sencilla como el comportamiento de i_L vs. $\omega^{1/2}$ es necesario, pero no suficiente prueba de que un EDR funcione satisfactoriamente de acuerdo a la teoría. Este chequeo quizás sea satisfactorio si el EDR será usado para propósitos analíticos, pero si uno desea determinar valores de D (coeficiente de difusión) o verificar otros parámetros electroquímicos, un examen más rigurosa del EDR será necesario para involucrar los valores absolutos.

La corriente en el EDR se puede establecer a partir del gradiente de concentración junto

al electrodo, que viene dado por la ecuación 1.3.1.8. Así, se puede escribir:

$$I = 0.62nFAD^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2}(C_E - C_B) \quad 1.3.2.1$$

Si esta área se expresa en función del radio del disco r la ecuación 1.3.1.9 toma la forma:

$$I_L = 1.95nFD^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2}r^2C_B \quad 1.3.2.2$$

En ambas ecuaciones la corriente está expresada en amperes y los demás parámetros en sus unidades habituales. Cuando la concentración de especies junto al electrodo es igual a cero, la corriente toma su valor máximo y corresponde a la corriente límite, que viene dada por:

$$I_L = 0.62nFAD^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2}C_B \quad 1.3.2.3$$

A veces la corriente límite se expresa en la forma simplificada

$$I_L = B\omega^{1/2} \quad 1.3.2.4$$

$$B = 0.62nDFAD^{2/3}v^{-1/6}C_E \quad 1.3.2.5$$

Donde de acuerdo a la ecuación 1.3.1.12, la corriente límite es función de la velocidad de rotación del electrodo.

Cuando el proceso de electrodo se encuentra controlado solamente por el transporte, mediante determinaciones de corriente límite se puede calcular el coeficiente de difusión, si se conoce la concentración. El método se utiliza para medidas de precisión de éste coeficiente, obteniéndose resultados más correctos que los conseguidos por otros métodos.

Un cuidadoso chequeo de la exactitud de la corriente límite sobre un amplio rango de velocidades de rotación y como una función de la temperatura permitieron a Gregory y Riddiford⁴⁸ proponer una modificación importante a la ecuación 1.3.1.11. Estudiando la velocidad de disolución de discos de cinc en soluciones de yoduro acuosas (un proceso cuya velocidad fue previamente determinada como únicamente es controlado por la velocidad de transferencia de masa del ión yoduro a la superficie del disco) dentro de los límites, los cuales permitirían cuestionar sobre los fundamentos del comportamiento del disco. Sin embargo, de la ecuación de Levich se predice que los valores de la corriente límite fueron consistentemente demasiado grandes comparados con los valores experimentales. Esto fué trazado por una

aproximación en la evaluación numérica de la constante de 0.62 en la ecuación de Levich⁴⁹. Empleándose términos adicionales en la expansión de la integral involucrada, Gregory y Riddiford concluyeron que la constante numérica 0.62 podría ser reemplazada por la cantidad

$$\frac{0.554}{0.8934 + 0.316\left(\frac{D}{\nu}\right)^{0.36}} \quad 1.3.2.6$$

Esta ecuación aplica (dentro de un 1%) para valores de D/ν en el rango de $0.4 \cdot 10^3$, el valor del denominador en la ecuación 1.3.1.14 difiere en aproximadamente un 3% de aquella usada por Levich.

El término correctivo puede ser empleado en una expresión aproximada sucesiva pero ésta podría aparecer que una sustitución sencilla en la ecuación anterior con los valores conocidos de D y ν es suficiente para dar una corrección razonable. Por el momento, la constante 0.62 de la ecuación 1.3.1.11 va a ser 0.603 para el ión ferrocianuro en cloruro de potasio 1 M cuando $D = 0.763 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ y la viscosidad.

Como se ha visto, tácitamente se asumieron en todas las discusiones previas que el EDR es aplicable a cualquier sistema electroquímico. Actualmente, la ecuación de Levich y sus contrapartes aplican estrictamente a una solución que no tiene más que tres especies iónicas, sistemas *buffer* prácticos, por el momento son usualmente más complejos. Si las especies electroactivas no tienen carga esto no es problema. Si esta cargada y en un electrolito soporte complejo la constante numérica de en la ecuación de Levich o la ecuación corregida de Riddiford se puede esperar que sean modificadas. Con un gran exceso de electrolito soporte ordinariamente empleado, el número de transferencia efectivo de las especies electroactivas pueden ser asumidas como cero y esta corrección puede ser despreciada.

Las mediciones precisas de los valores de D de la ecuación fundamental del EDR. La ecuación 1.3.1.11 en primer término predice que la $i_L = 0$ cuando $\omega = 0$. Esto, en la realidad, no es así, como ha sido señalado por varios investigadores anteriormente⁵⁰. Actualmente la inaplicabilidad de la ecuación 1.3.1.11 en ausencia de fuerzas convectivas ($\omega = 0$) fue señalado por Levich⁵¹. No obstante, muchas gráficas en la literatura de i_L vs. $N^{1/2}$ o $\omega^{1/2}$ muestran que extrapolando a $i = 0$ en $N = 0$. Podría esperarse entonces que mediciones precisas de las cantidades como los valores de D puedan ser realizadas mejor por medir i_L en varios valores de ω (preferiblemente en el rango de 5 a 10 rps) y determinar el valor de D de la pendiente de la curva i_L vs. $\omega^{1/2}$.

El comportamiento del EDR asume que el flujo cerca de la superficie es laminar. Tales condiciones pueden ser mantenidas aparentemente cuando el número de Reynolds se encuentra dentro del rango de 10^4 a 10^5 . El valor de Re para un EDR es dada por⁵²:

$$Re = \frac{r^2 \omega}{\nu} \quad 1.3.2.7$$

donde r es el radio del disco en cm y es el radio total del área de trabajo y del área externa a la de trabajo. El flujo no turbulento es favorecido, como puede verse en la ecuación 1.3.1.10 mediante la utilización de un tamaño de disco pequeño. Esto, sin embargo, debe tener en cuenta los efectos de las orillas previamente señalado. Los límites para el flujo laminar sólo aplican naturalmente a tubos lisos con el EDR bien centrado. El número de Re límite para un flujo laminar con algunos electrodos prácticos quizás sean menores en un factor de 10.

Bajo condiciones de flujo laminar el espesor de la capa límite, δ_o , en el EDR es dada por:

$$\delta_o = 1.61 D^{\frac{1}{3}} \nu^{\frac{1}{6}} \omega^{-\frac{1}{2}} \quad 1.3.2.8$$

En términos de las correcciones de Gregory y Riddiford la constante 1.61 pasa a ser³³:

$$1.805 [0.8934 + 0.316 \left(\frac{d}{\nu}\right)^{0.36}] \quad 1.3.2.9$$

Con los valores normales de D y ν , el espesor de δ es únicamente aproximado al 5% comparado con el de la capa límite hidrodinámica, δ_o . Hay un punto muy importante cerca de la capa límite de difusión como puede verse de la ecuación 1.3.1.16, δ no contiene términos que involucren la geometría del electrodo. El espesor no es función del tamaño del electrodo pero es constante sobre un amplio rango de la superficie. Esto es completamente diferente de la placa colocada en un fluido, donde δ cambia con la distancia a lo largo de placa. Claro, esta propiedad del EDR lo coloca aparte de todas las otras superficies inmersas en un líquido fluyendo. Este tipo de reacciones de superficie es llamada *uniformemente accesible* por Levich. De importancia considerable para la electroquímica es que sobre esta superficie uniformemente accesible, la velocidad de una reacción electroquímica es en cualquier parte la misma (despreciando las microhomogeneidades tales como sitios activos). Sin embargo, algunas limitaciones importantes han sido señaladas por Newman. La posibilidad de densidades de corrientes no uniformes debido a la caída de potenciales ohmicos en corrientes $< i_L$ y otros requerimientos para la accesibilidad uniforme merece especial atención.

En 1978 G. Ritzler y M. Gross⁵⁴ presentaron el diseño y la construcción de un EDR de alta simplicidad y bajo costo con una capacidad de reproducibilidad experimental excelente. Por otro lado, Barry Miller y Bruckenstein (1974)⁵⁵ describen el diseño de un EDR en el cual se emplearían únicamente volúmenes pequeños de solución. En éste trabajo se presentaron dos arreglos de celda para dos tipos de EDR.

Posteriormente Peter G. Rowley (1978)⁵⁶ proponen la construcción de un EDR para ser empleado en estudios de alta temperatura (sales fundidas). Se propone la construcción de un

EDR completamente de vidrio de bajo coeficiente de expansión; ésto para no correr el riesgo en cuanto a la expansión del porta electrodo, y por tanto, no tener un área de trabajo bien definida.

En 1980, Tomas Geiger y Fred C. Anderson⁵⁷ proponen la construcción de un electrodo de disco anillo rotatorio (EDAR), esto con el fin de lograr un mejoramiento en los estudios de los mecanismos de reacción. La ventaja de su diseño es la posibilidad de tener un disco intercambiable y con un anillo de metal noble. Dentro de la construcción de EDR se han empezado a tener incursiones en cuanto al empleo de materiales cerámicos, cuya propiedad es la de tener la detección de iones específicos, dando lugar a los EDR semiconductores de ion selectivos. Tadeuz Hepel y Maria Hepel (1980)⁵⁸, trabajaron con electrodos semiconductores. En sus investigaciones proponen un doble contacto para evitar la caída ohmica. Un último diseño de EDAR con disco desmontable corresponde al de B. Miller y *et. al* (1981)⁵⁹. Cabe mencionar que éste es uno de los mejores diseños en cuanto al EDR con disco desmontable.

TECNICAS ELECTROQUIMICAS APLICADAS AL EDR.

El estudio de la velocidad de corrosión tradicionalmente se ha llevado a cabo bajo condiciones estáticas, es decir, el electrodo de trabajo se encuentra fijo dentro de la celda electrolítica y no existe ningún tipo de agitación del medio. Ahora bien, existen sistemas donde el sustrato metálico y el medio se encuentran en movimiento uno respecto del otro por lo que los estudios tendrán que ser llevados bajo condiciones hidrodinámicas, lo cual se consigue con el empleo del EDR.

La versatilidad del EDR permite llevar a cabo no solo estudios de corrosión metálica sino también de:

depósito de aleaciones protectoras, electroless y electrodeposición^{60,63}

recubrimientos orgánicos⁶⁴,

la pasivación de alguna especie hacia el EDR⁶⁵,

la reducción de alguna especie sobre la superficie del EDR⁶⁶,

la evaluación de una especie en solución a través de técnicas de análisis cuantitativo⁶⁷,

hacen de éste una herramienta muy útil para llevar a cabo estudios aún más profundos de sistemas donde se quiere contemplar el fenómeno del flujo de un fluido; ya no solo por los aportes que se llegan a dar al estudio de la corrosión.

Las técnicas electroquímicas pueden ser empleadas siempre y cuando una transferencia de carga eléctrica, debida a la diferencia de potencial entre un electrodo y un electrólito ocurra. El electrodo y el electrólito forman una *celda* en la cual se suscitan reacciones físicas y químicas con su propio grado de variación y complejidad. En tales casos la polarización de la celda con un potencial induce una respuesta en la forma de la corriente eléctrica. Esto es la base de las técnicas electroquímicas, donde todas las propiedades las cuales establecen el estado de la interfase (temperatura, presión, área...) son constantes y la respuesta de una de las propiedades eléctricas (corriente o potencial) son observadas. La transferencia de carga eléctrica provoca una oxidación o reducción, la cual obedece la ley de Faraday. Así que, el proceso el cual permita la transferencia de carga es llamado proceso faradámico.

2.1 Polarización electroquímica.

Cuando un espécimen metálico es inmerso en un medio corrosivo ambos procesos de oxidación y reducción ocurren sobre la superficie del material. Típicamente el espécimen

oxidado (corroído) y el medio (solvente) es reducido. El espécimen debe funcionar como ánodo y cátodo a la vez y ambas corrientes anódicas y catódicas ocurren en la superficie metálica. El espécimen que se encuentra en contacto con un líquido corrosivo asume un potencial (respecto a un electrodo de referencia) llamado potencial de corrosión E_{corr} . Un espécimen en el potencial de corrosión presenta ambas corrientes anódicas y catódicas en su superficie. Sin embargo, estas corrientes son exactamente iguales en magnitud así que no hay una corriente que medir. El potencial de corrosión puede ser definido como el potencial al cual la velocidad de oxidación es exactamente igual a la velocidad de reducción.

Es importante señalar que cuando un espécimen se encuentra en el potencial de corrosión ambas polaridades de corriente están presentes. Si el espécimen es polarizado ligeramente más positivo que el potencial de corrosión, entonces la corriente anódica predomina a expensas de la corriente catódica. Como el potencial del espécimen es hecho más positivo la corriente catódica llega a ser insignificante con respecto a la anódica.

El orden para estudiar un sistema electroquímico mediante la investigación de la relación i vs. E , es necesario controlar una de las variables (i o E). Las curvas i - E pueden ser graficadas también por la imposición de un barrido de potencial lo suficientemente lento para obtener la curva de estado estable (curva potenciodinámica).

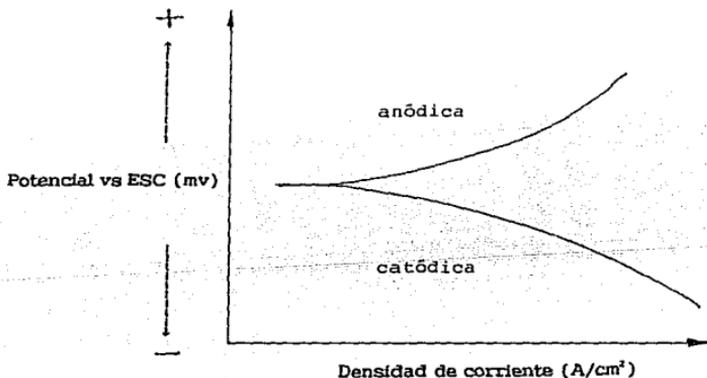


Figura 2.1.1 La parte de la corriente catódica es debida a la reducción del solvente (generalmente agua), o la reducción de una especie en solución (por ejemplo, la deposición del metal). La parte de la corriente anódica es debida también a la oxidación del solvente o la oxidación del electrodo (por ejemplo la disolución del metal), o la oxidación de las especies en solución.

La forma de la curva puede mostrar una pasivación si la corriente decrece con el incremento del potencial. O por otro lado, si la corriente llega a ser independiente del potencial entonces una limitación de la velocidad total por el transporte de masa, o control difusional, es indicado. El análisis de los datos de igual forma puede proporcionar parámetros significativos en la investigación. Como un ejemplo, la gráfica de $\log i$ vs. E puede permitir obtener la corriente de corrosión por un procedimiento de extrapolación, (ver figura 2.1.2).

La pendiente de la curva i - E permite calcular la densidad corriente de corrosión donde b_a y b_c son las pendientes de Tafel.

$$I_{corr} = \frac{1}{R_p(b_a + b_c)} \quad 2.1.4$$

Sin embargo, para interpretar las curvas i - E es necesario asumir que los procesos anódicos y catódicos (disolución del metal y evolución del hidrógeno para un proceso de corrosión) siguen la ley exponencial, tal como la ley de Tafel en corrosión.

$$I_a = I_{corr} \exp^{b_a(E - E_{corr})} \quad 2.1.2$$

$$I_b = I_{corr} \exp^{-b_c E - E_{corr}} \quad 2.1.3$$

Pero en la práctica, no siempre es sencillo encontrar una región lineal en la curva $\log i$ - E y la determinación de la I_{corr} necesita los valores de b_a y b_c , los cuales necesitan el uso de la gráfica de Tafel. Las limitaciones de la técnica de estado estable han sido explicadas, especialmente en el caso de la corrosión⁶⁸.

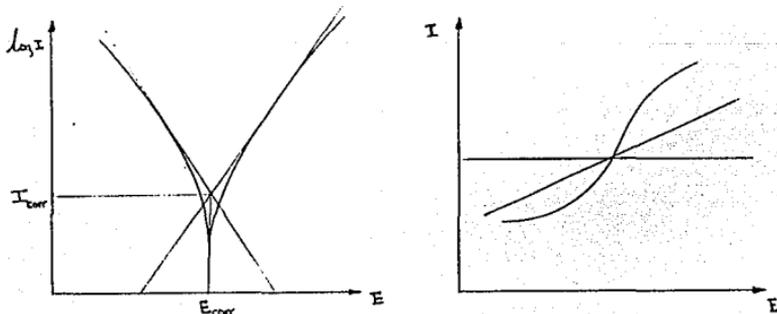


Figura 2.1.2 Ejemplo de las técnicas de corriente directa: a) medición de la I_{corr} de Tafel
b) mediciones de la R_p de la curva i - E

Gabrielli⁶⁹ cita las siguientes ocurrencias las cuales incrementan el error en las mediciones de la intensidad de corrosión a través de las técnicas estado estacionario:

Las pendientes de Tafel son desconocidas o varían con el tiempo.

Carencia de linealidad de la curva de polarización en la vecindad del potencial de corrosión.

Alta resistividad, debido al electrolito mismo o a la capa de productos de corrosión.

Variación del potencial de corrosión durante la medición.

Picaduras o corrosión localizada.

Los potenciales de equilibrio de las semireacciones catódicas y anódicas son muy cercanos al potencial de corrosión.

El sistema siendo polarizado requiere un tiempo dado para alcanzar el estado estacionario.

Perturbaciones en la interfase electrodo de trabajo-electrolito durante la medición.

Como se señaló anteriormente, éstas desventajas de las técnicas de estado estacionario pueden ser frecuentemente contrarrestadas por el empleo de técnicas de estado no estacionario. El desplazamiento del potencial es función del grado de desequilibrio y sirve para cuantificar la polarización:

$$\eta = E - E_{corr} \quad 2.1.4$$

2.1.1 Polarización por activación.

La polarización por activación se refiere a un proceso electroquímico el cual es controlado por una reacción en la interfase metal-electrolito. Esto puede ser ilustrado en el caso del desprendimiento de hidrógeno sobre cinc durante la corrosión en solución ácida. La figura 2.1.1.1 muestra esquemáticamente algunos de los posibles pasos en la reducción de hidrógeno sobre una superficie de cinc. Estos pasos pueden ser aplicados en la reducción de cualquier especie sobre una superficie metálica.

Dichas especies primero deberán ser adsorbidas o ligadas a la superficie antes que la reacción pueda proceder de acuerdo al paso 1. El paso siguiente es la transferencia electrónica, paso 2, debe ocurrir como resultado de una reducción de las especies. En el paso 3, dos átomos de hidrógeno se combinan entonces para formar una burbuja de gas hidrógeno, como último

desprendimiento del hidrógeno en la figura 2.1.1.3. Aquí el número de iones de hidrógeno en solución es pequeño y la velocidad de reducción es controlada por la difusión del hidrógeno a la superficie metálica. Nótese que en éste caso la velocidad de reducción es controlada por los procesos que ocurren, en el seno de la solución, más que en la superficie metálica.

La polarización por activación es el factor de control durante la corrosión en donde existe una concentración media ó alta de especies activas (por ejemplo: ácidos concentrados). La polarización por concentración generalmente predomina cuando la concentración de la especie reducible es pequeña (por ejemplo, ácidos diluídos, soluciones de sales aireadas). La polarización por concentración durante la disolución metálica es usualmente pequeña y puede ser omitida; esta es sólo importante en las reacciones de reducción.

Cualquier cambio en el sistema, el cual incremente la velocidad de difusión, hará decrecer los efectos de la polarización por concentración y de aquí que incremente la velocidad de reacción. Así, incrementando la velocidad ó agitación del medio corrosivo, se incrementará la velocidad solo si el proceso catódico y anódico son controlados por concentración. Si ambas reacciones catódica y anódica son controladas por polarización y por activación, la agitación no tendrá la influencia sobre la velocidad de corrosión.

Una ilustración más esquematizada de la reacción de desprendimiento de hidrógeno es el fenómeno de polarización por concentración que se muestra en la figura 2.1.1.3 , en donde a bajas velocidades de reducción la distribución de los iones de hidrógeno en la solución adyacente a la superficie del electrodo es relativamente uniforme.

Si la velocidad de reducción aumenta se llega a una velocidad límite la cual está determinada por la velocidad de difusión de los iones de hidrógeno a la superficie del electrodo. Esta velocidad límite es la densidad de corriente límite, la cual representa la velocidad máxima de reducción posible para un sistema dado.

La corriente de difusión límite es una función del coeficiente de difusión, la concentración de los iones reactantes en la solución y el espesor de la capa de difusión. Cualquier cambio que afecte éstos parámetros influye en la corriente de difusión límite. Generalmente se observa que existe una relación lineal entre la concentración de iones reactivos en solución y la densidad de corriente de difusión límite indicada en la ecuación 1.2.4.1. El espesor de la capa de difusión es influenciada por la forma particular del electrodo, la geometría del sistema y por las condiciones hidrodinámicas. La agitación tiende a decrecer el espesor de la capa de difusión debido al flujo convectivo y consecuentemente al incremento en la densidad de corriente de difusión. La densidad de corriente límite de difusión es usualmente significativa solo durante las reacciones de disolución metálica. De aquí, que la densidad de corriente de difusión límite, pueda ser ignorada durante la mayoría de las reacciones de disolución metálica.

Existe un suministro casi ilimitado de átomos metálicos debido a la disolución. No obstante la densidad de corriente de difusión límite de un sistema particular está precisamente definida por la ecuación 1.2.4.1; la magnitud del espesor de la capa de difusión es extremadamente difícil de calcular excepto para sistemas muy simples. El valor del espesor de la capa de difusión debe ser determinado por mediciones experimentales empíricas.

Si consideramos un electrodo en el cual no hay polarización por activación, entonces la ecuación de polarización por concentración es:

Una representación gráfica de la ecuación anterior es mostrado en la siguiente figura 2.1.1.5.

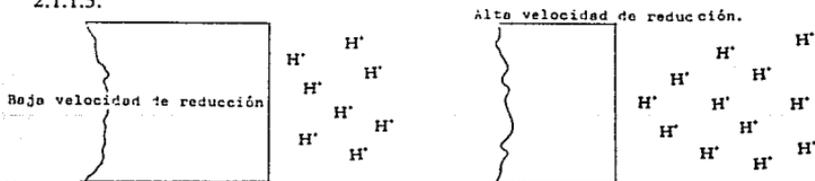


Figura 2.1.2.2 Gradientes de concentración esquematizados, durante la reducción del H_2 .

