

37

22



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES "ZARAGOZA"

FALLA DE ORIGEN

EL EFECTO DE LA HIDRODINAMICA EN LAS SEÑALES DE RUIDO ELECTROQUIMICO EN UN SISTEMA BAJO CORROSION



T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE INGENIERO QUIMICO PRESENTA: JOEL ROJAS VAZQUEZ

U N A M
F E S
Z A R A G O Z A



SE FUNDÓ EN
1954

MEXICO, D. F.

1995



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES *ZARAGOZA*

JEFATURA DE LA CARRERA
DE INGENIERIA QUIMICA

OF/IQ/082/035/95

SR. JOEL ROJAS VAZQUEZ
P R E S E N T E.

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado para el -
Examen Profesional, le comunico que la Jefatura a mi cargo ha
propuesto la siguiente designación:

PRESIDENTE: ING. ALEJANDRO ROGEL RAMIREZ
VOCAL: DR. JOSE MARIA MALO TAMAYO
SECRETARIO: QUIM. FRANCISCO SILVA FLORES
SUPLENTE: ING. RAFAEL COELLO GARCIA
SUPLENTE: ING. ANDRES AQUINO CANCHOLA

A T E N T A M E N T E
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

México, D.F., 18 de mayo de 1995


ING. JOSE BENJAMIN RANGEL GRANADOS
JEFE DE LA CARRERA

Irm

Para el que siempre va conmigo.

Dios.

A la memoria de mi Madre.

Guillermina Vázquez Morales.

Quien fué un modelo a seguir y dedicó parte de su vida al desarrollo de este trabajo, además porque sus ilusiones y esperanzas los llegue a cumplir.

A mi padre: Lázaro Rojas Gualberto y a mis hermanos: Octavio, Everardo, Rodolfo, Flor, Norma y Mario.

Que han compartido conmigo los buenos y malos momentos de nuestra vida, espero que lo que he logrado les sirva como aliciente para que ellos a su vez se superen día a día.

A mi segundo Padre: Lic. Dionsio Peña González .

Porque gracias a él he logrado una meta en mi vida, que sin su apoyo y consejos, en el momento oportuno no lo habría logrado.

A ROCIO GUADALUPE

Por la comprensión que ha demostrado en todo momento, animandome siempre a aseguir adelante y compartiendo mis sueños, mis tristezas y mis alegrías.

A mis amigos, a mis compañeros y a todas las personas que de alguna forma colaboraron en el desarrollo de este trabajo.

A mi Asesor el Dr. José María Malo Tamayo, por su valiosa colaboración, que contribuyó al desarrollo de este trabajo.

Al Instituto de Investigaciones Eléctricas por las facilidades brindadas para el desarrollo de este trabajo.

A todos ellos gracias, porque han logrado hacer de mí un hombre de bien y han puesto en mis manos la oportunidad de alcanzar mis metas más anheladas, todos ocupan un lugar muy especial en mi corazón

Resumen

Generaciones de ingenieros de proceso han aceptado a la corrosión como un hecho de la vida, un virus incurable que su progreso puede ser lento pero nunca detenido. Muchos de los esfuerzos y costos involucrados en el mantenimiento de las plantas de proceso son caros, sobre todo después de las consecuencias de la corrosión.

En años recientes expertos en corrosión han hecho un esfuerzo para seleccionar materiales cuyo comportamiento en planta puede ser más predecible. Al mismo tiempo, han incrementado técnicas de mantenimiento más sofisticadas que ayuden a reducir el número de imprevistos, así como la inspección periódica y el mantenimiento preventivo.

La forma de minimizar estos gastos es precisamente mediante un monitoreo continuo de la corrosión, para prevenir y proporcionar un mantenimiento adecuado a las plantas de proceso. Por tal motivo, los expertos en el área, han tratado de encontrar una técnica que permita monitorear y evaluar la velocidad de corrosión de los materiales en las plantas de proceso sin perturbar al sistema.

En este trabajo, se trata de realizar un aporte más al conocimiento de la corrosión. El cual constituye de cinco capítulos. En la primera parte se describe los aspectos teóricos de la corrosión, como son los tipos de corrosión, la termodinámica, la cinética de la corrosión y la polarización electroquímica, en este mismo capítulo se describen algunas de las técnicas electroquímicas para evaluar la velocidad de corrosión. Enfatizando a la técnica de ruido electroquímico, como son sus antecedentes, el muestreo y tratamiento de los datos, como sus ventajas y desventajas. Finalmente en este capítulo se presentan los dispositivos para realizar mediciones en condiciones dinámicas. En el segundo capítulo se realiza una descripción de los equipos que se utilizan para medir las señales de ruido electroquímico en condiciones estáticas y dinámicas, así como la preparación del electrodo de disco rotatorio y el desarrollo experimental. En el tercer capítulo se presentan los resultados de las señales de ruido eléctrico generados por los equipos y el instrumento electroquímico. También se presentan las señales de ruido electroquímico para un sistema metal-solución en el que ocurre el fenómeno de corrosión, llevadas a cabo en dos sistemas fundamentales de la corrosión electroquímica. En uno de ellos el control es por activación y el otro el control es por difusión, utilizándose como material de prueba el acero al carbono, así mismo se comparan los resultados de las velocidades de corrosión obtenidos por la técnica de interés con otras técnicas convencionales. Finalmente en el cuarto y quinto capítulo se presentan las conclusiones y las referencias bibliográficas.

INDICE

	Página
Resumen	I
Índice	II
 CAPITULO I. ANTECEDENTES.	
1.1 Definición de corrosión.....	1
1.2 Importancia de la corrosión.....	1
1.3 Naturaleza electroquímica de la corrosión acuosa.....	2
1.4 Formas de corrosión.....	4
1.4.1 Corrosión uniforme.....	4
1.4.2 Corrosión galvánica.....	4
a) Serie galvánica.....	5
b) Serie electromotriz.....	6
1.4.3 Corrosión en hendiduras.....	8
1.4.4 Corrosión por picaduras.....	8
1.4.5 Corrosión intergranular.....	9
1.4.6 Corrosión bajo esfuerzo.....	10
1.4.7 Corrosión fatiga.....	11
1.4.8 Corrosión erosión.....	11
1.4.9 Corrosión cavitación.....	11
1.5 Termodinámica de los procesos de corrosión.....	12
1.6 Cinética electroquímica de la corrosión.....	14
1.6.1 Ley de Faraday.....	14
1.6.2 Intercambio de densidad de corriente.....	15
1.7 Polarización electroquímica.....	16
1.7.1 Polarización por activación.....	16
1.7.2 Polarización por concentración.....	20
1.7.3 Polarización combinada.....	22
1.8 Curvas de polarización.....	23

Índice

1.8.1	Curva de polarización catódica.....	23
1.8.2	Curva de polarización anódica.....	25
1.9	Técnicas electroquímicas para evaluar la velocidad de corrosión.....	25
1.9.1	Extrapolación de Tafel.....	25
1.9.2	Resistencia de Polarización Lineal.....	27
1.9.3	Ruido electroquímico.....	28
1.9.3.1	Antecedentes en el ruido electroquímico.....	31
1.9.3.2	Teorema de muestreo.....	32
1.9.3.3	Tratamiento de los datos.....	33
1.9.4	Mediciones electroquímicas en condiciones hidrodinámicas.....	34
1.9.4.1	Dinámica de los fluidos.....	34
1.9.4.2	Tratamientos teóricos en sistemas convectivos.....	36
1.9.4.3	Electrodo de cilindro rotatorio.....	37
1.9.4.4	Circuito en tuberías.....	39
1.9.4.5	Cohesión o incidencia a chorro.....	39
1.9.4.6	Electrodo de disco rotatorio.....	40
1.9.4.6.1	Perfil de velocidad del EDR.....	41
1.9.4.6.2	Solución de la ecuación de difusión - convección para el disco rotatorio.....	42
1.9.4.6.3	Tipos de flujo en disco rotatorio.....	43
1.9.4.6.4	Ventajas, desventajas y aplicaciones del disco rotatorio.....	43
1.10.	Planteamiento del problema.....	44
1.11.	Objetivos.....	45
1.12.	Hipótesis de trabajo.....	45

Capítulo 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1	Preparación de las soluciones.....	46
2.2	Instrumentos.....	46
2.2.1	Instrumento electroquímico.....	47
2.2.2	Equipo de electrodo rotatorio.....	48

2.3	Preparación del electrodo.....	50
2.4	Celda electroquímica.....	51
2.5	Procedimiento experimental.....	52

Capítulo 3. ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS

3.1	Introducción.....	54
3.2	Ruido eléctrico del sistema experimental. (Ruido de fondo).....	54
3.2.1	Efecto de la velocidad de rotación en la señal de ruido.....	55
3.2.1.1	Ruido eléctrico en potencial.....	55
3.2.1.2	Ruido eléctrico en corriente.....	56
3.2.2	Efecto de la resistencia eléctrica en la señal de ruido.....	58
3.2.2.1	Ruido eléctrico en corriente.....	58
3.3	Ruido electroquímico en condiciones estáticas para un sistema controlado por activación.....	60
3.3.1.	Extrapolación de Tafel.....	60
3.3.2	Ruido electroquímico.....	62
3.3.2.1	Ruido electroquímico en potencial.....	63
3.3.2.2	Ruido electroquímico en corriente.....	65
3.4	Ruido electroquímico en condiciones dinámicas para un sistema controlado por activación.....	71
3.4.1	Efecto de la velocidad de rotación en una solución de H ₂ SO ₄ 1 M..	71
3.4.1.1	Ruido electroquímico en potencial.....	71
3.4.1.2	Ruido electroquímico en corriente.....	73
3.4.2	Ruido electroquímico de acero al carbono a 500 r.p.m. en H ₂ SO ₄ 1molar a diferentes tiempos.....	78
3.4.2.1	Ruido electroquímico en potencial.....	78
3.4.2.2	Ruido electroquímico en corriente.....	80
3.4.3	Ruido electroquímico a bajas velocidades de rotación.....	82
3.4.3.1	Ruido electroquímico en potencial.....	83
3.4.3.2	Ruido electroquímico en corriente.....	85

Índice

3.5 Ruido electroquímico para un sistema controlado por difusión en condiciones estáticas.....	89
3.5.1 Curvas de polarización del acero al carbono en Na_2SO_4 0.1 molar...	89
3.5.2 Medición de Ruido Electroquímico.....	90
3.5.2.1 Ruido electroquímico en potencial.....	90
3.5.2.2 Ruido electroquímico en corriente.....	91
3.6 Ruido electroquímico en condiciones dinámicas para un sistema controlado por difusión.....	92
3.6.1 Ruido electroquímico del acero al carbón a diferentes velocidades de rotación de la muestra.....	94
3.6.1.1 Ruido electroquímico en potencial.....	94
3.6.1.2 Ruido electroquímico en corriente.....	98
Capítulo 4. CONCLUSIONES.....	102
Referencias.....	103

Antecedentes

1.1. Definición de corrosión.

Corrosión es el resultado de reacciones entre metales o aleaciones metálicas y su medio ambiente, tales reacciones pueden ser de tipo químico o electroquímico dependiendo de la naturaleza del medio corrosivo; en donde la corrosión química comprende el ataque por sistemas no electrolíticos, tales como gases y vapores a temperaturas que impiden su condensación sobre la superficie metálica o por líquidos no conductores de la corriente eléctrica. La corrosión electroquímica comprende a la corrosión atmosférica en aire húmedo o a la provocada por medios electrolíticos, se establece cuando un metal entra en contacto con un medio corrosivo en donde se llevan a cabo reacciones de oxidación-reducción. La condición indispensable para que se dé este tipo de corrosión, es que el metal esté en contacto con un líquido o con una atmósfera húmeda, debiendo de tener esta última una humedad relativa superior al 50%. [1]

El término corrosión se aplica generalmente sólo a metales; los procesos de desgaste que presentan otros materiales son definidos en forma distinta, ejemplo de lo cual es el envejecimiento para los plásticos y cauchos, ataque químico para el cemento, erosión para rocas, etc. El deterioro por causas físicas, por otro lado, se denomina erosión o abrasión. [2]

1.2. Importancia de la corrosión.

La corrosión presenta una singular importancia técnica y económica debido a las elevadas pérdidas originadas por ésta, y por las grandes inversiones que presentan las medidas destinadas para combatirlas, de acuerdo a encuestas en países industrializados el costo económico de la corrosión se estima en 4% del PIB de un país, un ejemplo de esto es que en 1982 la cámara de comercio de los Estados Unidos estimó que los costos económico de corrosión ascendieron a 126 billones de dólares anuales, evidentemente los costos económicos debido a la corrosión son enormes. [3]

El impacto de la corrosión se refleja en la depreciación de los materiales y es difícil estimarla, debido a que intervienen muchos factores para que se corroa un material desde su producción hasta su operación.

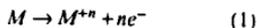
La importancia primordial en el estudio del fenómeno de corrosión es de tipo económico donde el objetivo es reducir los costos directos e indirectos debido a la corrosión. En una planta un costo directo podría ser el remplazamiento de una sección de tubería y la pérdida o contaminación del producto debido al tubo corroído sería un costo indirecto. En segundo orden se persigue proporcionar seguridad al operar los equipos, ya que la corrosión puede tener consecuencias catastróficas, por ejemplo el daño a recipientes a presión, calentadores, contenedores metálicos de materiales radiactivos, álabes de turbinas, cables de puentes, estructuras metálicas, etc.

Y por último se puede mencionar su efecto sobre la conservación de los recursos ya que las pérdidas de estos materiales corresponden a pérdidas de energía y reservas de agua asociados con la producción y fabricación de estructuras metálicas. [4]

1.3. Naturaleza electroquímica de la corrosión acuosa.

Es conveniente introducir la naturaleza electroquímica de la corrosión antes de describir las diferentes formas de corrosión. Una reacción electroquímica está compuesta de reacciones de oxidación y reducción simultáneas involucrando especies con carga eléctrica.

