



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

Estudio Hidrodinámico en un acero API LX-65  
en AMS ( Agua de Mer Sintética ), con la  
Técnica de EDR ( Electrodo de Disco Rotatorio )

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE :

INGENIERO QUIMICO METALURGICO

PRESENTA :

Juan Manuel Aquino Cruz



México D. F.,

1994

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



## **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.

**JURADO ASIGNADO SEGUN EL TEMA**

**PRESIDENTE : Prof. RUBEN CESAR VASQUEZ MEDRANO**

**VOCAL : Prof. GERMAN OROZCO GAMBOA**

**SECRETARIO : Prof. TEZOMOC PEREZ LOPEZ**

**1º SUPLENTE : Prof. CARLOS ROSENDO ARGANIS JUAREZ**

**2º SUPLENTE : Prof. CARLOS RODRIGUEZ RIVERA**

**Sitio donde se desarrollo el tema :**

**Laboratorio de Corrosión,  
Edificio D, Facultad de Química,  
Ciudad Universidad.**

**ASESOR DEL TEMA :**

  
I.Q. Tezomoc Pérez López

**SUSTENTANTE DEL TEMA :**

  
Juan Manuel Aquino Cruz

## DEDICATORIA

### A DIOS :

Por darme la licencia para vivir,  
las fuerzas para seguir adelante.  
Por la fe que tengo en El, que me  
hace sentir completo.  
Y sobre todo por seguir conservandome  
a mis padres.

AMEN.

### A MIS PADRES :

Que admiró profundamente por su ejemplo  
de superación personal y por que apesar  
de todas las adversidades han logrado  
salir avantes.

### Al Sr. MARCELINO ANTONIO

Por ser el pilar de mi vida,  
por que siempre cuento con un  
amigo inquebrantable en cualquier  
momento y por compartir conmigo  
toda su sabiduria y experiencia.

### A la Sra. RA. INES

Por toda su dedicación, amor y  
comprensión.  
Siempre al pendiente del bienestar  
de la familia.

### A MIS HERMANOS :

ADRIANA YOLANDA, JAVIER y LAURA VIANEY.

Por caer en mí, apoyarme y soportarme.  
Y que siempre están listos para compartir  
los problemas y las alegrías cotidianas.

### A la MEMORIA DE :

KARINA.

Siempre estaras presente en  
mi memoria, por que todo esto  
te lo debo en gran medida.

A las personas que han significado  
mucho en mi vida, que me han respaldado.  
Y que me han querido en su momento.

ELBA, TERESA y ESTELA.

**A MIS AMIGOS:**

Que me han ayudaron a llegar a estos momentos,  
son tantos, que necesitaría una gran cantidad  
de espacio para mencionarlos uno a uno y con  
el miedo de omitir a algún sin querer hacerlo.

En especial a los amigos de 1er. semestre.

A las personas que me ayudaron  
desinteresadamente, considerándolos  
mis mejores amigos.  
A los nunca me dieron la espalda  
cuando más los he necesitado.

ARTURO, L. FERNANDO y L. ANTONIO

JUAN MANUEL

GRACIAS !!

## AGRADECIMIENTOS

Al I.O. Tezozomoc Pérez López  
Por el apoyo y orientación brindada  
para el presente trabajo.

### A LOS PROFESORES :

Del H. Jurado, por su ayuda para  
que esté trabajo quedará mejor.  
En especial al prof. Carlos  
Rodríguez Rivera, por su supervisión  
técnica, durante la realización  
de esté proyecto.

### A TODOS MIS MAESTROS :

Por compartir conmigo: conocimiento,  
experiencia, tiempo y consejos, que  
es una base invaluable para sentirme  
orgulloso de ser un egresado de está  
máxima casa de estudios.

" ESPERO NUNCA DEFRAUDAR ESTA INSTITUCIÓN "

## NO CLAUDIQUES

Si en la lid el destino te deriva,  
Si todo tu camino es cuesta arriba,  
Si tu sonrisa es ansia insatisfecha,  
Si hay fama excesiva y vil cosecha,  
Si a tu caudal se contraponen dignos,  
Date una tregua pero NO CLAUDIQUES.

ANONIMO.

" El éxito en un mundo cambiante  
exige capacidad para probar nuevas  
oportunidades y para aprender de  
de los aciertos y fracasos  
del pasado "

KOLB.

## INDICE

<b>INTRODUCCION .....</b>	<b>1</b>
<b>CAPITULO I . GENERALIDADES.</b>	
<b>1.1 Corrosión en plataformas marinas. ....</b>	<b>2</b>
<b>Mecanismos de corrosión.</b>	
<b>1.2 Transporte de masa. ....</b>	<b>5</b>
1.2.1 Migración. ....	7
1.2.2 Difusión. ....	9
1.2.3 La capa de difusión de Nernst. ....	11
1.2.4 Convección. ....	14
1.2.5 Tratamiento teórico de sistemas convectivos. ....	15
<b>1.3 Corrosión en sistemas hidrodinámicos. ....</b>	<b>21</b>
1.3.1 Electrodo hidrodinámico y electrodo de convección forzada. ....	26
1.3.2 Electrodo de disco rotatorio ( EDR ). ....	28
<b>CAPITULO II. TECNICAS ELECTROQUIMICAS APLICADAS AL EDR. ....</b>	<b>40</b>
<b>2.1 Polarización electroquímica. ....</b>	<b>42</b>
2.1.1 Polarización por concentración. ....	46
2.1.2 Curvas de polarización. ....	49
2.1.3 Análisis de curvas de polarización complejas. ....	54
<b>CAPITULO III. DISPOSITIVO DEL EQUIPO DE EDR. ....</b>	<b>65</b>
3.1.1 El dispositivo del equipo de EDR. ....	66
3.1.1.1 Sección de soporte. ....	67
3.1.1.2 Sección de generación y transmisión de movimientos. ....	68
3.1.1.3 Electrodo de trabajo. ....	69
3.1.1.4 Sección del sensor y control de la velocidad de rotación. ....	71
3.1.1.5 Comunicación de señales. ....	72



## CAPITULO IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

4.1 Trabajo experimental .....	73
4.1.1 Preparación de la superficie de electrodo de trabajo.	
4.1.2 Arreglo de la celda electroquímica. ....	74
4.1.3 Preparación de las soluciones. ....	76
4.2 Instrumentación electroquímica y procedimiento experimental. ....	77
4.2.1 Parámetros experimentales. ....	78
4.2.2 Curvas de polarización potencioestática. ....	79

## CAPITULO V. RESULTADOS Y DISCUSION.

5.1 Análisis de resultados y discusión. ....	80
5.1.1 Sumario de resultados.	
5.2 Pruebas electroquímicas en la zona catódica en agua de mar sintética. ....	81
5.3 Pruebas electroquímicas en la zona anódica en agua de mar sintética. ....	86
5.4 Reporte general de resultados. ....	93
5.5 Análisis hidrodinámico. ....	96

## CAPITULO VI. CONCLUSIONES. ....

104

## APENDICE I .....

106

## BIBLIOGRAFIA. ....

112



# INTRODUCCION

## INTRODUCCION

En la naturaleza se manifiesta una gran variedad de formas de corrosión en el campo industrial, y esto se debe a las condiciones de operación del material; dentro de estas condiciones importantes se tiene a la temperatura, conductividad del medio, concentración de las especies involucradas en la reacción, etc.

El fenómeno de corrosión que se presenta en los SOM ( sistemas de oleoductos marinos ) - Particularmente la parte externa, donde existen diferentes cambios de la corriente marina, a diferentes temperaturas ( por la estación del año y la localización geográfica ) y diferentes concentraciones del medio corrosivo ( concentración salina ). - Por lo tanto el sistema se encuentra bajo condiciones hidrodinámicas, es decir, existe un transporte de material 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 el sistema real.

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 materiales <sup>1</sup>. 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 los métodos muestran tanto ventajas como desventajas para ser aplicados al estudio y evaluación de la corrosión <sup>2</sup>. Los aspectos para los métodos son :

- Costos de operación.
- Costos iniciales de instalación.
- Condiciones de control de flujo.
- Costo de mantenimiento.

-Facilidad tanto para el intercambio de las muestras como la adquisición de datos.

Algunos de ellos no son factibles de ser aplicados para llevar la evaluación cuantitativa de la corrosión; la mayor parte de las técnicas anteriores citadas basan sus resultados en la evaluación de la pérdida de peso, lo cual no es muy exacta en la determinación del material corroído y además de que no hay aporte significativo al conocimiento de la cinética del proceso.

Las ecuaciones para el transporte de material por convección-difusión sobre el EDR bajo condiciones de estado estable han sido ya tratadas por Levich <sup>4</sup>. 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.

Los factores hidrodinámicos gobiernan la mayor parte de los fenómenos químicos y fisicoquímicos. El fenómeno de corrosión, que 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 parte 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 este por la presencia de un estímulo eléctrico proveniente de una fuente externa.

El objetivo principal del presente trabajo es el manejo 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. La técnica a ser aplicada será la polarización potenciostática <sup>5</sup>.

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

- (a) El conocimiento de las variables electroquímicas del sistema acero- agua de mar sintética en condiciones hidrodinámicas.
- (b) La velocidad de corrosión general y la posibilidad de otras formas de ataque
- (c) Mecanismos inducidos por usar el efecto del flujo como un criterio de diagnóstico

GENERALIDADES

### 1.1 Corrosión en plataformas marinas.

El control de la corrosión marina y costera.

Pasado, presente y futuro.

Los recubrimientos son diseñados para proporcionar protección a las superficies marinas. La historia, el uso, la efectividad, las propiedades y el tiempo de vida de las capas protectoras bajo condiciones marinas, desde la llegada de las resinas sintéticas como sistemas de recubrimiento indican que serán ampliamente utilizadas en el futuro.

El control de la corrosión en estructuras marinas ha sido un problema para la gente que ha tenido que trabajar en los océanos. Muchos métodos han sido utilizados para proteger las estructuras, así como las breas vegetales y aceites. Eventualmente han sido utilizadas fundas de cobre para la protección de taladros marinos y esta es probablemente la primera vez que se presentó la corrosión marina.

En la era de la revolución industrial el hierro y el acero eran los que más abundaban y como resultado de esto se fabricaron estructuras marinas. Estas instalaciones fueron hechas de hierro forjado reafirmados o unidos con remaches calientes y aún así no eran tan susceptibles a la corrosión, como los de acero suave rolado en caliente utilizados después. Estas primeras estructuras de hierro eran recubiertas con materiales naturales como el alquitrán, el carbón, el asfalto y aceites. Y no fue sino a finales del siglo XIX cuando se empezaron a fabricar barnices de resinas y aceites naturales que se aplicaban como pinturas con una resistencia a la corrosión aceptable.

Durante los años 20's y 30's la industria hacía mención de la necesidad de mejores estructuras con mayor resistencia a la corrosión. La rápida expansión de la industria química requería una mayor resistencia y mejor protección para tanques de acero y estructuras. Así mismo las industrias del petróleo en su expansión dentro de la industria petroquímica producía nuevos líquidos corrosivos. Con las estructuras de una plataforma marina se veía la necesidad de extraer petróleo crudo y la corrosión se convirtió en un factor importante en la vida de estas.

Ya que el funcionamiento de un oleoducto marino de una plataforma marina es bajo esfuerzos; estos son los mecanismos de corrosión observados :

Corrosión en plataformas marinas

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

Es de vital importancia evaluar la corrosión de los componentes en las plataformas marinas que extraen petróleo ya que fallas debido a un mal mantenimiento repercutiría en pérdidas del orden de billones de pesos anuales .

## 1.2 Transporte de masa.

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

Hasta hace muchos 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 las cuales se puede evaluar condiciones similares a aquellas que gobiernan en los sistemas reales ( bases de plataformas marinas, tuberías, corazas de barcos, calderas, etc. )<sup>6</sup>. 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 ( electrodo cónico ). Los métodos que involucran transporte de masa convectiva de reactivos 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 reactivos 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
- c) Migración iónica

La migración iónica y la convección no siempre se dan en todas las reacciones y la presencia de la difusión es imprescindible.

El paso de corriente en la interfase da lugar a las variaciones de la concentración de las especies reaccionantes en la zona de 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 considera 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 de una interfase electrodo - solución son ejemplos de una clase general de reacciones llamados procesos heterogéneos.

Por ejemplo, considere el siguiente ejemplo de reacción electroquímica :



ecuación 1.2.1

Para lo cual, se requiere 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 comúnmente referidos como los procesos de activación, y los pasos (1) y (5) son conocidos como los 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 el flujo de aquellas especies para la corriente total) difiere para un tiempo dado para los diferentes puntos de la solución. El flujo de esta sustancia 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:

$$i = i_d + i_m \quad \text{ecuación 1.2.1.1}$$

Note que  $i_m$  e  $i_d$  podrían ser el mismo valor ó 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
- Una sustancia electroneutra

Las componentes migratorias podrían tener las misma dirección como  $i_d$  para las especies catiónicas que reaccionan en el cátodo y para especies aniónicas reaccionando 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 seno de la solución (lejos del electrodo), los gradientes de concentración son generalmente pequeños, y la corriente total es debida principalmente a la migración. Para la especie  $j$  en la región del seno de la solución de un sistema de transferencia de masa lineal teniendo una sección de áreas transversales  $A$ ,  $i_j = i_{mj}, 0$ .

$$i_j = i_j z_j F A u_j C_j \frac{d\phi}{dx} \quad \text{ecuación 1.2.1.2}$$

para un campo eléctrico lineal,

$$\begin{array}{l} \text{Migración} \\ \frac{d\Phi}{dx} = \frac{\Delta E}{l} \end{array} \quad \text{ecuación 1.2.1.3}$$

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

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

La corriente total sobre el seno de la solución es dada por :

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

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

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

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

$$K = F \sum_j |z_j| u_j C_j \quad \text{ecuación 1.2.1.7}$$

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

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

De esta manera, en el seno 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 fija 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 :

$$\frac{d C_B}{d t} = D_B \frac{d^2 C_B}{d x^2} \quad \text{ecuación 1.2.2.1}$$

con las condiciones límites :

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

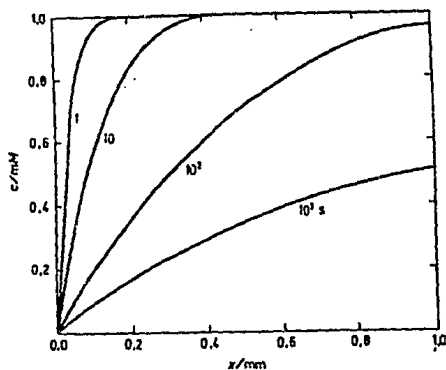
$$D = k \text{ para } t = 0, x = 0$$

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

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

## Difusión

donde  $\text{erfc}$  es el complemento de la función error. La representación gráfica de esta ecuación viene en la figura 1.2.2.1



GRAFICA 1.2.2.1 Variación de la concentración con la distancia a tiempos distintos, para difusión lineal seminfinita,  $D=10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  y  $c^S=1 \text{ mM}$ .

FIGURA 1.2.2.1 Representación gráfica de la función error.

## 1.2.3 La capa de difusión de Nernst.

Una de las primeras aproximaciones al transporte de masa durante los procesos de electrodo fue propuesta por Nernst en 1904<sup>7</sup>. Nernst parte de la suposición de una película delgada de solución en contacto con el electrodo y postula que dentro de esta 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:

$$j = \frac{D(C_b - C_a)}{\delta} \quad \text{ecuación 1.2.3.1}$$

Donde:  $j$  es valor del cociente de difusión del soluto,  
 $C_b$  y  $C_a$  son la concentración de la especie en el seno de la solución y sobre la superficie del electrodo respectivamente y  
 $\delta$  es el espesor de la capa. En la práctica,  $\delta$  es calculado de la fórmula:

$$j^* = \frac{D(C_b - C_a)}{\delta} \quad \text{ecuación 1.2.3.2}$$

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  $T_\alpha$  sea independiente de la concentración (incluyendo el caso donde la migración es insignificante y  $T_\alpha = 0$ ),  $j^*$  es dada por:

$$j^* = \frac{I(1 - T_\alpha)}{AzF} \quad \text{ecuación 1.2.3.3}$$

donde:

- $I$  es la corriente total.
- $A$  es la área del electrodo.
- $F$  es la constante de Faraday.

La capa de difusión de Nernst

$z$  el número de Faraday requerido por mol reaccionado.

$T_{\alpha}$  el número de transporte del ión reactante.

En realidad el transporte por difusión solo ocurre sobre la superficie del electrodo y la convección tomar lugar continuamente en el seno de la solución; la difusión y la convección serán igualmente importantes a una distancia  $\delta$  de la superficie, donde  $\delta_0$  es del mismo orden que  $\delta$ . Donde  $\delta'$  es valor del espesor de la capa límite de difusión. Cualquier factor que incremente la convección (es decir que aumente la velocidad del líquido) disminuirá  $\delta_0$ ; un incremento en el coeficiente de difusión agrandará la zona en la cual la difusión es predominante y así incrementará  $\delta_0$ . Cambios similares en  $\delta$  son esperados.

Los valores experimentales de  $\delta$  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<sup>6</sup>. Exactamente en la superficie del sólido, la velocidad de flujo del fluido es cero y a una distancia  $x$  perpendicular a la superficie del electrodo, la velocidad toma un valor  $V_0$ , característica del seno 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 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 cual usualmente se le da el símbolo de  $\delta_0$ ).

Si ahora el movimiento del fluido contiene un soluto y si las condiciones son tales que la concentración de este soluto varía a través de la solución, el efecto de la difusión molecular e 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 mantenido en cero, entonces el soluto es transportado al electrodo por difusión como 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 puede 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 riguroso tratamiento deberán de considerarse ambos.