La polarización por concentración no se hace presente, aparentemente, hasta que la densidad de corriente neta de reducción llega hasta la densidad de corriente de difusión límite. La corriente neta de reducción llega asintóticamente hasta la densidad de corriente de difusión límite. Examinando la ecuación 2.1.2.1 se observa que cuando la corriente de reducción neta es igual a la corriente de difusión límite, el sobrevoltaje es igual a infinito.

2.1.3 Polarización por resistencia.

En casos extremos de formación de películas de óxido aislantes, la polarización por resistencia puede elevarse a varias decenas o centenares de voltios, como en los procesos de anodización del aluminio, niobio o tantalio.

2.1.4 Polarización combinada.

Sobre un electrodo se dan simultáneamente varios tipos de polarización, si bien una de ellas suele predominar claramente sobre las otras. La polarización total será:

$$\eta_T = \eta_a + \eta_c + \eta_r \quad 2.1.4.1$$

En soluciones acuosas, la polarización de resistencia puede normalmente despreciarse en las proximidades del E_{eq} , y η_c no suele ser importante a velocidades de reacción pequeñas, si bien crece su importancia en las reacciones de reducción, hasta controlar a veces el proceso parcial catódico. En estas condiciones la polarización por activación usualmente lleva el control.

Durante la disolución anódica, la polarización por concentración no es un factor decisivo y la ecuación para la cinética está dada por:

$$\eta_{dis} = \beta \log \frac{i}{i_o} \quad 2.1.4.2$$

Durante el proceso de reducción tal como la evolución de hidrógeno o la reducción del oxígeno, la polarización por concentración viene a ser la más importante, así como la velocidad de reducción se aproxima a la densidad de corriente de difusión límite. Las características de polarización para el proceso de reducción se obtienen combinando las ecuaciones 2.1.4.2 y 1.2.4.1 con sus signos respectivos:

$$\eta_{red} = -\beta \log \frac{i}{i_o} + 2.3 \frac{RT}{nF} \log \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad 2.1.4.3$$

Y la forma gráfica de la ecuación anterior es:

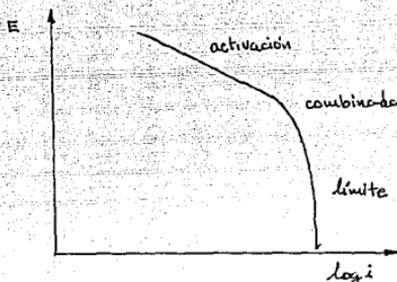


Figura 2.1.4.1 Curva de polarización (proceso de reducción).

La ecuación 2.1.4.3 se aplica a cualquier reacción de reducción y la ecuación 2.1.4.2 a casi todas las reacciones de disolución anódica. Las excepciones para la ecuación 2.1.4.2, son aquellos metales que demuestran un comportamiento activo-pasivo.

2.1.5 Curvas de polarización.

Experimentalmente se miden las características de polarización a través de la graficación de la respuesta de la corriente como una función del potencial aplicado. Donde las mediciones de la corriente pueden variar sobre varios órdenes de magnitud usualmente la función de $\log i$ es graficado contra el potencial en una carta semilogarítmica. La curva que se obtiene se le llama curva de polarización potenciodinámica. A potenciales negativos respecto a E_{cor} se obtiene un incremento en la corriente catódica y de ésta forma disminuye la magnitud de la corriente anódica.

A manera de ilustrar el manejo de la información obtenida por éste tipo de curvas se dan los siguientes ejemplos.

La figura 2.1.5.1 muestra una curva de polarización anódica potenciodinámica de una muestra de acero 430⁷⁰. El logaritmo de la corriente es graficado (como la abscisa) como una función del potencial aplicado (la ordenada). Esta gráfica puede describirse de la siguiente forma.

La región A en la figura 2.1.5.1 es la región activa en la cual el espécimen metálico es corroído conforme se aumenta el potencial a valores más positivos. En B después de incrementar la velocidad de corrosión cesa y se alcanza la zona de pasivación. La pérdida de reactividad química bajo ciertas condiciones ambientales probablemente debida a la formación de una película sobre la superficie del metal es llamado como un espécimen de pasivación. Este punto es caracterizado por dos valores de coordenadas, el potencial primario de pasivación (E_{pp}) y la densidad de corriente crítica (i_c). En la región C la corriente decrece rápidamente conforme la película pasivante se forma sobre la superficie del metal. Un pequeño pico es observado después de la región D donde se observa un pequeño cambio conforme se incrementa el potencial. La película pasivante se comienza a romper en la región E (la región transpasiva).

Una curva de polarización potenciodinámica puede dar información importante, tal como:

- 1 La habilidad del material ha pasivarse en un medio particular.
- 2 La región de potencial sobre el cual el metal permanece pasivado.
- 3 La velocidad de corrosión.

La siguiente discusión trata con diferentes metales que pueden exhibir un comportamiento de activo a pasivo⁷¹. El que un espécimen pueda o no pasivarse, dependerá de la forma de la intersección de las gráficas de polarización individuales anódicas y catódicas.

Las curvas A, B y C de la figura 2.1.5.2 son ejemplos teóricos de una curva de polarización (etiquetada con a), en las cuales se superponen tres curvas de polarización catódicas ideales (diagonales etiquetadas con c). Cada curva catódica representa un proceso de reducción sencillo (tal como la del desprendimiento de hidrógeno) con diferentes posibilidades de densidades de intercambio.

En éstas curvas el E_{corr} corresponde a los puntos de intersección de las gráficas individuales anódicas y catódicas -los puntos en los cuales la corriente anódica es exactamente igual a la corriente catódica-. Como se señaló previamente en la vecindad del E_{corr} ambas corrientes son presentadas en el espécimen, pero experimentalmente es posible percibir la corriente neta. La corriente neta tiene una polaridad sencilla medible si es positiva o negativa. En el E_{corr} la corriente medida es exactamente igual a cero.

Las figuras D, E y F corresponden a curvas obtenidas experimentalmente para las figuras A, B y C respectivamente. A continuación se tratan cada una por separado.

Si la curva catódica interseca a la curva anódica en la región pasiva únicamente, como en la figura C, el material podría pasivarse espontáneamente. Tal comportamiento se exhibe por aceros inoxidable y por el titanio en soluciones ácidas que contienen oxidantes. Esta situación es la más deseable desde un punto de vista de un material de construcción y es fácilmente si la densidad de corriente crítica es hecha pequeña así como no interesa la curva de reducción de

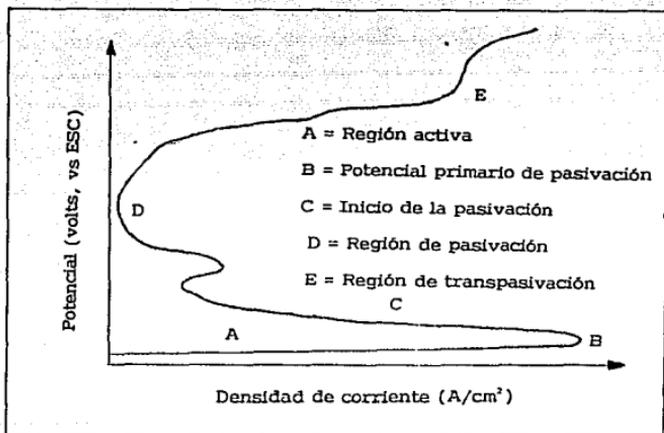


Figura 2.1.5.1 Polarización anódica potenciodinámica de un acero inoxidable 430.

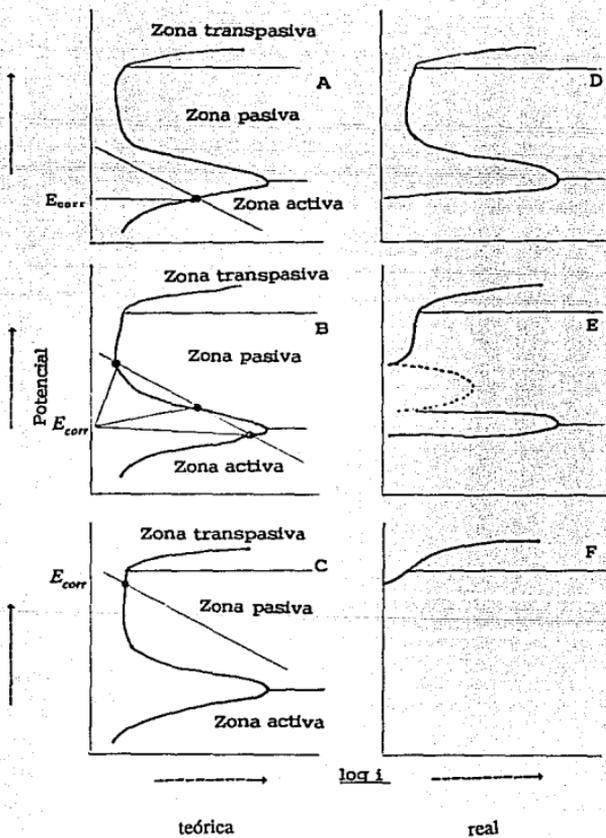


Figura 2.1.5.1 Curvas de polarización teóricas y reales de metales activo-pasivo.

polarización. Experimentalmente la fig. F no exhibe el pico de activo a pasivo ya que el espécimen ha sido completamente pasivado.

Si la curva catódica intersecta a la curva anódica en la región activa como en la fig. A el espécimen podría corroerse rápidamente. Este comportamiento es observado en el titanio en HCl o H₂SO₄ diluido. La figura D, corresponde a la parte experimental de la figura A, muestra una forma muy similar a la porción anódica de A donde la intersección de la curva de polarización ocurre en la parte inferior de la figura A y la porción anódica predomina. Obviamente la figura 2.1.5.2 para el acero inoxidable 430 corresponde a la forma de la figura D excepto que el inoxidable 430 exhibe un pico secundario en la región pasiva.

2.1.6 Análisis de curvas de polarización complejas.

Algunas curvas de polarización obtenidas en estudios de corrosión son mucho más complicadas debido a que varias reacciones se ven involucradas, un ejemplo de éste tipo de curvas son las curvas potenciodinámicas para aceros inoxidables en medios ácidos⁷². Poca atención ha sido dada al análisis matemático de tales curvas de polarización complejas y la interpretación es siempre puramente cualitativa o es basada sobre las mediciones de características (tal como los potenciales y las corrientes en los extremos de las zonas activas), los cuales no son simplemente relacionados a las cantidades físicas. Comúnmente se ha visto que mucho más información podría deducirse de tales curvas si técnicas analíticas pudieran ser llevadas a cabo.

Se reconocen dos problemas esenciales. El primero es idear un modelo matemático para la curva de polarización, o en otras palabras desarrollar una ecuación basada sobre coeficientes físicos significativos los cuales describen la curva. El segundo es establecer la técnica del ajuste de la curva para convertir datos experimentales en los mejores valores de los coeficientes, y para ayudar a la elección entre los posibles modelos. Las curvas de polarización experimentales obtenidas para sistemas de corrosión reales pueden ser aplicadas, porque la corrosión puede no ser uniforme, existe la presencia de una película superficial o hay una multiplicidad de reacciones catódicas y anódicas^{73,74}. En estos casos es difícil interpretar la curva experimental (la cual representa la diferencia entre la curva anódica y catódica) y los métodos matemáticos pueden ser empleados para deducir las curvas verdaderas.

Las curvas de polarización para un metal en un electrólito son desarrolladas experimentalmente usando (típicamente) métodos de polarización potencioestáticos. Las curvas para la mayor parte de los metales exhiben formas características con algunas anomalías.

Las formas características de las curvas de polarización pueden ser parcialmente descritas mediante algunos parámetros desarrollados en la teoría del potencial mixto: (1) el potencial reversible E_{rev} y la densidad de corriente de intercambio (i_0), los cuales definen el estado de equilibrio de un metal en un electrólito; (2) la pendiente de Tafel para la reducción $\{m_c\}$; (3) la densidad de corriente límite de difusión $\{i_L\}$; (4) la pendiente de Tafel para procesos de reducción secundarios (tales como la descomposición del agua, típica para el caso del agua de

$\{m_w\}$; y (5) la pendiente de Tafel para la reacción de reducción $\{m_M\}$ (ver figura 2.1.6.1). Donde el comportamiento de polarización del metal en un electrolito particular es una superposición lineal de las reacciones individuales que se presentan (por la teoría del potencial mixto), una aproximación cercana a las curvas de polarización pueden ser derivadas mediante la adición de las corrientes calculadas con los parámetros de polarización para las reacciones constituyentes. Puede parecer que el arte de ajuste de curvas, llegue a ser importante, puesto que las anomalías de éstas curvas son muy complejas, tales como la densidad de corriente límite (catódica) y como las regiones de pasivación (anódicas).

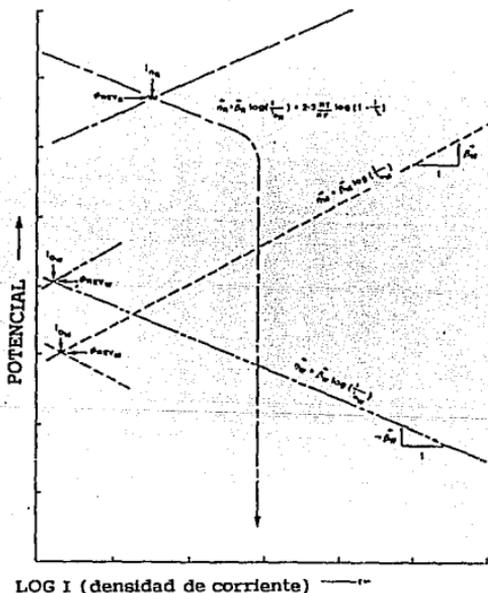


Fig. 2.1.6.1 Reacciones por partes de una curva de polarización típica.

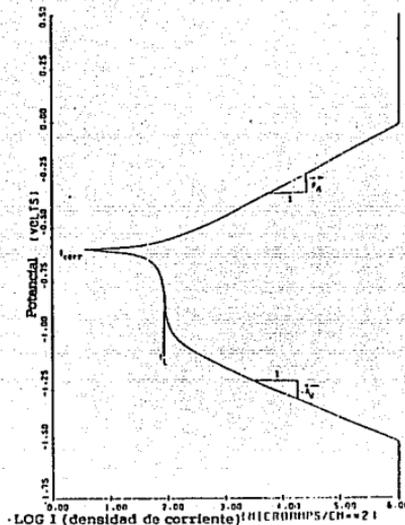


Figura 2.1.6.2 Curva de polarización representativa.

La figura 2.1.6.2 muestra las reacciones parciales hechas sobre una curva de polarización mostrada en la figura 2.1.6.1. El comportamiento de la disolución del metal (anódico) es descrito por la expresión:

$$\eta_M = \beta_M \log\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad 2.1.6.1$$

la cual puede ser invertida sencillamente para dar la corriente como una función explícita del potencial, por ejemplo:

$$i = i_{0M} 10^{\frac{\eta_M}{\beta_M}} \quad 2.1.6.2$$

El proceso de reducción secundario de la descomposición del agua [$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$] es descrita por:

$$\bar{\eta}_{H_2O} = \bar{\beta}_{H_2O} \log\left(\frac{i}{i_{oH_2O}}\right) \quad 2.1.6.3$$

la cual es invertida para dar:

$$i = i_{oH_2O} 10^{\frac{\bar{\eta}_{H_2O}}{\bar{\beta}_{H_2O}}} \quad 2.1.6.4$$

La porción controlada por activación del proceso principal de reducción para el caso del agua de mar $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ es descrita por:

$$\bar{\eta}_R = \bar{\beta}_R \log\left(\frac{i}{i_{oR}}\right) + 2.3\left(\frac{RT}{nF}\right) \log\left(1 - \frac{i}{i_L}\right) \quad 2.1.6.5$$

la cual no puede ser invertida para la corriente como una función explícita del potencial. Una expresión que aproxima este proceso de reducción combinado (ambas regiones la de Tafel y la de la difusión límite) es:

$$i_R = \frac{i_{oR} 10^{\frac{\bar{\eta}_R}{\bar{\beta}_R}}}{1 + \left[i_{oR} 10^{\frac{\bar{\eta}_R}{\bar{\beta}_R}} \right] \frac{1}{i_L}} \quad 2.1.6.6$$

La figura 2.1.6.3 muestra una curva de polarización obtenida de la expresión anterior para el Fe elemental en una solución de 3% de NaCl a 25°C super impuesta sobre una curva para el Fe bajo las mismas condiciones reportada por Bennett⁷⁵. Los parámetros de polarización fueron derivados de las características de la última curva. Este es el procedimiento que podría ser generalmente seguido para la derivación de una expresión del comportamiento de una curva de polarización medida. En esencia las aproximaciones matemáticas al problema asumen que la corriente parcial en los procesos de corrosión son independientes y aditivos y para transiciones de, por ejemplo, comportamiento activo a pasivo, las diferentes superficies involucradas llegan a ser independientes. La densidad de corriente alcanza la R_p de una reacción anódica quizás descrita matemáticamente de un rearrreglo de la ecuación de Tafel.

$$i_a = i_o \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) \quad 2.1.6.7$$

donde α = factor simétrico.

Similarmente la reacción catódica:

$$i_c = i_o \exp\left(\frac{(\alpha-1)zF\eta}{RT}\right) \quad 2.1.6.8$$

La densidad de corriente catódica debida a la polarización por concentración (es usualmente ignorado) para reacciones anódicas es dada por la expresión:

$$i_c = i_L \left(1 - \exp\left(-\frac{zF\eta}{2.3RT}\right)\right) \quad 2.1.6.9$$

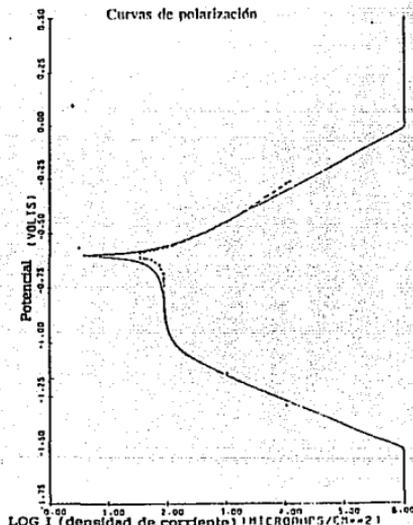


Figura 2.1.6.3 Curvas de polarización (a) sintetizada (---) y (b) medida (- - -) para el Fe en una solución de NaCl al 3%.

Para una reacción de corrosión involucrando un proceso catódico sencillo la cual incluye ambas polarizaciones activación y concentración los sobrepotenciales son aditivos y las siguientes expresiones aproximadas para la densidad de corriente catódica total son derivadas.

Si los sistemas que se corroen exhiben resistencia de polarización debido a la formación de una película superficial, ésta tiene el efecto de hacer registrar los potenciales mayores que su valor verdadero.

$$i_{\text{local}} = \frac{i_0 \exp\left[\frac{(\alpha-1)zF\eta}{RT}\right]}{1 + (i_0 \exp[(\alpha-1)zF\eta]/RT)/i_1} \quad 2.1.6.10$$

$$E_{\text{actual}} = E_{\text{observado}} - RI \quad 2.1.6.11$$

donde, R = resistencia (Ω); I = corriente (A).

El valor de la resistencia R quizás sea obtenido por un proceso iterativo. Los potenciales de la curva de polarización anódica experimental son recalculados en la región de Tafel hasta que el trazo anódico (la curva puede ser muy pronunciada) ahora exhiba un comportamiento lineal de Tafel. Los procedimientos por computadora simplifican este procedimiento y el valor de R puede ser obtenido rápidamente. La curva de polarización experimental catódica es entonces corregida por la caída de IR.

Las ecuaciones 2.1.6.1 y 2.1.6.3 fueron usadas para generar varias mezclas de curvas las que a su vez también pueden ser empleadas para generar varias curvas combinadas las cuales fueron comparadas con las curvas experimentales. Los valores de i_0 y de las pendientes de Tafel requeridos fueron establecidos empleando la información de que se dispone en la literatura.

Los valores de la corriente límite para el oxígeno que fueron empleadas teniendo cuidado en aquellos citados por West para agua aireada ($5 \cdot 10^{-4}$ A/cm²) y del agua deaireada en oxígeno ($< 5 \cdot 10^{-6}$ A/cm²).

Cinco curvas de polarización ilustradas en la figura 2.1.6.4⁷⁶ y descritas a continuación han sido sintetizadas para un sistema de corrosión típico; fierro activamente corroído en una variedad de electrolitos oxigenado (por ejemplo, 3% de NaCl en solución) a diferentes valores de pH.

CASO 1

Este ejemplo es representativo del fierro corroiéndose, un electrolito neutro altamente aireado (o agitado) electrolito (pH=6.5). En el potencial de corrosión existe únicamente la reacción catódica (reducción del oxígeno), y bajo estas condiciones esto puede ser asumido que como un resultado de la alta concentración (O_2) el sistema exhibe únicamente polarización por activación. El valor de la corriente límite en la ecuación 4 quizás sean muy grandes, significando que el paso difusivo en los dos pasos del proceso de reducción del oxígeno (difusión más electroprotonación) es muy rápido comparado con el paso de electroprotonación. Porque de esto, el denominador en la ecuación 4 iguala la unidad y así, únicamente el numerador (el término de polarización por activación) es significativo. Las curvas de polarización anódicas y catódicas generadas por la combinación de ambas (líneas punteadas) son mostradas en la figura 2.1.6.4a con la i_{corr} como la intersección de las líneas de Tafel anódicas y catódicas.

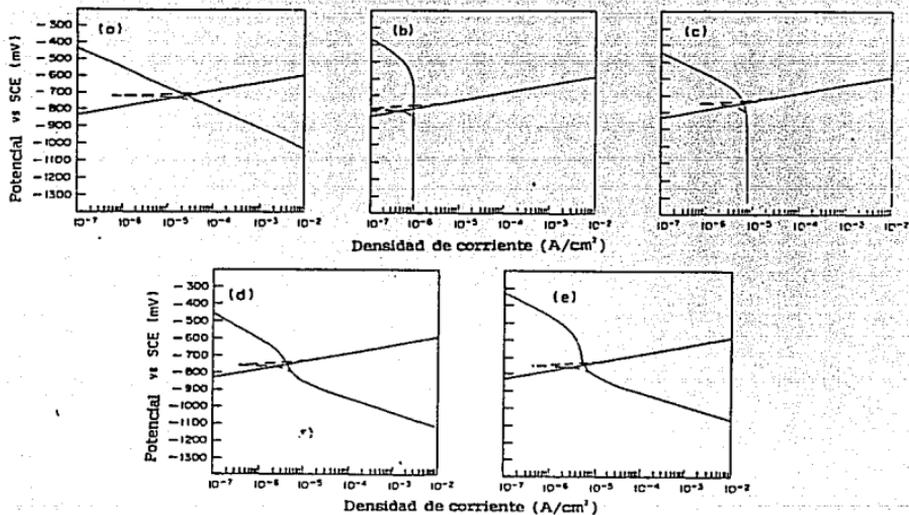


Figura 2.1.6.4 Curvas de polarización teóricas: (a) Caso 1, la reacción anódica y catódica exhiben únicamente polarización por activación; (b) caso 2, la curva catódica exhibe polarización por concentración para la reacción de reducción del O₂; (c) caso 3, la curva catódica exhibe ambos procesos de polarización, activación y concentración para la reacción de reducción del O₂; (d) caso 4, la curva catódica exhibe ambos procesos de polarización para la reacción de reducción del H⁺; (e) caso 5, la curva catódica exhibe polarización por concentración para la reacción de reducción del O₂ y la polarización por activación del H⁺. (—) Curva deconvulada, (---) curva compuesta).