Casi todos los procesos de corrosión involucran transferencia de carga electrónica en la interfase metal-solución. Por tanto, la corrosión consiste fundamentalmente en el paso del metal a su forma iónica:



La reacción 1 se define como reacción anódica y es una reacción de oxidación en la cual el # de oxidación del metal se incrementa de 0 a +n, liberando ne^{-} electrones, siendo M un metal de valencia n , M^{+n} su forma iónica y e^{-} el número de electrones cedidos. En la fig. 1 se presenta un esquema de la interfase metal solución para una reacción de corrosión.

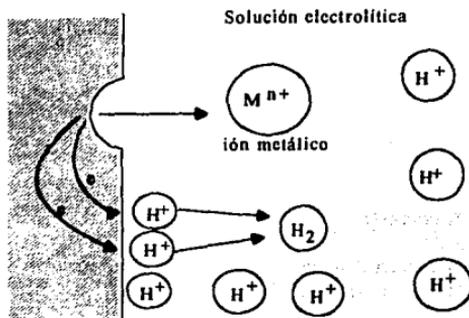
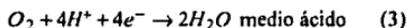
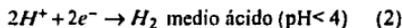


Fig. 1. Diagrama de disolución electroquímica de un metal representado por una reacción anódica ($M \rightarrow M^{n+} + ne^-$) y una catódica ($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$).

La reacción anódica es complementada por una reacción catódica o de reducción, que se lleva a cabo en el cátodo o zonas catódicas y las dos reacciones catódicas más comunes, según el medio líquido sea ácido, neutro o alcalino son:



Estas reacciones son de reducción, en las cuales el estado de oxidación decrece. Para la reacción 2 el hidrógeno decrece de 1+ a cero, consumiendo electrones. Todas estas reacciones involucran transferencia de carga o de electrones, e^- , como se muestra en la fig. 1, donde se observa al metal liberando electrones a la solución, los cuales reaccionan con los protones en la solución para formar H_2 . [3]

Ahora bien, la corrosión electroquímica es un proceso espontáneo de reacciones químicas que requiere de algunos factores para su realización:

- Debe existir un ánodo y un cátodo.
- Debe existir una diferencia de potencial entre los electrodos.
- Debe haber un conductor metálico que conecte eléctricamente los electrodos.
- Los electrodos deben estar sumergidos en un electrolito conductor de la electricidad.

Antes de continuar se trata de explicar en que consiste la *diferencia de potencial*, la fuerza que causa que las partículas eléctricas se muevan y que es análogo a la fuerza que hace que el agua fluya de un punto más alto a uno más bajo. salvo que aquí imaginamos un flujo de corriente. Por lo tanto, se dice que hay una diferencia de potencial entre dos puntos cuando fluye corriente de un potencial alto a uno más bajo. Este potencial eléctrico se mide en Volts, V, a veces también llamada fuerza electromotriz. [4]

1.4. Formas de corrosión.

La corrosión es un fenómeno complejo que puede ocurrir de muchas maneras, se ha establecido una clasificación [3] de acuerdo a la forma como se llevan a cabo:

1.4.1. Corrosión Uniforme. Esta es quizá la forma más comúnmente encontrada, y se caracteriza por el adelgazamiento progresivo y uniforme del metal. El metal deberá presentar una metalurgia y una composición uniforme, asimismo el medio agresivo deberá tener el mismo acceso a todas las partes de la superficie del metal. La fig. 2 muestra una representación esquemática de la corrosión uniforme antes y después de la exposición de un determinado material a un medio corrosivo.

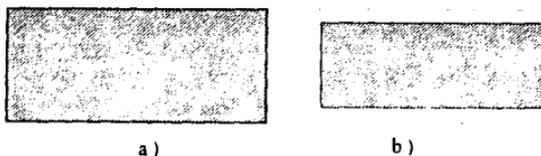


Fig. 2. Representación esquemática de la corrosión uniforme, a) antes de su exposición a un medio corrosivo y b) después de ser atacado por una corrosión uniforme.

La corrosión atmosférica de metales y la degradación del acero en solución ácida son probablemente los ejemplos más claros de este tipo de corrosión [4].

1.4.2. Corrosión Galvánica. Es la corrosión acelerada de un metal por contacto eléctrico con un metal más noble o un conductor no metálico en un electrolito corrosivo por ejemplo hierro y cobre en un medio líquido o húmedo como se muestra en la fig. 3.

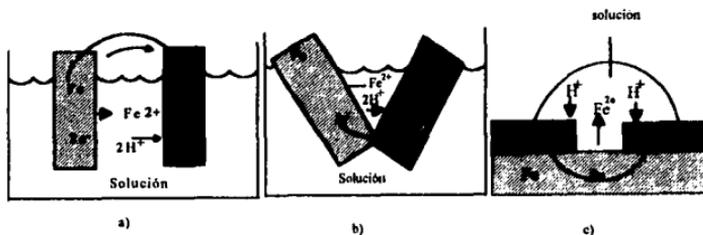


Fig. 3. Diversas formas de corrosión galvánica, a) unión de dos metales mediante un conductor externo, b) contacto directo entre dos metales, c) por recubrimiento de cobre con un metal base.

Los electrones liberados al formarse los iones metálicos en el ánodo se mueven, ya sea a través de un conductor externo, fig. 3a, a través de la red metálica, fig. 3b y 3c, hacia el cátodo donde sirven para reducir el ión hidrógeno o el gas O_2 .

Debido a la importancia que posee este tipo de corrosión, existen clasificaciones que nos proporciona información de la tendencia de un metal a corroerse las cuales son conocidas como:

a) **Serie galvánica.** Es posible realizar una lista de metales y aleaciones de acuerdo a su tendencia a corroerse en un ambiente dado. Para realizar esto, es necesario medir la diferencia de potencial entre pares de distintos metales y aleaciones inmersos en una misma solución conductora. En la tabla 1 se muestra un ejemplo de una serie galvánica realizada en agua de mar, donde se muestra que el grafito tiene menor tendencia a corroerse con respecto a la plata.

noble	grafito
	platino
	titanio
	plata
	plomo
	cobre
	estaño
	acero
activo	zinc

Tabla 1. Ejemplo de serie galvánica en agua de mar para diferentes metales.

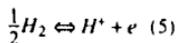
Los metales se ordenan de acuerdo a su mayor o menor tendencia a corroerse y esto se logra bajo el criterio de que a valores más positivos de la diferencia de potencial los materiales tienen menor tendencia a corroerse y se les conoce como nobles; a valores más negativos tienen mayor tendencia a corroerse y se les conoce como activos.

Es importante establecer que la serie galvánica se realiza para cada medio y temperatura específica, por lo que la tendencia a corroerse de una material puede cambiar si alguna de las condiciones del medio se modifican.

b) La serie de fuerza electromotriz.

La información proporcionada en una serie galvánica carece de una base científica precisa, esto se logra si se observa a cada metal en equilibrio con sus propios iones en una concentración de un gramo ión por litro de solución a una temperatura de 25°C y a una presión atmosférica. Por ejemplo para el níquel será medido su potencial en una solución con iones de níquel y para el cobre en una solución con iones de cobre.

En una serie galvánica se mide la diferencia de potencial entre dos electrodos, no el valor absoluto del potencial, esto es, la diferencia de potencial en la interfase metal-solución. La mejor aproximación a un potencial absoluto es la medición de un potencial estándar para lo cual se selecciona arbitrariamente una interfase como patrón de referencia contra la cual se puedan medir todos los demás potenciales de electrodo. Para ello se ha seleccionado la reacción de equilibrio del hidrógeno:



llevada a cabo sobre un electrodo de platino y bajo las mismas condiciones arriba mencionados, designándole un valor de 0.00 volts. [5]

Apartir de esta convención es posible realizar mediciones de potenciales estándares de electrodo de cualquier metal y los potenciales medidos son indicados como E_{H} .

La lista de reacciones en equilibrio y de potenciales estándares de los electrodos obtenidas a partir de estas mediciones usualmente son conocidos como serie electroquímica o serie electromotriz.

La información contenida en esta serie representa la tendencia termodinámica (el potencial) de los metales a corroerse. Cuando más negativo sea el valor del potencial, mayor será la tendencia a corroerse.

En la tabla 2. Se muestra una lista típica de potencial estándar de corrosión para diferentes metales. Se puede afirmar, que todos los metales que se encuentran por debajo de la reacción del hidrógeno se disuelven siempre que estén en contacto con un medio que contenga H^+ , tal como el agua o las soluciones ácidas y los que se encuentran por encima de esta reacción, son susceptibles a disolverse en presencia de la reacción de reducción de oxígeno.

Reacción en equilibrio	E_{H}	
$Au^{+2} + 2e^{-} = Au$	+ 1.7	Noble
$1/2 O_2 + 2H^{+} + 2e^{-} = H_2O$	+ 1.23	
$Pt^{+2} + 2e^{-} = Pt$	+ 1.20	
$Ag^{+1} + 1e^{-} = Ag$	+ 0.80	
$Cu^{+2} + 2e^{-} = Cu$	+ 0.34	
$2H^{+} + 2e^{-} = H_2$	0.00	por definición
$Ni^{+2} + 2e^{-} = Ni$	- 0.13	
$Fe^{+2} + 2e^{-} = Fe$	- 0.44	
$Cr^{+3} + 3e^{-} = Cr$	- 0.70	
$Zn^{+2} + 2e^{-} = Zn$	- 0.76	
$Al^{+3} + 3e^{-} = Al$	- 1.66	Activo

Tabla 2. Serie electroquímica de potenciales.

1.4.3. Corrosión en hendiduras. La corrosión en hendiduras es una forma de ataque localizado, el cual ocurre cuando un líquido corrosivo es atrapado en discontinuidades del material. Un ejemplo de estas discontinuidades es el espacio que resulta de la unión de dos piezas metálicas. Para considerarse una hendidura, la discontinuidad debe ser suficientemente grande, como para permitir la entrada del medio corrosivo, pero suficientemente cerrada como para no permitir su salida, manteniéndolo como un líquido estancado. En la fig.4 existe una representación esquemática del mecanismo de corrosión en hendiduras.

La teoría para explicar la corrosión en hendiduras se atribuye a celdas de concentración diferencial, esto es, debido a que dentro de la hendidura el electrolito estancado va perdiendo oxígeno, y cuando éste se agota la reacción catódica se disminuye, en cambio la reacción anódica continúa dentro de la hendidura aumentando la concentración de iones positivos. Para balancear la carga eléctrica, diferentes iones negativos migran hacia el interior de la hendidura principalmente cloruros que al reaccionar aumentan la acidez, rompiendo la película pasiva y desarrollando un ataque autocatalítico. [1]

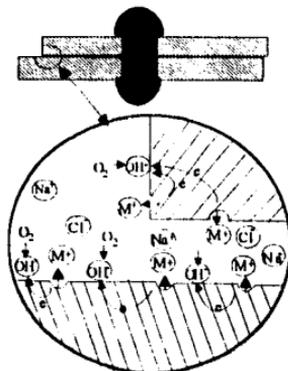


Fig. 4. Representación esquemática de corrosión en hendiduras formada entre dos placas metálicas.

1.4.4. Corrosión por picaduras. Esta es una forma de ataque localizado, la cual se caracteriza por la formación de hoyos, generalmente aislados en la superficie

metálica. Es una de las formas más destructivas y difíciles de detectar, ya que el componente puede fallar sin una pérdida de peso aparente.

Se produce cuando sobre la superficie del metal se crean puntos anódicos causados por defectos superficiales, películas superficiales incompletas, etc. En materiales pasivables, la formación de picaduras se inicia al producirse una ruptura química de la capa pasiva en puntos discretos fuertemente localizados de la superficie metálica. La geometría de las picaduras depende de muchos factores, tales como la composición del metal, la orientación de la superficie, del medio corrosivo y presenta diversas formas como por ejemplo horizontal, vertical, elíptica, etc, como se muestra en la fig. 5. Normalmente este tipo de corrosión crece en la dirección de la gravedad.

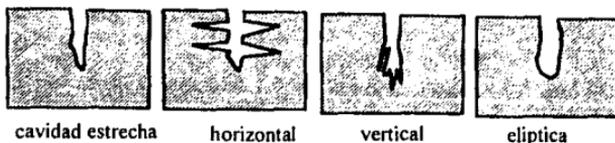


Fig.5. Representación de posibles formas de corrosión por picaduras.

1.4.5. Corrosión intergranular. La corrosión intergranular, puede considerarse como el ataque localizado en los límites o bordes de grano que es la parte menos resistente a la corrosión. Una de las causas principales para la ocurrencia de este tipo de corrosión es llamado *sensibilización*. La sensibilización genera diferencias físicas y químicas entre los límites de grano y el resto del material, desarrollando micro-celdas de corrosión, en donde el borde de grano o regiones adyacentes se comportan anódicamente con respecto al material. En la fig. 6. se muestran los factores que contribuyen a la corrosión intergranular. [6]

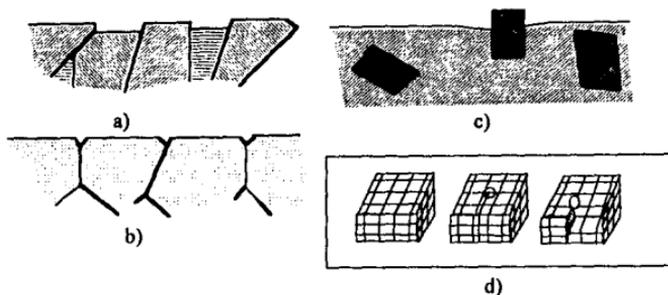


Fig. 6. Factores estructurales que contribuyen a la corrosión intergranular. a) diferencia en orientación cristalográfica, b) presencia de carburos precipitados al borde de grano, c) presencia de fases diferentes, d) generación de dislocaciones y planos de deslizamientos en aleaciones.