## La capa de difusión de Nernst

Retornando a la derivación y asumiendo la validez de un gradiente de concentración lineal en la ecuación 1.2.3.1, la velocidad de transferencia de la sustancia electroactiva por unidad de área es dada por :

$$r = D_0 \frac{C_b - C_0}{\delta_N} \quad \text{ecuación 1.2.3.4}$$

La corriente que fluye es :

$$i = nFAD_0 \frac{C_b - C_0}{\delta_N} \quad \text{ecuación 1.2.3.5}$$

Donde  $A$  es el área del electrodo,  $\delta_N$  es el espesor de la capa de difusión. Esta ecuación ha sido ampliamente aplicada al estudio de las corrientes límites en soluciones agitadas<sup>8</sup>.



### 1.2.4 Convección

Dadas las condiciones de flujo de fluidos, estas pueden influir sobre la velocidad y el tipo de corrosión. En algunos, si no es que, en la mayor parte de los casos, se involucra el movimiento relativo entre el metal corroyéndose y su medio ambiente. Tales movimientos puede incrementar o mitigar los procesos que ocurren bajo condiciones estáticas; lo que también implica que se puede 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.

## 1.2.5 Tratamiento teórico de sistemas convectivos.

Un tratamiento sencillo de los sistemas convectivos está basado sobre el concepto de una capa de difusión. En este modelo<sup>9</sup>, se asume que la convección mantiene la concentración de todas las especies e igual en todo el seno de la solución, a una cierta distancia del electrodo,  $\delta$ . Dentro de la capa delgada,  $0 < x < \delta$ , 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  $\delta$  es introducida. Esta es básicamente la aproximación a problemas de transporte de masa en estado estable. Sin embargo, esta 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  $J_i$ ,  $J_j$ , es:

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

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 electrólito 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:

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

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,

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

$$\frac{dC_j}{dt} = \nabla \cdot J_j \quad \text{ecuación 1.2.5.4}$$

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 la ecuación 1.2.5.4, y asumiendo que la migración está ausente, la variación de la concentración en el tiempo es dada por :

$$\frac{dC_j}{dt} = D_j \nabla^2 C_j - v \cdot \nabla C_j \quad \text{ecuación 1.2.5.5}$$

y se obtiene la ecuación general de convección - difusión :

$$\frac{dC_j}{dt} = D_j \frac{d^2 C_j}{dy^2} - v_j \frac{dC_j}{dy} \quad \text{ecuación 1.2.5.6}$$

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

Los alcances de la tesis solo permiten reseñar algo muy breve sobre 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 límites apropiadas. La ecuación de continuidad :

$$\nabla \cdot v = 0 \quad \text{ecuación 1.2.5.7}$$

representa un estado de incompresibilidad, donde la ecuación :

$$\delta_s \frac{dv}{dt} = -\nabla P + \eta_s \nabla^2 v + f \quad \text{ecuación 1.2.5.8}$$

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

$$\frac{dv}{dt} = - \frac{1}{d_s} \nabla P + v \nabla^2 v + \frac{f}{d_s} \quad \text{ecuación 1.2.5.9}$$

$v = (\nu_s / d_s)$  es llamada la *viscosidad cinemática* y tiene las unidades de  $\text{cm}^2/\text{s}$ ; para el agua y para las soluciones diluidas cerca de los  $20^\circ\text{C}$ , toma el valor de  $0.01 \text{ cm}^2/\text{s}^{10}$ . El término  $f$  representa el efecto del incremento de la convección natural del seno 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 las 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 coordenadas apropiadas (lineal, cilíndrica, 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 recueta para  $dv/dt = 0$ . Frecuentemente las ecuaciones son reescritas en términos de variables adimensionales. 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,  $v$  ( $\text{cm/s}$ ) y una longitud característica  $l$  ( $\text{cm}$ ). En un problema particular y convirtiéndolo todas las velocidades y distancias en términos adimensionales por dividir entre  $v$  o  $l$ . El parámetro adimensional  $Re$  está dado por:

$$Re = (v_c l) / \nu \quad \text{ecuación 1.2.5.10}$$

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 de electrodo alta. Para razones de flujo entre un nivel caracterizado  $Re_{cr}$ , prevalece el flujo laminar. Cuando  $Re > Re_{cr}$  el régimen del flujo *lega a ser turbulento*.



El perfil de velocidad,  $v$ , de un fluido cercano a la superficie del disco rotatorio fue determinada 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 Levich <sup>11</sup>. Por el momento el trabajo se limitará a un breve comentario de los fenómenos de flujo de fluidos.

La figura 1.2.5.1 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  $\omega$ .

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

$v_{\theta}$ , componente tangencial resultado del arrastre viscoso

$v_r$ , componente radial resultante de las fuerzas  
centrífugas

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

Para flujo tridimensional incomprensible, con simetría respecto a  $\theta$ , la ecuación de continuidad esta dada como :

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} (r v_r) + \frac{d v_z}{dz} = 0 \quad \text{ecuación 1.2.5.11}$$

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

$$V_r \frac{dV_r}{dr} - \frac{V_\theta^2}{r} + U_z \frac{dV_r}{dz} = - \frac{1}{\rho} \frac{dp}{dr} + \mu \left[ \frac{d^2 V_r}{dr^2} - \frac{d}{dr} \left( \frac{V_r}{r} \right) + \frac{d^2 V_r}{dz^2} \right] \quad \text{ecuación 1.2.5.12}$$

( Componente radial )

$$V_r \frac{dV_\theta}{dr} + \frac{V_r V_\theta}{r} + V_z \frac{dV_\theta}{dz} = - \frac{v}{\rho} \left[ \frac{d^2 V_\theta}{dr^3} - \frac{d}{dr} \left( \frac{V_\theta}{r} \right) + \frac{d^2 V_\theta}{dz^2} \right] \quad \text{ecuación 1.2.5.13}$$

( Componente tangencial )

$$V_r \frac{dV_z}{dz} + V_z \frac{dV_z}{dz} = - \frac{1}{\rho} \frac{dp}{dz} + \frac{v}{\rho} \left[ \frac{d^2 V_r}{dr^2} - \frac{1}{r} \frac{dV_r}{dr} + \frac{d^2 V_\theta}{dz^2} \right] \quad \text{ecuación 1.2.5.14}$$

( Componente axial )

Las condiciones a la frontera pueden escribirse como :

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

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

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

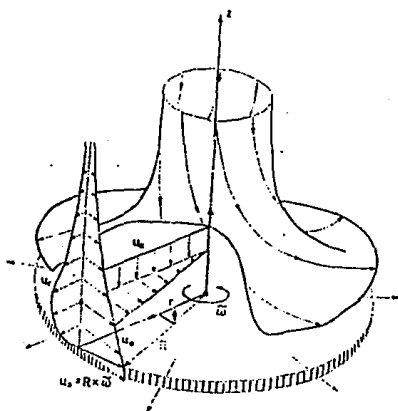


FIGURA 1.2.5.1 Esquema del campo de flujo desarrollado en un fluido dentro del cucl rota un disco.

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 sea, 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 interés <sup>12</sup> 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 corrosión <sup>13</sup>. 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" <sup>14</sup> o problemas debido a la depositación de sales incrustantes. En la literatura <sup>15</sup>, el efecto del flujo sobre la corrosión es usualmente expresado en término 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 conocidas en la práctica <sup>16</sup>. 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 investigadores <sup>17</sup> 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.



*La segunda categoría* : relaciona tales efectos a cierta forma de coeficientes de transporte de masa, expresada en una relación de naturaleza empírica.

*La tercera categoría* : tiene asociada mediciones de polarización y electroquímicas, y expresan los coeficientes de transporte de masa, por ejemplo  $Re$ ,  $Sh$ ,  $Sc$ , etc.

Dadas las condiciones de flujo de fluidos esta puede influir sobre la velocidad y el tipo de corrosión. En algunos, si no 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 puede 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 probablemente caracterizadas y las condiciones hidrodinámicas son poco representativas.

Las velocidades de corrosión obtenidas por ensayos en laboratorio no siempre pueden ser aplicadas a las condiciones de campo con toda 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 carecía en mucho de la evaluación cuantitativa y el entendimiento de la mecánica<sup>18</sup>. 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 que están cercas y/o dentro del mar<sup>19</sup>.

El desempeño significativo del transporte de masa en la corrosión puede ser apreciado dos casos :

## Corrosión en sistemas hidrodinámicos

**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.

**Segundo** : donde la velocidad es controlada por la transferencia de masa convectiva del agente oxidante catódico del seno de la solución a la interfase del metal<sup>20</sup>.

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 controlada 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 sustancia límite es fuertemente soluble y que la velocidad del paso limitante es el transporte de tales sustancias disueltas. Entre los casos, donde los parámetros de transferencia de masa controlan la velocidad de corrosión se puede mencionar:

- corrosión del acero<sup>21</sup> en agua de mar aireadas.
- corrosión del níquel<sup>22</sup> 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 metal<sup>23</sup>. El primer tipo es conocido como transporte de masa convectiva controlada por corrosión, mientras que el segundo es llamado corrosión - erosión. El tercer tipo concierne a los aspectos de transporte de calor esta relacionado al efecto del fluido sobre la temperatura superficial del metal.

Modernos estudios de reacciones de electrodo, en los cuáles 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 mas relevantes se presentan a continuación. En ellos se tiene la aplicación de casi todas las técnicas electroquímicas.

Amstrong<sup>24</sup> 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 Okamoto<sup>25</sup> llevaron a cabo un trabajo de investigación de la corrosión de un disco de hierro en un medio ácido enfocando su investigación en el desempeño de la película de óxido sobre el proceso difusional del  $O_2$  a la superficie del metal.

En cuanto al estudio de la disolución de las aleaciones de Cu-Ni<sup>26</sup>, importantes avances se han realizado 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 estaño<sup>27</sup> 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 carbono<sup>28</sup> con varios contenidos de azufre ( 0.015 - 0.25 %S ) y en un medio ácido de sulfatos ( 2M ) a 25°C diferentes velocidades ha sido estudiado. En este trabajo se presenta la dependencia de la velocidad parcial del proceso anódico y catódico.

El desarrollo y refinamiento del EDR de la teoría hidrodinámica<sup>29</sup>, ha permitido su aplicación ampliamente el estudio de transferencia de masa en un régimen de flujo laminar sobre la velocidad de varios procesos electroquímicos y 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; este 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 calor<sup>30</sup>, por ejemplo en los estados de enfriamiento y calentamiento asociado a las calderas, procesamiento químico y recubrimientos de petróleo y gas. Por lo que, la corrosión es comúnmente asociada con la influencia combinada del transporte de masa y de calor.

Corrosión en sistemas hidrodinámicos

La pasivación y despasivación del hierro en un buffer de carbonato - bicarbonato a  $\text{pH} = 2$ <sup>31</sup> muestran características que no son encontradas en los buffer de 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 literatura<sup>32</sup> 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 probablemente pueda ser obtenida con cierta certidumbre y en el caso de flujo turbulento también se podrá obtener información.

Para reducir las variables bajo las cuales deberá de ser examinado el transporte de masa, los números adimensionales se pueden emplear<sup>33</sup>. 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 :

$$Nu = \frac{q_0 L}{K(T - T^0)} \quad \text{ecuación 1.3.1.1}$$

donde :

$q_0$  = velocidad de transferencia de calor, cal/cm<sup>2</sup>/s.

$L$  = dimensión característica 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 este caso en particular es la superficie EDR ). Un rápido análisis de la ecuación demuestra que el  $Nu$  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 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 :

$$i_L = Z (C_B, C_E, U, D, v) \quad \text{ecuación 1.3.1.2}$$

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

$$i_L = nFAj \quad \text{ecuación 1.3.1.3}$$

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 :

$$j = \frac{Sh D (C_B - C_E)}{L} \quad \text{ecuación 1.3.1.4}$$

La corriente límite puede entonces ser expresada como :

$$i_L = nFA \frac{Sh (C_B - C_E)}{L} \quad \text{ecuación 1.3.1.5}$$

Si la solución de la ecuación diferencial pertinente para la transferencia de calor es conocida, la transformación al caso de transporte de masa es directa. Como frecuentemente esto llega a ocurrir; la solución del transporte de calor es disponible, lo cual facilitará 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 1942<sup>34</sup>. Posteriormente el EDR no recibió mucha atención, si no 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 precipitado 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,  $\delta_0$ , puede ser expresada en forma aproximada como<sup>35</sup>:

$$\delta_0 = 3 \left( \frac{v}{\omega} \right)^{1/2} \quad \text{ecuación 1.3.2.1}$$

donde  $\omega$  es la velocidad angular del disco. Dentro del espesor  $\delta_0$ , las velocidades tangencial y radial del fluido decrecen como una función de la distancia  $y$ , medida verticalmente desde la superficie del disco. En  $\delta_0$  la velocidad tangencial, de acuerdo a Levich, existe un decremento

en su valor. A una distancia del disco  $y > \delta$ , se 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 :

$$i_L = 0.82nFAC_B D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} \quad \text{ecuación 1.3.2.2}$$

donde :

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

$\nu$  = viscosidad cinemática,  $\text{cm}^2/\text{s}$ .

$C_B$  = concentración de las especies electroactivas, mol/l.

$i_L$  = corriente límite, mA.

La concentración en las ecuaciones de corriente límite es frecuentemente expresada en  $\text{mol}/\text{cm}^3$ , por lo que las formas equivalentes de la ecuación anterior son observadas. Si la  $i_L$  se encuentra en amperes y  $C_B$  es dada en  $\text{mol}/\text{cm}^3$ , la ecuación prácticamente es la misma pero requiere del factor  $10^{-3}$  si  $C_B$  se encuentra en su forma mas 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  $\pi r^2$ . En términos del radio del disco  $r$ , la ecuación 1.3.1.7 puede ser reescrita para obtener la siguiente expresión :

$$i_L = 1.55 nFD^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} r^2 C_B \quad \text{ecuación 1.3.2.3}$$

Ambas ecuaciones aplican solo cuando  $E' \ll E^0$  ( donde  $C_B^0 = 0$  ). Donde  $E'$  es el potencial condicional y  $E^0$  corresponde al potencial natural 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 y 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 Kraichman <sup>38</sup> 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, nylonid, etc. ).

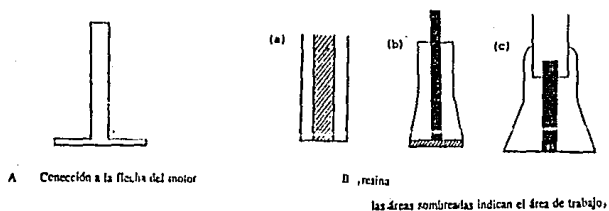


FIGURA 1.3.2.1 Formas prácticas de electrodos de disco rotatorio.

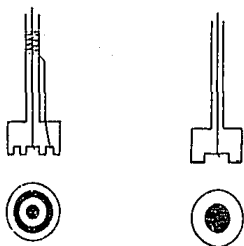


FIGURA 1.3.2.2 Electrodos de disco rotatorios de pasta de carbón.

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 minimizó el efecto de la orilla.

Azim y Riddiford llegaron 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 que 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 desvían considerablemente de los requerimientos teóricos del EDR<sup>37</sup>. Expresando en una forma concisa, los requerimientos teóricos son estos:

La región sobre el disco,  $y = \infty$ , podría funcionar como una fuente infinita de fluido.

La región periférica 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 de 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 una solución de volumen 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 respectivamente<sup>38</sup>. 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 cm<sup>39</sup>. 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 fue también despreciable en los electrodos cilíndricos<sup>40</sup>. La mayor parte de los estudios que se han llevado con el EDR, han reportado que la superficie del disco sólo fue levemente sumergida. Esto es debido que se originan burbujas al llegar a alcanzar una velocidad de rotación considerable debido a la excentricidad de la flecha; las burbujas fueron más acentuadas cuando se sumergía completamente la flecha.

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 pueden ser también minimizados. La ecuación 1.3.2.2 lo primero que todo predicó, es que la  $i_L$  es proporcional a  $\omega^{1/2}$ . Esto fue primeramente identificado por los estudios de Kabanov y de sus colaboradores en la reducción del ion hidrógeno y del oxígeno sobre amalgamas catódicas en un EDR. La variación entre los valores experimentales y teóricos de la  $i_L$  fueron menores que el 3%. Un buen trabajo en la verificación de la dependencia lineal entre la  $i_L$  vs.  $\omega^{1/2}$  fue hecho por Hogge y Kraichman; en el sistema del Ión triodo. 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.

## 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  $(D_{H_2} / D_{O_2})^{2/3}$ .

Los ensayos prácticos del EDR permiten verificar el valor de la corriente límite con los valores teóricos. Para hacer esto, se debe conocer el valor de  $D$  bajo 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 calculados 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 EDR, en la mayor parte de sus formas, es un sistema de electrodo exitoso el cual de 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. Esta evaluación quizás sea satisfactoria si el EDR sea usado para propósitos analíticos, pero si uno desea determinar valores de  $D$  ( *coeficientes 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 1.3.2.3. Así, se puede escribir :

$$I = 0.62nFD^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} (C_E - C_B) \quad \text{ecuación 1.3.2.4}$$

Si esta área se expresa en función del radio del disco  $r$  la ecuación 1.3.2.4 toma la forma

$$I_L = 1.95nFD^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C_B \quad \text{ecuación 1.3.2.5}$$

EDR

En ambas ecuaciones la corriente esta 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 llmite, que viene dada por :

$$i_L = 0.62nFAD^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C_B \quad \text{ecuación 1.3.2.6}$$

A veces la corriente llmite se expresa en la forma simplificada :

$$i_L = B\omega^{1/2} \quad \text{ecuación 1.3.2.7}$$

$$B = 0.62nFAD^{2/3} \nu^{-1/6} C_E \quad \text{ecuación 1.3.2.8}$$

Donde de acuerdo a la ecuación 1.3.2.7, la corriente llmite es función de velocidad de rotación del electrodo.