CASO 2

Para el caso 2 (figura 2.1.6.4b), el pH permanece siendo el mismo pero supone una concentración baja de oxígeno (por ejemplo, en una solución sin agitación). El valor de la corriente límite es ahora pequeño y la reducción de ésta viene a ser completamente bajo control difusional y la polarización por concentración es importante. Bajo estas circunstancias i_{local} (ecuación 2.1.6.4) es entonces igual a i_L . El valor de la i_{corr} es ahora encontrado en la intersección de la línea de Tafel anódica en la densidad de corriente límite al E_{corr} .

CASO 3

En el caso 3 (figura 2.1.6.4c), el valor de la i_L tiene ahora que ser incrementado (moderadamente alta concentración de oxígeno comparada al caso 2) pero porque el pH permanece en 6,5, hay únicamente una reacción de reducción. Ambas polarizaciones por concentración y activación quizás ahora sean significativas para el proceso de reducción y la curva anódica interseca a la catódica en la zona de transición (parte curvada de la curva catódica). El valor de la i_{corr} quizás sea obtenido por extrapolación de la línea de Tafel anódica en el E_{corr} . En este caso es incorrecto extrapolar la densidad de i_L experimental ya que esto podría dar altos valores para i_{corr} .

CASO 4

Si dos reacciones catódicas son consideradas que ocurren en el proceso de corrosión (reducción de oxígeno y evolución de hidrógeno) entonces en el E_{corr} el sistema quizás exhiba ambos procesos de polarización por activación y concentración para la reacción del oxígeno y polarización por activación para el hidrógeno. Esto se muestra en la figura 2.1.6.4 para una solución moderadamente de alta concentración de oxígeno y con alta acidez (pH=5) que antes. Note que i_{corr} puede ser nuevamente determinada únicamente por extrapolación al E_{corr} de la línea anódica de Tafel.

CASO 5

Si el pH es bajado un poco más, digamos 4 y el contenido de oxígeno es bajo, el sistema podría exhibir polarización por concentración para la reacción del oxígeno y polarización por activación para la reacción del hidrógeno, como es mostrado en la figura 2.1.6.4e. Donde nuevamente, i_{corr} puede ser únicamente determinada por la línea de Tafel anódica.

2.3 Ruido electroquímico.

El monitoreo de la corrosión en planta puede involucrar un amplio rango de técnicas las cuales incluyen la inspección o métodos de evaluación no destructivos, como son las técnicas electroquímicas a través de sondas de inspección. Los métodos no electroquímicos incluyen probetas para la evaluación de la pérdida de peso y las probetas de resistencia eléctrica las cuales son de invaluable ayuda como indicadores de las condiciones de la planta, y también proveen información acerca de los depósitos. Las ventajas atractivas de estos métodos son su sencilla interpretación y operación, más de su aplicación de las tendencias de monitoreo.

Las técnicas electroquímicas tradicionales y bien estudiadas de las mediciones de resistencia de polarización lineal y la medición de los potenciales de corrosión en planta proveen información instantánea sobre los cambios en la corrosividad de los medios de proceso para los cuales las condiciones de corrosión en planta pueden ser estimadas. Para muchas aplicaciones éstos métodos podrían seguir siendo la mejor aproximación para el monitoreo de la corrosión. Los especialistas en corrosión son capaces de extender técnicas in-situ para aplicaciones específicas, tales como la evaluación de un inhibidor, por la incorporación de puntos de acceso del lado del vapor y la medición de los datos de polarización.

Técnicas instrumentales para mediciones de resistencia de polarización lineal emplean una señal externa, también corriente o potencial, para perturbar o polarizar los electrodos sensores a algunos pocos miliVolts del potencial de corrosión. El método es esencialmente una técnica de corriente directa y algunas mejoras pueden ser logradas por usar los estudios de impedancia de corriente alterna, particularmente en medios de baja conductividad o donde la evidencia de los mecanismos de corrosión es requerida.

Los métodos electroquímicos no perturbadores incluyen el uso de amperímetros de resistencia cero o el análisis de respuesta de pares galvánicos, o sea, el monitoreo de potenciales de corrosión y las mediciones de ruido electroquímico. El **ruido electroquímico** describe las fluctuaciones del potencial y de la corriente las cuales ocurren en la interfase del electrodo. Estos eventos de curvas o procesos estocásticos son una función de la cinética del electrodo, y en el caso de un sistema en corrosión, son relacionados a la velocidad de corrosión. El análisis del ruido de potencial de corrosión a mostrado ser un útil y sensitivo método de monitoreo, particularmente en situaciones donde la corrosión localizada en los procesos de rompimiento de la película es involucrado.

Las fluctuaciones del E_{corr} son debidas a la influencias externas casuales unidas con la naturaleza de la superficie metálica en dimensiones de submicras. Los cambios en el E_{corr} no pueden ser predichos, únicamente la probabilidad de tales u otros cambios pueden ser pronosticados. Cada cambio de este tipo en un sistema dado es llamado "*proceso estocástico*".

Los procesos estocásticos dan un incremento a las señales de ruido las cuales son

relacionadas a la cinética del electrodo, y en el caso de la corrosión, quizás sea ésta relacionada a la velocidad de corrosión y al mecanismo.

Las mediciones de amperímetro de resistencia cero de la corriente galvánica entre dos electrodos; es normalmente la técnica más empleada para monitorear la corriente entre dos metales disimilares, ya que existen ventajas en el uso de dos electrodos "idénticos". Los potenciales de corrosión libre podrían, sin embargo, ser diferentes en la mayor parte de los casos y podrían también cambiar con el tiempo. Los dos electrodos acoplados a través de un equipo de amperometría de resistencia cero podría dar la -fuerza- de los potenciales juntos; de aquí la diferencia en velocidades, junto con cualquier fluctuación, son observados como un flujo de corriente.

Las mediciones de ruido electroquímico consisten en la medición de las fluctuaciones del potencial de los electrodos que se corroen.

Hladky⁷⁷ concluye que las mediciones de ruido podrían ser productivas cuando se apliquen a sistemas donde la transferencia de carga es catalizada por un componente menor de la interfase o donde el sistema se encuentre bastante alejado del equilibrio.

Cao Chu-nan⁷⁸ y colaboradores investigaron el sistema Fe-H₂SO₄ empleando la técnica de correlación transversal Hagyard, Earl observó la variación del potencial libre sobre electrodos de aluminio y atribuyen a éstos la formación de microánodos dentro de la película rota.

Eden *et al.*⁷⁹ definen a la técnica de ruido electroquímico como un término genérico empleado para describir las fluctuaciones de potencial o de la corriente en la interfase de un electrodo.

Estas pueden ser medidas tanto como las fluctuaciones de potencial entre dos electrodos idénticos o como las fluctuaciones del potencial medida con respecto a un electrodo de referencia fijo. La instrumentación digital o analógica son empleadas para la medición fluctuaciones casuales de los potenciales electroquímicos de la interfase que se corroe. Las señales de ruido son típicamente menores a un miliVolt y es de baja frecuencia (ver figura 2.3.1.1).

Para las indicaciones sencillas del fenómeno, las fluctuaciones pueden ser graficadas contra el tiempo empleando para ello un voltímetro y un graficador; aunque ésta es útil, ella por sí misma no provee información de la velocidad cuantitativa. El uso de mediciones digitales es esencial si un análisis detallado del ruido de un proceso de corrosión es requerido, por ejemplo, en las estructuras de concreto reforzado.

El análisis espectral de la señal de ruido electroquímico puede ser llevado a cabo mediante los datos digitales; la diferencia de potencial es muestreado empleando un voltmetro bajo el control de una computadora en intervalos de espacio iguales en el tiempo. Los datos son entonces transformados a gráficas del dominio de frecuencia, siempre graficando el log (amplitud de la densidad espectral) vs log (frecuencia). Dos tipos de transformación pueden ser empleado;

a saber cualquiera de los dos siguientes pudieran ser; el más convencional es el transformada rápida de Fourier (FFT) o aquel un poco más esotérico método de máxima entropía (MEM), el cual es el mejor indicado para el análisis de este tipo de datos. El espectro resultante (figura 2.3.1.1) puede ser empleado para determinar un número de factores de significancia posible, pero estos por su naturaleza instantánea son incompletos sobre el comportamiento del sistema.

La significancia de la estructura de las fluctuaciones de potencial pueden ser explicadas

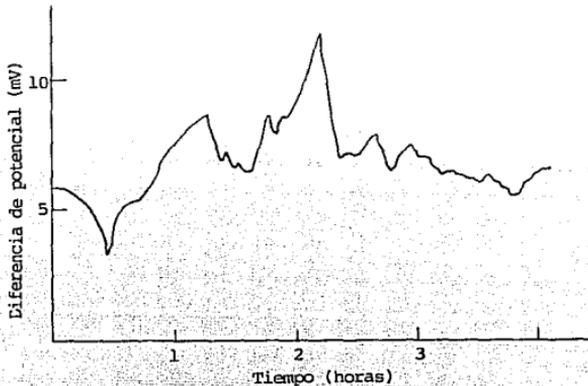


Figura 2.3.1.1 Curva típica de ruido en potencial.

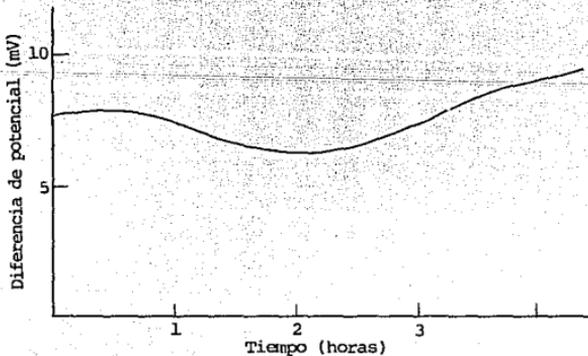


Figura 2.3.1.2 Fluctuaciones de potencial de un sistema pasivado.

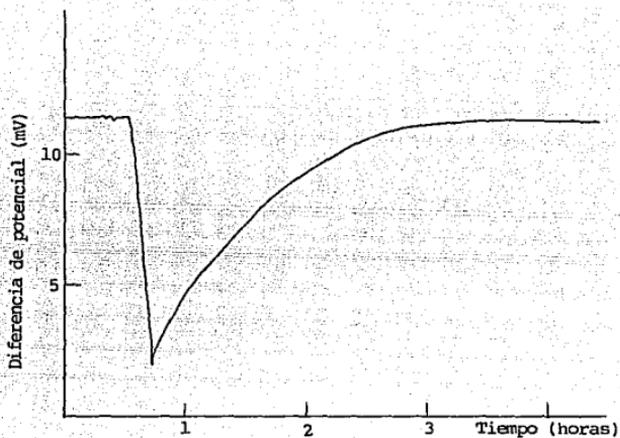


Figura 2.3.1.3 Fluctuación del potencial de un sistema debido al rompimiento de la película pasivante.

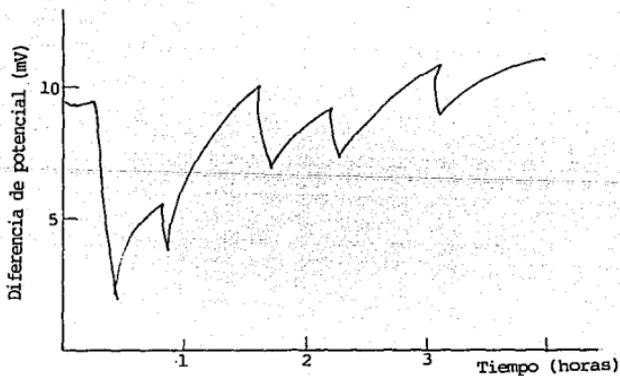


Figura 2.3.1.4 Fluctuaciones del potencial de un sistema similar al de la figura 2.3.1.3 bajo condiciones más agresivas.

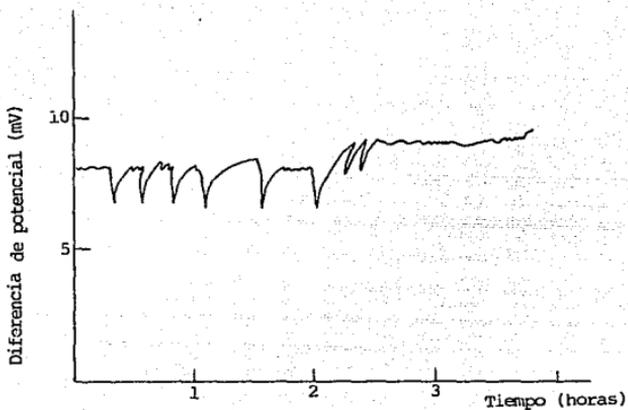


Figura 2.3.1.5 Fluctuaciones del potencial de un sistema bajo un ataque localizado.

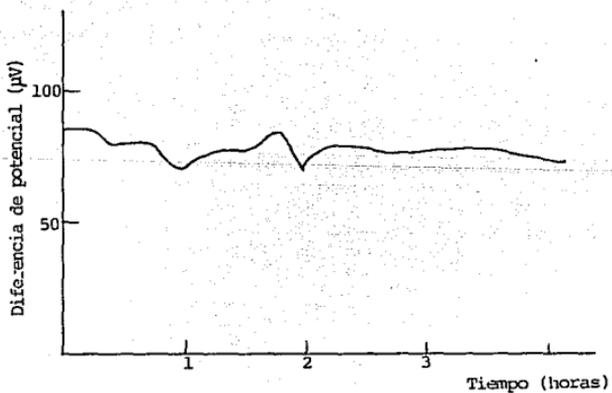


Figura 2.3.1.6 Fluctuación del potencial de un sistema bajo condiciones de ataque generalizado.

en términos de la evolución de un sistema que se corroe de un estado pasivo a aquel de una corrosión en general, por ejemplo la del acero calmado en agua inhibida que contiene cloruros. En condiciones pasivas el potencial permanece esencialmente constante; algunas fluctuaciones son lentas, términos naturales grandes (figura 2.3.1.2). Algunas iniciaciones de picadura dan cambios fuertes en su potencial, típicamente una variación de potencial lineal seguida por una recuperación exponencial (figura 2.3.1.3). Si las condiciones llegan a ser más agresivas, éstos eventos, "trenes", llegan a ser más frecuentes (figura 2.3.1.4). Su frecuencia es relacionada a el área del electrodo y efectivamente a la probabilidad estadística de la ocurrencia de la ruptura de la capa pasivante. Ya que únicamente una fracción de los eventos localizados podrían causar la formación de las picaduras, la probabilidad del ataque por picaduras es, en éste caso, todavía muy bajo.

Además incrementado la agresividad del medio, por ejemplo un incremento en la concentración de los iones cloruros, podrían dar origen a un incremento en la frecuencia de los eventos y de las fluctuaciones aparentemente casuales. El análisis en términos del espectro de frecuencia muestra sin embargo que lo que sigue es el resultado de un traslape de un gran número de estos trenes (figura 2.3.1.5).

En éste caso, la probabilidad de uno o más de estos rompimientos localizados en la propagación de la película pasivante para formar una picadura es bastante alta y éste tipo de salidas tiende a indicar un ataque eventualmente por picado. La completa pérdida de la pasividad, por ejemplo, una situación donde no ocurre la formación de una película, da una salida de ruido electroquímico similar a aquella de los sistemas pasivados, por ejemplo una señal desprovista de trenes y cualquier ruido casual presente es de baja amplitud (figura 2.3.1.6).

2.3.1 Aspectos teóricos.

El comportamiento electroquímico de un metal libremente corroidéndose en un medio agresivo puede ser ilustrado por el uso de los diagramas de Evans⁸⁰. Para procesos catódicos y anódicos controlados por activación los diagramas indican que la corriente de corrosión es una función de la densidad de intercambio respectivo de las pendientes de Tafel (fig. 2.3.1.1). Aunque los diagramas describen ostensiblemente un proceso de estado estable, el sistema podría en realidad variar ligeramente con el tiempo debido a las fluctuaciones casuales en su cinética. Si se considera, para un instante, que las fluctuaciones se incrementan de cambios suaves en las áreas catódicas e ionizables, efectivamente esto podría aparentarse como cambios ligeros en las corrientes de intercambio anódica y catódica. Así que, en la figura 2.3.1.1, las líneas gruesas indican los valores promedio para los procesos controlados por activación, y las líneas punteadas podrían ser tomadas como la desviación estándar, (σ_c) de la cinética. En la práctica estas desviaciones podrían ser observadas como ruido de baja frecuencia o *drift*. Aunque es posible monitorear los cambios en los potenciales de corrosión con el tiempo, no es posible monitorear directamente los cambios en la corrosión. El ruido en corriente en el pasado ha sido monitoreado por la polarización de un electrodo y relacionar la señal de ruido de corriente a el nivel de corriente promedio. Sin embargo, la información así derivada no puede ser relacionada al comportamiento de la corrosión libre del electrodo, pero podría para el comportamiento anódico

y catódico del sistema ser estudiado.

El monitoreo del incremento de las fluctuaciones de la corriente de cambios en la corriente de corrosión podrían ser llevados a cabo mediante el empleo de dos placas idénticas y conectarlas a un amperímetro de resistencia cero. La razón para observar cualquier corriente acoplada es evidente y propiamente, de cualquiera de los dos electrodos de un material en el mismo ambiente podrían tener potenciales de corrosión ligeramente diferentes, este efecto es aprovechado para monitorear el ruido electroquímico en potencial donde éste es frecuentemente llevado a cabo utilizando electrodos de referencia¹¹. A través de los electrodos acoplados y con la ayuda de un amperímetro de resistencia cero, una leve corriente es observada debido a que ambos potenciales son forzados a un potencial común (figura 2.3.1.2). La corriente observada siempre alcanza un nivel relativo constante, como un electrodo llega a ser preferiblemente más anódico y el otro electrodo preferiblemente más catódico. El nivel de la corriente acoplada para un proceso de corrosión el cual involucra un ataque uniforme relativo del metal podría ser menor que la corriente de corrosión, la completa separación de los procesos anódicos y catódicos podría ocurrir. Virtualmente la separación completa de los procesos anódicos y catódicos podrían ser una faceta de un cierto sistema, por ejemplo, con la superficie de electrodo pasivado donde una picadura o una grieta es generada sobre un electrodo único.

Esto puede ser notado en la figura 2.3.1.2, la cual ilustra la corriente promedio observada, las variaciones en la corriente acoplada y el potencial del par son manifestados por cambios en la corriente de corrosión y el potencial que ocurre en ambos electrodos.

Los cambios de frecuencia pequeños los cuales aparenten quizás ser convenientemente descritos en términos de $1/f$ (o ruido rosa). En sistemas electrónicos, la ecuación general para el ruido $1/f$ (para un resistor) es siempre escrita como:

$$V_n = \Gamma(R_c + R_p)I_{dc} \quad 2.3.1.1$$

donde: V_n - amplitud del potencial de ruido (v)
 R_s - resistencia de la fuente (Ω)
 R_c - resistencia de contacto (Ω)
 I_{dc} - flujo de corriente (corriente directa) (A)

$$\Gamma = k \sqrt{\frac{1}{f}} \quad 2.3.1.2$$

con: k - una constante ($s^{-0.5}$)
 f - frecuencia (Hertz)

La ecuación 2.3.1 puede ser reescrita para ser aplicada a nuestro sistema electroquímico descrito; empleando la notación convencional para la resistencia de transferencia de carga (R_{ct})

y la corriente de corrosión (I_{corr}), como:

$$V_n = \Gamma R_n I_{corr} \quad 2.3.1.3$$

El término $R_{tc} I_{corr}$ es más comúnmente presentada como la constante de Stern-Geary (B) empleada en la estimación de la velocidad de corrosión por medio de las técnicas de resistencia de polarización, por ejemplo:

$$I_{corr} = \frac{B}{R_{tc}} \quad 2.3.1.4$$

Además de que, asumiendo que la amplitud de potencial de ruido (V_n) y la corriente de ruido (I_n) son relacionadas por la ley de Ohm, y en particular por una resistencia de ruido (R_n) obtenemos:

$$V_n = I_n R_n \quad 2.3.1.5$$

e igualando la ecuación 2.3.3 y 2.3.5 obtenemos:

$$I_n R_n = \Gamma R_{tc} I_{corr} \quad 2.3.1.6$$

Hay evidencia de que la resistencia de transferencia de carga (R_{tc}) y la resistencia de ruido (R_n) son equivalentes, y la ecuación 2.3.6 podrá ser escrita como:

$$I_n = \Gamma I_{corr} \quad 2.3.1.7$$

Así que una medición de la amplitud de la corriente de corrosión podría ser facilitada, por la ecuación 2.3.7, una razonable estimación de la corriente de corrosión provee las cantidades adimensionales Γ , es conocida.

3.1 DISEÑO Y CONSTRUCCION DEL EQUIPO DE ELECTRODO DE DISCO ROTATORIO.

Para llevar a cabo la investigación del efecto de un fluido sobre la cinética de una reacción de electrodo mediante métodos de estado estable, el transporte de masa entre el seno de la solución y la interfase del electrodo podrá ser modificada por emplear las características del electrodo de disco rotatorio (EDR).

Desde este punto de vista, el EDR exhibe la ventaja de permitir un transporte de masa controlado por la razón de rotación del electrodo⁸². Lo cual se debe a el incremento en la velocidad de rotación del disco, la que afecta directamente a la velocidad de transferencia del electrón (conocida como la etapa más lenta de la reacción).

El desarrollo que ha tenido la electroquímica apoyada en el empleo del EDR ha propiciado que la construcción del equipo de EDR sea más sencilla y más flexible. El EDR es una herramienta muy útil para el estudio de los mecanismos de electrodo⁸³. Existen algunos problemas en la aplicación de electrodos comerciales debido a la dificultad asociada a la preparación de la superficie de prueba en prueba. Ya se han dado varios diseños previos al que aquí se ha de trabajar⁸⁴. En otras tantas publicaciones se han ilustrado los diseños de EDR con la versatilidad del disco desmontable⁸⁵⁻⁸⁸.