1.4.6. Corrosión bajo esfuerzo. Es una forma de ataque localizado en la cual se unen dos factores. Por un lado, se requiere la presencia de un medio corrosivo específico y por otro es necesaria la presencia de esfuerzos de tensión, ya sea aplicados o residuales en el material. En la fig. 7 se muestra un esquema de la corrosión bajo esfuerzo donde σ representa los esfuerzos de tensión que sufre el material. [6]

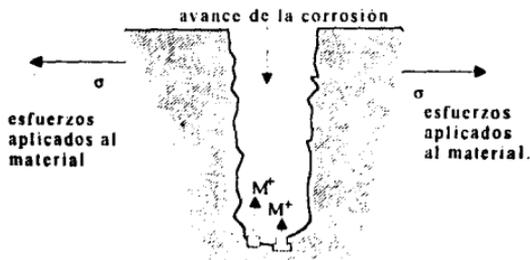


Fig. 7. Representación esquemática de una corrosión bajo esfuerzo.

En una planta este tipo de corrosión principalmente se observa en los equipos y tuberías bajo presión, de los cuales se puede mencionar a los reactores, tanques de almacenamiento, etc.

1.4.7. Corrosión fatiga. Es una forma de corrosión muy parecida a la corrosión bajo esfuerzo, con la diferencia de que los esfuerzos que la provocan son del tipo cíclico y pueden ser introducidos por procesos térmicos o mecánicos. [6]

1.4.8. Corrosión erosión. La corrosión erosión se caracteriza por el efecto combinado de la acción del flujo inducida por una fuerza mecánica y los procesos electroquímicos. La acción mecánica se manifiesta como esfuerzos al corte, variaciones de presión debido a las altas velocidades del flujo, principalmente en flujo turbulento, y el impacto de las partículas en flujo multifásico, entendiéndose por flujo multifásico aquél que contiene partículas sólidas y burbujas de gas. El movimiento del fluido puede causar inicialmente baja velocidad de corrosión pero esta se incrementa, debido a la remoción de películas de productos de corrosión y depósitos que ofrecen una protección contra la corrosión. La corrosión erosión se lleva a cabo en la interfase metal-solución donde las fuerzas friccionales y colisiones moleculares toman lugar [8]. Este tipo de ataque se observa principalmente en codos de tuberías, bombas, reducciones y donde existen cambios de dirección del flujo. En la fig. 8 se muestra el avance progresivo de la corrosión erosión.

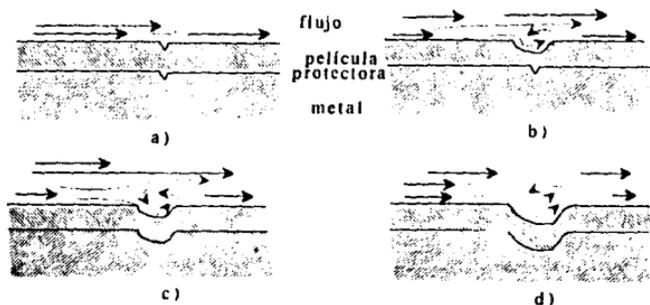


Fig. 8. Representación esquemática del desarrollo de la corrosión erosión. a) inicio, (b)(c) y (d) propagación del ataque localizado.

1.4.9. Corrosión cavitación. Es una forma de ataque erosivo similar a la corrosión erosión. Resulta del colapso de burbujas de vapor creadas por un cambio de presión a través de una superficie metálica expuesta a un flujo. En la fig. 9 se observa este

fenómeno [3]. Este tipo de ataque se observa principalmente en los propulsores de las bombas.

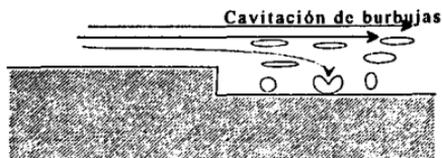


Fig. 9. Representación de una corrosión por cavitación.

1.5. Termodinámica de los procesos de corrosión.

La termodinámica nos proporciona información de los cambios energéticos involucrados en las reacciones electroquímicas de la corrosión. Estos cambios energéticos suministran la fuerza impulsora y la dirección espontánea de la reacción química. La termodinámica por sí sola no permite el cálculo de la rapidez con que suceden los procesos físico o químicos, sólo si es o no posible que el proceso ocurra [9]. La medición de estos cambios energéticos se hace a partir de la energía libre de Gibbs que se expresa de la siguiente forma:

$$G = H - TS$$

donde:

H = entalpía

S = entropía

T = temperatura

La energía de Gibbs es la energía recuperable del sistema y representa la fuerza impulsora que promueve el cambio de estado. Por otro lado, se tiene que en un proceso de corrosión electroquímica existe transporte de carga y es evidente que tuvo que existir un trabajo para transportarla. A este trabajo se le llama trabajo eléctrico y se define como la carga total transportada multiplicada por la diferencia de potencial, ΔE ,

$$W = nF\Delta E \quad (6)$$

n es el número de electrones o equivalentes intercambiados en la reacción y F = la constante de Faraday. 96,500 Coulombs por equivalente

Como no se tiene otro tipo de trabajo en una reacción de corrosión electroquímica, entonces, ésta es igual a la energía de Gibbs obteniéndose la siguiente relación:

$$\Delta G = -nFE \quad (7)$$

Aquí el cambio de la energía libre de una reacción es directamente proporcional al potencial electroquímico.

De acuerdo a la ec. 7 se pueden presentar tres casos que pueden aplicarse a la corrosión de la siguiente forma:

1. La energía libre es negativa. El metal es activo y puede ocurrir corrosión. Es el caso más frecuente entre los metales de uso común.
2. La energía libre es cero. El metal no presenta corrosión.
3. La energía libre es positiva. El metal es indiferente a los agentes agresivos habituales, no siendo posible ninguna reacción de corrosión.

Termodinámicamente, o más específicamente, los potenciales pueden usarse como un criterio en la corrosión, es importante recordar que aunque la dirección espontánea de una reacción puede ser en la dirección de corrosión del metal, no necesariamente indica que la corrosión ocurrirá.

Las aplicaciones de la termodinámica a los fenómenos de corrosión han sido ampliamente generalizados por medio de los diagramas potencial contra pH, llamados diagramas de Pourbaix. Estos diagramas se construyen a partir de la ecuación de Nernst y datos de solubilidad para diferentes compuestos de metal. Un ejemplo se muestra para el hierro en la fig. 9a, donde es posible observar áreas en el cual el hierro, hidróxido de hierro, iones de hierro, son termodinámicamente estables.

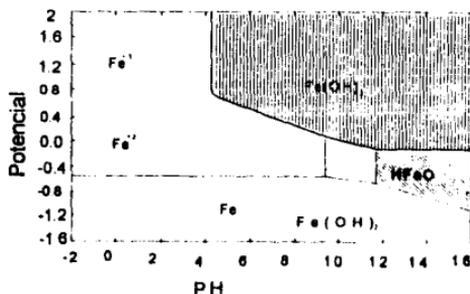


Fig. 9a muestra un diagrama de potencial-pH para un sistema de Fe-H₂O.

El principal uso de estos diagramas es predecir la dirección espontánea de las reacciones, estimar los productos de corrosión, y predecir el medio en que se puede producir o evitar ataques corrosivos.

1.6. Cinética electroquímica de la corrosión.

Si la corrosión es termodinámicamente posible en un medio, es entonces también importante saber que tan rápido ocurre este fenómeno. Afortunadamente, algunos materiales se corroen lentamente en ambientes corrosivos, sin embargo, debido a que las nuevas tecnologías demandan una resistencia a la corrosión en condiciones de alta temperatura, presión, velocidad de flujo y altas concentraciones de especies agresivas, las velocidades de corrosión pueden ser incrementados a niveles elevados. Por lo tanto, la cinética química de las reacciones de corrosión ofrece elementos para el estudio de la velocidad de las reacciones lo cual se trata a continuación.

1.6.1. Ley de Faraday.

Las reacciones electroquímicas producen o consumen electrones como ya se mencionó anteriormente, por lo tanto, la velocidad de flujo de electrones a/o de la interfase de reacción es una medida de la velocidad de reacción. El flujo de electrones se mide como corriente, I , en Amperes, donde un Amper es igual a 1 Coulomb de carga (6.2×10^{18} electrones por segundo). La proporcionalidad entre la corriente I y la masa que reacciona en una reacción electroquímica es dada por la ley de Faraday mediante la siguiente ecuación.

$$m = \frac{Ita}{nF} \quad (8)$$

donde:

F y n son definidos en ec.(6)

a = peso atómico del metal y

t = tiempo

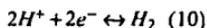
Dividiendo la ecuación 8 por t y por el área, A , obtenemos la velocidad de corrosión

$$r = \frac{m}{tA} = \frac{ia}{nF} \quad (9)$$

donde i se define como la densidad de corriente. La ec. 9 muestra la proporcionalidad entre la masa perdida por unidad de área por unidad de tiempo y la densidad de corriente (A/cm^2)

La densidad de corriente puede medirse a valores tan bajos como 10^{-9} A/cm² hasta algunos Ampers/cm². La ecuación para la velocidad de corrosión está dada por $r = 0.129 \frac{ai}{nD}$ en donde $[i]=\text{A/cm}^2$ y $[D]=\text{densidad del metal (g/cm}^3\text{)}$.

1.6.2. Intercambio de densidad de corriente. Para ilustrar el concepto de intercambio de densidad de corriente se puede considerar la reacción para la oxidación y reducción del hidrógeno



al potencial estándar de media celda o el potencial de reducción, E^*_H , esta reacción está en equilibrio dinámico, donde la velocidad de avance, r_p , es igual a la velocidad de retroceso, r_r , de la ec. 9 se tiene que:

$$r_f = r_r = \frac{i_0 a}{nF} \quad (11)$$

Donde i_0 es la densidad de intercambio de corriente equivalente a la velocidad de reacción en equilibrio.

Si la energía libre o el potencial del electrodo de media celda es el parámetro fundamental de la termodinámica para una reacción electroquímica, i_0 es el parámetro fundamental de la cinética. La densidad de corriente de intercambio se ve afectada por la naturaleza de la superficie sobre el cual se lleva a cabo [3]. Por ejemplo, la reacción de hidrógeno mencionada arriba, ocurre al potencial 0 mV vs SCE en platino, mercurio y hierro, sin embargo, la corriente de intercambio es mayor para el platino (10^{-4} A/cm²) que para el hierro (10^{-7} A/cm²) y la del hierro a su vez es mayor que la del mercurio (10^{-1} A/cm²).

1.7. Polarización electroquímica.

Si se considera una reacción en equilibrio por ejemplo $H_2 \leftrightarrow H_2 + 2e^-$, ésta posee un potencial de equilibrio, E^0 , pero puede ser modificado adoptando otro potencial, E , alejado del equilibrio. La diferencia entre el potencial de equilibrio de una reacción y el que adopta al ser modificado, se conoce como polarización. El símbolo utilizado para la polarización es η , donde

$$\eta = E - E^0 \quad (12)$$

Este cambio de potencial puede ser anódico (valores menores al potencial de equilibrio) o catódico (valores mayores) causadas por la velocidad de reacción, su representación esquemática se muestra en la fig. 10. Para la polarización catódica, η_c , los electrones son aplicados en la superficie metálica y para la polarización anódica η_a , los electrones son removidos de la superficie del metal.

Las mediciones de la polarización son una herramienta importante en la investigación de una variedad de fenómenos químicos. Tales mediciones permiten el estudio de mecanismos de reacción y la cinética del fenómeno de la corrosión, así como la depositación de metales. La polarización se clasifica en dos tipos: polarización por activación y por concentración que se explican a continuación

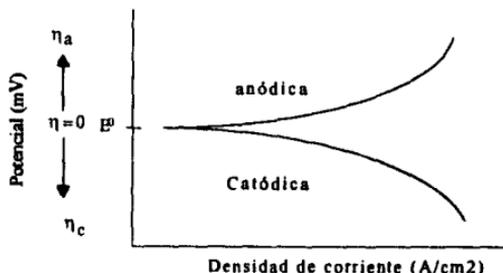


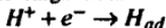
Fig.10. Diagrama esquemático de las curvas de polarización.

1.7.1. Polarización por activación.

Se refiere a un proceso electroquímico en el cual alguna etapa de la reacción de media celda controla la transferencia de electrones, por tanto, se dice que la reacción está bajo un proceso controlado por activación, es decir, bajo el control de

transferencia de carga. Por ejemplo la reacción electroquímica (10) de reducción del hidrógeno para formar hidrógeno gas requiere de tres pasos posibles para su formación [3].

Paso 1.- Los protones reaccionan con los electrones para formar átomos de hidrógeno, con la transferencia de carga en la interfase metal-solución.



Paso 2.- Los átomos de hidrógeno se combinan para formar moléculas de hidrógeno.



Paso 3.- El tercer paso requiere una cantidad suficiente de moléculas de H_2 para combinarse, y formar burbujas de hidrógeno que entonces se desprenden de la superficie como gas. De lo antes expuesto, se ha encontrado que la etapa mas lenta para esta reacción es la transferencia de electrones y causa por tanto, la polarización por activación. Esto se puede explicar de la siguiente forma, cuando los átomos se unen para formar moléculas, se libera energía. Para ello, si una molécula ha de disociarse en los átomos que la componen, es preciso suministrar energía. Por tanto, cuando se lleva a cabo la polarización existen barreras energéticas (energía de activación) tanto para la reacción de avance como de retroceso ΔG_f y ΔG_r que corresponden a las energías de las reacciones de avance y retroceso como se muestra en la fig. 11.

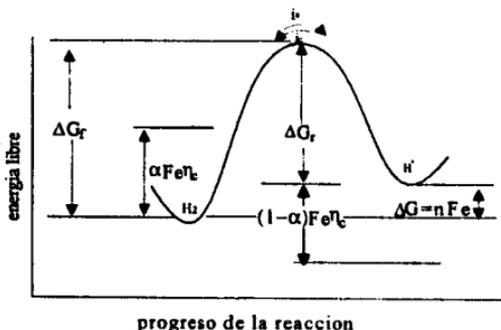


Fig. 11. Un modelo de energía de activación para la polarización; a(—) en estado de equilibrio, b(-----) estado polarizado.