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

Un cuidadoso chequeo de la exactitud de la corriente llmite sobre un amplio intervalo de velocidades de rotación y como una función de la temperatura permitieron a Gregory y Riddiford<sup>41</sup> proponer una modificación importante a la ecuación 1.3.2.6. Estudiando la velocidad de disolución de discos de cinc en soluciones de yoduro acuosas ( un proceso cuya velocidad de transferencia de masa del ión de yoduro a la superficie del disco ) dentro de los limites, los cuales permitieron cuestionar sobre los fundamentos del comportamiento del disco. Sin embargo, de la ecuación de Levich se predicó que los valores de la corriente fueron consistentemente demasiado grandes comparados con los valores experimentales. Esto fue trazado por una aproximación en la evaluación numérica de la constante de 0.62 en la ecuación de Levich<sup>42</sup> . Empleandose 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 :

EDR

$$\frac{0.554}{0.8934 + 0.316\left(\frac{D^{0.36}}{v}\right)} \quad \text{ecuación 1.3.2.9}$$

Esta ecuación aplica (dentro de un 1%) para valores de  $D/v$  en el intervalo de  $0 - 4 \cdot 10^{-3}$ , el valor del denominador en la ecuación 1.3.2.9 diferir en aproximadamente un 3% de aquella usada por Levich.

El término correctivo puede ser empleado en una expresión aproximada sucesiva pero esta podría aparecer que una sustitución sencilla en la ecuación anterior con los valores conocidos de  $D$  y  $v$  es suficiente para dar una corrección razonable. Por el momento, la constante 0.62 de la ecuación 1.3.2.6 va a ser 0.603 para el ión ferrocianuro en cloruro de potasio 1 M cuando  $D = 0.763 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

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 carga y en un electrolito soporte complejo, la constante numérica de 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 1.3.2.6 el primer término predicé que la  $i_L = 0$  cuando  $\omega = 0$ . Esto, en realidad, no es así, como ha sido señalado por varios investigadores anteriormente<sup>43</sup>. Actualmente la inaplicabilidad de la ecuación 1.3.2.6 en ausencia de fuerzas convectivas ( $\omega = 0$ ) fue señalado por Levich<sup>44</sup>. 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  $N = 0$ . Podrían 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  $\omega$  (preferiblemente en el intervalo 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 intervalo de 104 a 105. El valor de  $Re$  para un EDR es dada por <sup>45</sup>:

$$Re = \frac{r^2 \omega}{\nu} \quad \text{ecuación 1.3.2.10}$$

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 1.3.2.5 mediante la utilización de un tamaño 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,  $\delta_0$ , en el EDR es dada por:

$$\delta_0 = 1.61 D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \quad \text{ecuación 1.3.2.11}$$

En términos de las correcciones de Gregory y Riddiford la constante 1.61 pasa a ser <sup>46</sup>:

$$1.805 \left[ 0.8934 + 0.316 \left( \frac{d}{\nu} \right)^{0.36} \right] \quad \text{ecuación 1.3.2.12}$$



Con los valores normales de  $D$  y  $n$ , el espesor de  $\delta$  es únicamente aproximado al 5% comparado con él de la capa límite hidrodinámica,  $\delta_0$ . Hay un punto muy importante cerca de la capa límite de difusión como puede verse de la ecuación 1.3.2.11, no contiene términos que involucren la geometría del electrodo. El espesor no es función del tamaño del electrodo pero es constante sobre un amplio intervalo de la superficie. Esto es completamente diferente de la placa colocada en un fluido, donde  $\delta$  cambia con la distancia a lo largo de la 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 microheterogeneidades tales como sitios activos). Sin embargo, algunas limitaciones han sido señaladas por Newman. La posibilidad de densidades de corriente no uniformes debido a la caída de potenciales óhmicos en corrientes  $< i_L$  y otros requerimientos para la accesibilidad uniforme merece especial atención.

En 1978 G. Ritzler y M. Gross<sup>47</sup> 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)<sup>48</sup> 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)<sup>49</sup> 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; esto 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. Anderson<sup>50</sup> 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 del 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 ión selectivos. Tadeuz Hepel y Maria Hepel ( 1980 )<sup>51</sup>, trabajaron con electrodos semiconductores. En sus investigaciones proponen un doble contacto para evitar la caída óhmica. Un último diseño de EDAR con disco desmontable corresponde al de B. Miller y et. al ( 1981 )<sup>52</sup>. Cabe mencionar que éste es uno de los mejores diseños en cuanto al EDR con disco desmontable.



TECNICAS ELECTROQUIMICAS  
APLICADAS AL EDR

## 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 electrofítica 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 a 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 sólo estudios de corrosión metálica sino también de:

- \* Depósitos de aleaciones protectoras, electrolitos y electrodeposición<sup>53-55</sup>.
- \* Recubrimientos orgánicos<sup>56</sup>.
- \* La pasivación de alguna especie hacia el EDR<sup>57</sup>.
- \* La reducción de alguna especie sobre la superficie del EDR<sup>58</sup>.
- \* La evaluación de una especie en solución a través de técnicas de análisis cuantitativo<sup>59</sup>.

hacen de ésta una herramienta muy útil para llevar a cabo estudios aún más profundos de sistemas donde se quiera contemplar el fenómeno del flujo de un fluido; ya no sólo por los aspectos que se lleguen 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 suscita reacciones físicas y químicas con su propio grado de variación y complejidad. En tales casos la polarización de la celda con un potencial induce a una respuesta en la forma de 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, etc. ) 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 cuál obedece la ley de Faraday. Así que, en el cuál permita la transferencia de carga es llamado proceso faradáico.

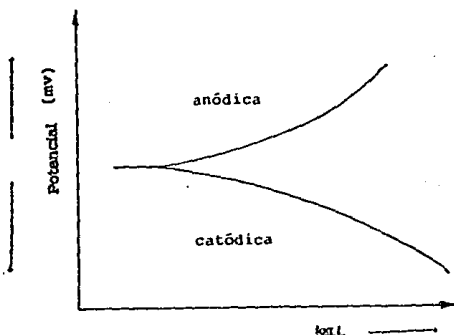
## 2.1 Polarización electroquímica

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 pueden ser definidos 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 corrientes 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 .

## Polarización electroquímica



**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 de la corriente de corrosión, donde  $b_a$  y  $b_c$  son las pendientes de Tafel.

$$i_{\text{corr}} = \frac{1}{R_p (b_a + b_c)} \quad \text{ecuación 2.1.1}$$

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

$$i_a = i_{\text{corr}} \exp b_a (E - E_{\text{corr}}) \quad \text{ecuación 2.1.2}$$

$$i_b = i_{\text{corr}} \exp -b_c (E - E_{\text{corr}}) \quad \text{ecuación 2.1.3}$$

Pero en la práctica, no es siempre sencillo encontrar una región lineal en la curva  $\log I-E$  y la determinación de la  $i_{\text{corr}}$  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 corrosión<sup>60</sup>.

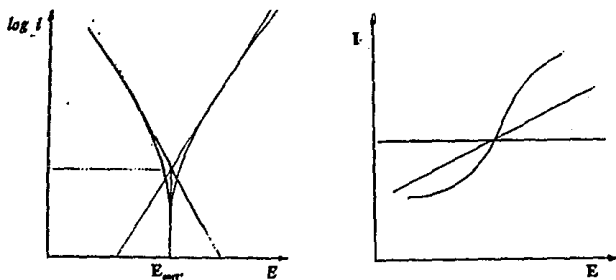


FIGURA 2.1.2 Ejemplo de la técnicas de corriente directa :

- a) medición de la  $i_{\text{corr}}$  de Tafel
- b) mediciones de la  $R_p$  de la curva I-E

Gabrielli<sup>61</sup> cita las siguientes ocurrencias las cuales incrementan el error en las mediciones de la intensidad de corrosión a través de las técnicas de 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 producto 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 :

$$\eta = E - E_{\text{corr}}$$

ecuación 2.1.4

### 2.1.1 Polarización por concentración

La polarización por concentración se refiere a las reacciones electroquímicas, las cuales son controladas por la difusión en el electrodo. Esto puede ser ilustrado en el caso del desprendimiento del hidrógeno en la figura 2.1.1.1. 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 este caso la velocidad de reducción es controlada por 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 reductora es pequeña ( por ejemplo, ácidos diluidos, soluciones de sales aireadas ). La polarización por concentración durante la disolución metálica es usualmente pequeña y puede ser despreciada; este 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 polarización por concentración y de aquí que incremente la velocidad de reacción. Así, incrementando la velocidad o agitación del medio corrosivo, se incrementará la velocidad sólo si el proceso catódico y anódico son controlados por concentración. Si ambas reacciones ( catódica y anódica ) son controladas por polarización y 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 2.1.1.1, en donde a bajas velocidades de reducción la distribución de los iones hidrógeno en la solución adyacente a la superficie del electrodo es relativamente uniforme.

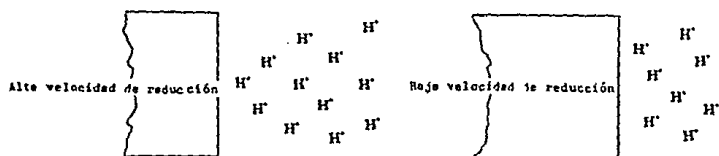


FIGURA 2.1.1.2 Gradientes de concentración esquematizados, durante la reducción del  $H_2$ .

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 reactivos 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 sólo durante las reacciones de disolución metálica. De aquí, que la densidad de corriente de difusión límite, puede 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 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 :

$$\eta_a = + \beta \log \frac{i}{i_0} \quad \text{ecuación 2.1.1.1}$$

Una representación gráfica de la ecuación anterior es mostrada en la siguiente figura 2.1.1.3

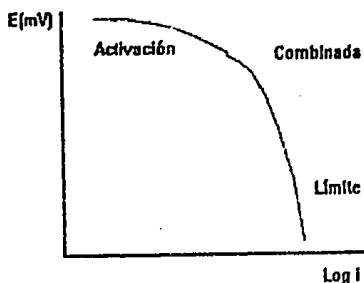


FIGURA 2.1.1.3 Curva de polarización (proceso de reducción)

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 2.1.1.1 se observa que cuando la corriente de reducción neta es igual a la corriente límite, el sobrepotencial es igual a infinito.

### 2.1.3 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 graficada contra el potencial en una carta semilogarítmica. La curva que se obtiene se le llama curva de polarización potencioestática. A potenciales negativos respecto a  $E_{corr}$  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 2.1.3.1 muestra una curva de polarización anódica potenciodinámica de una muestra de acero 430<sup>02</sup>. El logaritmo de la corriente es graficada ( 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 2.1.3.1 es la *región activa* en la cual el espécimen metálico es corroído como conforme 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 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 coordenados, el *potencial primario de pasivación* ( $E_{pp}$ ) y la *densidad de corriente crítica* ( $i_c$ ). La región C, la corriente decrece rápidamente conforme a 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 (*región transpasiva*).

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

- 1 La habilidad del material de 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 pasivo<sup>63</sup>. 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 2.1.3.2 son ejemplos teóricos de una curva de polarización ( etiquetada con a ), en las cuales se superpone tres curvas de polarización catódicas ideales ( diagonales etiquetadas con o ). Cada curva catódica representa un proceso de reducción sencillo ( tal como la del desprendimiento de hidrógeno ) con diferentes posibilidades de densidades de intercambio.

- A = Región activa
- B = Potencial primario de pasivación
- C = Inicio de la pasivación
- D = Región de pasivación
- E = Región de transpasivación

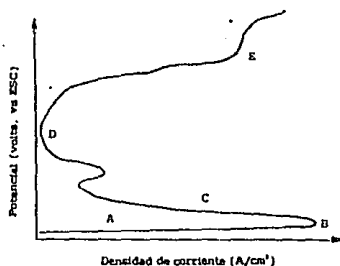


FIGURA 2.1.3.1 Polarización anódica de un acero inoxidable.

En éstas curvas el  $E_{corr}$  corresponden 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.

## Curvas de polarización

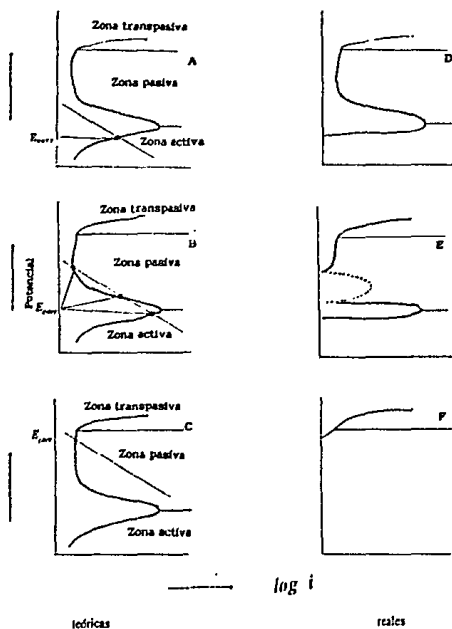


FIGURA 2.1.3.2 Curvas de polarización teóricas y reales de metales activo - pasivo.

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



Si la curva catódica interseca 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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diluido. La fig. D, corresponde a la parte experimental de la fig. 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 fig. A y la porción anódica predomina. Obviamente la figura 2.1.3.2 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.

### 2.1.4 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 este tipo de curvas son : las potenciodinámicas para aceros inoxidable en medios ácidos <sup>64</sup>. 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 potenciales y las corrientes en los extremos de las zonas activas ), las 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 :

- 1) 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.
- 2) 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 <sup>65,66</sup>. En estos casos es difícil interpretar la curva experimental ( la cual representa la diferencia entre la curva anódica y la 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 potencioestática. 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 mar) ( $m_w$ ).
- (5) La pendiente de Tafel para la reacción de reducción ( $m_H$ ) ( ver figura 2.1.4.1 ).

Donde el comportamiento de polarización del metal en un electrólito 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. Pueden parecer que el arte de ajuste de curvas, llegue a ser importante, puesto que las anomalías de estas curvas son muy complejas, tales como la densidad de corriente límite ( catódica ) y como las regiones de pasivación ( anódicas ).

## Análisis de curvas de polarización

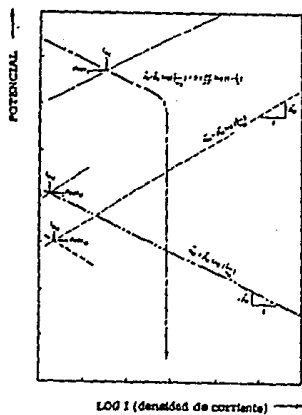


FIGURA 2.1.4.1 Reacciones por partes de una curva de polarización típica.

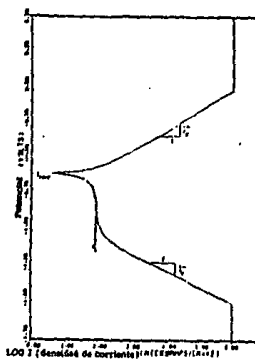


FIGURA 2.1.4.2 Curva de polarización representativa.

La figura 2.1.4.2 muestra las reacciones parciales hechas sobre una curva de polarización mostrada en la figura 2.1.4.1. El comportamiento de la disolución del metal (anódico) es descrito por la expresión :

$$\eta_M = \beta_M \log \left( \frac{i}{i_0} \right) \quad \text{ecuación 2.1.4.1}$$

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

$$i = i_{0M} 10^{\frac{\eta_M}{\beta_M}} \quad \text{ecuación 2.1.4.2}$$

El proceso de reducción secundario de la descomposición del agua [ $2H_2O = 2H_2 + O_2$ ] es descrita por :

$$\eta_{H_2O} = \beta_{H_2O} \log \left( \frac{i}{i_{0H_2O}} \right) \quad \text{ecuación 2.1.4.3}$$

la cual es invertida para dar :

$$i = i_{0H_2O} 10^{\frac{\eta_{H_2O}}{\beta_{H_2O}}} \quad \text{ecuación 2.1.4.4}$$

La porción controlada por activación del proceso principal de reducción para el caso del agua de mar :

$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$  es descrita por :

$$\eta_R = \beta_R \log \left( \frac{i}{i_{0R}} \right) + 2.3 \left( \frac{RT}{nF} \right) \log \left( \frac{i}{i_L} \right) \quad \text{ecuación 2.1.4.5}$$

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 :

$$i_R = \frac{i_{OR} 10^{(\eta_R / \beta_R)}}{\{ 1 + [i_{OR} 10^{(\eta_R / \beta_R)}] / [i_L] \}} \quad \text{ecuación 2.1.4.6}$$

La figura 2.1.4.3 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 reportadas por Bennet <sup>67</sup> . 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 o pasivo, las diferentes superficies involucradas lleguen a ser independientes.

La polarización total para una reacción de corrosión quizás se incremente como un resultado de tres procesos :

- 1) Transferencia del electrón.
- 2) Transporte de masa.
- 3) Películas o resistencia de la solución.

Estos efectos dan nombre a lo que comúnmente es conocido como control por :

- 1) Activación.
- 2) Concentración.
- 3) resistencia de polarización.

La densidad de corriente alcanza la  $R_p$  de una reacción anódica quizás descrita matemáticamente de un rearrreglo de la ecuación de Tafel.

$$i_a = i_0 \exp \left( \frac{\alpha z F \eta}{RT} \right) \quad \text{ecuación 2.1.4.7}$$

donde  $\alpha$  = factor simétrico.

Similarmete la reacción catódica :

$$i_c = i_0 \exp \left[ \frac{(\alpha-1) z F \eta}{RT} \right] \quad \text{ecuación 2.1.4.8}$$

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

$$i_c = i_L \left( 1 - \exp \left[ \frac{(zF\eta)}{(2.3 RT)} \right] \right) \quad \text{ecuación 2.1.4.9}$$

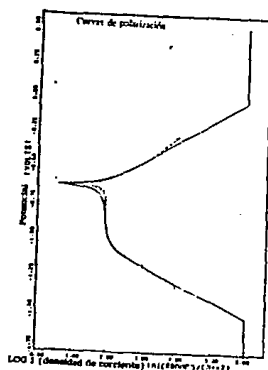


FIGURA 2.1.4.3 Curvas de polarización  
(a) sintetizada (—)  
(b) medida (- - -)  
para el Fe en una solución de NaCl al 3%.

Para una reacción de corrosión involucrando un proceso catódico sencillo el 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:

$$i_{\text{total}} = \frac{i_0 \exp \left\{ \frac{(\alpha - 1)zF\eta}{RT} \right\}}{1 + \left( i_0 \exp \left\{ \frac{(\alpha - 1)zF\eta}{RT} \right\} / i_L \right)} \quad \text{ecuación 2.1.4.10}$$

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

$$E_{\text{actual}} = E_{\text{observado}} - Ri \quad \text{ecuación 2.1.4.11}$$

donde:  $R$  = resistencia ( $\Omega$ ).