Uno de los principales objetivos en la construcción del equipo de EDR es de tener la facilidad de intercambiar el disco de trabajo, el intercambio deberá ser de la manera más ágil. Los electrodos predecesores, contaban de una varilla del material embebida en un material aislante, en donde la conexión eléctrica era llevada a cabo con el mismo material mediante una rosca.

La construcción del electrodo generalmente se ha limitado al empleo de materiales orgánicos con un coeficiente de expansión alto, lo cual los limitaba a ser sólo empleados en experiencias de baja temperatura y por tanto también al desarrollo de la electroquímica. David K.⁸⁹ empleó en la fabricación del EDR materiales con bajo punto de expansión (vidrios y refractarios) para llevar estudios de electroquímica a alta temperatura.

En cuanto a la forma del electrodo se han hecho ya varios planteamientos⁹⁰. El tamaño de los electrodos fue pensado para tener un buen manejo de éste en la preparación de su superficie. El material con el cual es construido lo que es propiamente la punta del electrodo fue fabricado con un material nacional, conocido comercialmente como *Nylamid*. En todos los procesos de fabricación del equipo del electrodo se buscó trabajar con materiales de manufactura nacional. Prácticamente, la mayor parte del equipo del electrodo fue ensamblado con piezas nacionales, a excepción del variador de velocidad y de los cepillos colectores y anillos de plata.

Dentro de los objetivos que también se persiguieron, fue el de mejorar el contacto cepillo-colector y el anillo de plata. Tal objetivo, fue alcanzado al implementarse tres cepillos colectores de una aleación C-Ag; donde la plata mejora las características conductoras del grafito. Dicho lo cual, el contacto obtenido permitirá obtener mediciones de señales de ruido tanto en potencial como en corriente en sistemas hidrodinámicos.

En cuanto a la construcción de piezas un poco más sofisticadas se recurrió a la colaboración del taller mecánico del propio instituto.

Existe un prototipo previo al modelo presentado aquí (ver apéndice 2), en el que su diseño fue basado en los mismo principios que el presente. Cabe mencionar que en el primer diseño el movimiento a la flecha del electrodo es a través de engranes de un material suave para minimizar la transmisión de vibraciones.

3.1.1 Construcción del equipo de EDR.

El EDR que se construyó como parte de esta tesis, se compone de muy diversos elementos. Por esta razón y para facilitar su descripción ha sido subdividido en cuatro secciones:

- Soporte
- Generación y transmisión de movimiento
- Sensor y control de velocidades de rotación
- Electrodo de trabajo
- Comunicación de señales

Una vista general del sistema EDR diseñado se presenta en la Fotografía III.1 de donde se aprecia que este equipo puede ser fácilmente instalado en una mesa de trabajo, ocupando un área de 20 x 20 cm y presentando una altura de 43 cm, con un peso aproximado de 10 kg.

En la Figura 3.1.1, se muestra esquemáticamente el EDR, anotándose sus componentes, ejemplos de los cuales son: el motor en la parte superior (No 1), el vástago de rotación (10) y en el extremo inferior el electrodo de trabajo (17).

En la Figura 3.1.2 se muestra esquemáticamente las dimensiones de los componentes del EDR. A continuación cada una de las secciones del EDR son descritas en detalle.

3.1.1.1 Sección de Soporte.

El soporte tiene como función proporcionar una estructura para instalar los elementos de rotación y accesorios del EDR. De esta manera, el EDR esta sustentado por una base metálica

(Figura 3.1.1, 19) de 20 x 20 cm, a la cual se atornilla un poste (9) de 40 cm de longitud. La base puede ser fijada a la mesa de trabajo (21) con la utilizando una placa de neopreno de 1 cm de espesor (17) como separación y tornillos de 1/2 pulgada de diámetro.

Sobre el poste se ajustan dos plataformas (7 y 12) las cuales tienen como función mantener los elementos de rotación a una altura fija respecto a la base. La altura de estas plataformas puede ser modificada a través de sus perillas de ajuste (13), las que pueden ser atornilladas a las dos plataformas al poste.

En la selección de la base, para el poste y las plataformas se utilizó la base de un taladro comercial *Drill Press Stand* de un bajo costo.

La plataforma superior (7) consta de dos niveles. detalles del nivel superior se muestran en la Figura 3.1.3.

Sobre el nivel superior, se encuentra el motor (Figura 3.1.3, 1). Este se apoya sobre una base de neopreno (2) de 2 mm de espesor. Es seguida de una doble placa de aluminio (3a y 3b), ambas con un espesor de placa de 4 y 6 mm, las cuales alojan en su parte central una pieza rectangular de unisel de un espesor aproximado de 2 cm (4). El motor es fijado a las placas 3a y 3b, con la ayuda de cuatro tornillos de rosca de 3/8 de pulgada de diámetro. La base de neopreno, las placas de aluminio y el unisel presentan una misma área de contacto: 224 cm² (14.5 cm x 15.5 cm). Separan la placa 3b de la plataforma superior un espacio de 1 cm, donde cuatro gomas de amortiguamiento (5) de hule de forma cilíndrica son colocadas. Cuatro tornillos de 1/4 de pulgada de diámetro que fijan la placa 3b y las gomas de amortiguamiento a la plataforma superior (7).

La placa de neopreno, la de unisel y las gomas de amortiguamiento son elementos que tienen la función de reducir las vibraciones del motor en movimiento, las cuales, de ser transmitidas hasta el disco en la parte inferior de la flecha, afectarían la hidrodinámica sobre la superficie y por ende las mediciones que se hagan.

En el nivel inferior de la plataforma superior (Figura 3.1.1, 7) tiene como única función, sostener el portacepillos, el cual es descrito en la sección 3.1.1.5.

3.1.1.2 Sección de Generación y Transmisión de Movimiento.

La sección de generación y transmisión de movimiento, es mostrada en la Figura 3.1.4 y comprende tanto el motor (1) que genera la rotación como la flecha (10) que transmite el movimiento del motor al disco de trabajo.

Como elemento generador de movimiento es empleado un motor (1) Electrol de corriente directa de velocidad variable con una velocidad de rotación máxima de 2700 rpm. La rotación del motor (1) es transferida al disco (17) por el la flecha (10). Dicha pieza es fabricada de una sola de una barra de acero y está dividida en dos secciones de diferente diámetro, como se

muestra en la Figura 3.1.4. Una sección es la superior que parte del motor y que tiene de 1.5 cm de diámetro, y la otra es la sección inferior, de menor diámetro 1.3 cm.

La unión entre la flecha y el motor se logra a través de un cople de acero de 3.5 cm de alto por 2.1 cm de diámetro (Figura 3.1.5). Al cople le fueron fabricadas dos roscas en direcciones contrarias, lo que permite que durante la rotación del eje, las secciones del vástago se mantengan firmemente enroscadas. El cople maquinado en ambos extremos, presenta una sección sólida en la parte central de 0.5 cm. Adicionalmente, el cople en su superficie central externa presenta dos caras planas que facilitan su instalación o remoción con herramientas mecánicas. En la fabricación del cople se cuida evitar la excentricidad en el EDR, lo cual a menudo tiene su origen en defectos en la fabricación de esta pieza. Asimismo, al maquinarse las roscas del cople es pertinente verificar que los ejes del motor y del vástago coincidan. Para ello la lectura del reloj del torno debe marcar cero. Otro aspecto que aminora la excentricidad del vástago es el número de dientes de las roscas del cople, el cual es de vital importancia en el cabeceo del electrodo, de manera que mientras más dientes tenga el cople se espera menos cabeceo en la punta de la flecha.

La sección inferior de la flecha (Figura 3.1.4) es una barra hueca con un diámetro interior de 1/4", la cual sirve para transportar un cable del electrodo al anillo de plata (ver Sección 3.1.1.5).

En la parte superior de esta flecha se inserta a presión un balero (11) de 1/2" de diámetro interno por 9/8" de diámetro externo, al cual le corresponde una caja de balero localizada sobre la plataforma inferior (Figura 3.1.1, 13). La incorporación de estos componentes al diseño, permite minimizar el cabeceo en la flecha y proporcionar estabilidad a la rotación de la misma. En el extremo inferior de la flecha se enrosca el sujetador-electrodo (15).

3.1.1.3 El electrodo de trabajo.

El electrodo de trabajo se localiza en el extremo inferior de la flecha, como puede ser apreciado en la vista general del sistema experimental, Figura 3.1.1. Una vista más detalla de la sección donde se encuentra el electrodo, se muestra en la Figura 3.1.6, en donde se aprecian los principales elementos asociados al electrodo: el sujetador-electrodo, el porta-electrodo y el electrodo.

Tanto el portaelectrodo como el sujetador-electrodo fueron maquinados de una barra de una pulgada de diámetro de *Nylamid*, el cual fue seleccionado por ser un buen material aislante, por presentar buena resistencia química ante una variedad de medios corrosivos y por sus características físicas, superiores a las del Teflon, las que permiten obtener un maquinado preciso en el torno.

Al electrodo de trabajo le es soldado un alambre conductor, después de lo cual es insertado a presión en la cavidad inferior del porta-electrodo y el alambre se extrae por la parte superior del mismo, como se muestra en la Figura 3.1.6. De esta manera el disco presenta una

cara plana, de área conocida, que puede ser expuesta a un medio de interés. Para asegurarse de que solamente se trabaja con la cara plana del cilindro, el resquicio que llega a existir entre el Nylamid y el electrodo de trabajo es rellenado con Loctite 211. El Loctite tiene la propiedad de rellenar los resquicios más pequeños mediante el fenómeno de capilaridad, sellando ese espacio. Es conveniente señalar que la existencia del resquicio no es siempre evidente a simple vista, manifestándose más claramente tras un ataque de corrosión. El diseño del porta-electrodo es concebido teniendo en mente el facilitar su inserción previo a una experiencia o su remoción al terminar ésta. Este diseño también facilita el manejo del electrodo, considerando tanto la preparación de la superficie como su inspección, visual o utilizando algún tipo de microscopio. De esta forma, el electrodo construido permite tener un cómodo manejo para llevar a cabo el desbaste o el pulido del mismo y por su reducido tamaño puede ser colocado sin dificultad en cámaras típicas de vacío de microscopía o de evaporación metálica.

Un factor adicional considerado en este trabajo es la forma del porta-electrodo, la cual ha sido discutida en el capítulo I así como en otras publicaciones, optándose por la forma de campana como se muestra en la Figura 3.1.7.

Las dimensiones del electrodo de trabajo y componentes asociados a éste son mostradas en la Figura 3.1.6.

Dos aspectos en la fabricación de esta sección recibieron especial atención en la construcción del electrodo:

- a) una alta ortogonalidad entre la superficie del electrodo y su eje de rotación, y
- b) una mínima excentricidad del electrodo respecto a su eje.

Para cumplir con el primer inciso, en su fabricación porta-electrodo es careado con el torno asegurándose que la superficie del disco, se encuentre perfectamente ortogonal al eje del portaelectrodo.

Respecto al segundo inciso, la excentricidad es eliminada al emplearse el mayor número de cuerdas posibles en el cople que une ambas flechas. Algunas experiencias mostraron que un cople de longitud menor al aquí propuesto, se traduce en cabeceos en el extremo de la flecha.

El material del electrodo de trabajo es seleccionado en base al interés del experimentador. El presente trabajo consiste de un acero bajo carbono, de matriz ferrítico perlítica con abundantes nódulos de MnS, como es señalado en las Fotografías III-2 y III-3.

3.1.1.4 Sección del sensor y control de la velocidad de rotación.

La medición de la velocidad de rotación del electrodo, es llevada a cabo por un sistema electrónico conocido como tacómetro fotodigital. Dicho equipo se basa en registrar el número de pulsos generados mediante la reflexión de un haz de luz, el cual es generado por un emisor

con una longitud de onda determinada. Los pulsos así generados reciben el nombre de tren de pulsos y con la ayuda de un receptor, se registra la velocidad que llega a tener el objeto en movimiento. El receptor (fotodiodo) convierte las señales luminosas en señales eléctricas, las cuales con ayuda de amplificadores diferenciales, generan una nueva señal eléctrica de corriente directa. Esta es alimentada a un voltmetro en cuyo tablero digital se muestra la lectura de la velocidad de rotación del electrodo en revoluciones por minuto. La representación esquemática de los elementos de medición de velocidades se muestra en la Figura 3.1.8

En el presente trabajo se utilizó el Modelo TA-601 con dos rangos de medición de la velocidad; el primero de 100 a 2000 rpm y el segundo de 1000 a 20000 rpm con una resolución de 1 rpm y de 10 rpm respectivamente. Este taco-adaptador tiene dos rangos de medición (A y B), en el primero 0.1 mV equivalen a 1 rpm y en el segundo 0.1 mV equivalen a 10 rpm. La precisión de la lectura es de $\pm(1.2\% + 2 \text{ dígitos})$. El control de la velocidad es llevado a cabo con un equipo de control de corriente directa Modelo C-MH-X-787-B-E que opera sobre un motor de rango de caballaje de 1/50 a 1 HP y con un voltaje de 115 VAC. La regulación de la velocidad es un 2% de la velocidad base del motor en revoluciones por minuto. La velocidad es regulada mediante una perilla A, en cuya escala de regulación (porcentaje de la velocidad base del motor) se adicionó otra con la escala equivalente en velocidades de rotación expresadas en revoluciones por minuto. En la Figura 3.1.8 se representa esquemáticamente los elementos utilizados en el control de la velocidad.

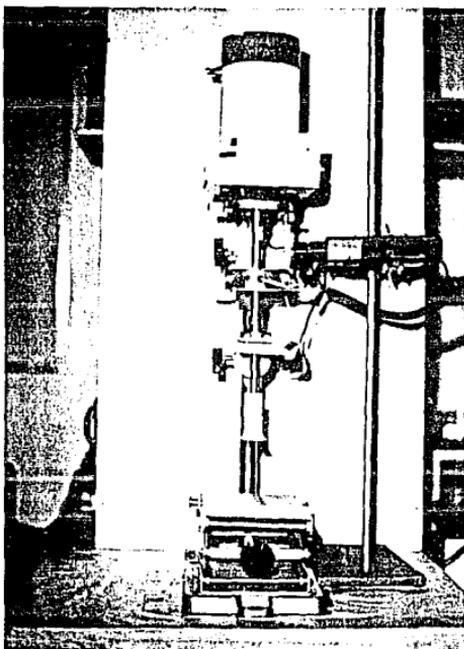
Para alcanzar una mayor exactitud en la medición de bajas velocidades de rotación, se emplean dos cintas reflectoras y la lectura mostrada en el voltmetro es multiplicada por un factor de 0.5. Cuando se rebasan la velocidad de 2000 rpm el taco-adaptador es posesionado en la zona de una sola tarjeta reflectora. Las tarjetas reflectoras se colocaron sobre la flecha del electrodo como es mostrado en la Figura 3.1.4.

3.1.1.5 Comunicación de señales.

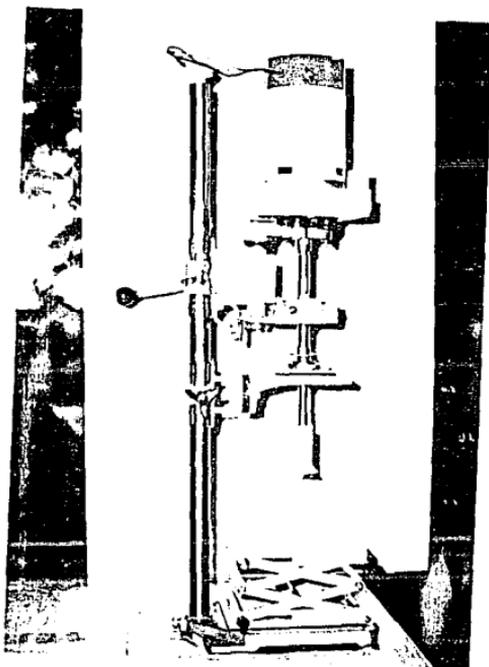
La conexión eléctrica entre el electrodo de trabajo y la instrumentación electroquímica presenta un problema particular al EDR, ya que necesariamente en algún punto se tendrá un contacto eléctrico, entre un objeto estático y otro en movimiento. La comunicación eléctrica se puede seguir, partiendo del disco pasa a un alambre A1 (ver Figuras 3.1.6), el cual ha sido soldado al disco. Como fue explicado en la sección anterior, el porta-electrodos, el electrodo y el alambre A1 forma una sola pieza. El alambre A1 se conecta al alambre A2 mediante una zapata.

El alambre A2 tiene una longitud aproximada de 15 cm lo que le permite alcanzar un anillo de plata, al que es soldado. En importante observar que el anillo de plata no hace contacto eléctrico con la flecha, sino que está montado sobre un anillo aislante de *Nylmid*. Otra manera de explicar la razón de este diseño, yace en observar que el electrodo no hace contacto eléctrico con otros objetos metálicos del EDR ajenos al disco, manteniéndose aislado, por ejemplo, de perturbaciones del motor. Sobre el anillo de plata descansan tres cepillos de graphalloy (aleación grafito-plata) (ver Figura 3.1.10) los cuales son contenidos en cápsulas plásticas. Este es el punto

crítico en que hace contacto el objeto bajo movimiento, es decir el anillo de plata, y estáticos, es decir los cepillos de Graphalloy. Los cepillos son montados a presión al porta-cepillos. La disposición que guardan los tres cepillos en el porta-cepillos es de 120 grados entre cada uno (ver Figura 3.1.11). Los cepillos son montados en una pieza de resina aislante resina epoxica- fabricada a la medida. De cada cepillo sale un alambre los cuales son conectados entre sí para dar una sola terminal (alambre A3). Esta línea es finalmente conectada al instrumento de medición. Como ha sido mencionado por otros autores el empleo de este tipo de cepillos tiene la ventaja de minimizar el ruido que se acompaña a las mediciones electroquímicas⁹¹ debido al eficiente contacto entre los cepillos y el anillo de plata. La razón de emplear tres cepillos se debe a que se ha demostrado que el nivel de ruido en la señal disminuye considerablemente⁹². La disposición que guardaron los cepillos alrededor del anillo de plata se muestra en la figura 3.1.11; la separación alrededor del anillo es de 120 grados y sujetados a presión en la resina. Para mantener una presión constante por todos los cepillos y para asegurar un contacto constante los cepillos cuentan con un resorte para tal efecto.



Fotografía III-1 Vista general de frente del electrodo de disco rotatorio.



Fotografía III-2 Vista general lateral del equipo.

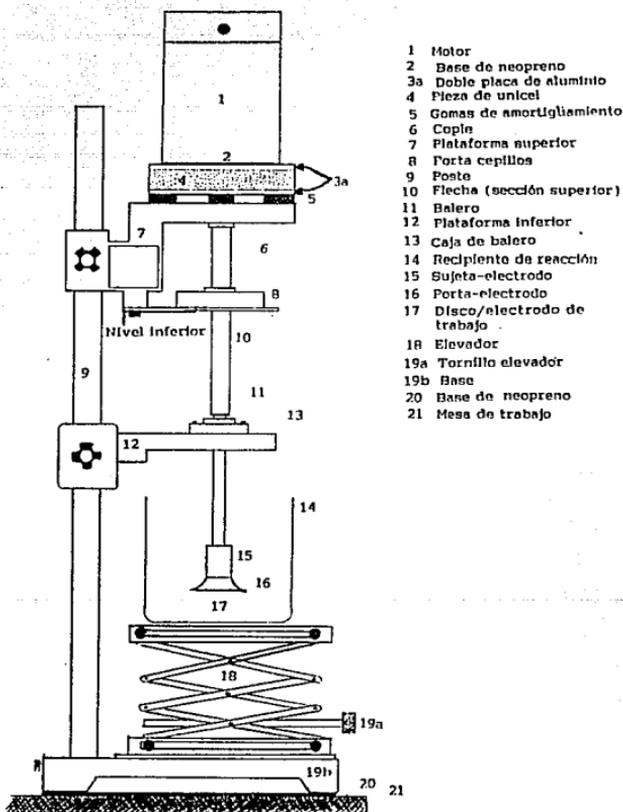
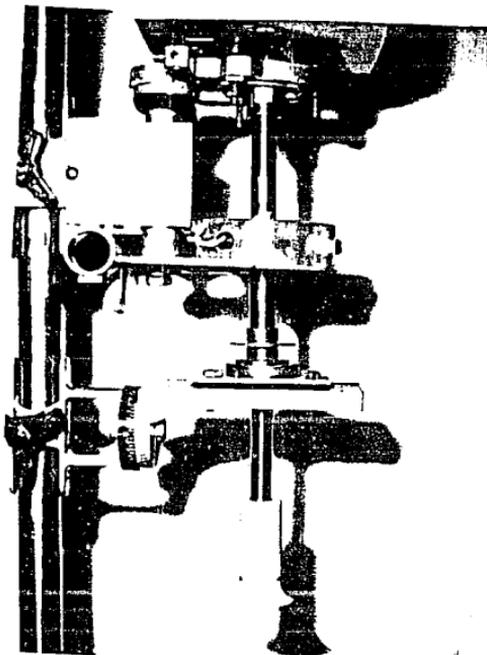


Figura 3.1.1 Vista general de los componentes del electrodo de disco rotatorio.



Fotografía III-3 Componentes de la flecha del electrodo de disco rotatorio.

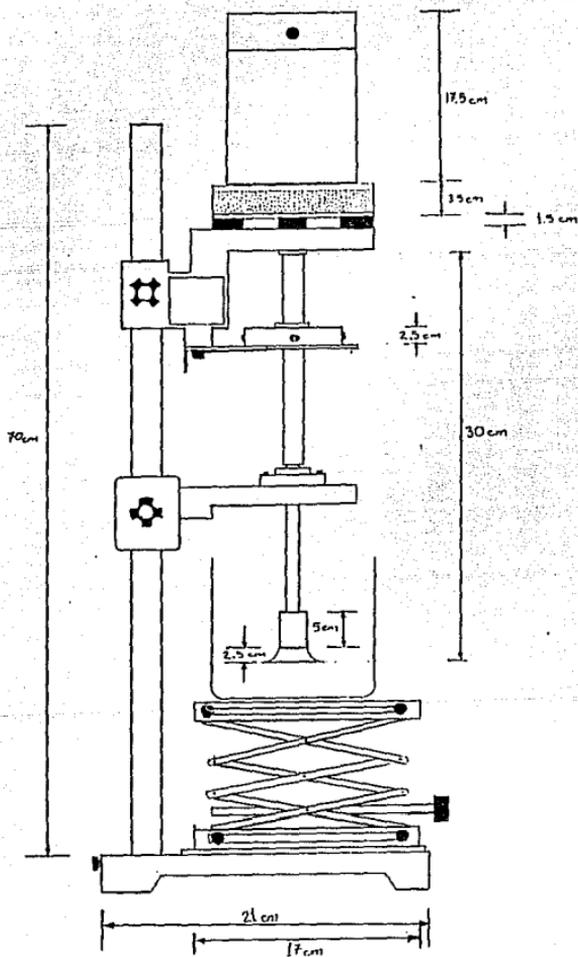


Figura 3.1.2 Vista general del electrodo de disco rotatorio
 señalando las dimensiones de sus principales componentes.