Para explicar la relación teórica entre la polarización por activación y el sobrepotencial se utiliza la reacción de la ec. 10; en donde la diferencia de las energías de activación se relaciona con el potencial del electrodo por medio de la ec (7)

$$\Delta G_f - \Delta G_r = \Delta G_H = -nFE_H^0$$

De la ley de distribución de Maxwell, que nos relaciona la distribución de energía para las especies reactantes, se tienen las siguientes ecuaciones en función de las velocidades de reacción y la energía de activación

$$r_f = k_f \exp\left(\frac{-\Delta G_f}{RT}\right)$$

$$r_r = k_r \exp\left(\frac{-\Delta G_r}{RT}\right)$$

Donde k_f y k_r = las constantes de velocidad de reacción de avance y retroceso.

T = Temperatura absoluta.

R = Constante universal de los gases.

En equilibrio se tiene la ec(11) por tanto:

$$i_0 = k_f \exp\left(\frac{-\Delta G_f}{RT}\right) = k_r \exp\left(\frac{-\Delta G_r}{RT}\right) \quad (13)$$

Con esto se demuestra que la densidad de corriente de intercambio, i_0 , es una función de la energía de activación.

Cuando un potencial catódico, η_c , es aplicado al electrodo, la velocidad de formación de H_2 se incrementa y disminuye su consumo. Este se refleja en un decremento de la energía de activación para la reacción de formación de H^+ por una cantidad de $\alpha n F \eta_c$ y un incremento para la formación de H_2 por una cantidad de $(1-\alpha)\alpha n F \eta_c$, como lo indica la línea punteada en la fig. 11, donde α son las fracciones de η_c .

La velocidad de reacción catódica en términos de la densidad de corriente es:

$$i_0 = k_f \exp\left(\frac{-\Delta G_r - \alpha n F \eta_c}{RT}\right) \quad (14)$$

y para la velocidad de reacción anódica

$$i_0 = k_r \exp\left(\frac{-\Delta G_r - (1-\alpha)\alpha n F \eta_c}{RT}\right) \quad (15)$$

Entonces la corriente total aplicada, que es la diferencia entre la corriente catódica y anódica, es conocida como ecuación de Butler-Volmer:

$$i_{ap,c} = i_c - i_a = i_0 \exp\left(\frac{\alpha n F \eta_c}{RT}\right) - i_0 \exp\left(\frac{-(1-\alpha)n F \eta_c}{RT}\right) \quad (16)$$

ya para la corriente anódica favorecida por la ionización de H^+

$$i_{ap,a} = i_c - i_a = i_0 \exp\left(\frac{\alpha n F \eta_a}{RT}\right) - i_0 \exp\left(\frac{-(1-\alpha)n F \eta_a}{RT}\right) \quad (17)$$

donde α es ahora la fracción de η_a

Para altos valores del potencial catódico, la reacción de ionización anódica ec. (16) se simplifica a:

$$i_{ap,a} = i_c - i_a = i_0 \exp\left(\frac{\alpha n F \eta_c}{RT}\right) \quad (18)$$

ya que i_a se hace despreciable frente a i_c la ecuación (18) es equivalente a:

$$\eta_c = \beta_c \log\left(\frac{i_c}{i_0}\right) \quad (19)$$

donde

$$\beta_c = 2.3 \frac{RT}{\alpha n F}$$

y para altos valores de η_a , la ecuación (17) se convierte en

$$\eta_a = \beta_a \log\left(\frac{i_a}{i_0}\right) \quad (20)$$

Con las ecuaciones 19 y 20 se relaciona la polarización por activación tanto catódica como anódica con la velocidad de reacción por medio de la densidad de corriente. Estas ecuaciones son conocidas como las relaciones de Tafel donde β_c y β_a son conocidas como las constantes de Tafel [3].

La polarización por activación usualmente es el factor controlante durante la corrosión en un medio con alta concentración de especies activas, por ejemplo la reducción de protones en ácidos con pH menores a 3.

1.7.2. Polarización por concentración.

Se refiere a las reacciones electroquímicas que son controladas por la difusión de reactivos en el electrolito y no por la energía de activación como en el caso anterior. Por ejemplo, para el desprendimiento del hidrógeno gas, el perfil de concentración de los H^+ , se muestra esquemáticamente en la fig. 13. Donde C_b es la concentración de H^+ de la solución y δ es el espesor del gradiente de la concentración en la solución. En este caso, la velocidad de reducción es controlada por la difusión de protones hacia la superficie y se fundamenta en que el potencial del electrodo en la superficie se obtiene por medio de la ecuación de Nernst, como una función de la concentración de protones (H^+).

$$E = E^{\circ} + 2.3 \frac{RT}{nF} \log \frac{H^+}{P_{H_2}} \quad (21)$$

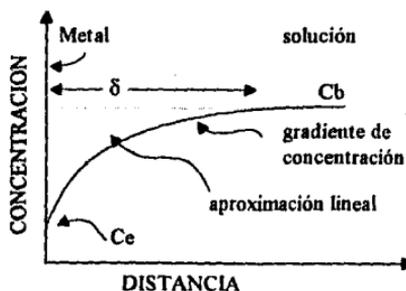


Fig. 13. Perfil de concentración de H^+ en la interfase metal solución para una polarización por concentración.

La ecuación (21) indica que un cambio en el potencial se puede deber a la concentración de H^+ en la superficie del metal, así como de la temperatura, ya que las otras variables son constantes. Este cambio de potencial se conoce como polarización por concentración η_{con} . A partir de la ley de Fick, de la ley de Faraday, de las ec. 12 y ec. 21, y aproximando el gradiente de concentración a una línea recta, se puede demostrar que la polarización por concentración es función de la densidad de corriente por medio de la siguiente ecuación [4].

$$\eta_{conc} = 2.3 \frac{RT}{nF} \log \left(1 - \frac{i_c}{i_L} \right) \quad (22)$$

donde i_L es la densidad de corriente límite.

Una gráfica de esta ecuación fig. 14 muestra que η_{conc} tiende a una densidad de corriente límite, i_L , donde i_L es la velocidad de reacción máxima que puede llevarse a cabo y no puede ser excedida debido a la velocidad de difusión límite de H^+ en la solución. La densidad de corriente límite se calcula mediante la siguiente expresión

$$i_L = \frac{D_2 n F C_b}{\delta} \quad (23)$$

donde F y n se definieron en (6) y D_2 es el coeficiente de difusión de las especies reactantes. Por tanto, la densidad de corriente se incrementa por altas concentraciones, altas temperaturas, por agitación de la solución los cuales disminuyen el espesor de δ .

La polarización por concentración para la oxidación anódica durante la corrosión puede ignorarse ya que existe un abastecimiento ilimitado de átomos de metal disponibles en la superficie. La fig. 14a. muestra la curva que relaciona sobrepotencial y la densidad de corriente y la 14b. muestra el efecto de las variables velocidad, concentración y temperatura en la densidad de corriente límite.

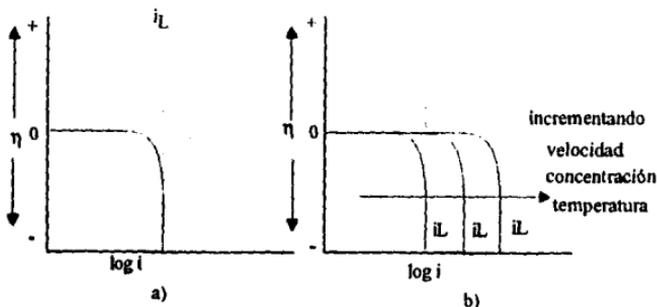


Fig. 14. Polarización por concentración

La polarización por concentración predomina generalmente cuando la concentración de las especies reducibles es pequeña, por ejemplo, en ácidos diluido ($pH > 3$), agua de mar con oxígeno disuelto, etc.

1.7.3. Polarización combinada.

Sobre un electrodo se dan simultáneamente varios tipos de polarización, una de ellas puede predominar sobre la otras dependiendo del medio corrosivo y la polarización total será la suma de la polarización por activación y concentración [3]. Por ejemplo, para la polarización catódica

$$\eta_{i,c} = \eta_{act,c} + \eta_{conc} \quad (24)$$

Durante la disolución anódica, la polarización por concentración no es un factor decisivo y la polarización anódica es dada por la ec 20. Sin embargo, durante un proceso catódico, tal como la reducción del oxígeno o del hidrógeno, la polarización por concentración es la más importante, pero es influenciada por la polarización por activación. Esto implica que la polarización catódica total será igual a la suma de las ecuaciones (19) y (22) y puede ser escrito como:

$$\eta_{i,c} = \beta_c \log \frac{i_c}{i_0} + 2.3 \frac{RT}{nF} \log \left(1 - \frac{i_c}{i_L} \right) \quad (25)$$

Una gráfica de esta ecuación se muestra en la fig. 14c donde se observa el efecto combinado de la polarización por activación y polarización por concentración.

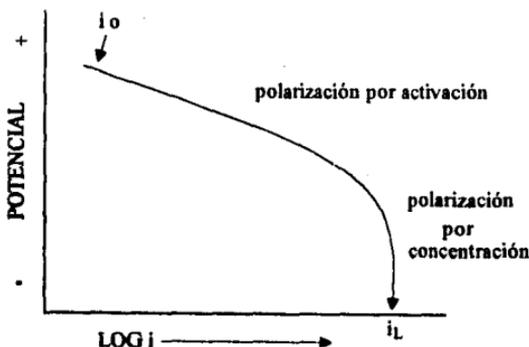
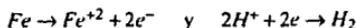


Fig. 14c. Curvas de polarización combinadas.

1.8. Curvas de polarización.

Cuando un metal es inmerso en una solución corrosiva, éste asume espontáneamente un potencial denominado potencial de corrosión, E_{corr} . Este puede definirse como el potencial donde la velocidad de oxidación es exactamente igual a la velocidad de reducción. Por ejemplo, para la corrosión del hierro en ácido diluido $E_{corr} = -50$ mV vs SCE simboliza el potencial de corrosión referido a un electrodo de referencia, en este caso SCE es un electrodo de calomel estándar, un electrodo de referencia se construye para proporcionar un potencial constante y bien definido. Así mismo, la corrosión del hierro en ácido puede ser expresado a través de las ecuaciones siguientes



que son dos reacciones alejadas de equilibrio que ocurren a la misma velocidad. Adicionalmente las dos ecuaciones son complementarias ya que la misma cantidad de electrones que cede el Fe en su oxidación son tomados por el H^{+} para su reducción, alcanzándose un estado estacionario.

Las curvas de polarización pueden ser construidas experimentalmente para sistemas como el descrito arriba, aplicando un potencial y obteniendo valores de densidad de corriente los cuales son graficados en una carta semilogarítmica. La curva obtenida se llama curva de polarización y es como la que se muestra en la fig. 15 b. Los valores obtenidos a potenciales más negativos que E_{corr} forman la curva de polarización catódica, a su vez, la curva anódica es la formada por valores obtenidos a potenciales más positivos que E_{corr} .

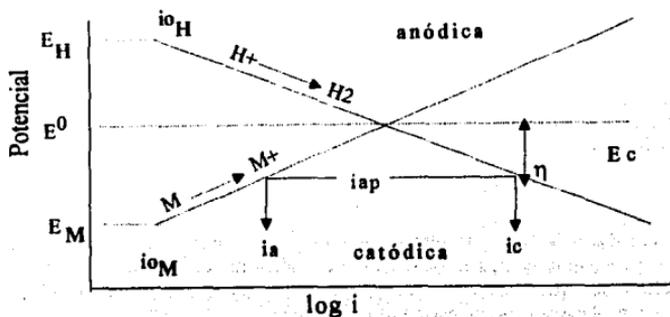
1.8.1 Curva de polarización catódica.

Si se aplica un exceso de flujo de electrones a un electrodo de metal en un medio corrosivo, el cual espontáneamente se encuentra en un estado estacionario, el exceso de electrones causa que el metal adopte un potencial más negativo, pasando de E_{cor} a E . Este cambio de potencial es definido como una polarización catódica (fig 15 a). Adicionalmente, el exceso de electrones tiene el efecto de disminuir la velocidad de reacción anódica e incrementar la velocidad de reducción catódica.

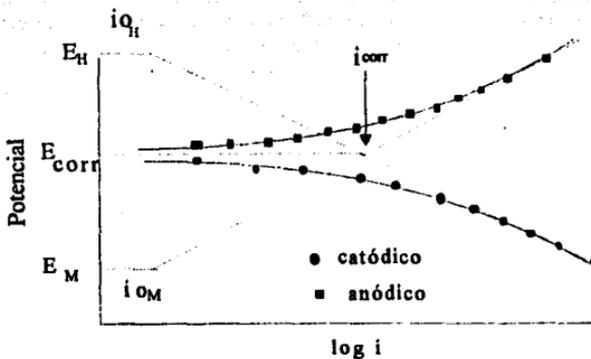
Por el principio de conservación de carga, la diferencia entre el aumento en la velocidad de reducción catódica y la disminución de la oxidación deberá de ser igual a la corriente aplicada.

$$i_{ap} = i_c - i_a$$

En la fig. 15a se muestra la corriente aplicada al sistema considerando las reacciones de reducción del hidrógeno y la ionización de un metal, donde E_c es la polarización catódica.



a)



b)

Fig.15. Representación esquemática de las curvas de polarización. (a) curvas de obtenidas de ecuaciones de cinética electroquímica, (b) curvas experimentales.

En una polarización catódica, el metal no se ~~corroe~~; solo aumenta la velocidad de reducción catódica, en este caso el consumo de H^+ .

1.8.2. Curva de Polarización anódica.

La polarización en el ánodo (dirección positiva) es similar a la polarización catódica, los electrones son obtenidos del metal, el flujo de corriente es en la dirección opuesta de la corriente catódica explicada en la sección anterior. El cambio de potencial a un valor más positivo con respecto al potencial de corrosión, E_{cor} , es debido a una deficiencia de electrones.

La velocidad de oxidación anódica, i_a , se incrementa, mientras la velocidad de reducción catódica, i_c , disminuye, de modo que la densidad de corriente anódica es

$$i_{ap,u} = i_a - i_c \quad (26)$$

En una polarización anódica el metal se disuelve más rápido, lo cual implica que la velocidad de corrosión se incrementa, es decir, el metal se degrada más rápido.