$i$  = 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 2.1.4.1 y 2.1.4.3 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 el agua aireada ( $5 E^{-4} A/cm^2$ ) y del agua deaireada en oxígeno ( $< 5 E^{-5} A/cm^2$ ).

Cinco curvas de polarización ilustradas en la figura 2.1.4.4<sup>60</sup> descritas a continuación han sido sintetizadas para un sistema de corrosión típico; hierro activamente corroído en una variedad de electrólitos oxigenados (por ejemplo, 3 % de NaCl en solución) a diferentes valores de pH.

### CASO 1

Este ejemplo es representativo del hierro corroidéndose, un electrólito neutro altamente aireado (o agitado) electrólito (pH = 6.5). En el potencial de corrosión existe únicamente la reacción catódica (reducción de 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 2.1.4.4 quizás sea muy grande, significando que el paso difusivo en las dos partes del proceso de reducción del oxígeno (difusión más electroprotonación) es muy rápido comparado con el paso de electroprotonación. Porque de esto, el denominador de la ecuación 2.1.4.4 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 2.1.4.4a con la  $i_{corr}$  como la intersección de las líneas de Tafel anódicas y catódicas.

FIGURA 2.1.4.4 Curvas de polarización técnicas :

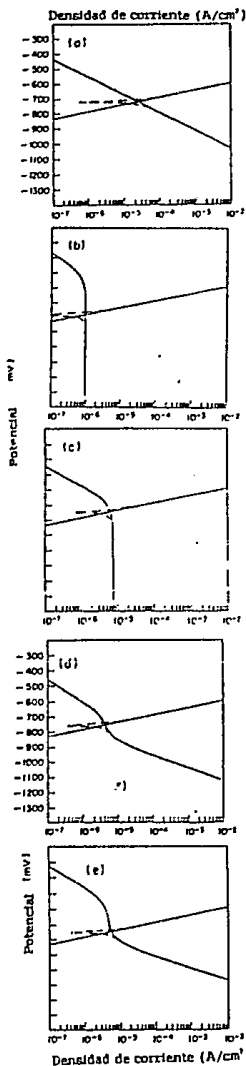
(a) Caso 1, la reacción anódica y catódica exhiben únicamente polarización por activación.

(b) Caso 2, la curva catódica exhibe polarización por concentración para la reacción de reducción del  $O_2$ .

(c) Caso 3, la curva catódica exhibe los ambos procesos de polarización, activación y concentración para la reacción de reducción del  $O_2$ .

(d) Caso 4, la curva catódica exhibe ambos procesos de polarización para la reacción de reducción de  $H^+$ .

(e) Caso 5, la curva catódica exhibe polarización por concentración para la reacción de reducción del  $O_2$  y la polarización por activación del  $H^+$   
 ——— Curva desconvulada,  
 - - - - - curva compuesta



## CASO 2

Para el caso 2 ( figura 2.1.4.4b ), 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  $i_{total}$  ( ecuación 2.1.4.4 ) es entonces igual  $i_L$ . 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 2.1.4.4c ), el valor de la  $i_L$  tiene 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 intersecta a la catódica en la zona de transición ( parte curvada de la curva catódica ). El valor de la  $i_{corr}$  quizás sea obtenido por la 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 de oxígeno y polarización por activación para el hidrógeno. Esto se muestra en la figura 2.1.4.4d para una solución moderadamente de alta concentración de oxígeno y con alta acidez ( pH = 5 ) que antes. Nótese 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 a  $\text{pH} = 4$  y el contenido de oxígeno es bajo, el sistema podría exhibir polarización por concentración para la reacción del oxígeno y la polarización por activación para la reacción de hidrógeno, como es mostrado en la figura 2.1.4.4.e. Donde nuevamente,  $i_{\text{corr}}$  puede ser únicamente determinada por la línea de Tafel anódica.



DISPOSITIVO  
DEL EQUIPO  
DE EDR

### 3.1 DISPOSITIVO 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 electrodo<sup>69</sup>. Lo cual se debe al 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 éste sea más sencilla y más flexible. El EDR es una herramienta muy útil para el estudio de los mecanismos de electrodo<sup>70</sup>. Existen algunos problemas en la aplicación de electrodos comerciales debido a la dificultad asociada a la preparación de la superficie entre prueba y prueba. Ya se han dado varios diseños previos al que aquí se ha de trabajar<sup>71</sup>. En otras tantas publicaciones se han ilustrado los diseños de EDR con la versatilidad del disco desmontable<sup>72-75</sup>.

Una de las principales ventajas en el dispositivo 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.<sup>76</sup> empleó en la fabricación del EDR materiales con un 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 planteamientos <sup>77</sup>. El tamaño de los electrodos fue pensado para tener un buen manejo de éste en la preparación de sus superficies. 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. La fabricación del equipo del electrodo fué de manufactura Francesa. Prácticamente, la mayor parte del equipo es de esta procedencia, al igual que el regulador de velocidad.

### 3.1.1 Diseño del dispositivo del equipo de EDR

El diseño del EDR se compone de muy diversos elementos. Por esta razón y para facilitar su descripción se ha subdividido en cuatro secciones:

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

El diseño del equipo de EDR puede ser fácilmente instalado en una mesa de trabajo, ocupando un área de aproximadamente de 30 x 30 cm., y una altura de 50 cm. y un peso aproximado de 500 gr.

## 3.1.1.1 Sección de soporte

El soporte tiene como función proporcionar una estructura sólida para instalar los elementos de rotación y accesorios del EDR. De esta manera, el EDR está sustentado por una base metálica la cual se atornilla un poste de 40 cm de longitud. La base puede ser fijada a la mesa de trabajo.

Sobre el poste se ajusta dos pinzas de sujeción, las cuales tienen como función de mantener los elementos de rotación a una altura fija respecto a la base. La altura de estas pinzas pueden ser modificadas a través de sus perillas de ajuste y las que son atornilladas al poste.

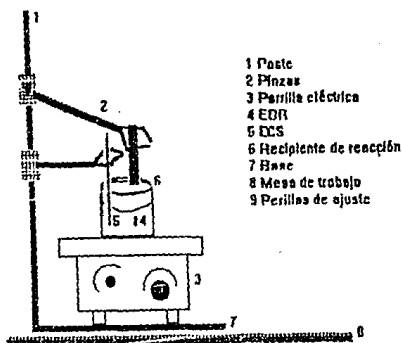


FIGURA 3.1.1.1 Esquema de la sección de soporte



## 3.1.1.2 Sección de generación y transmisión de movimientos

La sección de generación y transmisión de movimiento, comprende tanto el motor que genera la rotación, como la flecha que transmite el movimiento del motor al disco de trabajo.

El equipo contiene un elemento generador de movimiento, el cual es un motor de corriente directa de velocidad variable con una velocidad de rotación máxima de 5000 rpm. La rotación del motor es transferida al disco por la flecha, la cual esta fabricada en acero.

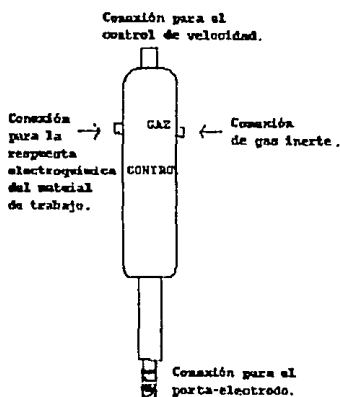


FIGURA 3.1.3.1 Esquema de la sección de generación y transmisión de movimientos

### 3.1.1.3 Electrodo de trabajo

El electrodo de trabajo se localiza en el extremo inferior de la flecha. Los principales elementos asociados a esta parte son:

- El porta-electrodos.
- El electrodo.

El porta-electrodos está hecho de un material aislante, el cual presenta una buena resistencia química ante una variedad de medios corrosivos.

El electrodo de trabajo está hecho del material que va a estar bajo estudio, ósea, un acero al carbón utilizado en ductos petroleros.

De esta manera el disco presenta una cara plana, de área conocida, que puede ser expuesta al medio de interés para asegurarse de que solamente se trabaja con la cara plana del cilindro, el requisito que llega a existir entre el portaelectrodo y el electrodo de trabajo es rellenado con material aislante ( teflón ) sellando ese espacio. Es conveniente señalar que la existencia del requisito no es siempre evidente a simple vista, por eso, aún es siempre conveniente utilizar este aislante. El diseño del porta-electrodo es concebido teniendo en mente el facilitar su inserción previo a una experiencia o a 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 su lugar de trabajo.

Dos aspectos principales en el diseño de la fabricación de esta sección en especial es:

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

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

Respecto al segundo inciso, la excentricidad es eliminada al emplearse un equipo como éste.

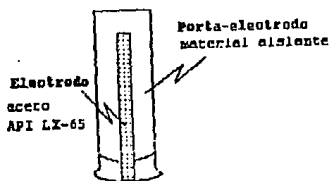


FIGURA 3.1.3.3 Esquema del porta-electrodo y electrodo de trabajo.

3.1.1.4 Sección del sensor y control de la velocidad de rotación

La medición de la velocidad de rotación del electrodo, es llevado a cabo por un sistema electrónico conocido como una fuente de poder de corriente directa de velocidad variable, el cual es un generador de señales eléctricas de corriente directa que son traducidas por el motor del equipo en revoluciones por minuto; este equipo de control de velocidad es un "Tacussel" de la marca CONTROVIT.

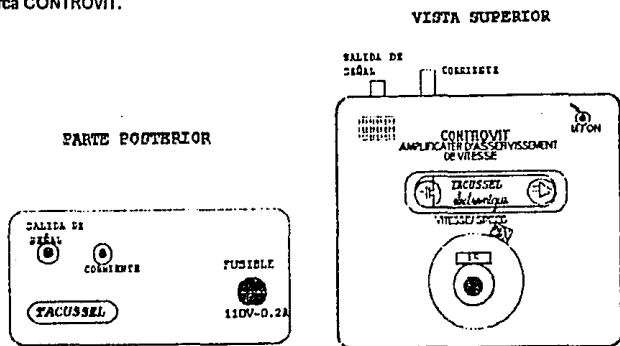


FIGURA 3.1.1.4.1 Esquema del operato de control de velocidad de rotación del EDR.

3.1.1.5 Comunicación de señales

La conexión eléctrica entre el electrodo de trabajo y la instrumentación electroquímica no presenta ningún problema en particular en el EDR, ya que el diseño del equipo lo prevé para que exista el contacto eléctrico, entre un objeto estático y otro en movimiento. 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 de motor.

La instrumentación electroquímica usada para la comunicación, transducción y visualización de las señales obtenidas dentro de la celda, se uso:

Un potencióstato/galvanostato, PG-2EV de marca ELECTRONICA VIMAR.

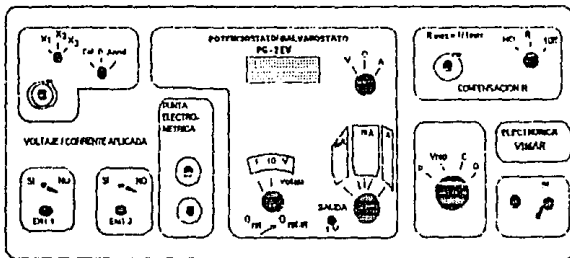


FIGURA 3.1.1.5.1 Esquema del potencióstato/galvanostato

PG-2EV de marca Electronica VIMAR.



DESARROLLO

EXPERIMENTAL

#### 4.1 Trabajo experimental

El objetivo básico de la experimentación fue el determinar la influencia del movimiento de un fluido sobre el fenómeno de corrosión con el manejo de algunos parámetros como lo son:

- Temperatura.
- Velocidad de flujo de fluido.
- Salinidad.

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

##### 4.1.1 Preparación de la superficie de electrodo de trabajo

El procedimiento de trabajo para la preparación de la superficie del disco fue la siguiente: primeramente se procedió a un desbaste grueso empezando con lija no. 400 para posteriormente llegar a la lija no. 600.

La superficie se desengrasó con un disolvente comercial ( acetona ) y se enjuagó con agua destilada y posteriormente se quitaba el agua con etanol y una secadora.

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 es dañada severamente se procedió desde el inicio de la preparación de la superficie. En los otros casos donde la superficie no fue dañada se procedió a un desbaste muy leve para renovar la superficie del electrodo.

## 4.1.2 Arreglo de la celda electroquímica

En todas las experiencias se empleó un arreglo de tres electrodos en posición triangular, con una distancia constante. Los electrodos utilizados son:

- Electrodo de trabajo.
- Un contra-electrodo.
- Un electrodo de referencia.

El electrodo de trabajo con que se contó fue de un acero al carbono utilizado en ductos petroleros (composición química del acero en la tabla 4.1.2.1) y como contra-electrodo se empleó una barra de grafito de aproximadamente 20 cm de largo y con un diámetro de 0.5 cm. El electrodo de referencia consistió en un electrodo de calomelanos saturado.

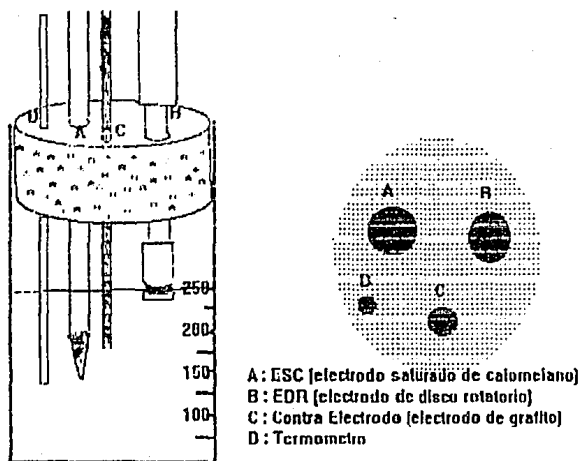


FIGURA 4.1.2.1 Esquema del arreglo de la celda electroquímica



Tabla 4.1.2.1  
COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL ACERO

Elemento	Calculado*	API <sup>91</sup>
C	0.18	0.26
Mn	1.46	1.35
Cr	0.07	—
Ni	0.04	—
Mo	0.06	—
Si	0.41	—
P	0.02	0.04
S	0.01	0.05
V	—	0.02
Cu	0.078	—
Al	0.014	—
B	0.0004	—
Nb	—	0.005

\* Datos proporcionados por la compañía que realizó el análisis (Tromek S.A. de C.V., Querétaro, Qro.)

Como celda de reacción se trabajó en un vaso de precipitados de 500 ml. de vidrio de Pyrex. Las dimensiones del vaso son: 9 cm de diámetro por 12 cm de altura.

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

\*API (American Petroleum Institute)

## 4.1.3 Preparación de las soluciones

El agua de mar sintética usada en los experimentos fue preparada según las especificaciones de la norma ASTM 61-85, que marca 3.5 g/lit de sales disueltas. Las salinidades S1 y S2 fueron establecidas por ser cercanas a la máxima y mínima reportadas en la zona de la Sonda de Campeche, en el Golfo de México. La composición de las especies de agua de mar sintética a disolver y aforar a un litro de agua bidestilada, se muestran en la tabla 4.1.3.1.

Tabla 4.1.3.1

*Composición química del agua sintética de mar*

SUBSTANCIA Componente	SALINIDAD 1 ( S1 ) ( 3.2 g / lit )	SALINIDAD 2 ( S2 ) ( 3.8 g / lit )
NaCl	22.4000	26.3829
MgCl <sub>2</sub>	4.7543	5.6457
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3.7394	4.4406
CaCl <sub>2</sub>	1.0606	1.2594
NaHCO <sub>3</sub>	0.1838	0.2182
KCl	0.6354	0.7546
KBr	0.0923	0.1097
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0.0239	0.0247
SiCl <sub>2</sub>	0.0229	0.0271
NaF	0.0027	0.0033

\*ASTM (American Society to Testing of Materials)

#### 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 un potencióstato VIMAR. La fig. 4.2.1 muestra el dispositivo para los ensayos, empleando el electrodo de disco rotatorio. La variación de la temperatura se hizo con una parrilla eléctrica. En todos los ensayos se utilizó un volumen de 250 ml de solución.

- Variables ( Salinidad, Temperatura y velocidad angular )
- Polarizaciones de al menos 800 mV.
- Registro de potenciales de corrosión.

#### 4.2.1 Parámetros experimentales

Los parámetros o variables manejadas en los ensayos son :

- **Salinidad.** De acuerdo a la norma ASTM, se usarán dos salinidades :

3.2 g/l la cual se le etiquetó con S1 ( salinidad mínima reportada ) y

3.8 g/l la cual se le etiquetó con S2 ( salinidad máxima reportada ).

- **Temperatura.** Se ensayaron 3 temperaturas :

A la temperatura ambiente se le etiquetó con T1 ,

a la temperatura de 32 °C se le etiquetó con T2 y

a la temperatura de 60 °C se le etiquetó con T3.

La T1 se ensayó por su facilidad de manejo, la T2 se ensayó por ser la máxima temperatura reportada en la literatura y la T3 se ensayó, porque el reporte, cuando se hace la extracción del crudo llega a elevarse la temperatura del tubo aproximadamente hasta los 100°C, y entoces por la transferencia de calor y el equilibrio con el medio es aproximadamente esta temperatura ensayada.

- **Velocidad angular.** La cual simula las condiciones hidrodinámicas y se utilizaron en un intervalo desde 125 rpm hasta 2000 rpm, tanto en el primer ensayo como en el segundo solo hay una diferencia de 125 rpm y apartir del tercer ensayo se iba incrementando en cada ensayo posterior 250 rpm hasta el máximo ya establecido.

#### 4.2.2 Curvas de polarización potencioestáticas.

Durante las mediciones se dejó que el sistema alcanzara el valor de estado estacionario y hasta entonces se registraba la lectura, en condiciones dinámicas la lectura del  $E_{\text{corr}}$  variaba muy poco por lo que era sencillo establecer su valor en el ensayo.