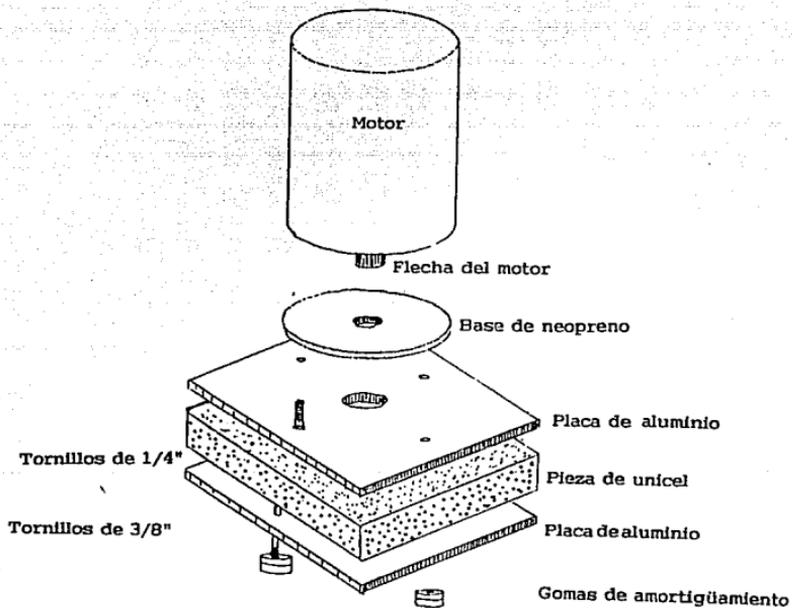


Figura 3.1.3 Instalación del motor en la plataforma superior.

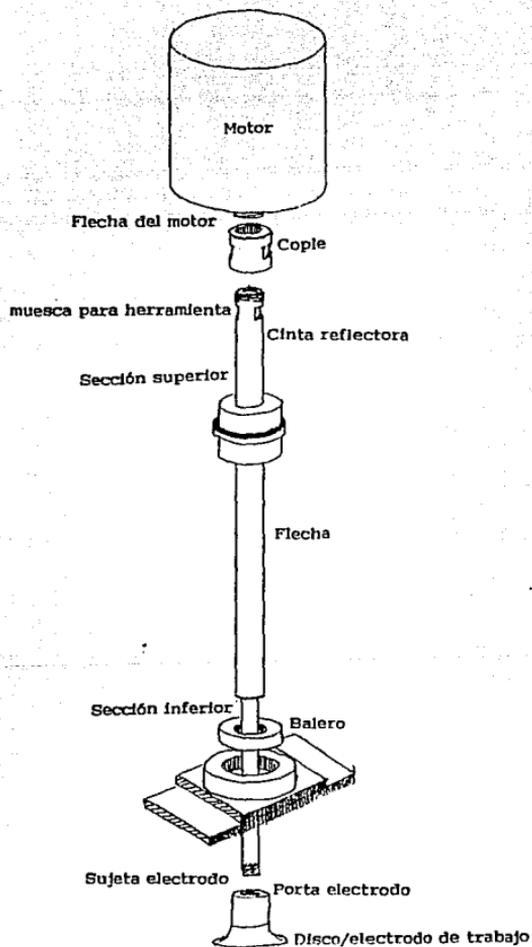


Figura 3.1.4 Representación esquemática de los elementos de transmisión de movimiento.

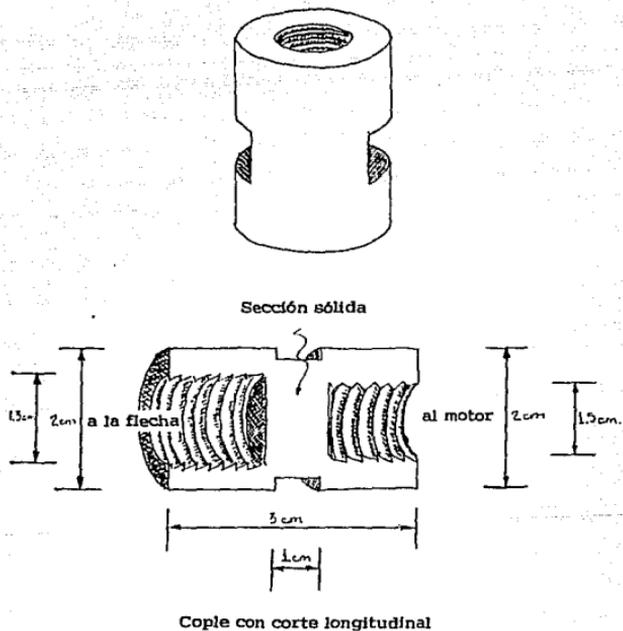


Figura 3.1.5 Representación esquemática del cople.

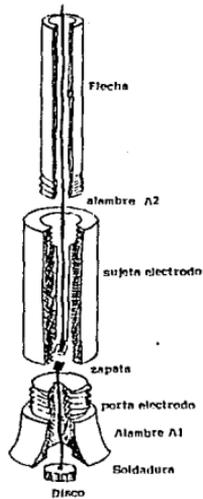


Figura 3.1.6 Representación esquemática del montaje del electrodo de trabajo.

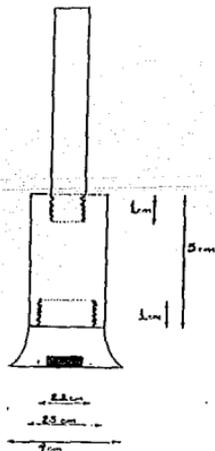
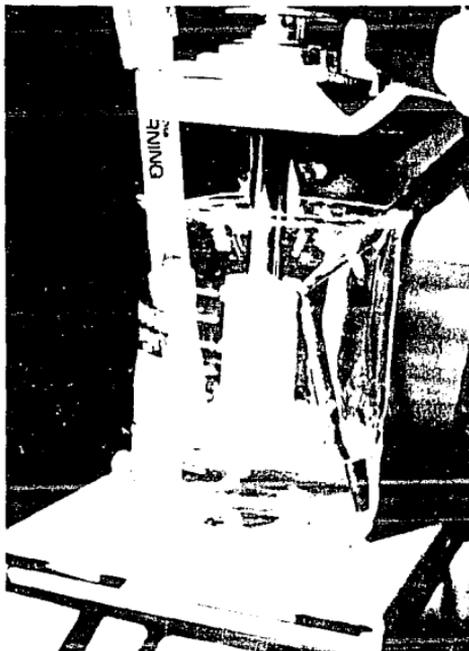
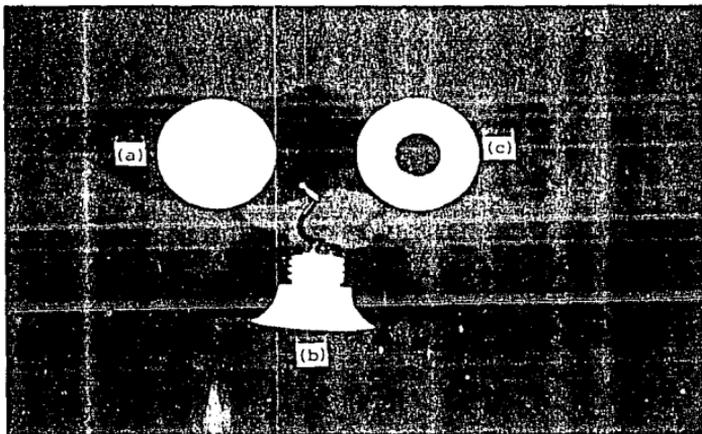


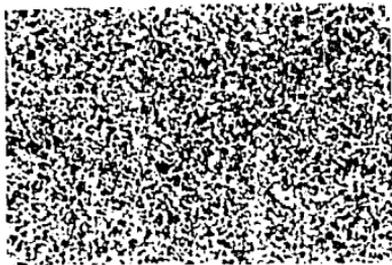
Figura 3.1.7 Dimensiones del electrodo de trabajo y componentes asociados a éste.



Fotografía III-4 Vista general del arreglo de la celda electroquímica.



Fotografía III-5 (a) Vista de planta, (b) lateral y (c) de la base de la punta del EDR.

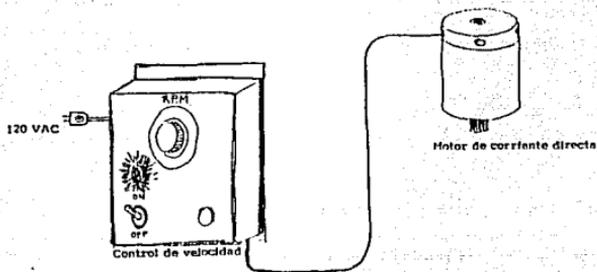


(a)

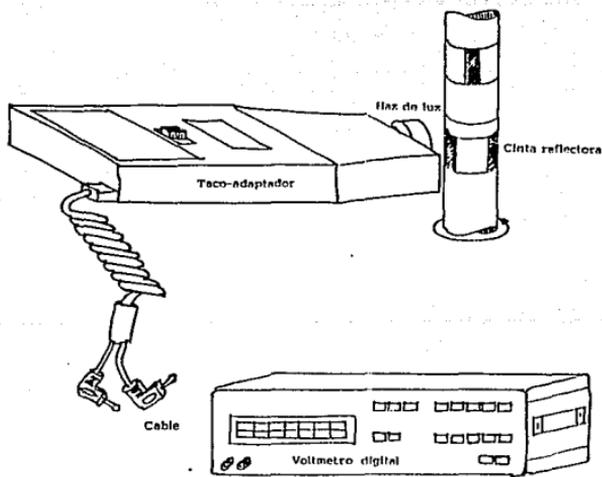


(b)

Fotografía III-6 Metalografía del acero al carbono. (a) 100X y (b) 1000X.



A



B

Figura 3.1.8 Representación esquemática de los elementos de control (A) y de la medición (B) de la velocidad de rotación.

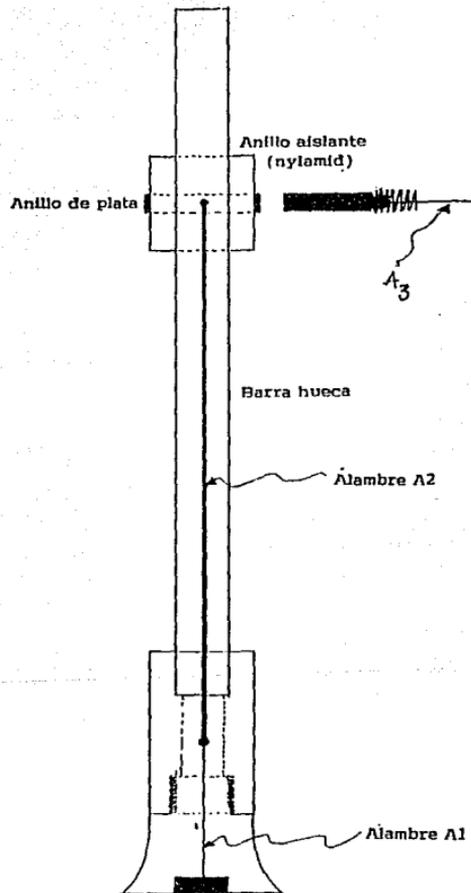


Figura 3.1.9 Representación esquemática de la comunicación de la señal a través del eje de rotación.

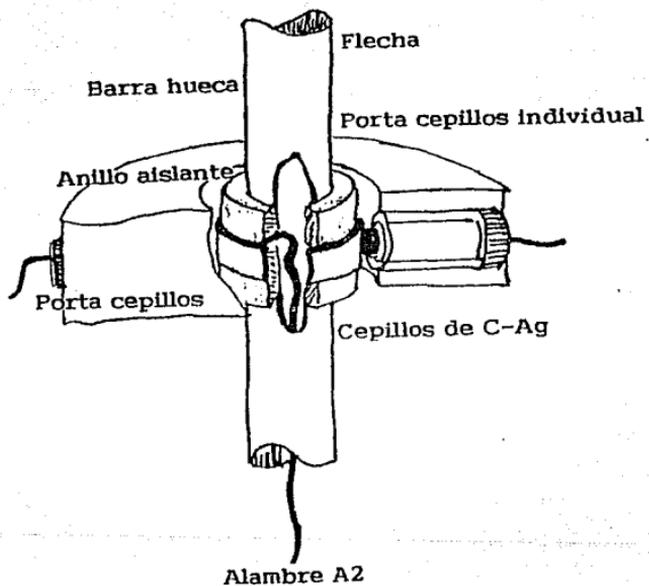


Figura 3.1.10 Representación en detalle del contacto entre el anillo de Ag y de los cepillos colectores.

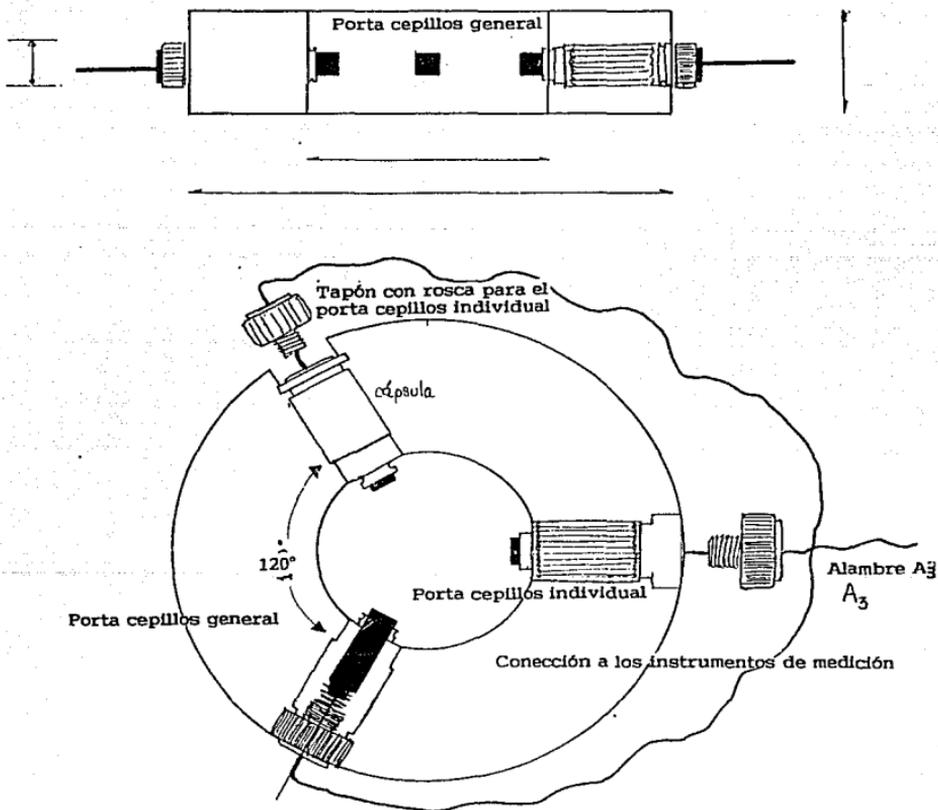


Figura 3.1.11 Representación esquemática del montaje de los cepillos.

4.1 Trabajo experimental.

El objetivo básico de la experimentación fue el determinar la influencia del flujo de un fluido sobre el fenómeno de corrosión; en diferentes medios y condiciones.

Un punto importante dentro del estudio que se llevó a cabo, fue la evaluación de depósitos calcáreos provenientes de las sales de agua de mar (sintética), la cual, consistió en la polarización de la probeta de trabajo a potenciales catódicos (-800 mV). Dichas experiencias se llevaron en condiciones estáticas y dinámicas.

Como segundo punto se tiene la evaluación de un inhibidor comercial de la corrosión, en un medio de sulfatos a pH=2, proporcionado éste por Petróleos Mexicanos. En tales experiencias se trabajó con la técnica de ruido en corriente.

En otro punto se presenta un análisis de las curvas de polarización potencioestáticas en la zona catódica.

4.1.1 Preparación de la superficie del electrodo de trabajo.

Para la preparación de la superficie del disco se empleó una desbastadora Jean Wirtz modelo TE200. El procedimiento de trabajo fue el siguiente: Primeramente se procedió a un desbaste grueso empezando con la lija No. 400 para posteriormente llegar a la lija No. 600.

La superficie se desengrasó con shampoo comercial y se enjuagó con agua destilada lo más rápido posible y posteriormente se quitaba el agua con etanol y una secadora.

En cuanto al estudio de la muestra, ésta fue atacada con nital 3, para revelar la microestructura del material y entonces analizada al microscopio metalográfico.

Dentro de los cuidados que se tuvieron al preparar la muestra fue el de no crear planos sobre la cara del disco. En ocasiones cuando la superficie era dañada severamente se procedió desde el inicio de la preparación de la superficie. En los otros casos donde la superficie no fue atacada solo se procedió a un desbaste muy leve para renovar la superficie del disco.

4.1.2 Arreglo de la celda electroquímica.

En todas las experiencias se empleó un arreglo de tres electrodos. Como electrodo de trabajo se conto con un acero al carbono y como contra-electrodo se empleó una barra de grafito de aproximadamente 10 cm de largo por 0.5 cm de diámetro.

El electrodo de referencia consistió en un electrodo saturado de calomelanos (Ciba Corning, modelo 147336). En la figura 4.1.2.1 se puede apreciar la disposición que guardaron cada uno de éstos en los experimentos. En el caso del electrodo de referencia se construyó un tubo capilar

para hacer las mediciones lo mejor posible.

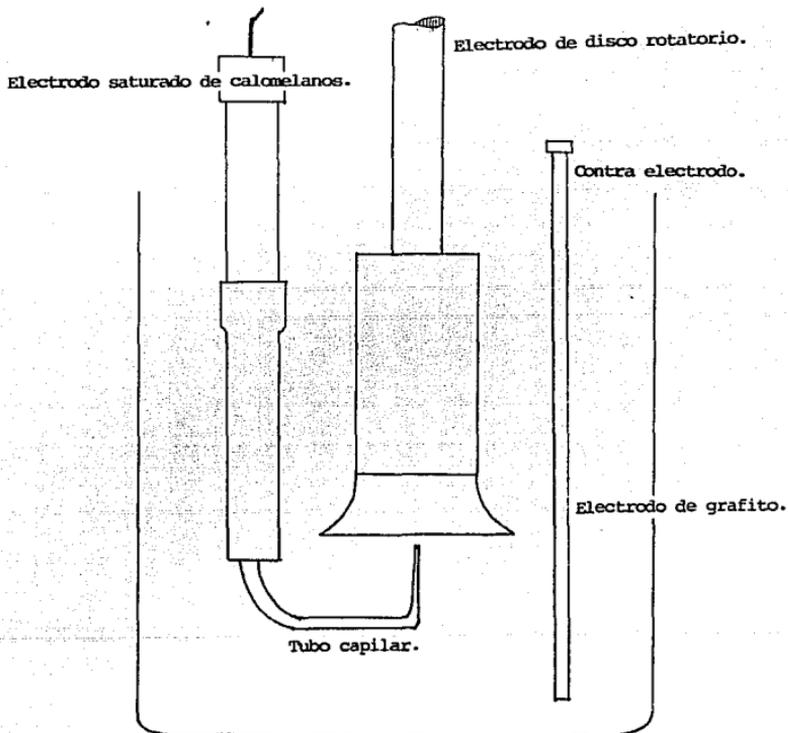


Figura 4.1.2.1 (a) Arreglo de la celda electroquímica.

Como celda de reacción se trabajó con un vaso de precipitados de 500 ml de vidrio de Pyrex. La dimensiones del vaso consistieron de 9 cm de diámetro por 12 cm de alto.

El contra-electrodo no fue puesto de frente a la superficie del disco tanto por las características físicas como por las de reacciones que se llevan sobre éste.

4.1.3 Preparación de las soluciones.

El agua de mar usada en los experimentos fue preparada según las especificaciones de la norma B. S. 2900f4. Una vez que fueron disueltas todas las especies y de que se llevó a la marca del aforo, la solución fue aerada por un período de 6 horas. La siguiente tabla muestra la composición del agua de mar sintética.

4.2 Instrumentación electroquímica y procedimiento experimental.

Una vez preparada la superficie de la probeta, ésta fue instalada y conectada al equipo del electrodo. La imposición y recolección de las señales eléctricas se llevaron a cabo mediante la conexión de la probeta al anillo de plata y los cepillos de graphalloy; conectadonse todos a un alambre común. En casi todas las experiencias se utilizó un volumen de 200 ml de solución.

Sustancia	Composición Kg/m ³
NaCl	26.5
MgCl ₂	2.4
MgSO ₄	3.3
KCl	0.73
NaHCO ₃	0.20
NaBr	0.28
CaCl ₂	1.1

Tabla 4.2.1 Composición del agua de mar sintética (B. S. 2900)

Todas las soluciones fueron preparadas con los siguientes reactivos.

REACTIVO	PRESENTACION	PROVEEDOR
MgCl ₂ .6H ₂ O	crisales	J. T. Baker
MgSO ₄ .7H ₂ O	crisales	Química Dinámica
KCl	crisales	J. T. Baker
CaCl ₂	crisales anhdros	Química Dinámica
NaCl	crisales	"
Na ₂ SO ₄	crisales anhdros	"
K ₂ SO ₄	crisales	"
NaOH	lentejas	J. T. Baker
NaBr	crisales	Química Dinámica
NaHCO ₃	crisales	"
H ₂ SO ₄	concentrado	"

Tabla 4.2.2 Reactivos empleados.

Por otra parte, las mediciones de barrido potencioestático y las dos técnicas de ruido electroquímico se efectuaron con la ayuda de la interfase electroquímica 1286 (Solartron). Para la adquisición de datos se trabajó con un computadora personal Olivetti M24 modelo XP 1050 y la información fue registrada en discos flexibles de 3½ y 5¼.

La medición de la velocidad de rotación se midió con la ayuda del taco-adaptador TA-601 y el voltímetro 7060 (Solartron). La lectura de la velocidad era visualizada en el display del voltímetro reportada en RPM. Cuando se midieron velocidades muy bajas se posesionaba el taco-adaptador a la altura de las dos cintas reflectoras y la lectura registrada se multiplicaba por un factor de 0.5.