1.9. Técnicas electroquímicas para evaluar la velocidad de corrosión.

Existen una variedad de técnicas electroquímicas para la evaluación de la corrosión, sin embargo, las dos a las que más se recurre son las de *resistencia de polarización lineal* y la de *extrapolación de Tafel*. Estas son una alternativa a la forma más tradicional de medir la velocidad de corrosión que es la *pérdida de peso*, la cual consiste en comparar el cambio de peso de una muestra metálica antes y después de ser expuesta a un medio corrosivo. En las siguientes secciones se describen las dos técnicas mencionadas, así como la técnica de *ruido electroquímico*.

1.9.1. Extrapolación de Tafel

Este método utiliza datos obtenidos de mediciones de polarización catódica y anódica, en donde se gráfica el potencial de un electrodo contra el logaritmo de la corriente aplicada (fig. 16). Generalmente una curva de polarización llega a ser lineal sobre una carta semilogarítmica a aproximadamente 50 mV del potencial de corrosión. Esta región de linealidad se conoce como la región de Tafel y puede aproximarse a una línea recta tanto para la parte anódica como la catódica como se muestra en la fig. 16. Los datos de densidad de corriente de la zona lineal pueden extrapolarse donde la intersección corresponde a la densidad de corriente de corrosión, i_{cor} , también llamada velocidad de corrosión. Adicionalmente, el punto de

intersección coincide con el potencial de corrosión, E_{corr} [3]

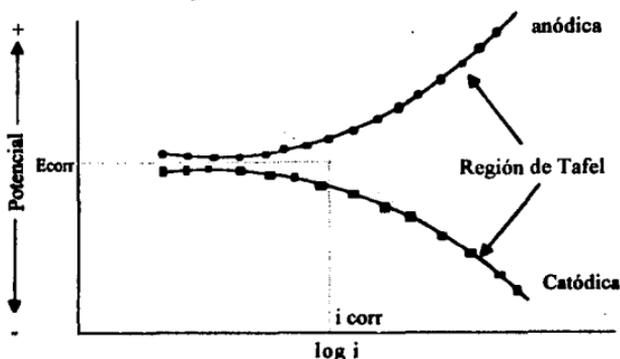


Fig.16. Curvas de polarización donde se muestra la extrapolación de Tafel.

Cuando un metal se corroe espontáneamente la contribución anódica y catódica son iguales, estableciéndose la velocidad de corrosión, que se obtiene como ya se dijo anteriormente, por medio de la extrapolación de las ramas anódica y catódica

$$i_a = i_c = i_{\text{cor}}$$

La exactitud del método de extrapolación de Tafel es igual o mejor que el método de pérdida de peso, con esta técnica es posible la medición de bajas velocidades de corrosión y puede utilizarse para el monitoreo continuo de la velocidad de corrosión de un sistema.

Este método posee algunas limitaciones a pesar de ser llevado a cabo con una gran exactitud ya que para la estimación adecuada de las constantes en la región lineal de Tafel deberá abarcar dos décadas de densidad de corriente [13]; en muchos sistemas estas décadas no son registradas debido a la polarización por concentración, y otros efectos extraños; el sistema sólo puede ser aplicado donde ocurra un proceso de reducción ya que si existe más de un proceso de reducción la región de Tafel es distorsionada. Por último, al método de extrapolación de Tafel se recurre a menudo ya que se pueden obtener resultados de velocidades de corrosión en un corto tiempo siendo particularmente útil para sistemas controlados por activación.

1.9.2.- Resistencia de Polarización Lineal.

Existe evidencia que la curva de polarización $i=i(E)$ puede remplazarse por un segmento de línea recta cerca del potencial de corrosión como se muestra en la fig. 17. Por tal motivo esta técnica recibe el nombre de polarización lineal y se debe a que la verdadera ley cinética es sustituida por un comportamiento lineal, donde la pendiente de la línea recta nos proporciona una idea de la resistencia a la transferencia de carga en la interfase metal-solución de corrosión [14],[15]

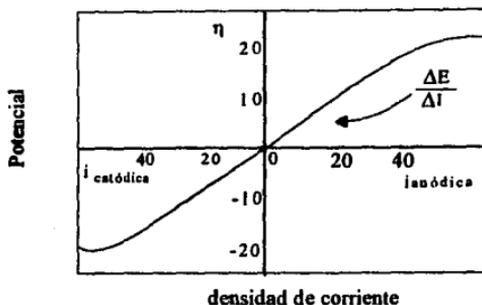


Figura.17 .Curvas hipotéticas de polarización anódica y catódica usados para derivar la polarización lineal.

Este método asume que la reacción global es la suma de procesos elementales que están ocurriendo en diferentes sitios de la superficie del electrodo. Este método se fundamenta en la ecuación de Butler-Volmer (ver sección 1.7.1).

El método de resistencia de polarización lineal permite determinar las velocidades de corrosión. Stern y Geary [14] derivaron la siguiente ecuación mediante un análisis teórico de la forma de la curva de polarización, que aplica cerca del potencial de corrosión

$$\frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 i_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \quad (28)$$

Donde la relación $\Delta E/\Delta i$ se denomina resistencia de polarización, R_p , y se obtiene de la tangente de la curva de polarización para valores cercanos al potencial de corrosión. La velocidad de corrosión se obtiene al resolver la ecuación 28 para i_{corr} y sustituyendo las constantes de Tafel, β_a y β_c . En la situación donde la difusión u

oxígeno disuelto controla la velocidad de corrosión, β_c es prácticamente infinita y para tal caso la ecuación 28 se convierte en :

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_a}{2.3i_{corr}} \quad (29)$$

Para diferentes metales y aleaciones, β_a tiene valores de 0.07 a 0.15 Volt y para aplicar las ecuaciones 28 y 29 se asume que existen pequeños cambios de polarización, además que existe una dependencia lineal entre los potenciales anódicos y catódicos, con la corriente; definiéndose así la densidad de corriente como:

$$i_{corr} = \frac{B}{Rp} \quad (30)$$

Donde $R_p = \Delta E/\Delta I$ = la resistencia de polarización con dimensiones (ohm.cm²) y

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)}$$

Esta técnica para medir la corrosión tiene algunas ventajas como son:

- Desde un punto conceptual la teoría no es difícil de entender y puede ser aplicada fácilmente.
- La utilización de la razón de incrementos de $\Delta E/\Delta I$ ha favorecido la realización de dispositivos comerciales para una evaluación directa de la velocidad de corrosión del metal, la cual se ha utilizado en aplicaciones industriales.
- Su uso no requiere un conocimiento electroquímico del operador. El método de polarización lineal no proporciona información directa de la velocidad de disolución del metal; únicamente da el valor de la resistencia de polarización, R_p .

Las técnicas instrumentales para llevar a cabo esta técnica usan señales externas, ya sea voltaje o corriente para perturbar o polarizar el electrodo algunos mV respecto del potencial de corrosión [10].

1.9.3.- Ruido electroquímico

Antes de definir el concepto de ruido electroquímico se trata el significado de la palabra *ruido*. Lo que intercepta el oído como sonido, son ondas y cuando la onda es periódica se percibe un sonido musical, si carece de periodicidad resulta un ruido. El ruido puede representarse como una superposición de ondas periódicas,

pero con un número de componentes muy grandes [16]. También el uso de la palabra ruido, indica aleatoriedad, incoherencia acústica o fluctuaciones eléctricas.

En electrónica existe el *ruido eléctrico* que es aquél que aparece en cualquier sistema empleado para recoger, transmitir o presentar información y se puede originar externamente al aparato o en el interior del mismo. Puede deberse a causas naturales, como el ruido térmico de una resistencia, o bien debido a la interferencia originada en aparatos construidos por el hombre, tales como motores, generadores eléctricos, etc. Atendiendo a su naturaleza, origen o efectos el ruido eléctrico se puede clasificar en los siguientes. *Ruido térmico*, que son los que aparecen en las terminales de una resistencia, o de cualquier componente con resistencia interna, debido a la agitación térmica de los electrones. *Ruido de fluctuación* este es causado por las variaciones de corriente que se producen en los tubos y válvulas termiónicas de vacío a causa de la irregular emisión electrónica del cátodo. *Ruido de contacto* aparece debido a la deficiencia en contactos eléctricos o superficiales entre materiales heterogéneos, es la que aparece en los micrófonos y en las resistencias [17]. *Ruido de distribución* producido por las variaciones de corriente en un electrodo de válvula de vacío a causa de la distribución irregular de la corriente.

Como se ha mencionado arriba existen diferentes tipos de ruido, además de estos, existen otros que se producen en sistemas electroquímicos y que se deben a las fluctuaciones aleatorias en las cantidades eléctricas, manifestándose como fluctuaciones del potencial y la corriente, conocidos como ruido electroquímico [18].

Se ha observado que existe una relación entre estas fluctuaciones y la velocidad de corrosión de un material, por tal motivo se ha utilizado como una técnica para evaluar la velocidad de corrosión. De esta manera, esta técnica se basa en las mediciones y el análisis estadístico de las fluctuaciones del potencial de corrosión, conocido también como ruido electroquímico $1/f$ [19].

El ruido electroquímico describe las fluctuaciones aleatorias de la corriente o el potencial que ocurren en la interfase de un electrodo. Estos eventos aleatorios o procesos estocásticos son una función de la cinética del electrodo, y en el caso de un sistema bajo corrosión, se relaciona a la velocidad de corrosión global.

Las fluctuaciones pueden medirse entre dos electrodos del mismo material nominalmente iguales o como fluctuaciones del potencial con respecto a un electrodo de referencia. El análisis de ruido en potencial ha mostrado ser un método útil y sensible para el monitoreo de la corrosión, particularmente en corrosión localizada y donde la ruptura de película es involucrada.

Las fluctuaciones de corriente surgen de cambios en la corriente de corrosión y puede registrarse usando un par de electrodos idénticos con ayuda de un

amperímetro de resistencia cero, el amperímetro de resistencia cero es un dispositivo que mide la corriente galvánica entre dos electrodos [20]. Esta pequeña corriente es debido a que los potenciales de los electrodos son forzados a un potencial común. Las corrientes usualmente observadas tiene un nivel constante ya que los electrodos llegan a ser ligeramente anódicos o catódicos.

El significado de algunas de los patrones de fluctuaciones del potencial pueden explicarse en términos de un sistema corrosivo desplazándose del estado pasivo, en donde ha formado productos de corrosión protectores, al de corrosión generalizada. Cualquier inicio de corrosión dará abruptos cambios en el potencial, típicamente una caída lineal de potencial seguido de una recuperación exponencial del potencial. Si las condiciones se vuelven más agresivas estos eventos transitorios se hacen más frecuentes. Sin embargo, un análisis espectral en frecuencia muestra que el comportamiento es el resultado de una superposición de un gran número de eventos. En este caso, la probabilidad de que uno o más de estos rompimientos localizados en la película pasiva se propaguen y formen una picadura es más alta.

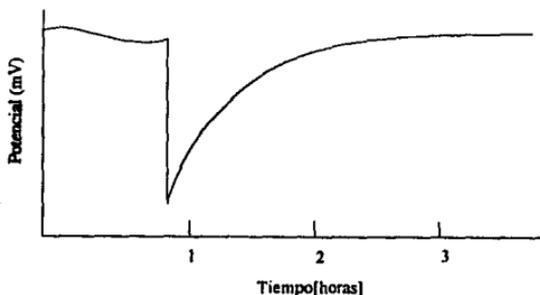


Fig.18. Ruido en potencial donde se observa el efecto de una picadura

El ruido también se puede clasificar en tres clases generales de acuerdo a sus espectros generados[21]. El *ruido blanco*, es el ruido que muestra igual cantidad de fluctuaciones a todas las frecuencias. Estas fluctuaciones en algún instante del tiempo son independientes de otro tiempo, y puede describirse por una falta completa de correlación (ver Figura 19). Existe otro tipo de ruido conocido como $1/f^2$. Este tipo de ruido puede representar la posición de una partícula en un movimiento Browniano, su variación es mucho más lenta y está mucho más correlacionada en el tiempo que el ruido blanco. Ambos tipos de ruido son bien conocidos. Adicionalmente, existe otro tipo de ruido llamado $1/f$ o *ruido flicker*, que en apariencia es un intermedio entre el ruido blanco y el ruido $1/f^2$ y se caracteriza por una densidad espectral con un

exponente que se aproxima a -1 [21]. Este tipo de ruido aparece en muchos sistemas naturales incluyendo los electroquímicos.

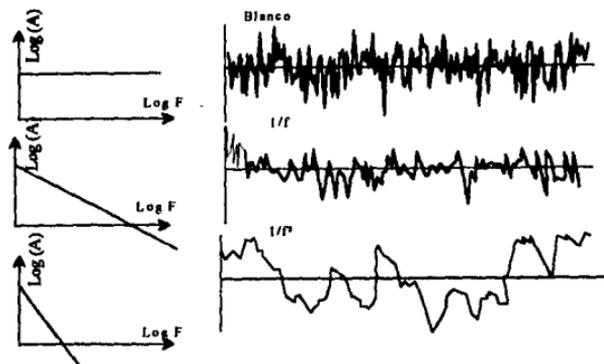


Fig. 19 Muestras de espectros comunes y sus señales de ruido[21].

1.9.3.1. Antecedentes en el estudio del ruido electroquímico.

Desde las observaciones y descubrimiento de las fluctuaciones de corriente en los tubos de vacíos en 1920's, fenómenos similares de ruido se han observado en muchas áreas de la ciencia incluyendo la electroquímica.

A mediados de los 1960's se inicia el análisis de ruido en sistemas electroquímicos. En 1969 Barker concluyó que el ruido en los procesos electroquímicos podrían producirse cuando el sistema electroquímico está lejos de su equilibrio. En un estudio de ruido con desprendimiento de gas hidrógeno sobre mercurio, Barker concluyó que el ruido excesivo se debió por cambios en la heterogeneidad de la superficie del mercurio con el tiempo.

Blanc et al. en 1978, reportaron los cálculos de la potencia del ruido de series de corriente contra tiempo durante la electrodeposición de especies. Ellos encontraron que el nivel de ruido fue considerablemente mayor que los encontrados en la disolución del metal o para un proceso de oxidación-reducción.