El intervalo de barrido para la parte negativa ( catódica ), se iniciaba apartir del  $E_{\text{corr}}$  hacia valores más catódicos, es decir, se le aplicaba un sobrepotencial negativo de -1100 mV, con lecturas en intervalos de cada 25 mV con un tiempo aproximado de 20 seg para que se alcanzara un estado estable.

Cuando se llevó acabo el barrido en dirección anódica se aplico un sobrepotencial positivo de 900 mV apartir del  $E_{\text{corr}}$ , con lecturas en intervalos de cada 25 mV con un tiempo aproximado de 20 seg para que alcanzara un estado estable.

RESULTADOS

Y DISCUSION

### Análisis y discusión de resultados experimentales.

Los objetivos de interés en el estudio de la corrosión electroquímica manejado en el presente trabajo son :

1. El conocer el efecto de transporte de materia debido a la convección sobre la cinética de corrosión en un medio agresivo.
2. Entender los alcances y las limitaciones de las técnicas electroquímicas.

#### 5.1 Sumario de resultados

En todas las experiencias se empleó como material de prueba muestras de acero al carbono API LX-65.

En la sección 5.2 se busca mostrar los efectos de la convección sobre diversos procesos electroquímicos, tales como la reducción de especies sobre la superficie metálica y la formación de una película protectora de óxidos, con los parámetros ya establecidos con anterioridad para realizar estos ensayos.

En la sección 5.3, el grupo de pruebas se evaluó la cinética anódica para dos diferentes concentraciones salinas de agua de mar sintética, con estas pruebas se pretende mostrar el cambio de la velocidad de corrosión del acero como función de la velocidad de rotación y la temperatura. De acuerdo a ello, se obtuvieron curvas potencioestáticas.

En la sección 5.4, se obtendrá el reporte general de todas las pruebas realizadas con los siguientes parámetros que se manejan: temperatura, concentración (salinidad) y velocidad angular.

En la sección 5.5, se realizó el estudio hidrodinámico con el número de Reynolds como un parámetro adimensional que relaciona las propiedades de un fluido en movimiento con las dimensiones del ducto que lo contiene y una variable de transporte (velocidad).

\*API (American Petroleum Institute)

## 5.2 Pruebas electroquímicas en la región catódica

El propósito de este grupo de pruebas fué demostrar el efecto de la hidrodinámica sobre la cinética catódica de dos reacciones de reducción que llegan a presentarse:

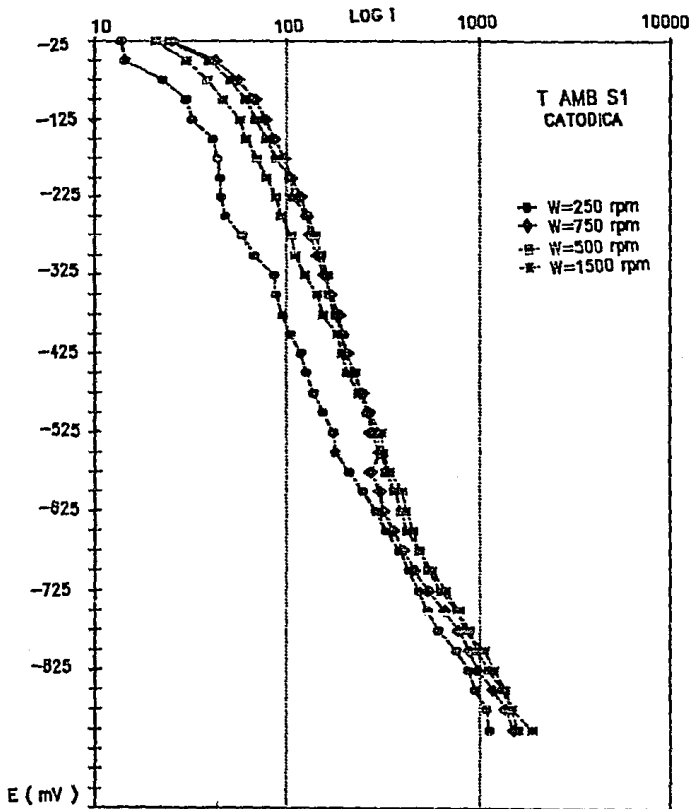
- 1.- La reducción de oxígeno.
- 2.- La reducción de hidrógeno.

Las curvas de polarización catódica, son mostradas en las gráficas 5.2.1, 5.2.2 y 5.2.3 que corresponden a las diferentes velocidades de rotación y fueron obtenidas siguiendo el procedimiento descrito a continuación.

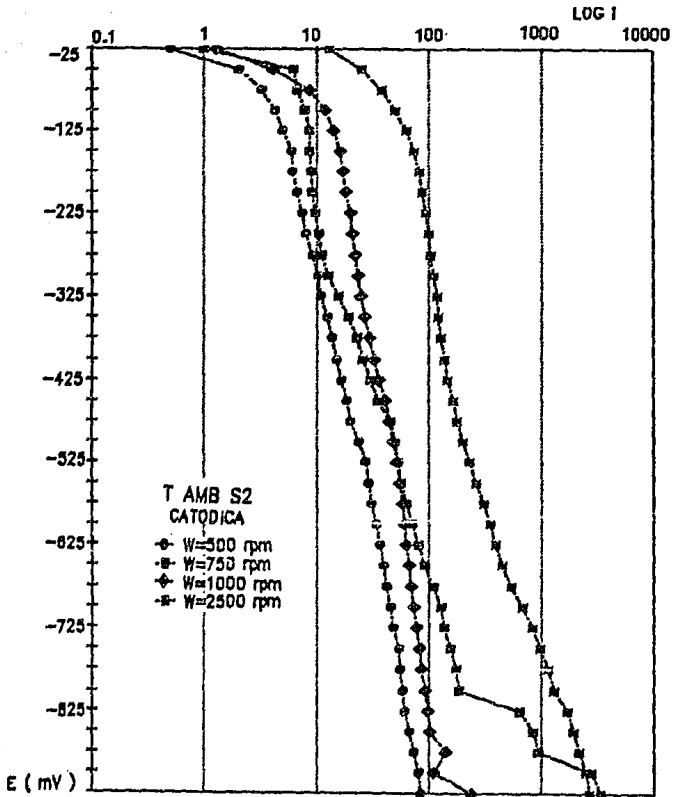
El volumen de solución aproximada para cada prueba con el cual se trabajó, fué de 250ml a tres diferentes temperaturas: temperatura ambiente,  $T= 32^{\circ}\text{C}$  y  $T= 60^{\circ}\text{C}$ . La superficie del electrodo se preparó con la metodología antes señalada en el capítulo IV sección 4.1.1 con un área de electrodo de  $\text{cm}^2$ .

Las pruebas fueron iniciadas una vez que era alcanzado el estado estable por el sistema que era aproximadamente de  $-540\text{mV}$ . El barrido de potencial se principió a partir del potencial de corrosión hacia valores más catódicos ( $-1100\text{mV}$ ). La velocidad de barrido potencioestático fué de  $25\text{mV}/20\text{s}$ . La regulación de la temperatura (para  $32^{\circ}\text{C}$  y  $60^{\circ}\text{C}$ ) se llevó a cabo empleando una parrilla eléctrica.



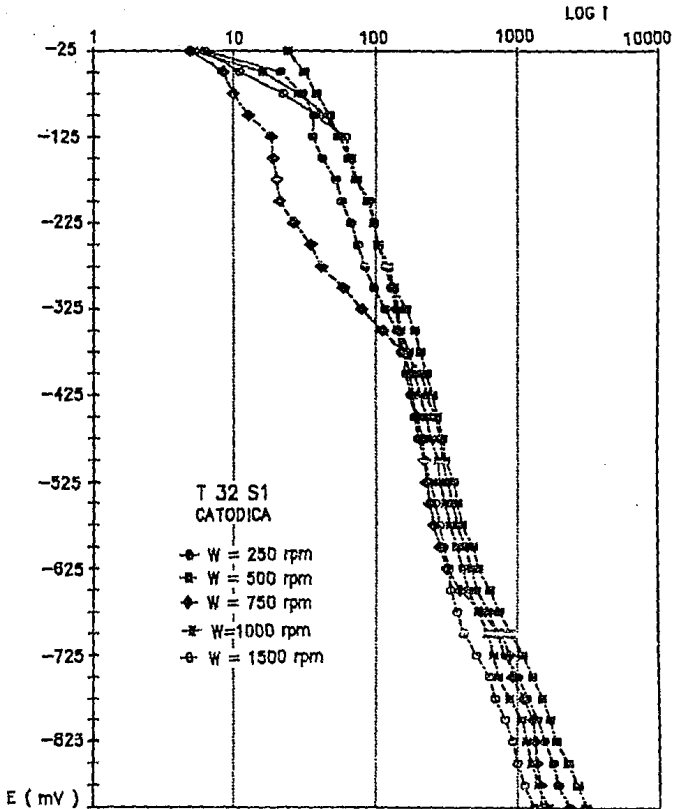


Gráfica 5.2.1 A) Se muestran las curvas de polarización catódica a temperatura ambiente en una S1.



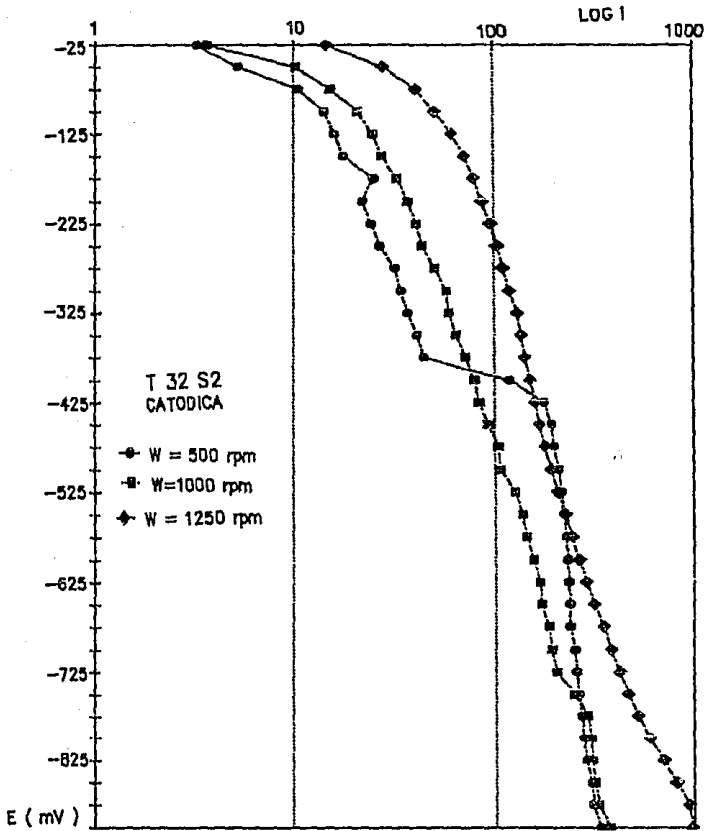
Gráfica 5.2.1 B) Se muestran las curvas de polarización catódica a temperatura ambiente a una S2.

Región catódica

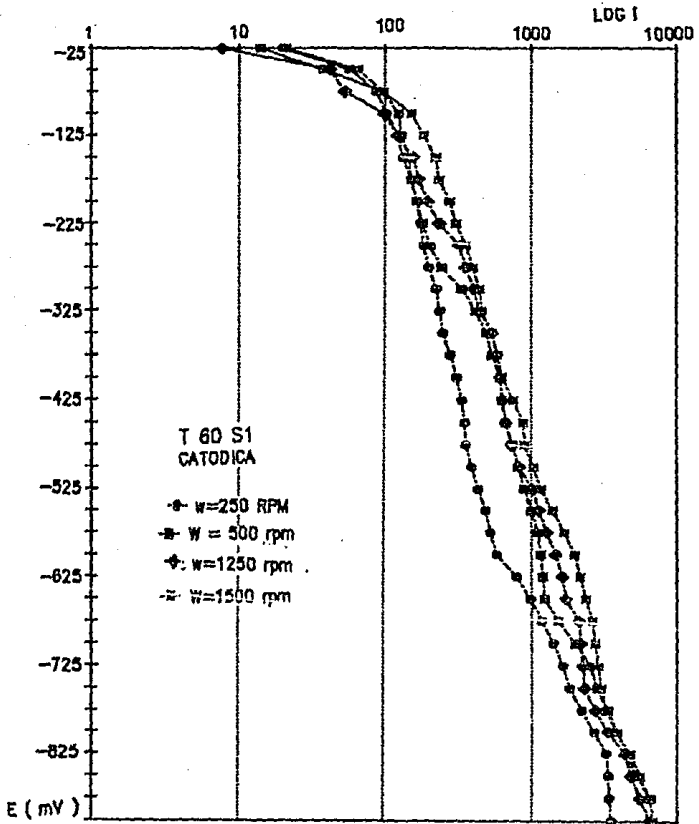


Gráfica 5.2.2 A) Se muestran las curvas de polarización catódica a una temperatura de 32°C a una S1.

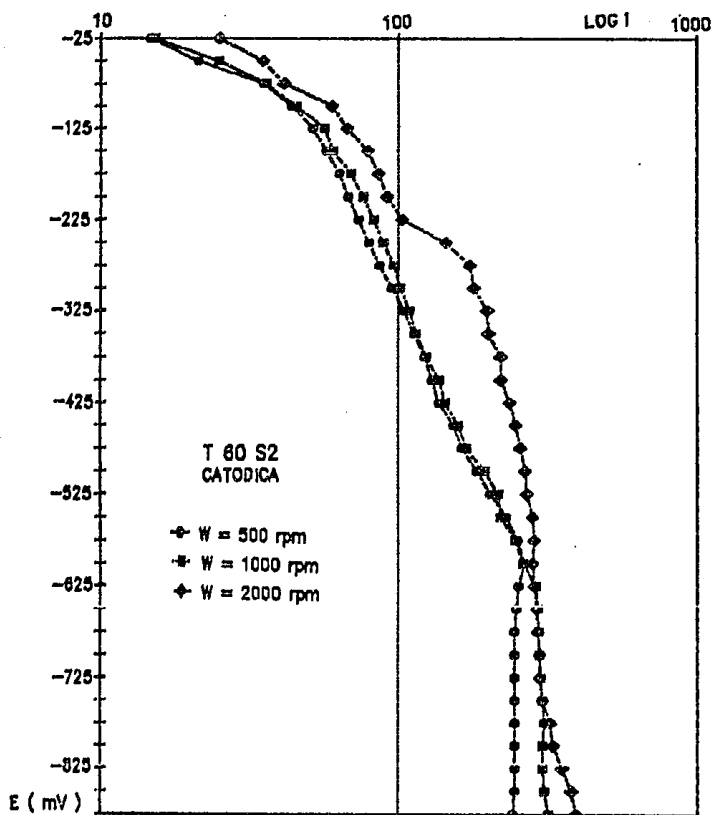
Región catódica



Gráfica 5.2.2 B) Se muestran las curvas de polarización catódica a una temperatura de 32°C a una S2.



Gráfica 5.2.3 A) Se muestran las curvas de polarización catódica a una temperatura de 60°C a una S1.



Gráfica 5.2.3 B) Se muestran las curvas de polarización catódicas a una temperatura de 60°C a una S2.

Como puede observarse de las gráficas 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 típica de una reacción controlada por activación, ya que muestra una relación lineal entre  $E$  y  $\log i$ .

En las gráficas anteriores se observa que conforme aumenta las diferentes velocidades de rotación, existe una disminución del potencial de inflexión (potencial entre las reacciones de hidrógeno y oxígeno), correspondiéndole como resultado un aumento en la corriente límite.

El cambio de pendiente que acontece aproximadamente al sobrepotencial de  $-600\text{mV}$ , marca el inicio de la reacción de generación de hidrógeno. Lo anterior deja ver que en condiciones naturales, la reacción de reducción corresponde al oxígeno.

Esta tendencia, de aumento en la corriente límite y disminución en el potencial de inflexión, se conserva para velocidad de rotación mayores.

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 afectado 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 corrosión  $i_{\text{corr}}$ . Para dicho criterio deberá de tenerse muy en cuenta que la corriente límite del oxígeno depende importantemente del transporte de materia.

### 5.3 Pruebas electroquímicas en la región anódica

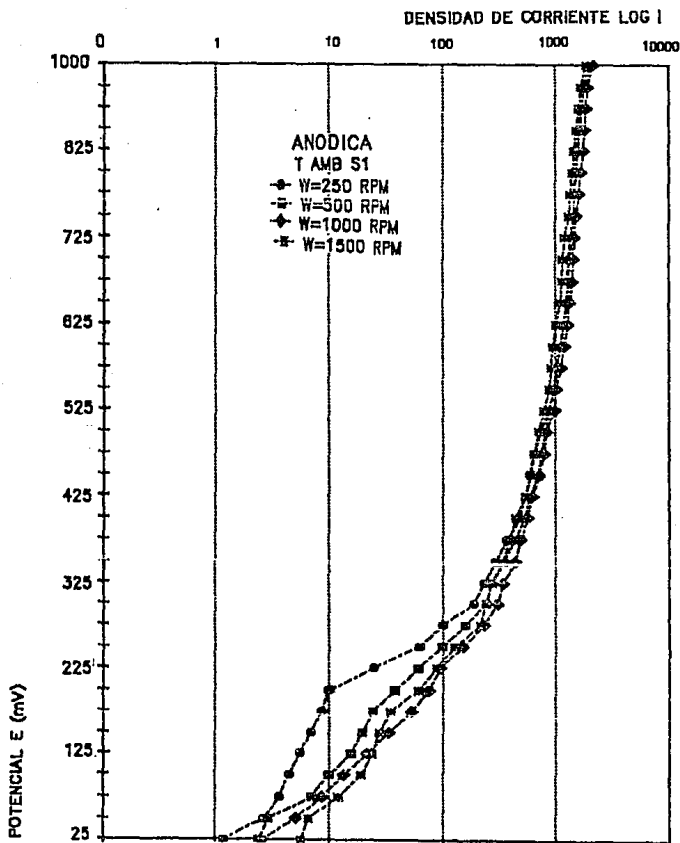
El objetivo de estas pruebas es el de evaluar el efecto de la hidrodinámica en la formación *in situ* de una película protectora y la velocidad de corrosión, que es una variable fundamental en el estudio de la corrosión; de los valores obtenidos, se parte para el diseño y selección del equipo para el proceso, así como de estructuras expuestas a medios agresivos, como es el caso de estructuras de acero inmersas en agua de mar.