Para el caso de las pruebas de modelado de la rama catódica se trabajó con el mismo equipo que al igual que la interfase electroquímica se comunicó con la computadora a través de la interfase serial RS-232 con la ayuda del programa Multitec^o. El análisis de las curvas fue llevado con el programa antes dicho.

^o Desarrollado por el Dr. J. Ma. Malo

4.2.1 Curvas de polarización potencioestáticas.

Durante todas las mediciones se dejó que el sistema alcanzara el valor de estado estacionario y hasta entonces se registraba la lectura, o bien, se inicializaba la prueba o experiencia. Es de mencionarse, de que la lectura del E_{cor} en condiciones dinámicas fluctuaban muy poco. El intervalo de barrido fue del valor del potencial de corrosión hacia valores más catódicos (-1100 mv), para el caso del acero en un medio de sulfatos 0.1M y pH=2. Cuando se llevó el barrido en dirección anódica se tomó un intervalo de 200 mv en la dirección positiva tomando como origen el potencial de corrosión. La velocidad de barrido era de 20 mv por cada 20 segundos.

Las curvas que se obtuvieron fueron tanto en agua de mar sintética y en una solución de sulfato de sodio 0.1 M a pH=2, para el mismo material.

4.2.2 Ruido electroquímico.

Se emplearon dos técnicas de ruido electroquímico, a saber, ruido en corriente y ruido en potencial. Como pruebas previas al uso de ambas técnicas se llevaron experiencias en cuanto a la medición del nivel de ruido del propio equipo. Básicamente se analizó el contacto entre el anillo y los cepillos.

Como el objetivo era el de ver como repercutía la velocidad de rotación sobre el contacto anillo-cepillo, las pruebas fueron hechas tomándose en cuanta dicha variable. Pruebas en estado estacionario y en diferentes velocidad fueron llevadas a cabo.

En las pruebas de ruido en corriente se impuso un valor de potencial y tras alcanzar el estado estacionario se muestreó tanto el valor del potencial como el de la corriente a razón de una lectura por segundo, siendo los datos almacenados en discos flexibles.

Para las pruebas de ruido en potencial se trabajó a circuito abierto registrándose las fluctuaciones del potencial de corrosión a razón de un dato por segundo. De igual forma, se obtuvieron datos en condiciones estáticas y dinámicas. El arreglo de los electrodos siguió siendo el mismo que para los anteriores.

5.1 Análisis y discusión de resultados experimentales.

En el capítulo 3 se describió el diseño y la construcción del disco rotatorio. En el presente capítulo se presentan resultados de la aplicación de dicho instrumento al estudio de la corrosión electroquímica. Dos aspectos fueron de interés: el efecto de transporte de materia debida a la convección sobre cinética de corrosión en diversos medios y los alcances y limitaciones de las técnicas electroquímicas.

Como primer punto dentro de éste capítulo, sección 5.1.1, se procedió a una evaluación del contacto entre el anillo y los cepillos colectores. La finalidad de estas experiencias fué conocer el nivel de ruido del contacto anillo-cepillos colectores y compararlo con el nivel de ruido de naturaleza electroquímica.

Asimismo, se buscó mostrar los efectos de la convección sobre diversos procesos electroquímicos, tales como la reducción de especies sobre la superficie del sustrato metálico, la formación de depósitos calcáreos como película protectora y la acción de un inhibidor de la corrosión. Es decir, se tuvo por objetivo demostrar la importancia del efecto debido al transporte de materia sobre fenómenos de corrosión. En todas las experiencias se empleó como material de prueba muestras de acero al carbono.

En el segundo grupo de pruebas, sección 5.1.2, se evaluó la cinética catódica para un medio de sulfatos 0.1 M. En éstas pruebas se pretende mostrar el cambio de la velocidad de corrosión del acero como función de la velocidad de rotación. De acuerdo a ello, se obtuvieron curvas de polarización y curvas amperométricas.

En un grupo de pruebas subsecuente, sección 5.1.3, se persiguió mostrar el efecto del flujo de agua de mar sobre la formación de una película calcárea y su acción protectora ante la corrosión. Las técnicas aplicadas al estudio de éste sistema fueron curvas de polarización, (espectroscopía de impedancia electroquímica) y ruido electroquímico.

En el último grupo de pruebas, 5.1.4, se observó la acción de un inhibidor de la corrosión en condiciones estáticas y dinámicas en un medio de sulfatos 0.1 M a un pH=2. Las técnicas que se emplearon fueron la de ruido en corriente y ruido en potencial.

5.1.1 Evaluación del nivel de ruido en el contacto anillo-cepillos colectores.

El ruido originado por elementos ajenos al sistema electroquímico puede llevar a conclusiones equivocadas. Es importante conocer el nivel relativo de intensidad de ruido entre aquél originado electroquímicamente y el de origen eléctrico. Al experimentador en corrosión le interesa medir el ruido electroquímico únicamente. Cuando el nivel de ruido no electroquímico supera al electroquímico, la información que se pueda llegar a obtener sobre el fenómeno de

corrosión no será confiable. El ruido total en nuestro sistema se puede expresar mediante la ecuación siguiente:

$$r_{\text{Total}} = \sum_{i=1}^3 r_i = r_{\text{contacto anillo-cepillos}} + r_{\text{interfase metal-solución}} + r_{\text{otras fuentes}}$$

donde r_{total} es el ruido total percibido por el instrumento de medición. $r_{\text{contacto anillo-cepillos}}$ es el ruido que se genera por la unión entre los cepillos colectores y el anillo de plata (ver sección 3.1.1.5.). $r_{\text{otras fuentes}}$ corresponde a ruido del ambiente, a ruido de la señal de alimentación a los instrumentos de medición o por ruido de contactos eléctricos deficientes. $r_{\text{interfase metal-solución}}$ corresponde al ruido electroquímico asociado al fenómeno de corrosión.

Para propósitos prácticos interesa que $r_{\text{interfase metal-solución}} > r_{\text{contacto anillo cepillo}} + r_{\text{otras fuentes}}$. Por esta razón en ésta sección se evaluó el nivel de ruido $r_{\text{contacto anillo-cepillos}}$, el cual fué introducido como parte del diseño del disco rotatorio y considerando que es conocido que $r_{\text{otras fuentes}}$ es despreciable para el sistema estudiado.

Con el propósito de anular el $r_{\text{interfase metal-solución}}$ se empleó un sistema experimental descrito en la Figura 5.1.1.1 (a), donde se aprecia la utilización de mercurio como medio de contacto entre el disco y el alambre. De este modo, el nivel de ruido de la interfase desaparece y la señal de ruido que se mide es debida únicamente al contacto existente entre el anillo y los cepillos.

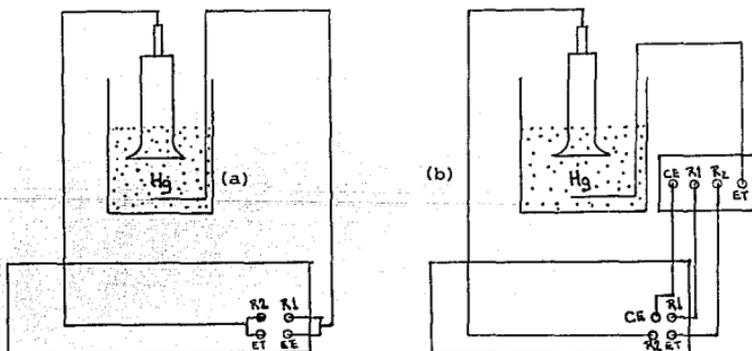


Figura 5.1.1.1 Arreglo de la celda para la medición del ruido en el contacto anillo-cepillos colectores. (a) Arreglo para la medición del ruido en potencial y (b) disposición de los electrodos en la medición de ruido en corriente.

La técnica de ruido en potencial fué empleada para la medición de las fluctuaciones de potencial, obteniéndose la serie de tiempo que se muestra en la figura 5.1.1.2. Esta figura presenta el efecto de dos velocidades de rotación, 500 y 1000 rpm, sobre la señal de ruido en potencial. Se puede apreciar que el orden de magnitud de las fluctuaciones de potencial debido al contacto entre el anillo y los cepillos oscila en el rango de ± 0.02 mV y es comparable en condiciones estáticas y dinámicas, lo cual permite concluir que el contacto anillo colector es de baja intensidad y no aumenta con la velocidad de rotación.

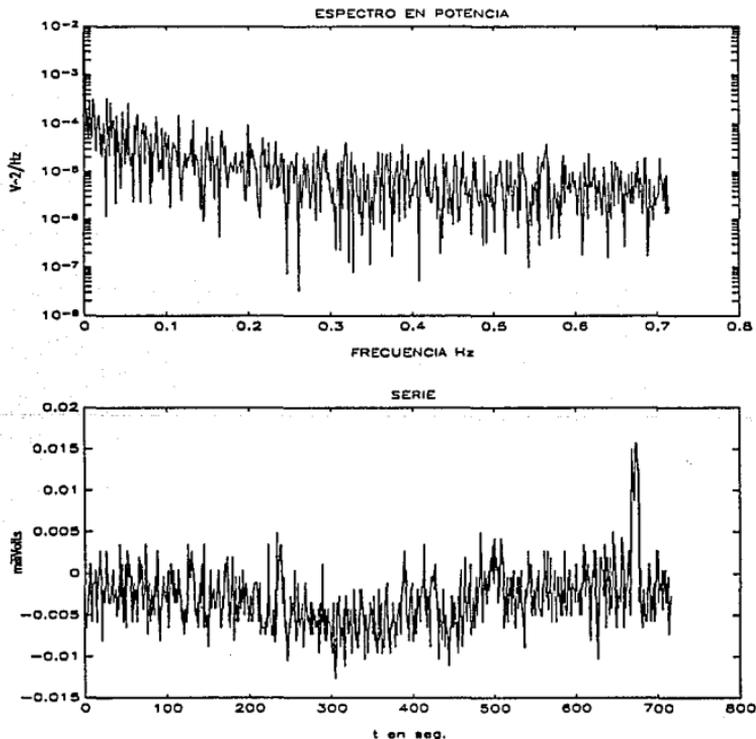


Figura 5.1.1.2 En la primera grafica se presenta el espectro en potencia de la serie de tiempo de la segunda grafica. Serie de tiempo en la medición de ruido en potencial.

Otra experiencia que se llevó a efecto fue la medición de ruido en corriente en el contacto anillo-cepillo colector. La prueba consistió en hacer la medición de ruido en corriente sobre un circuito equivalente conocido (Modulo de ensayos 12861, Solartron) para un potencial de 3 V. El circuito es mostrado en la figura 5.1.1.1 (a).

La resistencia de dicho circuito es de $9.6\text{ K}\Omega$. En base a la ley de Ohm, se obtiene que para dichas condiciones la corriente que deberá de pasar por el circuito es de 0.3125 mA ; es decir la señal que se llegase a medir oscilará alrededor de éste valor. El contacto entre el electrodo de trabajo y el resto del circuito fue llevado a cabo con mercurio. Como se puede observar en la figura 5.1.1.1 (b) el contacto bajo estudio (anillo-cepillos) es colocado en serie para llevar a cabo la medición de la señal de ruido en corriente.

En la figura 5.1.1.3 de ruido en corriente, se puede apreciar que la velocidad de rotación no influye sobre el nivel de ruido en corriente del contacto anillo-cepillos colectores. La corriente se incrementa por el efecto de rotación, sin embargo no se modifica la intensidad de las fluctuaciones (ruido).

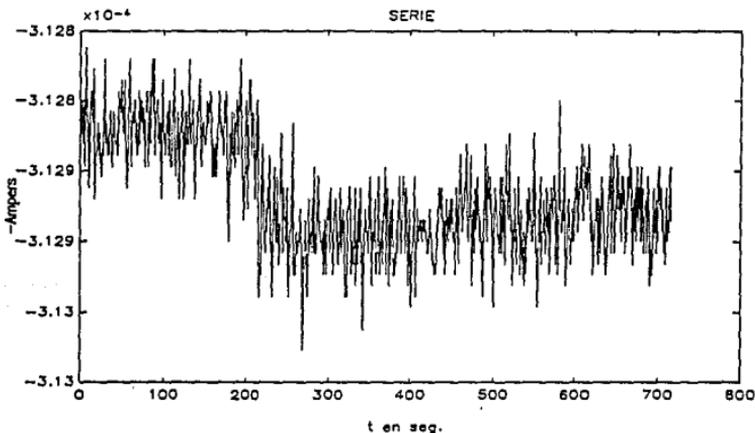


Figura 5.1.1.3 Serie de tiempo para la medición del ruido en el contacto anillo-cepillos colector. En la Figura 5.1.1.4, se muestra el espectro en potencia de la serie de tiempo de la Figura 5.1.1.3., de ruido en corriente. Puede apreciarse que el tipo de ruido medido es *blanco*, ya que para el intervalo de frecuencias analizado, 0 a 0.8 Hz , la amplitud de la señal es constante, lo cual es típico de una resistencia eléctrica.

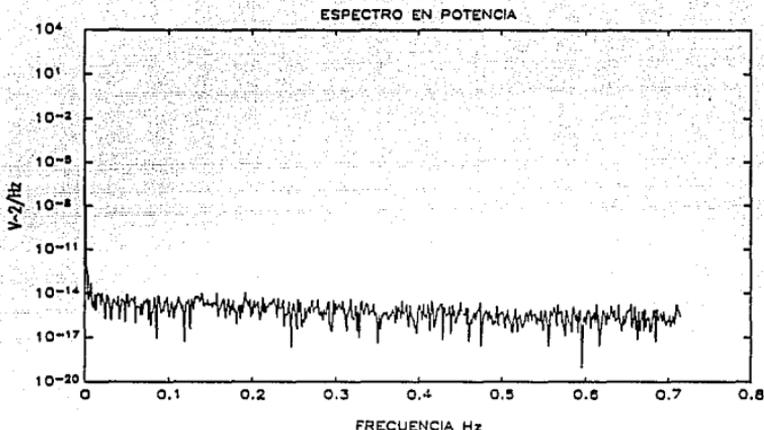


Figura 5.1.1.3 Gráfica del espectro en potencia para la serie de tiempo de la figura 5.1.1.2. Se puede observar que dicha señal corresponde a lo que se conoce como ruido blanco.

De las dos experiencias anteriores puede concluirse que en ambos casos, ya sea ruido en corriente o en potencial, se obtuvieron resultados satisfactorios, ya que el nivel de ruido del anillo-cepillo colector es bajo, pese a la rotación del eje. Asimismo, lo anterior permite concluir que el contacto entre anillo-cepillos colectores seleccionado es apropiado para llevar a cabo estudios de la interfase electroquímica con técnicas como son la de ruido o impedancia electroquímica.

5.1.2 Pruebas electroquímicas en Na_2SO_4 0.1 M.

La presente sección consta de dos grupos de pruebas, cada una a un pH diferente, 6 y 7. El propósito de este grupo de pruebas fué mostrar el efecto de la hidrodinámica sobre la cinética catódica de dos reacciones de reducción en coexistencia: la reducción de oxígeno y el desprendimiento de hidrógeno.

Curvas de polarización a pH=6 en condiciones dinámicas.

Las curvas de polarización catódicas, Figura 5.1.2.1 corresponden a cuatro velocidades de

rotación y fueron obtenidas siguiendo el procedimiento descrito a continuación. El volumen de la solución con el cual se trabajó fué de 250 ml a una temperatura de aproximadamente 25°C. La superficie del electrodo se preparó con la metodología antes señalada (sección 4.2) y con una área del electrodo de 2.01 cm². Las pruebas fueron iniciadas una vez de que era alcanzado el estado estable por el sistema. El barrido del potencial se principió a partir del potencial de corrosión hacia valores más catódicos (-1300 mV). La velocidad de barrido potenciales fué de 20 mV/20 s. La regulación del pH de la solución se llevó a cabo empleando una solución de ácido sulfúrico medianamente concentrado y una solución de NaOH concentrada.

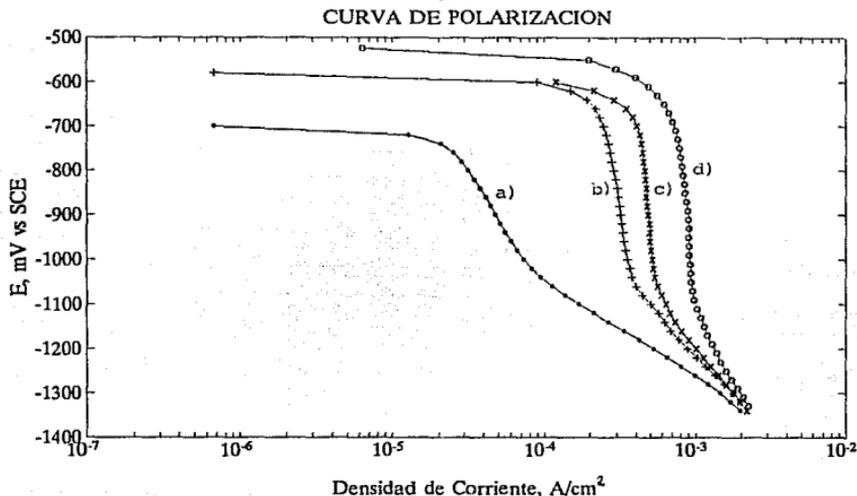


Figura 5.1.2.1 Curvas de polarización correspondientes a cuatro velocidades de rotación . EDR de acero al carbono en un medio de sulfatos con un pH=6. a) a 0 rpm, b) 300 rpm, c) 500 rpm y d) a 1200 rpm.

Como puede observarse de las figuras anteriores, las ramas catódicas presentan dos regiones. La más cercana al potencial de corrosión corresponde a la reducción de oxígeno y su forma es típica de un proceso controlado por difusión. En contraste, la sección inferior de la curva corresponde a la reacción de desprendimiento de hidrógeno y su forma es típica de una reacción controlada por activación, ya que muestra una relación lineal entre E y $\log i$.

La Figura 5.1.2.1(a) fué obtenida para una velocidad de rotación de 100 rpm y presenta una corriente límite de $3 \cdot 10^{-4}$ A/cm² y un potencial de inflexión de 1060 mV (potencial de

transición entre las reacciones de hidrógeno y oxígeno). La Figura 5.1.2.1(b) corresponde a una velocidad de rotación de 500 rpm, de lo que resulta un aumento en la corriente límite, $4.1 \cdot 10^{-4}$ A/cm², y una disminución en el potencial de inflexión, 1090 mV. Esta tendencia, aumento en la corriente límite y disminución del potencial de inflexión, se conserva para velocidades de rotación mayores, Figuras 5.1.2.1(c y d). El modelado de las curvas se resumen en la Tabla 5.1.

rpm	Especies	m Tafel (mV)	i_o mA/cm ²	E_o mV	i_L mA/cm ²	R (Ω)
0	O ₂	120	$3 \cdot 10^{-3}$	250	0.0001	1
	H ⁺	135	$1 \cdot 10^{-8}$	-550	1	1
300	O ₂	125	$3 \cdot 10^{-13}$	570	$4.5 \cdot 10^{-4}$	1
	H ⁺	120	$1 \cdot 10^{-8}$	-640	1	1
500	O ₂	125	$3 \cdot 10^{-13}$	570	0.00065	1
	H ⁺	120	$1 \cdot 10^{-8}$	-640	1	1
1200	O ₂	125	$3 \cdot 10^{-3}$	570	0.0009	1
	H ⁺	130	$1 \cdot 10^{-8}$	-640	1	1

Tabla 5.1 Constantes obtenidas a través del modelador de curvas Multitec para las pruebas catódicas.

De estas pruebas se puede concluir que existe una relación entre el valor de la corriente límite y la velocidad de rotación para la reacción de reducción de oxígeno. Este resultado enfatiza que este tipo de reacción es afectada por la hidrodinámica del sistema. Para la reacción de hidrógeno el efecto no es significativo ya que esta reacción está controlada por activación y es menos sensible al flujo de especies sobre la superficie del electrodo. Naturalmente la velocidad de rotación del electrodo se encuentra relacionada con la velocidad promedio de una tubería de un diámetro determinado.

Uno de los criterios que se adopta durante la evaluación de la velocidad de corrosión es que el valor de la corriente límite de oxígeno se iguala al valor de la corriente de corrosión⁹³. Para dicho criterio deberá de tenerse muy en cuenta que la corriente límite del oxígeno depende importantemente del transporte de materia.

Una observación a nivel macro reveló que el material es atacado localizadamente por el medio al ser llevado el barrido a la zona catódica, particularmente cuando la velocidad de rotación es incrementada. La presencia de picaduras en el material al aumentar la velocidad de rotación es notable. A bajas velocidades las picaduras son pequeñas y uniformes en distribución

y tamaño. A velocidades intermedias se tuvo la evidencia de la existencia de grupos de picaduras las cuales una vez agrupadas, dan origen a picaduras de un tamaño aún mayor, o bien, grietas. A muy altas velocidades de rotación la presencia de las grietas son bastante notorias a simple vista. En éstas pruebas se tuvo la presencia de un deposito amarillo, el cual definía las líneas del flujo de fluido sobre la superficie. Con el propósito de valorar la capacidad de la técnica de ruido electroquímico para detectar formas de degradación localizadas se realizaron dos pruebas de ruido en corriente para un potencial de -800 mV vs SCE. A este potencial tanto la reacción de reducción de oxígeno como la de hidrógeno tienen lugar.

La Figura 5.1.2.2 muestra la serie de tiempo obtenida para el acero en condiciones estáticas. Después de los primeros 50 segundos el sistema alcanza un estado estacionario adoptando un valor de corriente de alrededor de $1.15 \cdot 10^{-4}$ A. En esta figura se puede apreciar que las fluctuaciones de ruido electroquímico son del orden de $0.1 \cdot 10^{-4}$ A. Un análisis de la desviación estandar de la serie de tiempo da un valor de $1.8 \cdot 10^{-6}$. Para velocidades de rotación mayores, entre 500 y 1000 rpm, se obtuvo la serie de tiempo mostrado en la Figura 5.1.2.3 donde se obtuvieron fluctuaciones de un orden de magnitud mayores a la prueba en condiciones estáticas, ya que la desviación estandar es de $5 \cdot 10^{-5}$. Apoyados en las pruebas de la sección 5.1.1 se demostró que el anillo-cepillo colector no es responsable del aumento en el nivel de ruido. La explicación yace en el aumento en la intensidad de la degradación localizada, como lo permitió la inspección visual.