Hooge en sus estudios iniciales de ruido $1/f$ en metales lo llevó a concluir que este fenómeno se debía al transporte de carga y que la amplitud del ruido fue proporcional al número total de electrones involucrados. De alguna manera, trabajos

posteriores de mediciones de las fluctuaciones de voltaje sugiere que el ruido $1/f$ no es debido al transporte de carga si no debido a las fluctuaciones en su movilidad.

Bertocci y Kruger analizaron el ruido en corriente en cristales y aleaciones amorfas de Fe-Ni-Cr en soluciones de H_2SO_4 a potenciales anódicos altos. Ellos encontraron una diferencia típica en la amplitud del ruido en corriente de estas aleaciones amorfas y los cristales. Proponen que la gran resistencia global en la ruptura de las aleaciones amorfas nos lleva a que su película es más homogénea para inhibir los procesos dinámicos que involucran repetidos eventos de ruptura.*

Videm observó el ruido en corriente y la generación de las pulsaciones durante un ataque por picadura por iones de cloruro en óxidos de aluminio. Concluye que un proceso de ruptura y pasivación es responsable del ruido observado.

Estos trabajos sobre la naturaleza del ruido en los procesos de corrosión muestra que las fluctuaciones en el potencial de corrosión y constituye de procesos estocásticos, donde la naturaleza de las fluctuaciones parecen relacionarse a la naturaleza fundamental de los sistemas y procesos corrosivos [19].

1.9.3.2. Teorema de muestreo.

La velocidad de adquisición de los datos de ruido en corriente y potencial debe ser adecuado ya que la adquisición de datos muy rápidos, nos lleva a obtener datos redundantes o erróneos; también si la velocidad de adquisición de datos es muy lenta se obtienen componentes de alta frecuencia no resueltos en el dominio de la frecuencia. El cálculo de la frecuencia máxima puede resolverse en el dominio de la frecuencia, mediante la siguiente ecuación.

$$f_{\max} = \frac{\Delta t}{2} \quad (31)$$

donde Δt = es el intervalo de muestreo. Se conoce como la frecuencia de Nyquist y es la frecuencia máxima obtenida. Por tanto, para una velocidad de muestreo de 1 dato por segundos (1 Hz) la frecuencia más alta que puede resolverse en el dominio de la frecuencia es de 0.5 Hz.

La frecuencia mínima se obtiene por medio de la siguiente ecuación.

$$f_{\min} = \frac{\Delta t}{N} \quad (32)$$

donde N = es el número de datos (1024)

En este caso, 1024 datos, medidos a una velocidad uno por segundo da una resolución de frecuencia mínima de 1 μ Hz. En este ejemplo, las mediciones del fenómeno de ruido corresponden a un intervalo de tiempo de muestreo de 17 minutos

(1024 segundos) para poder obtener un espectro de frecuencia en un intervalo de 1 μ Hz a 0.5 Hz [19]

Típicamente, la velocidad de muestreo se elige entre 0.01 y 1 segundo dependiendo del rango de frecuencia de interés.

1.9.3.3. Tratamiento de los datos.

Varios tipos de tratamientos de datos de ruido electroquímico pueden ser utilizados, sin embargo los dos más comunes son a) las transformaciones de las series de tiempo (conjunto de datos de las fluctuaciones de potencial o corriente en el tiempo) al dominio de la frecuencia, también llamados métodos espectrales y b) los métodos estadísticos involucrando cálculos de desviación estándar, medias, etc [22].

A los métodos espectrales se recurre a menudo para el análisis de los datos de ruido electroquímico. Puede usarse algoritmos como el de la Transformada Rápida de Fourier (TRF) o el Método de Máxima Entropía (MME). Estos métodos descomponen la señal de ruido en graficas de la amplitud de la señal de ruido contra la frecuencia.

Se ha sugerido que el espectro puede relacionarse al tipo de corrosión distinguiendo el tipo de ataque sea este uniforme o localizada, mientras que las variaciones de las desviaciones estándares pueden ayudar a estimar valores instantáneos de la velocidades de corrosión.

Se ha explicado que la correlación de las señales de ruido en corriente y en potencial son mayores a 90, por tanto, la desviación estándar, σ , de las señales de potencial, σ_{rep} , y corriente, σ_{rec} , pueden usarse para obtener el valor de la resistencia de corrosión mediante la siguiente expresión [23].

$$RRE = \frac{\sigma_{REP}}{\sigma_{REC}} \quad (33)$$

El valor de esta resistencia, RRE , es análogo, a la resistencia de polarización lineal, R_p , puede ser comparado con valores de resistencia obtenidas por técnicas convencionales como polarización lineal y permite el cálculo de velocidades de corrosión (ver ec. 30).

Las ventajas para este método se pueden resumir en los siguientes puntos.

1. Tiene capacidad para estimar continuamente la velocidad de corrosión.
2. Permite diferenciar el mecanismo de ataque, entre una corrosión general y una corrosión localizada.
3. Corrosión localizada.

4. A diferencia de otras técnicas electroquímicas, los electrodos no requieren de la aplicación de perturbaciones externas por instrumentos.
5. Cuenta con capacidad de ser usado en control de procesos, por ejemplo como un indicador de la eficiencia de un inhibidor de la corrosión.

1.9.4.- Mediciones electroquímicas en condiciones hidrodinámicas

Los métodos que involucran transporte de masa convectivo de reactantes y productos son conocidas como métodos hidrodinámicos [24], pero antes de introducirse a los sistemas convectivos se intenta incluir algunos aspectos básicos de flujo de fluidos.

1.9.4.1.- Dinámica de los fluidos

Desde un punto de vista macroscópico, se acostumbra clasificar a la materia, en sólidos y fluidos. Un fluido, es una sustancia que puede fluir, de tal forma que el término fluido incluye a los líquidos y a los gases. Sin embargo tal clasificación no es tajante. Algunos fluidos, como el vidrio, fluyen tan lentamente que se comporta como si fuera sólido durante el intervalo de tiempo que lo empleamos. Nuestro interés se enfoca en las propiedades de los fluidos relacionadas con su habilidad para fluir [25].

En experimentos y observaciones realizadas para flujos en tubos de vidrio se ha demostrado que algunos tipos de flujos existen en una corriente de fluido, tales tipos de flujos pueden observarse al inyectar una sustancia coloreada en un tubo de vidrio donde fluye otro fluido. Se aprecia que a bajas velocidades las líneas de corriente son continuas, es decir el flujo es laminar (fig. 20a), pero al incrementar las velocidades las líneas de corriente empiezan a romperse y el flujo es entonces de transición o bien está en la zona crítica (fig. 20b). Ante un aumento mayor de la velocidad, se rebasa la zona crítica alcanzándose el flujo denominado turbulento (fig. 20c) [26].

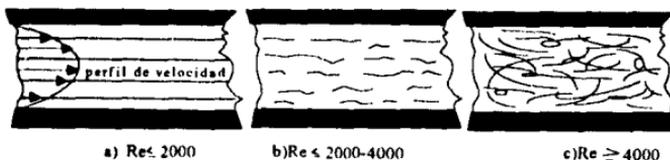


Fig20. Tipos de flujo en una tubería. a) laminar. b) transición y c) turbulento

Para estimar el tipo de flujo, se utiliza el número de Reynolds, que es un número adimensional en función del diámetro, la velocidad, densidad y la viscosidad:

$$Re = \frac{dvp}{\mu}$$

donde

μ = la viscosidad absoluta.

d = diámetro (en este caso de la tubería)

v = velocidad del fluido

ρ = densidad del fluido.

En la zona laminar el número de Reynolds ≤ 2000 . En la zona de transición $2,000 \leq Re \leq 4000$, y en la zona turbulenta $Re \geq 4000$.

La consideración de los efectos de la velocidad de flujo sobre la velocidad de corrosión en los materiales es importante para la construcción y operación adecuada de equipos que manejen flujo de fluidos. Por tal motivo, se ha intentado cuantificar estos efectos sobre diferentes formas geométricas (cilindros, esferas, superficies etc.) Lo cual implica la necesidad de construir en laboratorio pruebas que cumplan ciertas condiciones muy similares a los encontrados en las plantas industriales. Ejemplo de lo cual sería encontrar en laboratorio, en diferentes formas geométricas, las relaciones entre velocidades hidrodinámicas y velocidades de corrosión.

Se ha observado que el movimiento de fluidos puede afectar la velocidad con la cual un metal se corroe en un ambiente. En este movimiento de fluidos, la velocidad de corrosión puede ser controlada por la velocidad de transferencia de masa de un reactante a la superficie metálica, o de productos procedentes de la superficie a la solución. También, la velocidad de corrosión puede acelerarse por el choque del fluido contra la superficie, así como, por colisiones de partículas presentes en el líquido como impurezas. Estas condiciones de flujo pueden dar lugar a diferentes tipos de ataque, como por ejemplo corrosión-erosión o causar problemas debido a la depositación de productos de corrosión [27].

Frecuentemente, en la elaboración de pruebas de materiales en soluciones, el movimiento del fluido no es tomado en cuenta o las mediciones son llevadas a cabo bajo una caracterización pobre y en condiciones hidrodinámicas poco representativas.

Las mediciones electroquímicas en condiciones dinámicas proporcionan información útil sobre:

- La velocidad de corrosión general y la posibilidad de otras formas de ataque.
- El mecanismo de ataque al usar el efecto de flujo como un criterio del diagnóstico.
- La caracterización de parámetros hidrodinámicos por ej.
 - la velocidad de transferencia de masa.
 - grado de turbulencia.

- tensión de esfuerzo en la superficie.
- d) La composición de la solución por monitoreo electro-analítico por ej.
 - mediciones de potenciales.
 - pH's. etc
 - contenido de O_2 disuelto

La ventaja de estos métodos electroquímicos es que son fáciles de utilizar y las mediciones pueden hacerse con precisión [27].

1.9.4.2.- Tratamientos teóricos en sistemas convectivos.

Los tratamientos teóricos involucrados en estos sistemas son mucho más difíciles que los sistemas estáticos e involucran resolver problemas hidrodinámicos como por ejemplo velocidad de flujo, velocidad de rotación, viscosidad de la solución y densidad, etc.

Los tratamientos teóricos en los sistemas convectivos se basan en una aproximación de capa laminar. Este modelo asume que la convección mantiene la concentración de todas las especies uniforme a cierta distancia del electrodo δ , cuyo espesor es de $0 \leq x \leq \delta$, en donde no ocurre movimiento de la solución y la transferencia de masa se debe principalmente a difusión[28].

Una aproximación rigurosa comienza con la ecuación de convección-difusión y el perfil de velocidades de la solución, y cuya solución es analíticamente o por algún método numérico.

La ecuación general para el flux de la especie j en una solución es :

$$J_j = -D_j \nabla C_j - \frac{z_j F}{RT} D_j C_j \nabla \phi + C_j v \quad (34)$$

en donde el primer término de la derecha se refiere a la difusión, el segundo a migración y el tercero a convección. La difusión es el movimiento de las sustancias de un punto de concentración elevada a otra de más baja concentración; el transporte de las moléculas debido a un movimiento forzado de la sustancia se conoce como convección y la migración es el movimiento de las sustancias de un potencial eléctrico elevado a otro más bajo.

Ahora bien, para una solución que contiene un exceso de electrolito el término de la migración iónica ec. (34) puede despreciarse, además si se asume que la difusión, D_j , es en una sola dirección se tiene la ecuación de difusión general

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = D_j \nabla^2 C_j - v \cdot \nabla C_j \quad (35)$$

Para un fluido incompresible el perfil de velocidad se obtiene resolviendo las ecuaciones de continuidad y la ecuación de Navier Stokes con condiciones límites apropiadas.

La solución de las ecuaciones hidrodinámicas requieren modelar los sistemas y escribir las ecuaciones en sistemas de coordenadas apropiadas (cartesiano, cilíndricos, esféricas, etc.) especificando las condiciones límites apropiadas, y usualmente utilizando soluciones numéricas [28].

Los aparatos para examinar los efectos del flujo sobre la velocidad de corrosión son similares a los utilizados en condiciones estáticas excepto que ahora, el dispositivo o la solución se encuentra en movimiento. A continuación se describirán algunos dispositivos experimentales utilizados para el estudio del fenómeno de corrosión en los que la convección tiene una función importante.

1.9.4.3.- Electrodo de cilindro rotatorio.

El electrodo de cilindro rotatorio (ECR) ha sido propuesto como un dispositivo de laboratorio alternativo para la evaluación de los efectos de la velocidad del fluido sobre la corrosión.

El electrodo de cilindro rotatorio fig. 21 es una herramienta popular para las investigaciones electroquímicas. Los experimentos se llevan a cabo en regímenes de flujo turbulento.

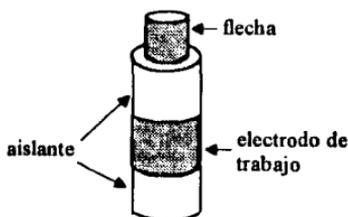


Fig. 21 Esquema de un electrodo de cilindro rotatorio

Algunos investigadores han usado alambre rotatorio y han encontrado una ecuación que relaciona la densidad de corriente límite con otros factores

$$i_L = kU^n \quad (36)$$

En flujo turbulento n es de 0.67 - 0.70. Este intervalo se atribuye a variaciones en el grado de turbulencia, la geometría de la celda, y factores rugosos, mientras para flujo laminar n es de 0.33. También para el flujo turbulento se ha encontrado la siguiente ecuación que relaciona la corriente límite (ver. sección 1.5.3.2) con el radio del cilindro, y otras variables definidas anteriormente. [29], [30]

$$i_L = 0.0791 z F C_b U^{0.7} \left(\frac{R1}{n} \right)^{-0.3} \left(\frac{n}{D} \right)^{-0.} \quad (37)$$

donde

U = velocidad del fluido

$R1$ = radio interno del cilindro.