Como electrodo de trabajo se utilizó el mismo acero que en las pruebas anteriores, usando agua de mar sintética con dos diferentes composiciones como esta reportado en el capítulo IV sección 4.1.2. Las temperaturas fueron las mismas que se usaron en las pruebas catódicas (temperatura ambiente,  $T=32^{\circ}\text{C}$  y  $T=60^{\circ}\text{C}$ ) y con una misma área de trabajo.

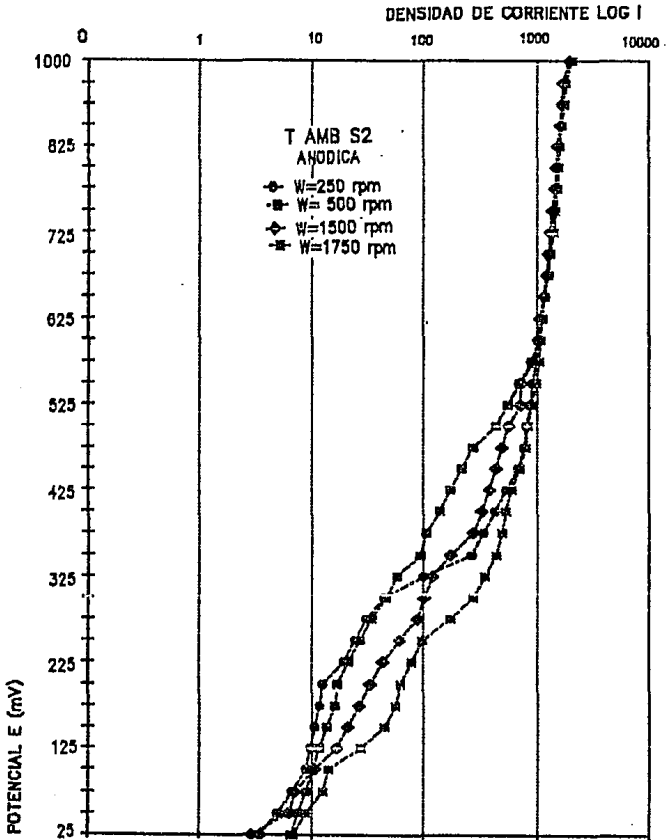
Las pruebas fueron iniciadas una vez que se alcanzó el estado estable por el sistema que era aproximadamente de  $-540\text{mV}$ . A partir de este valor se iniciaba el barrido del potencial hacia valores más anódicos (aplicándose un sobrepotencial de  $900\text{mV}$ ). La velocidad del barrido fue de  $25\text{mV}/20\text{s}$ . Al igual que en el barrido catódico, para regular la temperatura, se empleó una parrilla eléctrica.

Las siguientes curvas de polarización lineal pertenecen a la zona anódica y corresponden a las diferentes velocidades de rotación y fueron obtenidas siguiendo el procedimiento descrito anteriormente en las pruebas de polarización catódica.

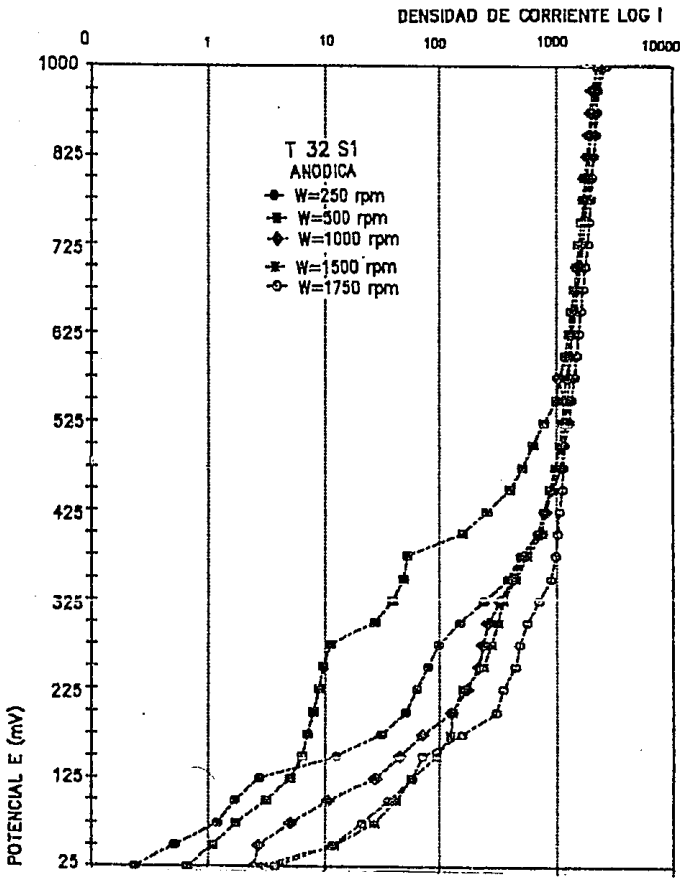




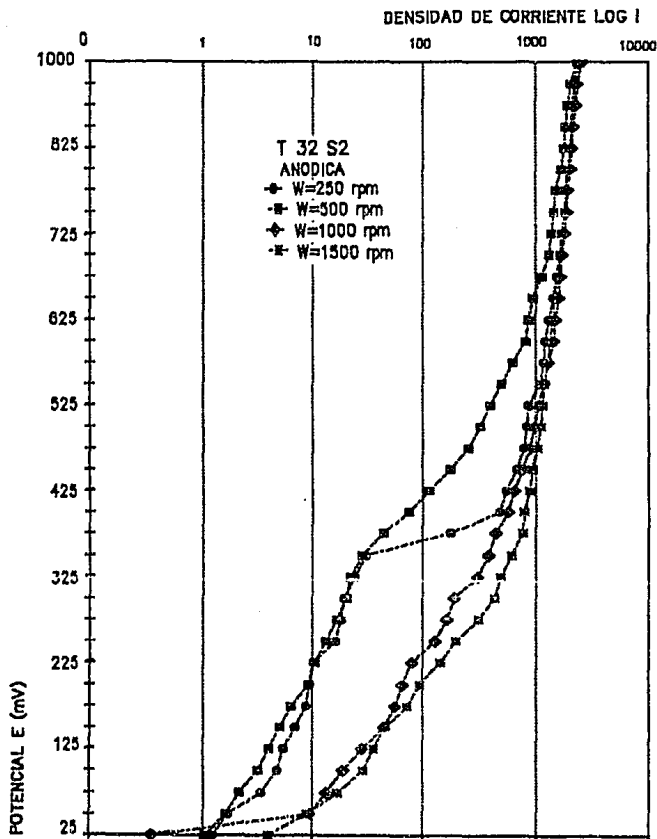
Gráfica 5.3.1 A) Se muestran las curvas de polarización anódica a temperatura ambiente a una S1.



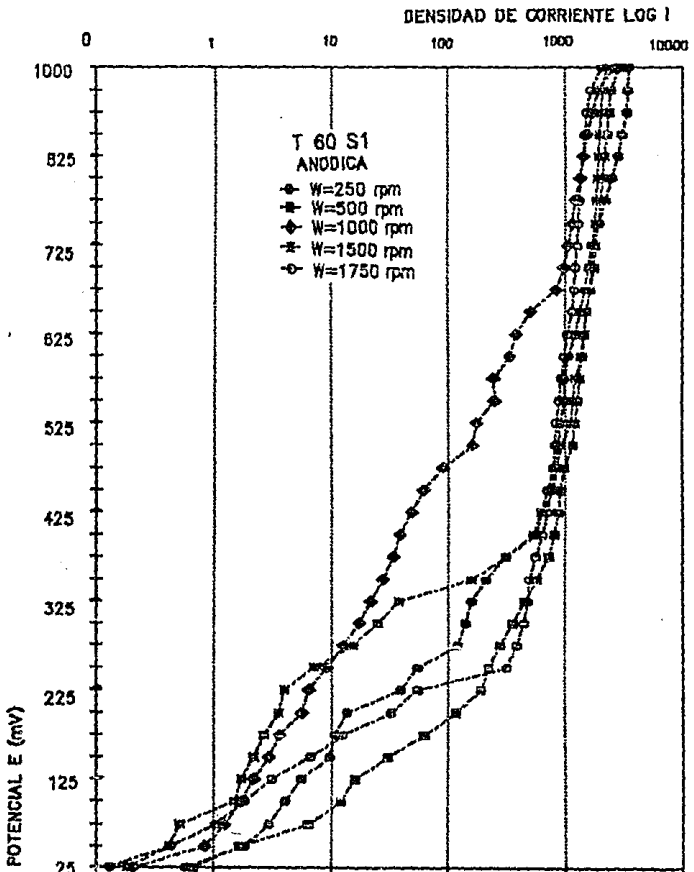
Gráfica 5.3.1 B) Se muestran las curvas de polarización anódica a temperatura ambiente a una S2.



Gráfica 5.3.2 A) Se muestran las curvas de polarización anódica a una temperatura de 32°C a una S1.

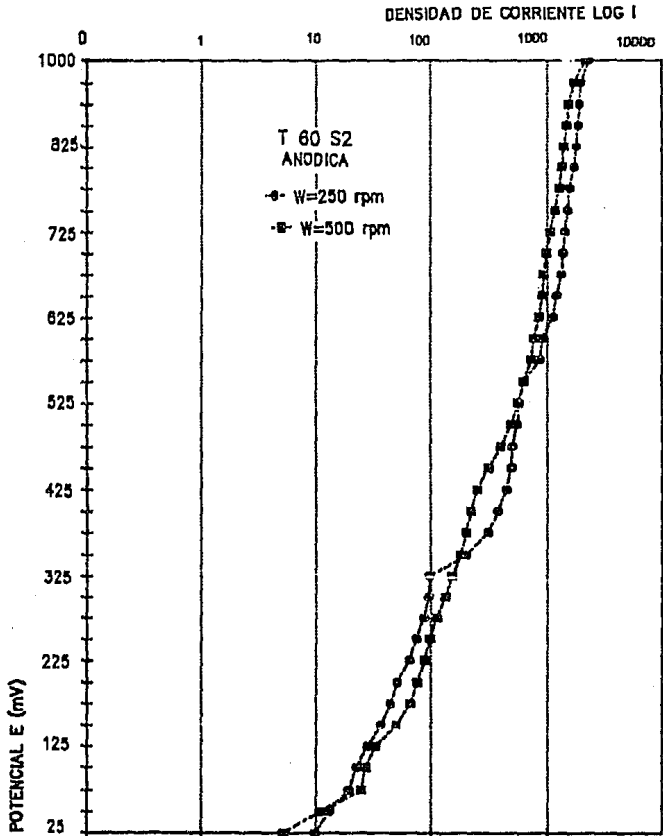


Gráfica 5.3.2 B) Se muestran las curvas de polarización anódica a una temperatura de 32°C a una S2..



Gráfica 5.3.3 A) Se muestran las curvas de polarización anódicas a una temperatura de 60°C a una S1.

Región anódica



Gráfica 5.3.3 B) Se muestran las curvas de polarización anódica a una temperatura de 80°C a una S2.

## Región anódica

Los resultados de las curvas de polarización anódica revelan una semionda como respuesta a la formación de una película protectora. Conforme aumenta el sobrepotencial se observa una disminución de los valores de la densidad de corriente, lo que indica una mayor protección del material.

También se observa que el comportamiento en la región anódica es muy peculiar. A bajas velocidades de giro, la línea describe una tendencia hacia la pasivación del metal, mientras que al aumentar la velocidad angular, ese efecto desaparece.

En las gráficas se advierte que la variable hidrodinámica tiene una marcada influencia hasta un sobrepotencial aproximado de 500mV, punto en el cual convergen las líneas. Este fenómeno puede ser explicado recurriendo al diagrama de estabilidad termodinámica, en el cual queda establecido los potenciales de trabajo, se presenta un óxido que limita la respuesta en corriente al aumentar el sobrepotencial.

Las curvas anódicas parecen indicar un cambio en el mecanismo predominante para el proceso:

a) Al inicio de la polarización, queda indicada una zona de activación ( ó de pasivación a bajas velocidades ).

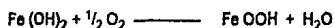
b) Aproximadamente a 500mV en que las líneas tienden a ser verticales.

Con lo anterior, puede aseverarse que la variable hidrodinámica queda minimizada frente a la eléctrica al llegar al sobrepotencial citado.

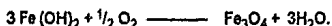
Por lo antes observado se concluye que se presenta la formación de una película protectora en condiciones hidrodinámicas. Este efecto se refleja para un intervalo de potenciales, donde se observa una disminución de los valores de la densidad de corriente. Este crecimiento representa la aparición de una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

Cuando un potencial se desplaza incrementando su valor, se dice que adquiere un comportamiento más noble o pasivo. Por el contrario, si el potencial disminuye, se asevera que el metal se activa. En la figura A del apéndice 1, se ilustra un diagrama de estabilidad termodinámica, con la cual se explicará la presencia de la película pasivante. De acuerdo con el pH y la lectura de voltaje, la especie más estable debería ser  $Fe_3O_4$ .

En la área superficial del electrodo al inicio de la polarización aparece un compuesto rojizo de apariencia polvosa, no soluble y que muestra poca adherencia al sustrato metálico, corresponde al equilibrio:



en seguida, debajo del compuesto rojizo coexiste un compuesto negro de consistencia más compacta, no soluble y mejor adherencia al metal base. La reacción correspondiente es:



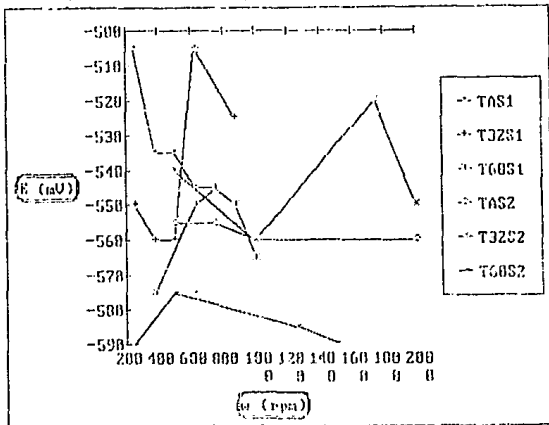
Una característica importante de estas curvas fué la de que llegaba un momento en que la superficie del electrodo era cubierta por pequeñas burbujas de aire; es por ésto que se dió una pequeña agitación al electrodo; suficiente para retirar las burbujas que podrían alterar la lectura de la prueba en curso.



## 5.4 Reporte general de resultados

El propósito de este reporte, es el de recopilar todos los resultados que se obtuvieron en los grupos de pruebas, para que se observe la tendencia de los parámetros involucrados y facilitar su manejo, para que posteriormente se realice el estudio hidrodinámico del sistema.

En la primera parte se presentará una gráfica en la que se reporta el intervalo de potenciales en que el sistema alcanzó su potencial de corrosión.

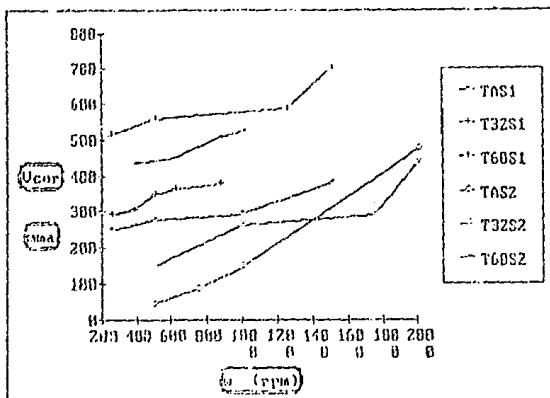


Gráfica 5.4.1 Se muestra la velocidad angular contra potencial de corrosión.

En la gráfica 5.4.1, los potenciales quedan establecidos entre -540 a -640 mV dependiendo de la velocidad angular, se notan pequeñas diferencias con la temperatura y la salinidad.

En la segunda parte se presentará una gráfica donde se reporta la velocidad de corrosión en mma (milímetros por año) contra velocidad de corrosión.

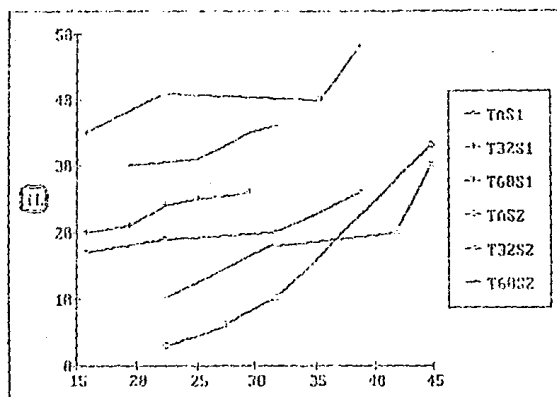
## Reporte general de resultados



Gráfica 5.4.2 Se muestra la velocidad angular contra la velocidad de corrosión.

En la gráfica 5.4.2, permite observar los valores de velocidad de corrosión que se incrementan acorde con la velocidad angular. En este caso es notorio un efecto de la temperatura sobre la variable cinética: a mayor temperatura, mayor velocidad de corrosión. De igual forma, los valores de velocidad de corrosión son más elevados para la salinidad S1 que para la salinidad S2, esto debido a que a S2 la disolución está saturada, lo cual dificulta la difusión de las moléculas de oxígeno, entorpeciendo la reacción de reducción.

En la tercera parte complementaria se presentará una gráfica donde se reporta la corriente límite contra la raíz cuadrada de la velocidad angular.

Gráfica 5.4.3 Se muestra la  $i_L$  vs.  $\omega^{1/2}$ .