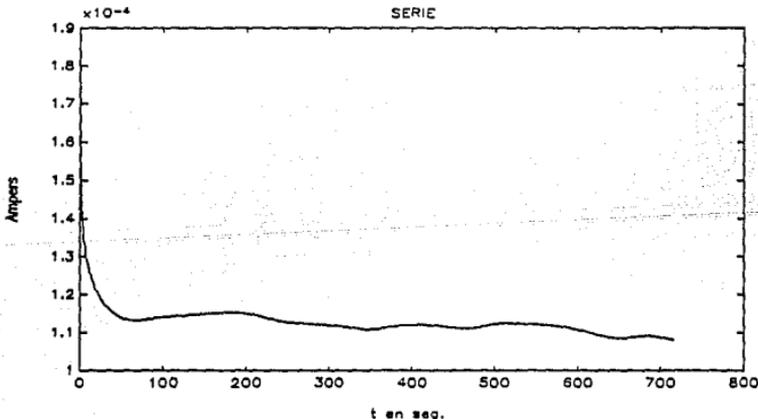


Figura 5.2.1.2 Serie de tiempo para la prueba de ruido en corriente del acero en un medio de sulfatos 0.1 M a un $\text{pH}=6$. Polarización a -800 mV @ 0 rpm.

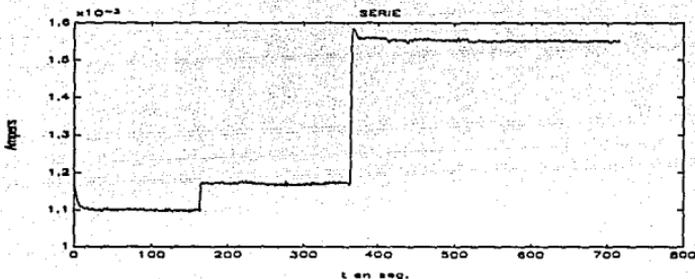


Figura 5.1.2.3 Serie de tiempo para el mismo electrodo de la figura anterior, aunque rotando en un rango de 500 a 1000 rpm.

5.1.3 Pruebas electroquímicas en agua de mar sintética con la formación de depósitos calcáreos.

El objetivo de estas pruebas es el de evaluar el efecto de la hidrodinámica en la formación *in situ* de una película protectora. En el caso de estructuras de acero inmersas en agua de mar, es una práctica polarizarlas catódicamente para inducir el crecimiento de depósitos calcáreos. De esta manera una estructura alcanza a formar una protección ante el medio agresivo.

Como electrodo de trabajo se utilizó el mismo acero que en pruebas anteriores. El agua de mar sintética, descrita en la sección 4.1.3, se saturó con oxígeno. La temperatura de trabajo promedio fué de 25°C. En la preparación de la superficie, se procedió en la forma descrita en la sección 4.1.1.

Para la depositación de las sales que forman la película protectora, el potencial del electrodo fué fijado a un valor más catódico que el potencial de corrosión (-710 mV vs SCE en promedio). El valor del potencial de polarización al cual se trabajó fue de -1000 mV vs SCE.

Posterior a la polarización catódica, se permitió que el electrodo de acero adoptara un potencial de corrosión estable, tras lo cual se realizó un barrido anódico bajo en un régimen de fluido dinámico, a 500 rpm, con el propósito de evaluar la protección del depósito.

Polarización catódica en condiciones estáticas.

Se realizaron dos pruebas en las que se permitió la formación del depósito al polarizar catódicamente durante períodos de tiempo de 10 y 30 minutos. El barrido de la rama anódica se realizó a una velocidad de 500 rpm.

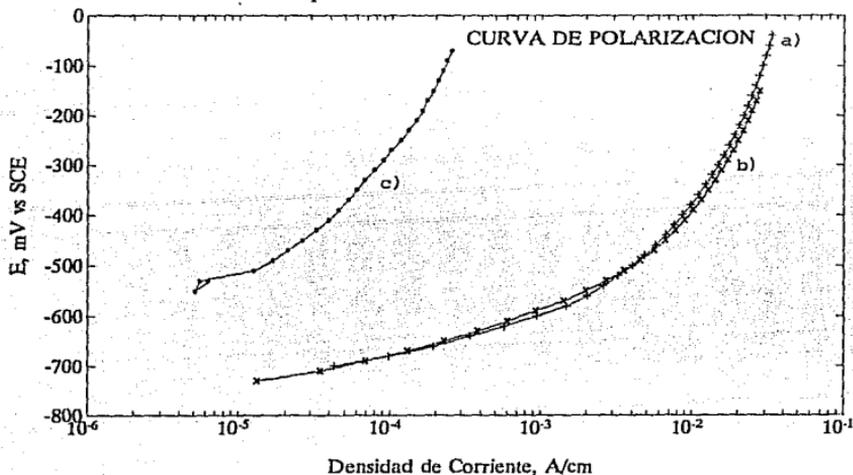


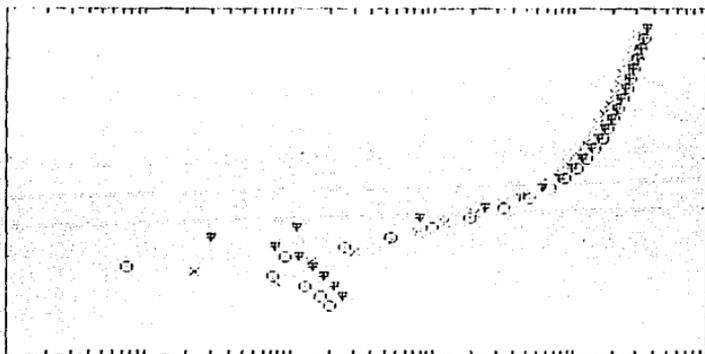
Figura 5.1.3.1 Curvas de la polarización anódica para diferentes tiempos de polarización. (a) 10 minutos, (b) sin polarizar y (c) 30 minutos.

La Figura 5.1.3.1(a) corresponde a la curva de polarización anódica que resulta tras una polarización catódica de 10 minutos y presenta valores de corriente ligeramente menores a la obtenida sin polarizar catódicamente, mostrada en la Figura 5.1.3.1(b). Esto es indicativo del efecto resistivo de depósito formado. Para el período de formación más grande, Figura 5.1.3.3, 30 minutos, este efecto es mucho más pronunciado y las corrientes anódicas son visiblemente menores.

Por lo antes observado se concluye que la formación de la película protectora se llega a obtener en condiciones estáticas de polarización. Este efecto se refleja para un intervalo de potenciales, donde se observa una disminución de los valores de la densidad de corriente. Este crecimiento representa la aparición de una resistencia al paso de corriente en la interfase metal-solución.

Polarización catódica bajo condiciones dinámicas.

En contraste con las pruebas anteriores, la polarización catódica se realizó bajo condiciones dinámicas. En las Figura 5.1.3.2(a) y 5.1.3.2(b) se muestran las curvas de polarización anódicas para especímenes que fueron previamente polarizados catódicamente durante 60 y 120 minutos, respectivamente.



E vs log i max 0.00E+00 y min -7.00E-02 xmax 1.00E-01 x min 1.00E-01 ticy 1.00E-02

Figura 5.1.3.2 Curvas de polarización a 500 rpm en un medio de sulfatos. (a) corresponde a un tiempo de polarización de 60 minutos, (b) a un tiempo de 120 minutos y (c) a un barrido anódico sin polarización catódica.

Se puede observar que no existe una diferencia apreciable entre las curvas obtenidas, por lo que se puede concluir que para los períodos de polarización estudiados y bajo condiciones dinámicas, no es favorable la formación del depósito calcáreo. Este resultado enfatiza la importancia del régimen de flujo sobre las características protectoras del depósito formado.

Polarización en condiciones estáticas y barrido anódico en condiciones dinámicas.

En este último bloque de pruebas se dio un mayor tiempo en la polarización bajo condiciones estáticas y el barrido anódico fue realizado a una velocidad de rotación de 500 RPM. En este tipo de pruebas lo que se trató fue de obtener una perfecta formación del depósito, dando para ello un mayor tiempo de polarización.

Una característica importante de estas curvas fue la de que llegaba un momento en que la superficie del electrodo era cubierta por pequeñas burbujas; es por esto que se dio una

pequeña agitación al electrodo; suficiente para retirar las burbujas. Los resultados revelan una semionda en la rama anódica como respuesta a la formación de la película protectora. Conforme se dio un mayor tiempo de polarización el potencial de corrosión se desplazó a valores más catódicos lo que indica una mayor protección del material. Aunado a éste desplazamiento se observa también una disminución en la densidad de corriente.

En la figura 5.1.3.3 se puede observar el desplazamiento de la curva conforme se daban mayores tiempos de polarización; lo cual implica una densidad de corriente menor y por ende una protección del material.

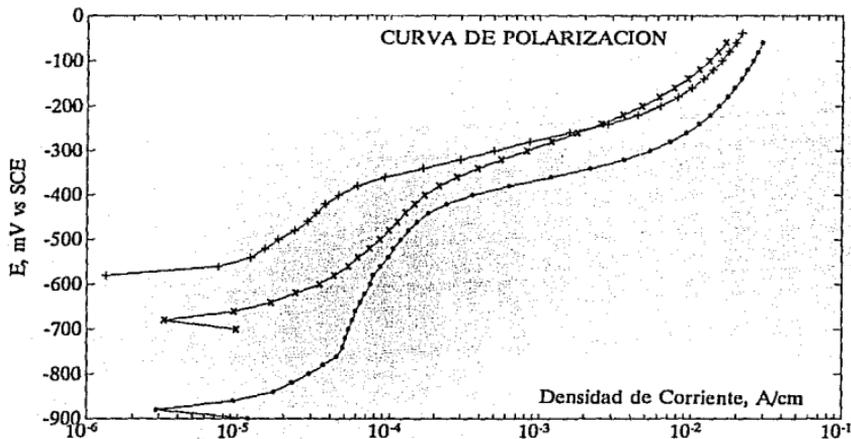


Figura 5.1.3.3 Curvas de polarización anódicas con diferentes tiempos de polarización en condiciones estáticas (a) 2 horas, (b) 3 horas y (c) 6 horas. El barrido anódico fue a 500 rpm.

Una caracterización física del EDR demuestra la presencia de picaduras en la superficie del electrodo. Ver última página de este capítulo.

5.1.4 Pruebas electroquímicas en Na_2SO_4 0,1 M, $\text{pH}=2$ en presencia de un inhibidor.

Las siguientes pruebas de potencial vs. tiempo y corriente vs. tiempo muestran a un nivel cualitativo la influencia del un flujo de un fluido sobre el potencial de corrosión y sobre la corriente anódica de un metal. En estas pruebas se buscó resaltar el efecto de un aditivo sobre las propiedades electroquímicas del sistema metal-solución.

En la serie de tiempo de la figura 5.1.4.1 se muestra el efecto de la velocidad de rotación sobre el potencial de corrosión (E_{corr}) para un período de 700 segundos, en ausencia de un inhibidor. Durante los primeros 80 segundos el electrodo se encontró en condiciones estáticas y presentó al final del período un E_{corr} de -582 mV. A partir de los 80 segundos se puso en marcha el EDR a una velocidad de 500 rpm durante 300 segundos, adoptando un potencial más anódico de -560 mV. Este período es seguido nuevamente por uno en condiciones estáticas, 300 a 420 segundos; disminuyendo el E_{corr} a -530 mV, éste último superior al potencial del cual se partió. A los 420 segundos el electrodo se hace rotar a 1000 rpm adoptando un potencial de -575 mV. Finalmente, el EDR se llevó a condiciones estáticas, presentando el sistema un E_{corr} de -570 mV. Esta prueba muestra la rápida respuesta del E_{corr} a cambios en la velocidad de flujo, tanto estáticas como dinámicas, aumentando el E_{corr} con la velocidad de rotación.

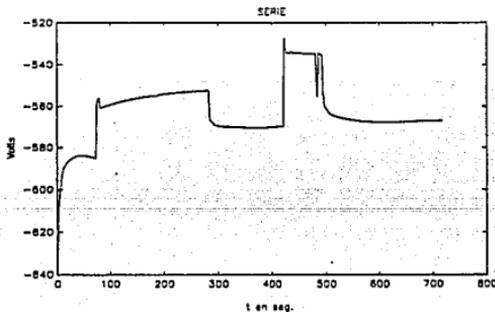


Figura 5.1.4.1 EDR en un medio de sulfatos $\text{pH}=2$ rotando a 500 rpm y 1000 rpm. Sin inhibidor.

Otra serie de tiempo similar a aquella de la figura 5.1.4.1 se muestra en la figura 5.1.4.2, que a diferencia de la anterior no se procedió a parar el electrodo, sino que por el contrario se hicieron cambios graduales en la velocidad de rotación hasta llegar a 2000 rpm. El potencial más grande que se llegó a registrar es de -525 mV para 1000 rpm; a partir del cual E_{corr} empieza a disminuir (al adquirirse valores más catódicos).

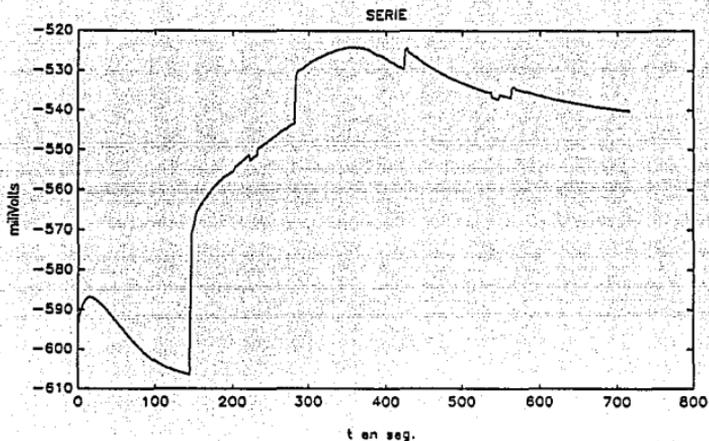


Figura 5.1.4.2 EDR en un medio de sulfatos rotando a diferentes velocidades. Sin inhibidor.

En todas las pruebas anteriores se reveló una acción bien marcada debido al efecto del transporte de materia por convección. Por lo anterior, se concluye que el efecto de la convección en los procesos de corrosión es apreciable ya que se llega a tener cambios en el potencial de corrosión del orden de 80 mV, en el sentido anódico. En la primera prueba en la que se trabajó con el inhibidor es mostrada en la serie de tiempo de la figura 5.1.4.3 para velocidades de rotación de 0 a 2000 rpm. Al igual que en las pruebas anteriores, el cambio de la velocidad de rotación es seguido por un cambio súbito del E_{corr} en la dirección anódica, sin embargo, el estado estacionario presenta una pendiente negativa del E_{corr} en el tiempo, lo cual sugiere la acción del inhibidor. Esto, a diferencia de las gráficas anteriores, donde la pendiente se mantenía constante o se incrementaba conforme transcurría el tiempo.

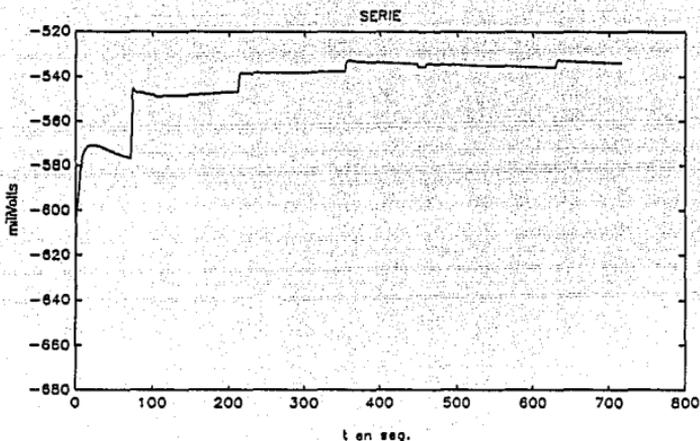


Figura 5.1.4.3 EDR rotando en un medio de sulfatos con la presencia de un inhibidor.

En los resultados que se obtuvieron para la técnica de corriente anódica vs. tiempo, de nueva cuanta se corrobora en forma más clara el efecto del inhibidor. En la primera prueba se buscó evaluar la acción del inhibidor en condiciones estáticas. En la figura 5.1.4.4 se puede apreciar un valor estable de la corriente para los primeros 500 segundos. Este período es seguido de un cambio fuerte, el cual corresponde a una breve agitación (2 seg) dada al electrodo para homogenizar la concentración del inhibidor en la solución. Después de esto la corriente cae drásticamente, lo cual indica que el inhibidor se empezó a adsorber había empezado a adsorberse sobre la superficie del electrodo. De la comparación de la corriente anódica sin y con inhibidor se puede estimar una eficiencia del 80% ($\gamma = [0.75-0.150.75]$).

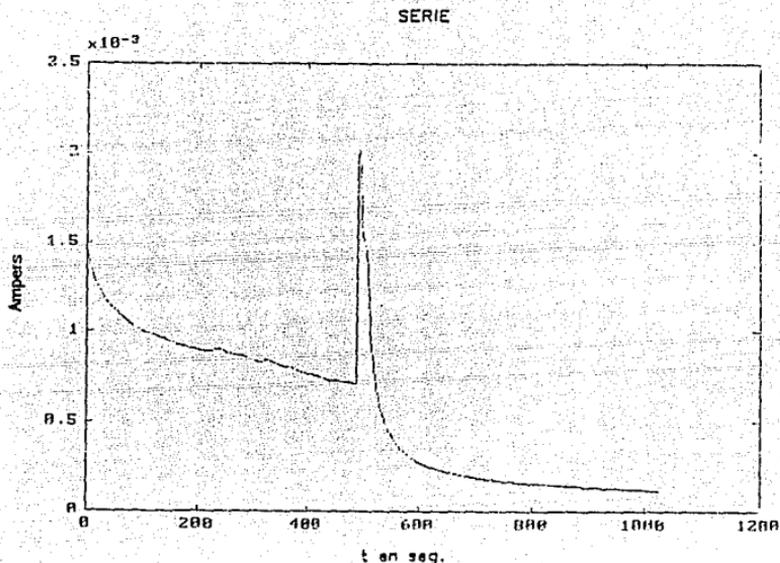


Figura 5.1.4.4 Curva que muestra la relación de la señal de ruido en función del tiempo en el EDR en un medio de sulfatos pH=2 con inhibidor.

La figura 5.1.4.5 corresponde a una prueba de corriente anódica vs. tiempo, para un sistema en el cual se cuenta ya con el inhibidor disuelto. Durante los primeros 200 segundos se trabajó en condiciones estáticas y se obtuvo un bajo nivel de corriente. Al iniciar la agitación, 500 rpm, se observa un aumento en la corriente, lo cual indica un rompimiento de la película inhibidora debido a la remoción del inhibidor de la superficie metálica. A 500 rpm la pendiente de la corriente vs. tiempo es negativa; como en las pruebas anteriores con el mismo inhibidor. Después de un intervalo de tiempo de agitación, a los 350 segundos, se interrumpe ésta y se lleva al sistema a condiciones estáticas, lo cual se refleja en la caída de la corriente similar al valor inicial del cual se partió. Este comportamiento muestra el carácter reversible de la adsorción del inhibidor, el cual es efectivo en tanto las condiciones de agitación no sean severas.

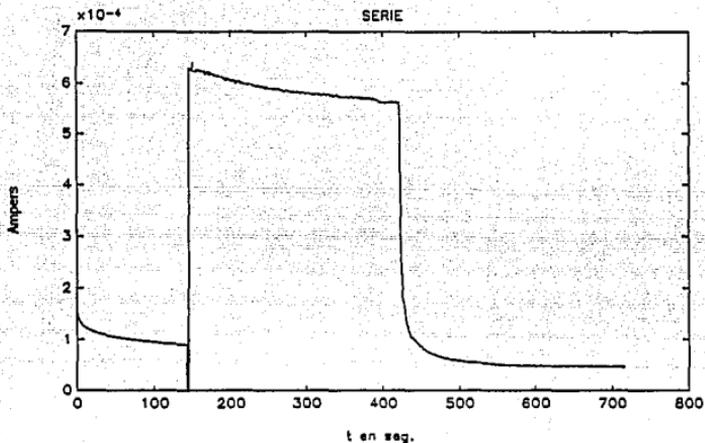


Figura 5.1.4.5 EDR en un medio de sulfatos. Observar el nivel de fluctuaciones en la zona donde el EDR trabajo a 500 rpm.

La figura 5.1.4.6 es una extensión de la prueba anterior, donde se demuestra la corriente anódica para varias velocidades de rotación, de 0 a 400 rpm. En esta figura hay una visible disminución en la protección del material al aumentar la velocidad de rotación donde a cada meseta le corresponde un valor en la velocidad de rotación.

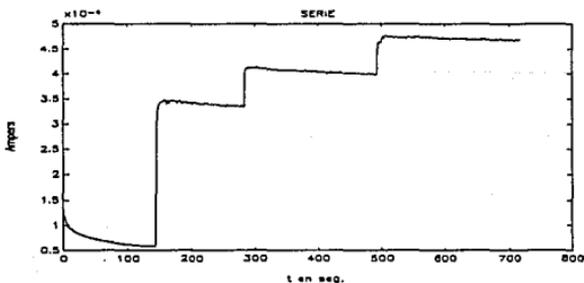


Figura 5.1.4.6 EDR trabajando a diferentes velocidades 0, 100, 200 y 400 rpm. Cada meseta corresponde a una velocidad.

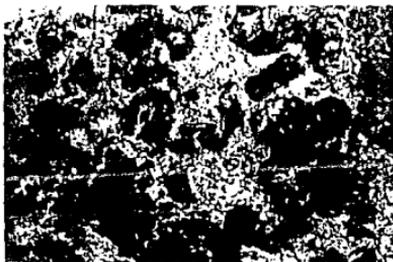
En la primera foto (100X) se puede apreciar que el Loctite cumple con la función de rellenar el intersticio que puede llegar a existir entre el disco de trabajo y el nylamid.

Foto V-1



En la segunda foto (1000X) se puede apreciar las picaduras generadas al llevar a cabo el barrido catódico en el agua de mar sintética. La velocidad de rotación del disco fue de 500 rpm.

Foto V-2



Como última foto (1000X) se puede apreciar como las picaduras son desgastadas por el efecto del fluido. Lo que inicialmente eran picaduras se convierten en picaduras alargadas.

Foto V-3



6.1 Conclusiones.

La construcción de un equipo de electrodo de disco rotatorio como objetivo principal del trabajo de tesis fue alcanzado en su totalidad. La construcción del equipo de EDR cuenta con las características para poder llevar a cabo la evaluación de los procesos de corrosión que se ven influenciados por el flujo de un fluido. El equipo que se construyó tiene todas las características que permiten su adaptación a otros estudios y a otras formas de electrodos, tales como el electrodo cilindro rotatorio, electrodo de disco-anillo, electrodo de anillo-anillo, etc.