D = coeficiente de difusión de la especie

o

$$Sh = 0.0791 Re^{0.7} Sc^{0.356}$$

donde

Sc = es el número de Smith

$Sh = kd/Di$ = número de Sherwood

Algunas de las ventajas que posee este dispositivo son: el flujo hidrodinámico es bien conocido, las correlaciones empíricas son utilizadas para obtener coeficientes de transferencia de masa y factores de fricción en flujo turbulento, las distribuciones de corriente y potencial son uniformes en la superficie del electrodo, los sistemas son fáciles de utilizarse, no es necesario la utilización de una bomba de recirculación, los electrodos son sencillos de elaborar, el sistema se puede adaptar a muchas soluciones y ambientes hidrodinámicos y por último se puede mencionar que el flujo turbulento se alcanza a velocidades de rotación bajas.

Por otro lado alguna de las desventajas son: si el electrodo no es elaborado adecuadamente, las distribuciones de potencial y corriente no serán uniformes, esto haría una interpretación de los resultados sujetos a modelos matemáticos sofisticados. Además puede ser difícil de mantener una conexión eléctrica de baja resistencia y es necesario la utilización de una guía para la flecha para evitar el cabeceo del electrodo.

El electrodo de cilindro rotatorio puede utilizarse para determinar si una reacción es influenciada por limitaciones de transporte de masa en un régimen de flujo turbulento. También es utilizado para medir la corriente límite de transferencia de masa, así como para determinar la difusión de los reactantes [31].

1.9.4.4.- Circuito de tuberías.

La evaluación en laboratorio de los efectos de la velocidad del fluido en la corrosión, ha involucrado frecuentemente circuitos de tuberías, en el cual los especímenes son las paredes de la tubería o parte de los impulsores de la bomba. Este tipo de dispositivo padece desventajas, un ejemplo de lo cual es el costo del circuito de tuberías así como requerimientos de grandes cantidades de fluidos. Este tipo de dispositivo es caro en su operación y mantenimiento. Además, es popular para estudiar los efectos de la velocidad del flujo sobre la corrosión y la corrosión-erosión. Este dispositivo también utiliza muestras metálicas instaladas en una sección de prueba.

Este sistema utiliza un circuito de recirculación. Los parámetros considerados para este sistema son temperatura, presión diámetro y longitud de la sección de prueba, máxima velocidad de flujo y propiedades del fluido (densidad, viscosidad y capacidad calorífica). Un esquema simple de *loop* de flujo se muestra en la fig. 22 [31].

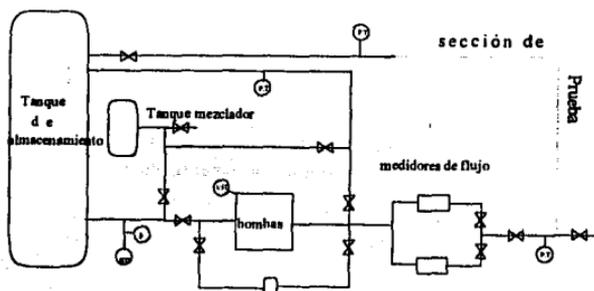


Fig.22. Componentes de un circuito de tubería.

1.9.4.5.- Cohesión o incidencia a chorro.

Comprende un electrolito con cohesión o incidencia a chorro a 90° sobre una superficie plana como se muestra en la fig. 23. El diseño de este flujo ha sido estudiado ampliamente. El análisis matemático para este sistema se ha concentrado sobre el estancamiento y las regiones de propulsión a chorro de las paredes. La distribución de transferencia de masa y corriente límite en el electrodo es uniforme.

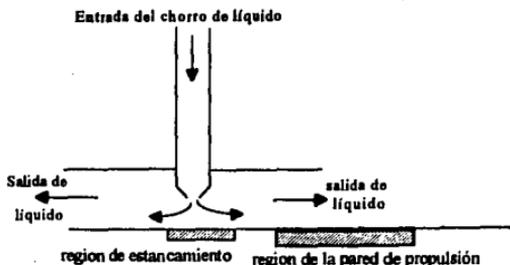


Fig23. esquema de un electrodo de propulsión a chorro.

Un circuito de flujo es utilizado en este sistema, y alguna bomba para la recirculación de fluido.

La condición de transferencia de masa uniforme es válida cuando el diámetro del electrodo no es tan grande comparado con el orificio, la altura del electrodo al orificio debe ser entre 4 a 10 veces el diámetro del orificio. Las ventajas que presenta este sistema son las siguientes: La transferencia de masa es uniforme en el disco dentro de la región de estancamiento. El electrodo es estacionario. El corte inducido en la corrosión-erosión es estudiado con pocos experimentos.

Como en la mayoría de los dispositivos utilizados éste también cuenta con algunas desventajas que a continuación se mencionan. La transferencia de masa es uniforme sólo en la región de estancamiento por la incidencia del flujo. La incidencia a chorro utiliza bombas en su operación. Este sistema puede introducir partículas o burbujas de aire no deseables. El uso de circuito de flujo incrementa la posibilidad de derrames, éste es particularmente importante cuando se manejan fluidos tóxicos, inflamables, y corrosivos.

Aplicaciones.

Puede utilizarse para determinar si una reacción es influenciada por transporte de masa y los efectos de la oxigenación. [31].

1.9.4.6.- Electrodo de disco rotatorio.

El electrodo disco rotatorio (EDR) empleado en el presente trabajo, es el más utilizado en pruebas de corrosión y es uno de los sistemas convectivos para el cual la

ecuación de difusión ha sido resuelto rigurosamente. El movimiento del disco rotatorio, como el que se muestra en la fig. 24, hace que el líquido se mueva en la dirección y asegurando así, un flujo continuo de material hacia el electrodo.

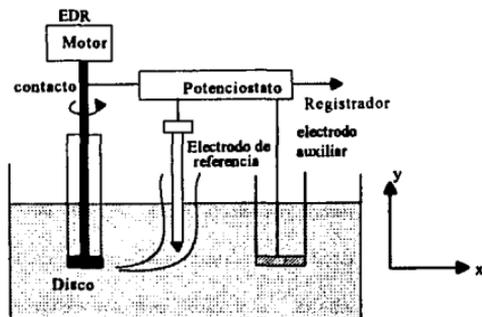


Fig. 24. Esquema de un sistema de electrodo de disco rotatorio junto con dispositivos auxiliares que permiten la polarización del mismo.

Este electrodo es dócil a tratamientos teóricos rigurosos y es fácil de construir con diferentes materiales. El electrodo de disco rotatorio consiste de un disco incrustado en un material de recubrimiento, que puede ser de teflon, resina epóxica u otro plástico.

1.9.4.6.1. Perfil de velocidad del EDR

El perfil de velocidad, v , de un fluido en un disco rotatorio fue obtenido por Von Karman y Cochran, al resolver la ecuación 35 bajo condiciones donde se asume que, en su movimiento, el disco arrastra consigo una capa de líquido. El movimiento de esta capa de líquido se complica porque las fuerzas centrífugas alejan al líquido, mientras que la solución fresca lo reemplaza continuamente. Esto da por resultado que una molécula dada llega primero a la capa límite del fluido y luego se dirige al periferio del disco, siguiendo un camino en espiral como se representa esquemáticamente en la fig.25. [28].

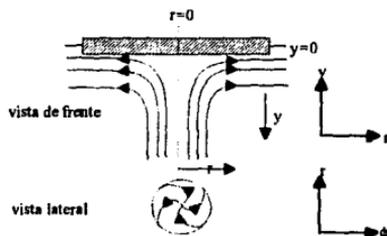


Fig. 25. Representación esquemática de las líneas de corriente en un disco rotatorio.

1.9.4.6.2. Solución de la ecuación de difusión- convectiva para el disco rotatorio.

La ecuación (38) escrita en coordenadas apropiadas para el disco rotatorio y en condiciones límites adecuadas puede resolverse, para el electrodo de disco rotatorio.

Para una reacción reversible controlada únicamente por el transporte de masa (ver. sección 1.5.3.2), Levich propuso a partir de la ec.(38) que la corriente límite (ec.23) en la superficie del electrodo está dada por:

$$i_L = \frac{0.620nFD^{\frac{2}{3}}\nu^{-\frac{1}{6}}\omega^{\frac{1}{2}}C_{\infty}}{1 + 0.2980Sc^{-\frac{1}{3}} + 0.14514Sc^{-\frac{2}{3}}} \quad (38)$$

o bien en números adimensionales

$$Sh = \frac{0.62048Sc^{\frac{1}{3}}Re^{\frac{1}{2}}}{1 + 0.2980Sc^{-\frac{1}{3}} + 0.14514Sc^{-\frac{2}{3}}} \quad (39)$$

donde

Sh = número de Sherwood

Re = número de Reynolds

SC = número de Schmidt

C_{∞} = concentración de la solución.

En el disco rotatorio se asume que la resistencia de la solución es muy pequeña, bajo estas condiciones la densidad de corriente es uniforme a través del disco rotatorio, y es independiente de la distancia radial.

1.9.4.6.3. Tipos de flujo en el disco rotatorio.

Como anteriormente se menciona existen diferentes regímenes de flujo en una tubería, a si mismo existen diferentes regímenes de flujo en un disco rotatorio. A velocidades relativamente bajas entre el metal y la solución el flujo es laminar y altas velocidades es turbulento. La transición ocurre en un intervalo de velocidad, que depende de la geometría, la viscosidad del líquido y la rugosidad de la superficie; Se utiliza el número adimensional de Reynolds como un parámetro para evaluar el régimen de flujo.

Briely encontró para un sistema controlado por difusión si $Re < 1.7 \cdot 10^5$ el flujo es laminar, si $Re > 1.7 \cdot 10^5 < 3.5 \cdot 10^5$ el flujo está en transición y si el $Re > 3.5 \cdot 10^5$ el flujo es turbulento [32]. donde $Re = \frac{\omega r^2}{\nu}$ (40)

ω = Velocidad angular

r = radio del disco

ν = viscosidad cinemática.

Se ha encontrado que para discos rotatorios de diámetro ($r > 2$ cm) rotados a altas velocidades tres regímenes de flujo pueden coexistir simultáneamente sobre la superficie del disco como se muestra en la fig.26. Estos efectos se han atribuido a la formación de celdas de oxigenación diferencial llamados vórtices.[32].

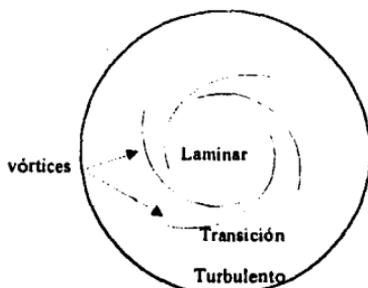


Fig26. Representación de diferentes regímenes de flujo en un disco rotatorio.

1.9.4.6.4. Ventajas desventajas y aplicación del disco rotatorio.

Se ha argumentado fuertemente que el disco rotatorio tienen ventajas sobre sistemas en movimiento cuando las mediciones electroquímicas son realizadas. Tales como:

1. Son baratos y pequeños.
2. Tienen la capacidad para representar geometrias y sistemas reales.
3. El flujo hidrodinámico es bien definido, los modelos matemáticos para la distribución de la corriente y el potencial han sido desarrollados estando disponibles en la literatura.
4. Este sistema es fácil de usar, el flujo es inducido por la rotación del disco por lo tanto, no es necesario utilizar bombas.
5. Máquinas convencionales son requeridas para fabricar los electrodos, la superficie es fácilmente pulible y por lo tanto, reproducible.
6. El sistema es fácilmente adaptable a muchas soluciones y ambientes hidrodinámicos.
7. Proporciona información sobre velocidades de corrosión.
8. El disco rotatorio es una herramienta apropiada para estudios de erosión-corrosión.

así mismo posee algunas desventajas como son:

1. Las distribuciones de corriente y potencial no son siempre uniformes. Como un resultado, la interpretación de los datos obtenidos de transferencia de masa de la corriente límite requiere la aplicación de modelos matemáticos sofisticados.
2. A altas velocidades de rotación el disco opera bajo diferentes regímenes de flujo.

Finalmente se puede decir, que el disco rotatorio puede utilizarse para determinar si una reacción es influenciada por limitaciones de transporte de masa, así como para medir corrientes límites de transferencia de masa y también para determinar la difusión de los reactantes limitantes.

El disco rotatorio es una herramienta ideal para el estudio de sistemas de reacciones complejas[31].

1.10. Planteamiento del problema.

El ruido electroquímico ha mostrado ser una técnica útil para la medición de la corrosión localizada donde el rompimiento de un óxido protector, descubre el material base, generando un transitorio intenso de potencial o corriente eléctrico, el cual es indicativo de la iniciación del ataque de corrosión. En el trabajo de tesis propuesto se persigue estudiar un problema diferente, en donde el material sufre una forma de corrosión uniforme y por lo cual el ruido es de menor intensidad y puede verse interferido por otros factores ajenos al problema de corrosión. En particular se persigue identificar fuentes de ruido que se suman a la señal de ruido electroquímico, tal como el contacto eléctrico entre anillos/carbones del disco rotatorio, así como la capacidad de esta técnica para predecir velocidades de corrosión.

1.11. Objetivos.

Medir y caracterizar la señal de ruido electroquímico generada por fenómenos de corrosión controlados por activación y difusión para una muestra metálica expuesta a un medio agresivo bajo diferentes regímenes de flujo.

1.12. Hipótesis de trabajo.

La utilización del disco rotatorio como dispositivo electroquímico puede introducir ruido eléctrico que interfiere con las señales de ruido electroquímico. Si se remueve la solución electroquímica en la que ocurre la corrosión y se sustituye por un circuito eléctrico convencional, debe ser posible identificar el ruido que genera el disco rotatorio y contrastarlo con el ruido de origen electroquímico.

El flujo de fluidos corrosivos frente a una muestra metálica en muchos casos, particularmente donde el control de la reacción es por transporte de masa, da lugar a un aumento de la velocidad de corrosión y por ende debería reflejarse en cambios en la forma de la señal de ruido electroquímico y debería permitir estimar la velocidad de corrosión del material bajo prueba.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este capítulo se hace una descripción del procedimiento y el diseño experimental para el desarrollo de este trabajo. En la primera sección se presenta el procedimiento para preparar las soluciones. En la segunda sección se describe las partes de los equipos e instrumentos utilizados. En la tercera parte se presenta el procedimiento para construir los electrodos y las partes que lo constituyen. Finalmente en la cuarta y quinta sección se describe los componentes y el procedimiento para preparar la celda electroquímica, así como el procedimiento para las mediciones de *ruido de fondo*.