En la gráfica 5.4.3 se ilustra el comportamiento de la  $i_L$  contra la raíz cuadrada de la velocidad angular ( $\omega^{1/2}$ ). De la ecuación de Levich descrita en el capítulo 1 sección 1.3

$$i_L = 0.62 n F A C_B D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} \quad \text{ecuación 1.3.2.2}$$

se deberían obtener líneas rectas que cortan en el origen. En este caso no ocurre de esta manera, análogamente con otros estudios<sup>86</sup>. Es posible una explicación en el hecho de que a  $\omega = 0$  corresponde un valor de  $i_L$ , situación que no es contemplada en la ecuación.

5.5 Análisis hidrodinámico

A la región del flujo que se desarrolla a partir del borde principal de la placa en el que se observan los efectos de viscosidad se le llama capa límite.

Inicialmente, el desarrollo de la capa límite es laminar, pero a una distancia crítica del borde principal, dependiendo del campo de flujo y las propiedades del fluido, comienzan a amplificarse pequeñas perturbaciones en el fluido y tiene lugar un proceso de transición hasta que el flujo se vuelve turbulento<sup>81</sup>. Podemos pensar en la región de flujo turbulento como en una agitación aleatoria en la que partes del fluido se mueven de aquí para allá, en todas direcciones. La transición del flujo laminar a turbulento ocurre cuando :

$$Re = \frac{v d \rho}{\mu} > 5 \times 10^4$$

donde :

- v, es la velocidad del fluido, m/s.
- d, es el diámetro del ducto, m.
- $\rho$ , es la densidad del fluido, kg/m<sup>3</sup>.
- $\mu$ , es la viscosidad del fluido, kg/m s.

A esta agrupación en particular de términos se le llama número de Reynolds y es adimensional, cuando se utiliza un conjunto de unidades consistentes para todas las propiedades.

El número de Reynolds, Re, es un parámetro adimensional que relaciona propiedades de un fluido en movimiento con dimensiones del ducto con el que se está en contacto y una variable de transporte ( velocidad ).

Para este trabajo en particular, el cálculo del Re, es aplicado para el EDR, y la ecuación quedaría así :

$$Re = \frac{r^2 \omega \rho}{\mu}$$

donde  $r$  es el radio de la pieza que contiene el electrodo de trabajo y  $\omega$  es la velocidad angular impuesta.

En la bibliografía se reportan comportamientos del fluido transportado de acuerdo al valor que adquiere el  $Re$ . Es así como se han establecido los regímenes de:

- a) Flujo laminar, valores menores de  $5 \times 10^4$ .
- b) Flujo de transición, en el intervalo de valores de  $5 \times 10^4 - 5 \times 10^5$ .
- c) Flujo turbulento, valores mayores de  $5 \times 10^5$ .

En la figura B del apéndice I, se observan las diferentes fronteras de los regímenes.

En la tabla 5.5.1, se reportan los valores del número de Reynolds calculados en función de la velocidad angular, densidad y viscosidad del fluido a las diferentes temperaturas de prueba.

TABLA 5.5.1 Número de Reynolds calculado.

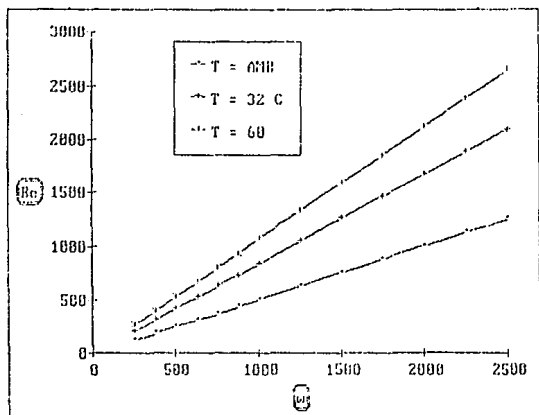
$\omega$	T = AMB Re	T = 32oC Re	T = 60oC Re
250	125	208	264
375	188	312	357
500	250	417	528
625	313	521	661
750	376	625	793
875	438	730	825
1000	501	834	1062
1250	626	1042	1322
1500	751	1251	1586
1750	876	1453	1850
2000	1001	1663	2114
2250	1127	1876	2379
2500	1251	2034	2644

La densidad y viscosidad del fluido a diferentes temperaturas, fueron calculados en base a nomogramas.

En la figura C del apéndice I, se muestra el nomograma para obtener la viscosidad de un líquido a diferentes temperaturas de trabajo.

En la figura D del apéndice I, se muestra el nomograma para obtener la densidad de un líquido a diferentes temperaturas de trabajo.

En la gráfica 5.5.1, se reporta los valores obtenidos en la tabla 5.5.1.



Gráfica 5.5.1 Número de Reynolds vs. Velocidad angular a diferentes temperaturas de trabajo.

Se advierte un incremento del número de Reynolds al aumentar la velocidad angular; de igual manera la temperatura modifica al número adimensional. Lo más importante de esto, es que todas las condiciones de temperatura y velocidad angular se mantienen en un régimen laminar para todas las pruebas realizadas.

A similitud del número de Reynolds, existe los números de Sherwood,  $Sh$  y de Schmidt,  $Sc$ , que involucran el transporte de masa.

## Reporte general de resultados

Los tres números se relacionan, para flujo laminar, mediante la relación empírica tomada por Eisenberg<sup>82</sup> y fue expresada por la ecuación:

$$Sh = 0.079 Re^{0.7} Sc^{0.356}$$

de lo cual se observa que el transporte de masa en función del movimiento del fluido, es decir, que esta ecuación predice la velocidad de corrosión de ductos y del EDR. Cuando las propiedades físicas del fluido son obtenidas, la velocidad de corrosión del ducto pueden ser predecidas por el experimento de EDR.

Despejando la relación  $Sh/Sc^{0.356}$ , queda :

$$\frac{Sh}{Sc^{0.356}} = 0.079 Re^{0.7}$$

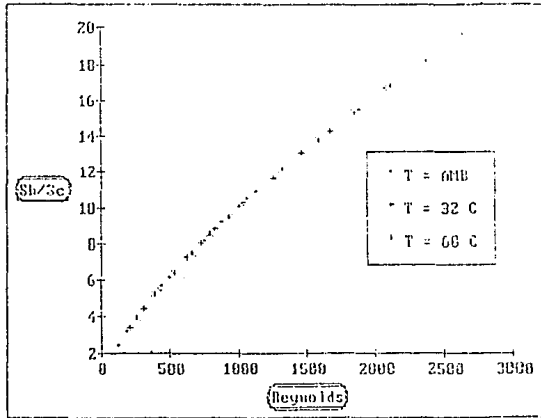
En la tabla 5.5.2, se reportaron los valores del número de Reynolds ( en función de sus propiedades físicas a los diferentes isotermas y de la velocidad angular de trabajo ) y la relación  $Sh/Sc^{0.356}$ .

TABLA 5.5.2 Número de Reynolds y la relación de números adimensionales  $Sh / Sc^{0.356}$ , calculados.

$\omega$	T = AMB		T = 32oC		T = 60oC	
	Re	Sh/Sc	Re	Sh/Sc	Re	Sh/Sc
250	125	2.3	208	3.3	264	3.91
375	188	3.1	312	4.4	357	5.20
500	250	3.8	417	5.4	528	6.40
625	313	4.4	521	6.3	661	7.40
750	376	5.0	625	7.2	793	8.50
875	438	5.6	730	8.0	825	9.40
1000	501	6.1	834	8.8	1062	10.40
1250	626	7.2	1042	10.2	1322	12.10
1500	751	8.1	1251	11.6	1586	13.70
1750	876	9.1	1453	13.0	1850	15.30
2000	1001	10.0	1668	14.2	2114	18.20
2250	1127	10.8	1876	15.4	2374	18.20
2500	1251	11.6	2034	16.6	2644	19.60



La gráfica 5.5.2, muestra los valores obtenidos de la tabla 5.5.2.



Gráfica 5.5.2 Número de Reynolds vs. la relación de números adimensionales,  $Sh/Sc=0.356$ .

Los datos obtenidos bajo diferentes magnitudes de transferencia de calor indican una desviación apreciable de los resultados de los experimentos isotérmicos<sup>64</sup>, y se presenta un significativo aumento de la velocidad de disolución, más allá de un número de Reynolds crítico, pero el comportamiento que se exhibe en la gráfica 5.5.2; los números que contienen los parámetros de transferencia de masa, con la velocidad del fluido, llega a ser concordante con la velocidad de corrosión, puesto que se favorece la difusión de oxígeno hacia la interfase (proceso de transferencia de masa), a medida que la velocidad angular incrementa.

## Reporte general de resultados

En una investigación similar <sup>85</sup>, se menciona que la relación de números adimensionales presenta desviaciones a partir de valores de  $Re > 10^4$ . Como se muestra en la figura 5.5.1, también se hace notar que se cumple la linealidad independiente de la temperatura, de manera análoga a la gráfica 5.5.2.

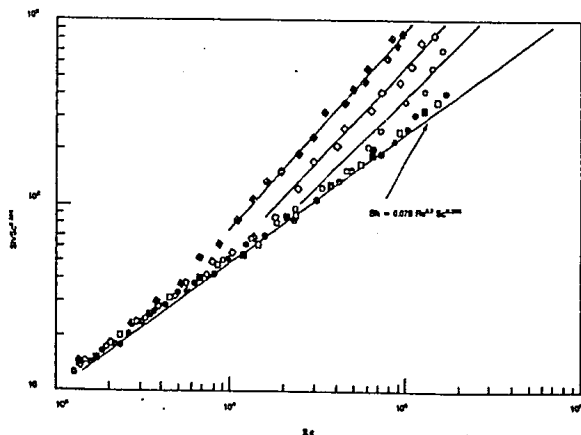


Figura 5.5.1 Velocidad de disolución anódica de un electrodo al carbono en 70% en peso de  $H_2SO_4$  bajo isotermias y las siguientes condiciones de transferencia de calor:

Isoterma a  $30^\circ C$

Isoterma a  $50^\circ C$

Isoterma a  $70^\circ C$



# CONCLUSIONS

## CONCLUSIONES

El acero API LX-65 se corroe menos a bajas velocidades de flujo, porque la formación de la película protectora tiene una menor posibilidad de que se rompa está y dejar al descubierto el acero, que se activaría nuevamente.

El equipo de EDR cuenta con las características para poder llevar a cabo la evaluación de la velocidad de corrosión de un ducto, que se ve influenciado por el flujo de un fluido y puede ser estimada por el análisis hidrodinámico, usando las mediciones electroquímicas del equipo.

Los resultados que se obtuvieron demuestran que la cinética electroquímica y por ende la velocidad de corrosión junto con el incremento de la velocidad de un fluido, modifican el transporte de materia hacia la superficie del electrodo, 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 una falla prematura del material, que repercutiría en pérdidas millonarias y lo más importante una contaminación del entorno ecológico, que sería invaluable los trastornos ocasionados por esta falla de diseño del ducto de extracción petrolera, instalada en mar abierto.

Con la ayuda de esta técnica y el equipo se podrán evaluar materiales más eficazmente en un tiempo relativamente corto y de forma sencilla, y de esta manera poder decidir que material es el adecuado para el mejor desempeño, antes de tener una aplicación específica.

En cuanto a la evaluación de la película protectora proveniente de la polarización anódica del electrodo, los resultados que se obtuvieron muestran que la velocidad de corrosión es disminuida, es decir, que en las curvas de polarización del acero, se observa que el material fue despasivado con el incremento de la velocidad de rotación y con esto la densidad de corriente se ve incrementada.

Si se quiere obtener una buena capa protectora de productos de reacción debido a una protección anódica, se debe tomar en cuenta que las condiciones del medio que influyen considerablemente y que pueden variar la velocidad de corrosión; dentro de estas condiciones se tiene:

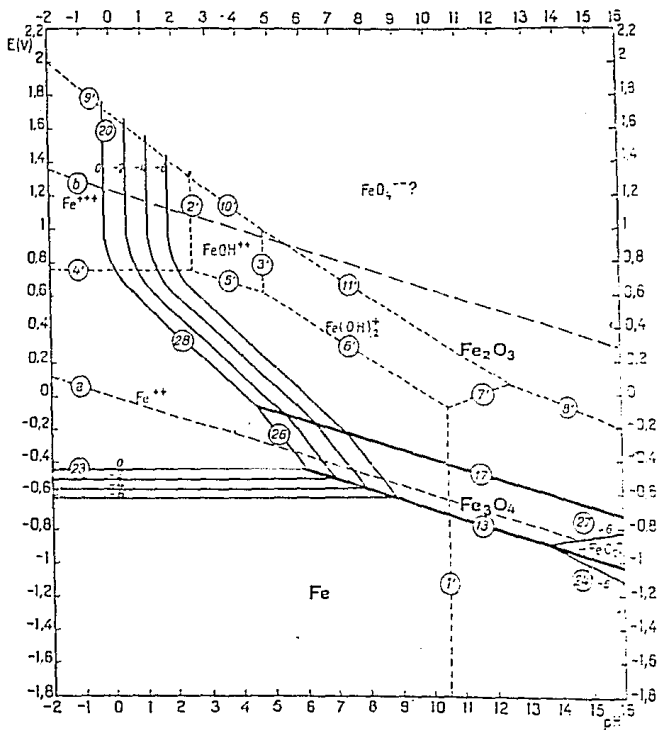
- 1) Temperatura.
- 2) Velocidad del flujo de un fluido.

Con los resultados obtenidos, se puede verificar con la mayoría de las publicaciones, la relación de dependencia del transporte de masa con la velocidad de flujo, y podemos concluir que con una simple determinación de tal dependencia, nos da un criterio de trabajo y desempeño del EDR.

# APENDICE I

# FIGURA A

DIAGRAMA DE EQUILIBRIO "Potencial - pH" para el sistema hierro - agua  
 ( Considerando como sustancias s3lidas s3lo Fe, Fe3O4 y Fe2O3 )

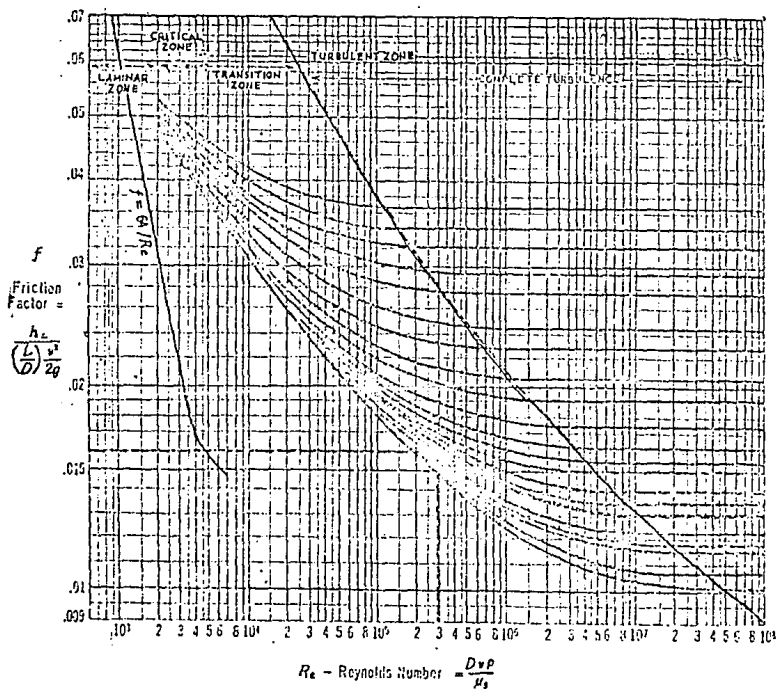


Estudio Monográfico en la serie AN-LX-25  
 en AMS ( Agua de Mar Sintética ), con la  
 técnica de EPR ( Espectro de Campo Síntesis )

FIGURA B

NUMERO DE REYNOLDS "  $Re$  "

( Factor de fricción para la limpieza comercial de un tubo de acero )



Estudio Hidráulico en el acero SAE 1020  
 en AMS ( Agua de Mar Salada ), con la  
 Técnica de COE ( Estado de Disco lizo )





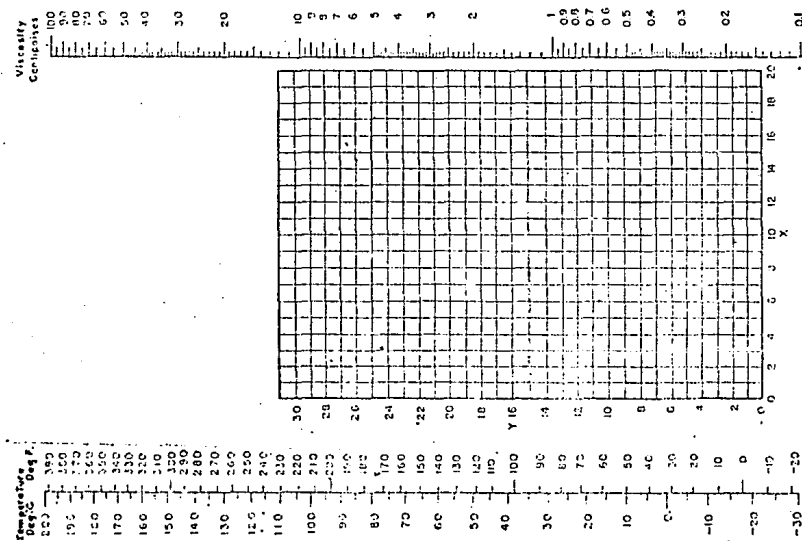
FIGURA C

VISCOSIDAD DE LIQUIDOS "  $\mu$  "

( Nomograma, toma la viscosidad de varios liquidos a presión atmosférica )

1. Se localizó el punto coordinado en la tabla adjunta del liquido de interes.
2. Trazar una línea que conecta la temperatura de interes con el punto de referencia tomado de la tabla.
3. La línea extendida, intersecará con la escala del lado derecho.

\* La grafica fué construida con estas bases y tomando los valores de viscosidad con un 10 % del valor actual.



Perry, J. H. and Kirkpatrick, (Editors), *Chemical Engineer's Handbook*, McGraw-Hill Book Company, Fourth Edition, 1963.