Los resultados que se obtuvieron demuestran que la cinética electroquímica y por ende la velocidad de corrosión son modificadas por el transporte de materia hacia la superficie del electrodo. Junto con éste fenómeno se manifiesta el proceso de erosión el cual tiene una contribución a la evaluación del deterioro del material. El flujo de un fluido que pasa sobre una superficie bajo corrosión acelera el proceso de corrosión y puede desembocar en la falla prematura de un material. Con la ayuda de éste equipo se podrán evaluar materiales más eficazmente en un tiempo relativamente corto y de forma sencilla; pudiendo de esta forma discernir que material tiene mejor desempeño antes de tener una aplicación específica.

Una de las características con las que se cuenta el actual equipo, es la de presentar una buena excentricidad del electrodo lo cual es fundamental para llevar a cabo estudios en condiciones dinámicas. Para dichos estudios es importante contar con un buen patrón de flujo del fluido sobre la superficie del electrodo, ya que todos los modelos matemáticos del EDR parten de la suposición de una máxima excentricidad.

En cuanto a la evaluación de la película protectora de carbonatos provenientes de la polarización catódica del electrodo, los resultados que se obtuvieron muestran que la velocidad de corrosión es disminuída. Pero que, si se quiere tener una buena capa protectora deberá tenerse en cuenta que las condiciones del medio influyen considerablemente; dentro de ellas se tiene la alcalinidad, pH, temperatura, sólidos totales y la concentración de las especies de Ca y Mg.

El nivel de ruido eléctrico de la sección anillo-cepillos colectores durante la rotación del EDR es suficientemente bajo para realizar estudios de la técnica de ruido electroquímico en corriente y potencial.

Pruebas con un inhibidor de la corrosión muestran que su nivel de protección es modificado por el régimen de flujo. Los resultados para velocidades crecientes exhiben que la rotación remueve al inhibidor de la superficie disminuyendo su eficiencia.

Recomendaciones.

Dentro de la adaptación del equipo para llevar a cabo estudios en condiciones hidrodinámicas, se tiene que el presente equipo permitirá llevar a efecto los cambios que así lo requieran. Un diseño el cual ha venido siendo empleado últimamente, dentro de los trabajos de corrosión, es el del electrodo de cilindro rotatorio el cual ha demostrado tener ciertas ventajas con respecto al electrodo de disco rotatorio; con el que se podrá discernir en una forma mejor los procesos de corrosión. Se recomienda para este fin la construcción del electrodo de disco anillo rotatorio con la opción de disco desmontable. Los sistemas de discos y anillos rotatorios muestran mayores ventajas para ser empleados en estudios de laboratorio.

El EDR ha sido aplicado extensivamente en diferentes disciplinas y con diferentes fines, lo cual lo convierten en un herramienta indispensable dentro de los estudios en condiciones hidrodinámicas. En el EDR se han ya aplicado ampliamente las técnicas de impedancia y se a ha logrado avanzar en un nuevo campo llamado impedancia electrohidrodinámica. Una de las aplicaciones que ha tenido el EDR auxiliado por la técnica de ruido electroquímico es el de discernir los mecanismos de flotación. Otro de las aplicaciones que pudieran llevarse con esta meta es la poder estudiar el crecimiento de óxidos sobre la superficie del metal.

APENDICE 1

Costo en la construcción del electrodo de disco rotatorio.

Para la construcción del equipo de electrodo de disco rotatorio se trató, en lo posible, emplear sólo productos nacionales. Pero debido a las características de algunos materiales hubo la necesidad de importarlos.

Las dos fuentes de gastos en el ensamble del equipo fueron:

Costos debido a la compra de materiales e instrumentos de medición.

Costos por concepto de la manufactura de piezas especiales en el taller mecánico.

La mayor parte de las piezas fueron adquiridas a través de proveedores en el Distrito Federal. Dentro de éste primer grupo se tienen los siguientes datos de costos.

CONCEPTO	CANTIDAD
Nylamid	N\$ 120.00
Soporte	N\$ 100.00
Motor	N\$ 440.00
Taco-adaptador	N\$ 300.00
Balero	N\$ 50.00
Elevador	N\$ 100.00
Anillos de plata	US 219.60
Variador de velocidad	N\$ 441.00
Modulo para el variador	N\$ 44.00
Otros	N\$ 100.00
Cepillos de Graphalloy	US 41.00
Porta-cepillos individuales	US 33.87

Dentro del departamento de diseño y taller mecánico bajo la orden No. 2410192-10 se inició la construcción del primer prototipo del equipo de electrodo de disco rotatorio (ver apéndice 2). Aunque éste nunca se concluyó se presentan los bosquejos en el siguiente apéndice como una alternativa para su construcción. En los primeros intentos de diseño y construcción se obtuvieron experiencias previas al prototipo aquí presentado. Más adelante se presentan los planos del primer diseño del equipo. Las horas de trabajo que se acumularon

en la construcción de la primera parte del primer diseño y del protótipo final, fueron noventa y seis; lo que equivale a N\$ 4,153.00. A continuación se enlistan los trabajos que se llevarón a cabo.

- * Rectificado y maquinado de tubo negro para la base que se fundió en el taller de fundición del edificio D de la Facultad de Química, UNAM.
- * Maquinado de una pieza de *Nylamid*.
- * Asesorías.
- * Maquinado de la base fundida.
- * Maquinado de dos flechas de *tubing* de 26 y 35 cm delargo por 1/2" de diámetro.
- * Maquinado de una flecha partiendo de una barra maciza, a la que se le barreno en su centro para transportar los cables.
- * Maquinado de dos coples de motor a flecha.
- * Maquinado del soporte de los anillos colectores de *Nylamid*.
- * Maquinado de dos anillos colectores de cobre.
- * Maquinado de disco interruptor en latón para el tacómetro.
- * Maquinado del cople en *Nylamid* de la flecha del electrodo al porta-electrodo.
- * Maquinado de 10 porta electrodos.
- * Maquinado de roscas a porta electrodos.
- * Maquinado del buje para la flecha.
- * Maquinado de la caja para el balero.

APENDICE 2

Diseño alternativo del equipo de EDR.

En la presente sección se muestran los planos para la construcción del primer prototipo de EDR que se llevaron a cabo. La presentación de dicho diseño se hace con el fin de mostrar una alternativa más en la construcción del electrodo de disco rotatorio.

El diseño que se presenta fue basado en la eliminación de los problemas asociados al montar el EDR directamente sobre la flecha del motor. El cual por falta de apoyo técnico no fue concluido. En éste prototipo se trató de eliminar los problemas asociados a la excentricidad de la rotación de la flecha por el empleo de materiales blandos en la construcción de los engranes. De igual forma, se sugiere el maquinado de los engranes en forma helicoidal los cuales favorecen la eliminación de vibraciones.

Cabe mencionar que en los primeros intentos por el control de la velocidad se trabajaron con los motores de corriente alterna sin tener éxito satisfactorios. Lo cual es debido a la naturaleza misma de la corriente alterna. En cuanto al control de la velocidad para los motores de corriente alterna se tuvieron experiencias con un autotransformador variable para corriente alterna dando poco control en la velocidad de rotación. El rango de control de la velocidad fue bastante grande: ± 20 rpm.

Con respecto a la fabricación de la base para el primer prototipo, el cual se llevó en los Laboratorios Pesados de Metalurgia de la Facultad de Química (UNAM), cabe mencionar que éste podrá ser empleado en el caso de tener que hacer de que el equipo tenga convertirse en un EDR portátil.

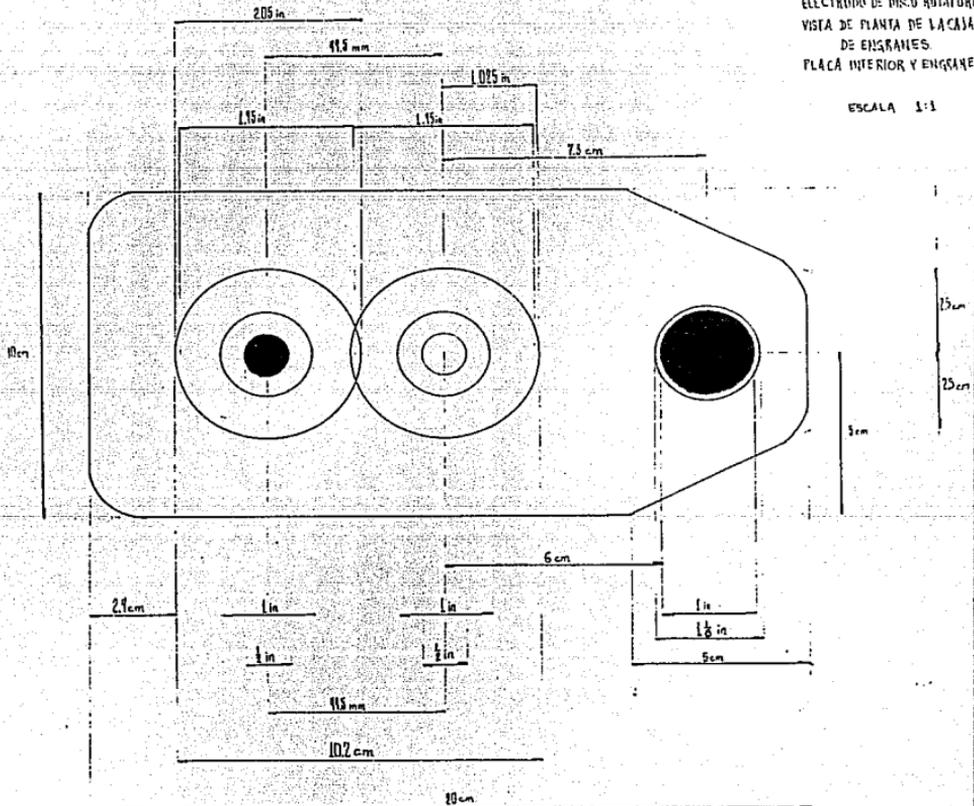
Inicialmente la punta del electrodo -propia mente el disco rotatorio- fue fabricado a partir de un molde con la forma de la punta del disco. El molde fue construido con acero inoxidable. El disco fue embebido en una resina epóxica; pero las características de la resina no fueron las idóneas para ser maquinadas en el taller.

En lo subsecuente se presentan los planos del primer prototipo. Los primeros corresponden a la caja de engranes para la transmisión del movimiento. En forma similar se presenta el diseño de la flecha del disco rotatorio junto con los anillos colectores.

Diseño primario del equipo de EDR.

ELECTRÓDO DE DISCO ROTATORIO
 VISTA DE PLANTA DE LA CAJA
 DE ENGRANES
 PLACA INTERIOR Y ENGRANE

ESCALA 1:1



REFERENCIAS

1. B. POULSON, "Electrochemical measurements in flowing solutions" (en Corrosion Science, Vol. 23, No. 4, 1983)". pp. 391-430
2. J. A. DAVIS *et al.* "Review of high velocity sea water corrosion T-7C-task group report" en: The international corrosion forum devoted exclusively to the protection and performance of materials (101; San Francisco, California. : NACE, 1977) pp. 101-1/101-17.
3. A. J. BARD y L. R. FAULKNER, Electrochemical Methods. 1ª ed. (New York, N. Y.: John Wiley & Sons. Inc. 1980). 718 p.
4. B. POULSON, op. cit.
5. V. G. LEVICH, Physicochemical Hydrodynamics. 2ª ed. (Englewood Cliffs, N. J.: Prentice Hall, 1962).
6. M. STERN y A. L. GEARY, "Electrochemical Polarization. I-A Theoretical Analysis of the shape of Polarization curves" (en J. Electro. Soc. Vol. 104, No. 1, 1957) pp. 56-63
7. C. ZEVIK y I. KIBERNETIKA, "Electrochemical noise corrosion monitoring in laboratory use". en: 10th International Congress on Metallic Corrosion (1, Kraikudi, India. :Central Electrochemical Research Institute, 1987) pp. 4061-4073.
8. R. J. ROBERTO y S. B. VICTOR, "Corrosión en materiales empleados en condensadores que utilizan agua de mar". (en Boletín IIE, septiembre/octubre, 1982) pp. 280-295
9. J. PAPAMARCOS, "Condenser Tube Design Directions". (en Power Engineering, 1973) p. 24
10. B. C. SYRETT, "Corrosion control in electric power plants". (en Materials Performance, Vol. 31, No. 8, agosto, 1992). pp. 52-61
11. B. C. SYRETT, op. cit.
12. B. C. SYRETT, "Erosion-corrosion of cooper-nickel alloys in sea water and other aqueous enviroments -A Literature review". (en Corrosion, Vol. 32, No. 6, 1976). pp. 242-251
13. T. Y. CHEN y D. D. MACDONALD "Development of controlled hydrodynamic techniques for corrosion testing". (en Corrosion NACE, Vol. 48, No. 3, 1992) pp. 239-255
14. J. N. AGAR, "Difusion and convection at electrodes". (en Proc. Roy. Soc. A., Vol. 169, No. 816, 1938)

15. P. K. ADANUVOR y R. E. WHITE, "Simulation of the polarization curves for oxygen reduction at a rotating disk electrode". (en *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 134, No. 5, 1987) pp. 1093-1098
16. V. G. LEVICH, op. cit.
17. J. N. AGAR, op. cit.
18. V. G. LEVICH, op. cit.
19. F. A. ABDULALEEN y F. M. AL-HABDAN, "Mass transfer aspects of electrochemical corrosion". en: 10th International Congress on Metallic Corrosion (1, Kraikudi, India. :Central Electrochemical Research Institute, 1987).
20. J. M. SYKES, "25 years of progress in electrochemical methods". (en Br. Corrosion J., Vol. 25, No. 3, 1990) pp. 175-183
21. R. B. GRIFFIN y L. R. CORNWELL, "Comparison between electrochemical and weight change corrosion rate measurements in sea water". en: *Corrosion NACE*, 1986 (March 17-21, Albert Thomas Convention Center Houston, Texas, artículo 223)
22. M. G. FONTANA y N. D. GREEN, Corrosion Engineering. (New York, N. Y.: Mc Graw-Hill Book Company 1987) ----p.
23. SHELDON W. DEAN, "Velocity-accelerated corrosion testing and Predictions" (en: *Materials Performance*, septiembre de 1990) pp. 61-67
24. F. A. ABDULALEEN y F. M. AL-HABDAN, op. cit.
25. V. ANANTHARAMAN y P. N. PINTAURO, "Determination of mass transfer boundary layer thickness by a linear overpotential relaxation technique". (en J. Electro. Soc. Vol. 137, No. 4, abril 1990).
26. P. R. ROBERGE y R. BEAUDOIN, "The erosion corrosion behavior of Cu-Ni alloys in synthetic or natural sea water from potential and impedance measurements". en: 10th International Congress on Metallic Corrosion (1, Kraikudi, India. :Central Electrochemical Research Institute, 1987).
27. M. G. FONTANA y N. D. GREEN, op. cit.
28. H. BALA, "The effect of sulphur content of steel on its corrosion in 2 M H₂SO₄" (en *Corrosion Science*, Vol. 25, No. 11, 1985) pp. 1057-1985
29. P. R. ROBERGE, R. BEAUDOIN op. cit.
30. S. H. Alwash *et al.* "A rotating disc electrode with heat transfer facilities for corrosion studies" (en *Corrosion science*, Vol. 27, No. 4, 1987) pp. 383-390

31. R. D. ARMSTRONG, R. E. FIRMAN y H. R. THIRSK, "Ring-disc studies of titanium-palladium alloy corrosion". (en Corrosion Science Vol. 13, 1973) pp. 409-420
32. K. KOJIMA y G. OKAMOTO "A study of corrosion on a rotating iron disk electrode" (en Electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry, Vol. 62, 1975) pp. 231-244
33. M. E. WALTON y P. A. Brook "The dissolution of Cu-Ni alloys in hydrochloric acid- I. Rotating disc electrode measurements" (en Corrosion science, Vol. 17, 1977) pp. 317-328
34. H. DO DUC y P. TISSOT "Rotating disc and disc electrode studies of tin in neutral phosphate solution" (en Corrosion Science, Vol. 19, 1979) pp. 191-197
35. H. BALA op. cit.
36. V. C. NONINSKY "Corrosion studies with the self cleaning rotating electrode (SRE)" (en Corrosion Science, Vol. 30, No. 8/9, 1990) pp. 839-847
37. S. H. ALWASH *et al.* "A rotating disc electrode with heat transfer facilities for corrosion studies" (en Corrosion Science, Vol. 27, No. 4, 1987) pp. 383-390
38. P. SOUTHWORTH *et al.* "An ellipsometric and RRDE study of iron passivation and depassivation in carbonate buffer" (en Corrosion Science, Vol. 28, No. 12, 1988) pp. 1139-1161
39. F. A. ABDULALEEN y F. M. AL-HABDAN op. cit.
40. J. N. AGAR, op. cit.
41. V. G. LEVICH, op. cit.
42. A. C. RIDDIFORD (en Advan. Electrochem. Electrochem. Eng., Vol. 4, No. 47, 1966)
43. M. A. HOGGE y M. B. KRAICHMAN (en J. Am. Chem. Soc., Vol. 76, 1954) p 1431
44. K. F. BLURTON y A. C. RIDDIFORD (en J. Electroanal. Chem., Vol. 10 No. 457, 1963)
45. M. A. HOGGE y M. B. KRAICHMAN op. cit.
46. E. A. HOGGE y A. C. RIDDIFORD (en J. Chem. Soc., 1956) p 3756

47. A. C. RIDDIFORD op. cit.
48. D. P. GREGORY, A. C. DIDDIFORD (en J. electrochem. soc., 1956, 3756)
49. LEVICH, op. cit.
50. C. DESLOUIS, B. TRIBOLLET "Transient mass transfer at a coated rotating disk electrode" (en J. electrochem. soc., Vol. 134, No. 10, 1987) pp. 2496-2501
51. LEVICH, op. cit.
52. R. N. ADAMS Electrochemistry at solid electrodes (Marcell Decker, New York, 1969) pp. 77-114
53. D. P. GREGORY, A. C. DIDDIFORD, op. cit.
54. G. RITZLER Y M. GROSS "An easy to build rotating disk electrode application to β -diketonates of Co(II) and Co(III)" (en J. electroanal. Chem., Vol. 94, 1978) pp. 209-218
55. BARRY MILLER Y STANLEY BRUCKENSTEIN "Rotating disc electrode voltammetry using small sample volumes" (en Analytical Chemistry, Vol. 46, No. 13, 1974) pp. 2033-2035
56. PETER G. ROWLEY "Construction of rotating ring-disc electrode from irregular electrode materials" (en Analytical Chemistry, Vol. 50, No. 7, 1978) pp. 1015-1016
57. THOMAS GEIGER Y FRED C. ANSON "Rotating ring-disk electrode with demountable disk" (en Anal. Chem., Vol. 52, 1980) pp. 2448-2450
58. TADEUSZ HEPEL Y MARIA HEPEL "The rotating disc electrode" (en J. electroanal. chem., Vol. 74, No. 37, 1976)
59. S. MENEZES Y B. MILLER "Rotating ring- and split ring-disk electrodes with interchangeable disks" (en J. electrochem. soc., Vol. 128, No. 10, 1981) pp. 2167-2169
60. KEN-MING YIN, RALPH E. WHITE "A mathematical model of pulse plating on a rotating disk electrode" (en AIChE Journal, Vol. 36, No. 2, 1990) pp. 187-196
61. ANTHONY M. PESCO, HUK Y. CHEH "Current and composition distributions during the deposition of tin-lead alloys on a rotating disk electrode" (en J. electrochem. soc., July 1988) pp. 1722-1726
62. P. C. ANDRICACOS, C. ARANA, J. DUKOVIC y J. TABIB, "electrodeposition of niquel-iron alloys 1. Effect of agitation." (en J. Electro. Soc. Vol. 136, No. 5, mayo de 1989) pp. 1336-1340

on a rotating disk electrode" (en J. Electrochem. Soc., Vol. 135, No. 9, 1988) pp. 2193-2200

64. D. M. DRAZIC *et al.* "The determination of the corrosive behavior of polymer-coated steel with A. C. impedance measurements" (en Corrosion Science, Vol. 30, No. 67, 1990) pp. 575-582

65. M. E. WALTON y P. A. BROOK op. cit.

66. A. J. BARD, L. R. FAULKNER op. cit.

67. A. J. BARD, L. R. FAULKNER op. cit.

68. CLAUDE GABRIELLI Identification of electrochemical processes by frequency response analysis, France: Centre national de la recherche scientifique GR4 physique des liquides et electrochimie. August 1984. 119 p.

69. C. GABRIELLI, op. cit.

70. EG&G PRINCENTON APPLIED RESEARCH APPLIED INSTRUMENTS GROUP; Basics of corrosion measurements.

71. EG&G PRINCENTON APPLIED RESEARCH APPLIED INSTRUMENTS GROUP; Basics of corrosion measurements.

72. J. G. HINES, "Analysis of complex polarization curves". (Br. Corrosion J. Vol. 18, No. 1, 1983) pp. 10-14

73. D. BIITZ y P. HOUGAARD, "Effects of mixed activation and transport of cathodic process on corrosion current measurements". (en Corrosion Science Vol. 23, No. 9, 1983) pp. 987-994

74. R. S. MUNN "A mathematical model for galvanic anode cathodic protection system" (en Materials performance-NACE, agosto de 1982) pp.29-34

75. G. A. CASH *et al.* "The corrosion rate of low carbon steel in stationary and stirred sugar juice: A mathematical analysis of polarization curves" (en Corrosion science, Vol. 30, No. 67, 1990) pp. 543-555

76. K. HLADKY, J. L. DAWSON "The measurement of localized corrosion using electrochemical noise" (en Corrosion science, Vol. 21, No. 4, 1981) pp.317-322

77. C. CHU-NAN, L. HAICHAO y C. XIAOYUAN "Features of electrochemical noises during pitting corrosion" en: 10th International Congress on Metallic Corrosion (1, Kraikudi, India. :Central Electrochemical Research Institute, 1987) pp. 257-262.

78. D. A. EDEN *et al.* "Electrochemical noise-simultaneous monitoring of potential and current noise signals from corroding electrode", en: The international corrosion

forum devoted exclusively to the protection...(274, Houston, Texas, NACE, 1986) pp. 274/1-274/9

79. D. C. SILVERMAN "Application of EMF-pH diagrams to corrosion prediction" (en Corrosion-NACE, Vol. 38, No. 10, 1982) pp. 541-549

80. C. GABRIELLI y M. KEDDAM "Review of applications of impedance and noise analysis to uniform and localized corrosion" (en Corrosion-NACE, octubre de 1992) pp. 794-811

81. J. C. SCULLY, Fundamentals of corrosion, 2ª ed. (New York, N. Y.: Pergamon Oxford 1975).