Estudio Hidrodinámico en un acero A51 LX-03  
en ANS ( Agua de Mar Sintética ), con la  
Técnica de EDR ( Electrodo de Disco Rotatorio )

COORDINATE VALUES FOR VISCOSITY OF LIQUIDS

Liquid	A	B	Liquid	A	B
Acetaldehyde	15.2	14.8	Form-HI	12.5	11.4
Acetic acid, 100%	12.1	14.2	Glycerol, 100%	2.0	39.0
Acetic acid, 70%	9.5	17.0	Hexanol, 50%	6.9	17.6
Acetic anhydride	12.7	12.8	Hexane	14.1	8.4
Acetone, 100%	14.5	7.7	Hexane	14.7	7.0
Acetone, 75%	7.9	15.0	Hydrochloric acid, 31.5%	13.0	6.6
Acetonitrile	14.4	7.4	Hydrocyanic acid	12.8	15.9
Acrylonitrile	12.3	11.9	Isobutane	7.1	18.0
Allyl alcohol	10.2	11.3	Isobutyl alcohol	12.2	14.4
Allyl formate	14.4	9.6	Isobutyl chloride	8.2	16.0
Allyl nitrile	11.0	11.7	Isobutyl bromide	14.1	9.2
Aniline, 100%	12.6	2.0	Isopropyl chloride	13.9	7.1
Aniline, 70%	10.1	13.9	Isopropyl iodide	13.7	11.2
Amyl acetate	11.8	12.3	Isopropyl nitrate	10.2	16.9
Amyl alcohol	7.3	18.4	Isopropyl oil, raw	7.5	27.7
Aniline	8.1	18.7	Mercury	16.4	16.4
Anisole	12.3	13.3	Methanol, 100%	12.4	10.5
Anisole, benzidine	13.9	14.3	Methyl acetate	12.3	11.4
Benzene	12.5	10.5	Methyl acetate	7.8	15.3
Benzene, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , 25%	6.6	15.9	Methyl acetate	13.7	8.2
Benzene, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , 25%	16.2	16.4	Methyl acetate	13.0	9.5
Bromobenzene	14.2	13.7	Methyl acetate	12.3	9.7
Bromobenzene	20.0	15.9	Methyl acrylate	13.2	10.3
Butyl acetate	12.3	11.0	Methyl chloroacetate	15.0	10.3
Butyl acrylate	11.5	12.6	Methyl chloroacetate	14.2	7.5
Butyl alcohol	8.6	17.2	Methyl formate	14.3	9.3
Butyl nitrile	12.1	15.3	Methyl iodide	11.5	9.0
Carbon dioxide	11.6	0.1	Methyl isobutyrate	12.9	11.8
Carbon disulfide	16.4	7.3	Methyl isobutyrate	15.1	6.1
Carbon tetrachloride	12.7	13.1	Methyl n-butyrate	12.9	15.1
Carbon tetrachloride	12.3	12.4	Naphthalene	7.9	18.1
Chloroform	14.4	10.7	Nitro acid, 91%	12.5	13.8
Chloroform, ethyl	11.2	18.1	Nitro acid, 60%	10.8	17.0
Chloroform, ethyl	13.0	13.3	Nitrobenzene	10.6	16.2
Chloroform, propyl	13.3	12.5	Nitrobenzene	12.9	8.0
Chloroform, propyl	13.5	12.5	Nitrobenzene	11.0	15.1
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , 25%	2.5	20.3	Octane	13.7	10.0
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , 25%	2.9	24.3	Octyl alcohol	6.7	21.1
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , 25%	9.8	12.9	Orthochloroform	10.6	17.3
Chloroform, ethyl	12.7	15.6	Orthochloroform	14.2	5.2
Chloroform, propyl	13.2	12.2	Paraffin	6.9	23.3
Chloroform, ethyl	11.6	8.9	Phenol	13.6	16.7
Chloroform, propyl	13.5	9.2	Phenol	16.2	10.9
Diethyl ether	11.0	16.4	Phenol	12.6	13.8
Diethyl ether	5.0	21.7	Phenol	13.1	10.3
Diphenyl ether	12.0	18.3	Phenol	9.1	16.5
Dipropyl ether	13.2	8.6	Phenol	14.5	9.6
Dipropyl ether	10.3	17.7	Phenol	14.1	7.3
Ethyl acetate	10.7	9.1	Phenol	13.7	9.7
Ethyl acetate	17.7	10.4	Phenol	14.1	11.6
Ethyl alcohol, 100%	10.5	13.8	Phenol	16.4	9.9
Ethyl alcohol, 50%	9.8	18.3	Phenol	13.2	17.2
Ethyl alcohol, 40%	8.5	16.6	Phenol	13.5	12.8
Ethyl alcohol, 30%	7.4	18.5	Phenol	10.1	20.8
Ethyl alcohol, 20%	14.5	8.1	Sulfur dioxide	15.2	12.7
Ethyl alcohol, 10%	11.2	14.0	Sulfur dioxide	7.2	27.4
Ethyl bromide	14.8	8.0	Sulfur dioxide	8.0	23.1
Ethyl bromide	14.5	3.3	Sulfur dioxide	7.9	24.8
Ethyl bromide	14.2	8.4	Sulfur dioxide	10.2	17.3
Ethyl bromide	9.0	15.0	Sulfur dioxide	15.2	12.4
Ethyl bromide	14.7	10.3	Tetrahydrofuran	11.9	15.7
Ethyl bromide	10.5	13.8	Tetrahydrofuran	13.2	11.5
Ethyl bromide	16.0	7.0	Tetrahydrofuran	14.4	12.3
Ethyl bromide	13.8	8.9	Tetrahydrofuran	13.7	16.4
Ethyl bromide	13.2	15.7	Tetrahydrofuran	14.4	12.5
Ethyl bromide	12.7	12.2	Tetrahydrofuran	14.7	12.8
Ethyl bromide	6.0	21.6	Tetrahydrofuran	13.5	11.0
Ethyl bromide	14.1	8.7	Tetrahydrofuran	14.0	8.6
Ethyl bromide	13.7	10.4	Tetrahydrofuran	13.7	13.6
Formic acid	10.7	15.8	Tetrahydrofuran	15.2	13.0
Form-HI	14.1	9.0	Tetrahydrofuran	13.5	12.1
Form-HI	16.8	15.4	Tetrahydrofuran	13.9	10.6
Form-HI	15.7	7.3	Tetrahydrofuran	13.9	15.0
Form-HI	17.2	4.7			

**FALTA PAGINA**

No. 114 a la 115

# BIBLIOGRAFIA

## REFERENCIAS

1. B. POULSON, "Electrochemical measurements in flowing solutions" *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) " 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. C.G. MUNGER, "Marine and Offshore corrosion control" - Past, Present and Future -, " Material Performance", NACE, September 1993, Vol. 32, No. 9 pp 37-41.
4. V.G. LEVICH, "Physical Hydrodynamics", 2a Ed. Englewood Cliffs, N.J., Prelice Hall, 1962 .
5. M. STERN y A.L. GEARY, "Electrochemical Polarization, I-A Theoretical Analysis of the shape of polarization curves", *J. Electro. Soc.* Vol.104, No.1, 1957 pp 56-63.
6. T.Y. CHEN y D.D. MACDONALD, "Development of controlled hydrodynamic techniques for corrosion testing". *Corrosion NACE*, Vol.48, No. 3, 1992 pp 239-255.
7. J.N. AGAR, "Difusion and convection ta electrodes". *Proc. Roy Soc.*, Vol.169, No. 816,1938 .
- 8.P.K. ADANUVOR y R.E. WHITE, "Simulation of polarition curves for oxygen reduction at a rotating disk electrode". *J. Electrochemical Soc.*, Vol. 134, No.5, 1987 pp 1093- 1098.
9. V.G. LEVICH, op. cit.
10. J.N. AGAR, op. cit.
11. V.G. LEVICH, op. cit.
12. F.A. ABDULALEEN y F.M. AL-HABDAN, "Mass transfer aspects of electrochemical corrosion". 10th International Congress on Metallic Corrosion, 1, Kraikudi, India. : Central Electrochemical Research Institute, 1987 .
13. J.M. SYKES, "25years of progress in electrochemical methods". *Br. Corrosion J.*, Vol.25, No.3, 1990 . pp 175-183.
14. R.B. GRIFFIN, "Comparison between electrochemical and weight chage corrosion rate measurements in sea water", *Corrosion NACE*, 1986, March 17-21, Albert Thomas Convention Center Houston, Texas, artículo 223 .

15. M.G. FONTANA, Corrosion Engineering, ( New York, N.Y. : Mc Graw-Hill Book Company 1987 ).
16. SHELDON W. DEAN, "Velocity-accelerated corrosion testing and predictions", Materials Performance, Septiembre de 1990 pp 61-67.
17. F.A. ABDULALEEN y F.M. AL-HABDAN, op. cit.
18. V. ANANTHARAMAN, "Determination of mass transfer boundary layer thickness by linear overpotential relaxation technique". J. Electro. Soc., Vol. 137, No.40, abril 1990.
19. P.R. ROBERGE, "The erosion corrosion behavior of Cu-Ni alloys in synthetic or natural sea water from potential and impedance measurements", 10th International Congress on Metallic Corrosion, 1, Kraikudi, India. : Central Electrochemical Research Institute, 1987.
20. M.G. FONTANA, op. cit.
21. H. BALA, "The effect of sulphur content of steel on corrosion in 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>", Corrosion Science, Vol.25, No.11, 1985 pp 1057-1985.
22. P.R. ROBERGE, op. cit.
23. S.H. ALWASH et al. "A rotating disc electrode with heat transfer facilities for corrosion studies", Corrosion Science, Vol. 27, No. 4, 1987 pp 383-390.
24. R.D. ARMSTRONG, "Ring-disc studies of titanium-palladium alloys corrosion". Corrosion Science, Vol. 13, 1973 pp 409-420.
25. K. KOJIMA, "A study of corrosion on a rotating iron disc electrode", Electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry, Vol. 62, 1975 pp 231-244.
26. M.E. WALTON, "The dissolution of Cu-Ni alloys in hydrochloric acid. Rotating disc electrode measurements", Corrosion Science, Vol. 17, 1977 pp 317-328.
27. H. DO DUC, "Rotating disc and disc electrode studies of tin neutral phosphate solutions", Corrosion Science, Vol. 19, 1979 pp 191-197.
28. H. BALA op. cit.
29. V.C. NONINSKY, "Corrosion studies with the self cleaning rotating electrode (SRE)", Corrosion Science, Vol. 30, No. 8/9, 1990 pp 839-847.
30. S.H. ALWASH et al. "A rotating disc electrode with heat transfer facilities for corrosion studies", Corrosion Science, Vol. 27, No. 4, 1987 pp 383-390.
31. P. SOUTHWORKE et al. "An ellipsometric and RRde study of iron passivation and depassivation in carbonate buffer", Corrosion Science, Vol.28, No.12, 1988 pp 1139-1161.

32. F.A. ABDULALEEN y F.M. AL-HABDAN *op. cit.*
33. J. N. AGAR, *op. cit.*
34. V. G. LEVICH, *op. cit.*
35. A.C. RIDDIFORD *Advan. Electrochemical Eng.*, Vol. 4. No. 47, 1966 .
36. M.A. HOGGE, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 76, 1954 pp 1431.
37. K.F. BLURTON, *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 10, No. 457, 1963.
38. M.A. HOGGE y M.B. KRAICHMAN *op. cit.*
39. E.A. HOGGE y A.C. RIDDIFORD *J. Chem. Soc.*, 1956 pp 3756.
40. A.C. RIDDIFORD *op. cit.*
41. D. P. GREGORY, A. C. RIDDIFORD, *J. electrochem. Soc.*, 1956 pp 3757.
42. LEVICH, *op. cit.*
43. C. DESLOUIS, "Transient mass transfer at a coated rotating disc electrode", *J. Electrochem. Soc.*, Vol.134, No. 10, 1987 pp 2496-2501.
44. LEVICH, *op. cit.*
45. R.N. ADAMS, "Electrochemistry at solid electrodes", Marcell Dekker, New York, 1969 pp 77-114.
46. D.P. GREGORY, A.C. RIDDIFORD, *op. cit.*
47. G. RITZLER, "An easy to build rotating disc electrode application to  $\beta$ -diketonates of Co (II) and Co (III)", *J. electroanal. Chem.*, Vol. 94, 1978 pp 209-218.
48. BARRY MILLER Y STANLEY BRUCKENSTEIN, "Rotating disc electrode voltammetry using small sample volumes ", *Analytica Chemistry*, Vol. 46, No. 13, 1974 pp 2033-2035.
49. PETER G. ROWLEY, " Construction of rotating ring-disc electrode from irregular electrode materials ", *Analytica Chemistry*, Vol. 50, No. 7, 1978 pp 1015-1016.
50. THOMAS GEIGER Y FRED C. ANSON, "Rotating ring-disc electrode with demountable disc ", *Anal. Chem.*, Vol. 52, 1980 pp 2448-2450.
51. TADEUSZ HEPEL Y MARIA HEPEL, " The rotating disc electrode ", *J. electroanal. Chem.*, Vol. 74, No. 37, 1976 .

52. S. MENEZES Y B. MILLER, "Rotating ring- and split ring-disc electrodes with interchangeable discs", J. electrochem. Soc., Vol. 128, No. 10, 1981 pp 2167-2169.
53. KEN-MING YIN, RALPH E. WHITE, "A mathematical model of pulse plating on a rotating disc electrode", AIChE Journal, Vol. 36, No. 2, 1990 pp 187-196.
54. ANTHONY M. PESCO, "Current and composition distributions during the deposition of tin-lead alloys on a rotating disc electrode", J. electrochem. Soc., July 1988 pp 1722-1726.
55. P.C. ANDRIACACOS, "Electrodeposition of nickel-iron alloys 1. Effect of agitation", J. electro. Soc., Vol. 136, No. 5, mayo de 1989 pp 1338-1340.
56. D. M. DRAZIC et al, "The determination of the corrosive behavior of polymer-coated steel with A. C. impedance measurements", Corrosion Science, Vol. 30, No. 67, 1990 pp 575-582.
57. M.E. WALTON y P.A. BROOK op. cit.
58. A.J. BARD op. cit.
59. L.R. FAULKNER op. cit.
60. 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.).
61. C. GABRIELLI, op. cit.
62. EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH APPLIED INSTRUMENTS GROUP; Basics of corrosion measurements.
63. EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH APPLIED INSTRUMENTS GROUP; Basics of corrosion measurements.
64. J.G. HINES, "Analysis of complex polarization curves", Br. Corrosion J. Vol. 18, No. 1, 1983pp 10-14.
65. D. BIITZ, "Effects of mixed activation and transport of cathodic process on corrosion current measurements", Corrosion Science, Vol. 23, No. 9, 1983 pp 987-994.
66. R.S. MUNN, "A mathematical model for galvanic anode cathodic protection system", Materials performance-NACE, agosto de 1982 pp 29-34.
67. G.A. CASH et al, "The corrosion rate of low carbon steel in stationary and stirred sugar juice: A mathematical analysis of polarization curves", Corrosion Science, Vol. 30, No. 67, 1990 pp 543-555.



68. K. HLADKY, " The measurement of localized corrosion using electrochemical noise ", Corrosion Science, Vol. 21, No. 4, 1981 pp 317-322.
69. C. CHU-NAN, L. HAICHAO, " Features of electrochemical rises during pitting corrosion ", 10th International Congress on Metallic Corrosion, 1, Kraikudi, India.: Central Electrochemical Research Institute, 1987 pp 257-262.
70. D.A. EDEN et al. " Electrochemical noise-simultaneous monitoring of potential and current noise signals from corroding electrode ", The International Corrosion Forum devoted exclusively to the protection; 274, Houston, Texas, NACE, 1986 pp 274/1-274/9.
71. D.C. SILVERMAN, " Application of EMF-pH diagrams to corrosion prediction ", Corrosion-NACE, Vol. 38, No. 10, 1982 pp 541-549.
72. C. GABRIELLI, " Review of applications of impedance and noise analysis to uniform and localized corrosion ", Corrosion-NACE, octubre de 1992 pp 794-811.
73. J.C. SCULLY, Fundamentals of corrosion, 2a. Ed. ( New York, N.Y.: Pergamon Oxford 1975).
74. Z.A. FOROULIS, J. Electrochem. Soc., Vol. 111, 1964. pp 13.
75. G. BUTLER, E.G. STROUD, Brit. Corrosion J., Vol. 1, 1965. ( Institute Corrosion Science ) pp 110.
76. C.V. KING, M.M. BURGER, J. Electrochem. Soc., Vol. 65, 1934. pp 403.
77. C.H. CULBERSON, "Effect of seawater chemistry on the formation of calcareous deposits ", Corrosion, Vol. 83, Houston, Texas: NACE, 1983 pp 61.
78. M.M. KUNJAPUR, " Influence of temperature on calcareous deposit deposition upon cathodically polarized steel in seawater ", Corrosion, NACE, Houston, Texas, Vol. 85, 1985 pp 316.
79. K. DENPO, " A Selection Method for high-alloy materials for sour service ", Corrosion, NACE, noviembre 1989, 2nd European Conference, Milano, Italy Houston, Texas, NACE
80. F.P. BERGER, Institute J. heat mass transfer, 1977. pp 1185.
81. J.P. HOLMAN, " Transferencia de calor ", ed. CECSA. pp 194-197.
82. K. DENPO, " Fluid flow effect on CO2 Corrosion resistance of oil well materials ", Corrosion-NACE, Vol. 49, No. 6, 1993 pp 442-449.
83. M. EISENBERG, C.W. TOBIAS, " J. electrochem. Soc., 101, 6, (1954) pp 306.

84. M. SHIRKHAZADEN, " A rotation cylinder electrode for corrosion ", Corrosion Science, Vol. 49, No. 10, 1982 .

85. A.G. PARSHIN, V.S. PAKHOMOV, " Corrosion Science, Vol. 22, 1982 ", pp 845.

86 A.C. RIDDIFORD, *op. cit.*