2.1 Preparación de las soluciones.

En la preparación de las soluciones 1, 0.1 y 0.01 M, se realizarán los cálculos correspondientes para determinar el volumen de H_2SO_4 concentrado y ésta alícuota se afora con agua destilada hasta 1 litro en un matraz aforado.

Para simular un sistema controlado por difusión se prepararon soluciones de sulfato de sodio (Na_2SO_4) 0.1 molar, que se realizó a partir de la disolución de 14.2 g de Na_2SO_4 en un matraz aforado de 1 litro de agua destilada.

2.2 Instrumentos.

La técnica de ruido electroquímico se aplicó mediante el equipo ACM Instruments modelo Gill 8 AC capaz de realizar mediciones de pruebas electroquímicas de corriente alterna y directa que se conecta con la computadora mediante un puerto serial (RS 232). Esta información fue registrada y almacenada por una computadora personal. Del Gill 8 AC se conecta al equipo de electrodo rotatorio ver fig. 27. La computadora personal controla el experimento a través de un programa de cómputo instalado en el disco duro con los siguientes requerimientos mínimos: un procesador 386 SX a 20 Mhz o superior, un disco duro mínimo de 20 MBytes de capacidad, una tarjeta de monitor VGA o superior, 4M Ram, MS-DOS 6 o superior, MS Windows 3.1.

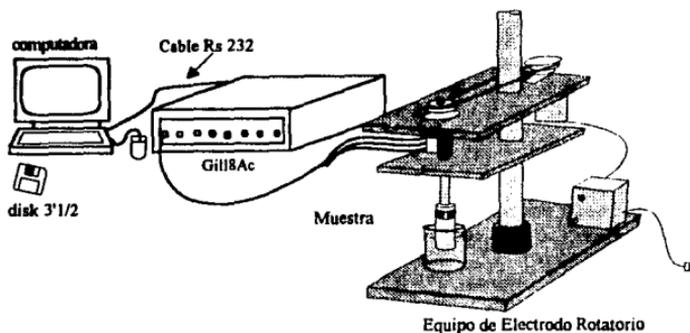


Fig. 27. Representación esquemática de las conexiones de los equipos.

2.2.1 Instrumento electroquímico (IE).

El método de ruido electroquímico se basó en medir las fluctuaciones de potencial y corriente utilizando 3 electrodos. Las fluctuaciones de corriente provienen de un par galvánico formado por dos electrodos de trabajo *idénticos* (del mismo material) mientras que las de potencial resultan de la diferencia de potencial de otros dos electrodos *idénticos*. La frecuencia de muestreo fue de una lectura por segundo, tomando 2 segundos para cada par de valores de corriente y potencial. Cada intervalo de muestreo, también llamado serie de tiempo, comprendió de un tiempo de 35 minutos con un número total de 1024 puntos, que fueron almacenados en discos flexibles de 3 1/2 pulgadas para su posterior análisis. El IE cuenta con siete valores de resistencia interna, (10 M Ohm , 1 M Ohm , 100 K Ohm , 10 K Ohm , 1 K Ohm , 100 Ohm y un automático (elige la más conveniente entre ellas)), a cada una le corresponde una resolución diferente en la medición de corriente. De acuerdo con la ley de ohm, los valores de más alta resistencia, p.ej. 1 Mohm, permite hacer lectura de baja corriente y viceversa.

2.2.2 Equipo de Electrodo Rotatorios (EER)

Para el control de las condiciones de la hidrodinámica en la prueba fue necesario la utilización de un equipo capaz de rotar los electrodos y controlar la velocidad de éstos. Este equipo recibe el nombre de equipo de electrodo rotatorio, el cual consta de las siguientes partes y se muestra en la fig. 29.

- un soporte.

Consiste de una base metálica y de un tubo de acero apoyado en la base, con la función de soportar al motor y la flecha.

- transmisión de movimiento.

Para la generación del movimiento se utilizó un motor de corriente directa, el cual transmite su rotación a la flecha, por medio de dos poleas invertidas y conectadas por una banda dentada.

- control y censor de la velocidad.

Para el desarrollo del presente trabajo se utilizó un controlador de velocidad que funciona con corriente directa y consta de un transformador que es alimentado con corriente alterna de 110 Volts y opera sobre un rango de caballaje de 1/50 a 1 HP, en su tablero muestra una perilla de encendido/apagado y otra con la cual se puede regular la velocidad en revoluciones por minuto (r.p.m.).

Un tacómetro fotodigital (marca) modelo TA-601 conectado a un multímetro digital (ver figura 28), se utilizó para medir la velocidad de la flecha. El tacómetro emite un haz de luz que es reflejado intermitentemente por una cinta reflejante en la flecha, la frecuencia del haz reflejado es convertido en una diferencia de potencial, equivalente a r.p.m., que es leída por el voltímetro. Este equipo consta con dos intervalos de medición de velocidad, de 100 a 2000 r.p.m. (0.1 mV = 1 r.p.m.) y de 1000 a 20000 r.p.m. (0.1 mV a 10 r.p.m.).

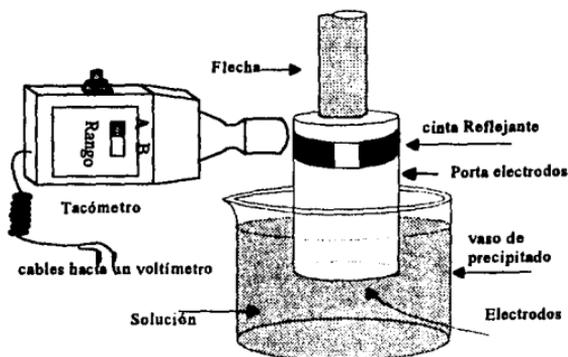


Fig. 28. Representación esquemática del sistema de medición de velocidad

- comunicación de señales

El comunicación de las señales de los electrodos, que forman parte del equipo en movimiento (electrodo rotatorio) y el equipo fijo (Gill8) debe satisfacer algunas condiciones de operación, tales como un contacto de resistencia mínima, baja fricción y bajo nivel de ruido. La conexión entre ambos se basa en un contacto sólido/sólido y consiste de tres anillos de plata que rotan con la flecha, separados entre ellos por un cm. de Nylamid. Cada anillo queda en contacto con su respectivo cepillo de graphalloy (aleación grafito-plata) ver. fig. 29.

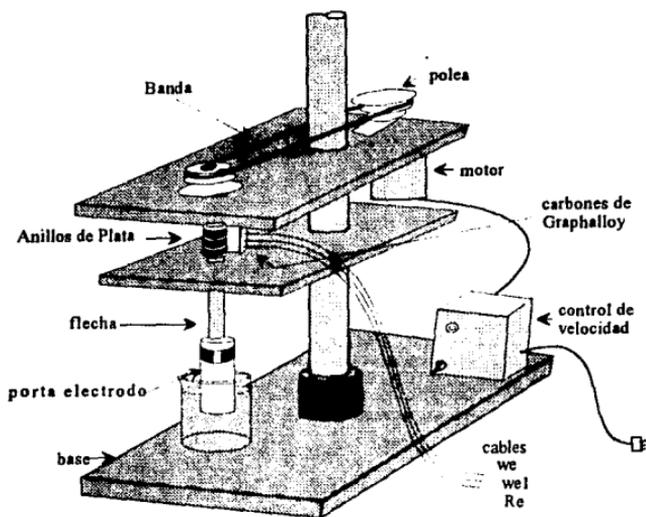


Figura 29. Partes que constituyen el equipo de electrodo rotatorio

2.3 Preparación de electrodos.

La elaboración del electrodo de trabajo se llevó a cabo tomando en cuenta algunas de las siguientes consideraciones :

1. Facilidad de manipulación y conexión al equipo de electrodo rotatorio.
2. Elaboración sin la necesidad de equipo especial.
3. Facilidad de desgaste en la superficie que se encuentra en contacto con la solución para su reutilización.
4. La menor resistencia posible en la conexión de los electrodos a la flecha.
5. El aislamiento entre cada uno de los componentes

La construcción del disco rotatorio se realizó cortando de una barra cilíndrica de acero al carbón se cortó un cilindro de 0.5 cm. de alto por 1.2 cm. de diámetro, posteriormente este cilindro se dividió en tres partes iguales con un ángulo de 120 grados, como se muestra en la figura 30.

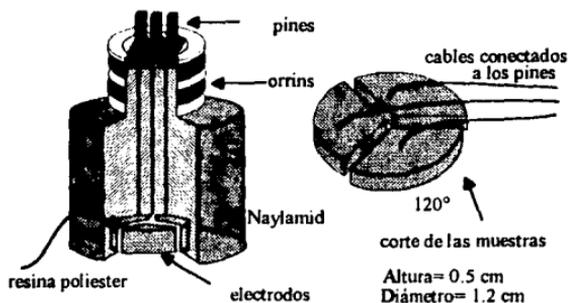


Fig. 30. Partes y conexiones de una probeta de electrodo de disco rotatorio

En la parte superior de cada pieza de metal se soldó un cable de bajo calibre, estas piezas se incrustan en un porta electrodo de Nylamid, que les da el soporte adecuado y permite el encapsulado de los electrodos con resina poliester. Finalmente, se suelda a un conector de tres pines. El aspecto de la probeta terminada puede observarse en la figura 30.

2.4. Celda electroquímica

La celda en cada una de las pruebas, consistió de un vaso de precipitado con 100 ml de solución (fig. 31.), en el cual se sumerge aproximadamente 2 cm. del portaelectrodo, quedando expuestos a la solución agresiva los electrodos de trabajo.

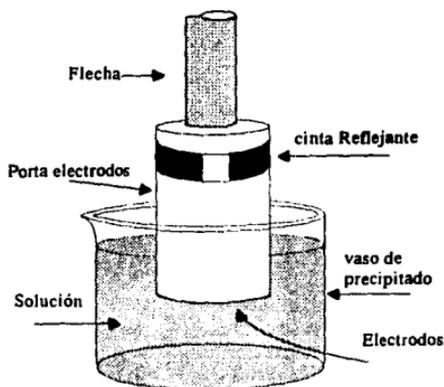


Fig. 31. Celda electroquímica para la simulación de las condiciones hidrodinámicas.

2.5. Procedimiento experimental.

Previamente a cada prueba, los electrodos se pulen con lijas de diferentes graduaciones, de los números de 220 a 600, para asegurar la eliminación de películas de óxidos superficiales e iniciar la prueba con una superficie uniforme y reproducible. Los electrodos pulidos son lavados con agua destilada, desengrasados con acetona y almacenados en un desecador.

Al iniciar cada prueba, los electrodos son inmersos en la solución de prueba y se espera 30 minutos aproximadamente, hasta que el potencial de corrosión alcance un estado estacionario, tras lo cual se procede a hacer las mediciones electroquímicas.

En cuanto a la evaluación del ruido de fondo, se diseñó una prueba en la que el sistema electroquímico metal-solución (Hierro/ H_2SO_4 , por ejemplo) es sustituido por una resistencia eléctrica, de esta manera se omite la fuente de ruido electroquímico quedando sólo fuentes de tipo eléctrico. Por lo tanto, es posible evaluar el ruido generado por objetos como los contactos de anillos de plata-cepillos e instrumento electroquímico. En particular, la fig. 3252 muestra en forma esquemática el método utilizado para medir el ruido de fondo a través de dos circuitos, uno para potencial,

donde las lecturas las hace el voltímetro, y otro para corriente, donde las hace el amperímetro de resistencia zero. El propósito y resultados de este experimento es explicado más ampliamente en el siguiente capítulo.

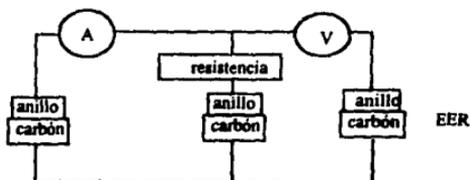


Fig. 32. Representación esquemática de las conexiones para evaluar el ruido de fondo del equipo de electrodo rotatorio.

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 Introducción.

Este trabajo ha perseguido investigar el efecto de la hidrodinámica en las señales de ruido electroquímico generadas en un sistema metal-solución en el que ocurre el fenómeno de corrosión. Estas pruebas han sido llevadas a cabo para dos sistemas fundamentales en la corrosión electroquímica de materiales metálicos; en uno de ellos el control es por activación y en el otro el control es por concentración, utilizándose en ambos como material de prueba acero al carbono.

En este capítulo, primeramente se describe y analiza el ruido asociado al sistema experimental utilizado, posteriormente son presentados los resultados obtenidos del sistema de corrosión controlado por activación, acero/ H_2SO_4 , y finalmente son tratados los resultados obtenidos del sistema controlado por concentración, acero/ Na_2SO_4 .

3.2 Ruido eléctrico del sistema experimental. (Ruido de fondo).

El ruido de fondo es el ruido eléctrico que se percibe de un modo permanente en los aparatos electrónicos debido, en general, a la suma de varios efectos no deseados. *Ruido eléctrico*, es la energía eléctrica indeseable, presente en la banda de frecuencias de una señal útil y que enmascara la información transmitida por ésta; se puede originar externamente al aparato o en el interior del mismo. En ambos casos puede ser debido a efectos naturales, como el ruido térmico de una resistencia, o bien puede deberse a la interferencia originada en aparatos construidos por el hombre, tales como motores o generadores eléctricos. En general, el ruido debido a fenómenos naturales no puede reducirse por debajo de ciertos niveles, y un buen diseño sólo asegura un funcionamiento eficaz en presencia de ese ruido irreducible. Por tal motivo, es importante conocer el ruido eléctrico que generan los equipos con que se realiza el estudio. Se puede proponer que el ruido total que se genera en un sistema de corrosión bajo estudio es igual a la suma de las señales de ruido presentes:

$$r_{total} = \sum r_i = r_{m/s} + \sum r_f = r_{m/s} = r_{alc} + r_o$$

donde r_{total} es el ruido total y es igual a la suma de las diferentes fuentes de ruido, r_i , $r_{m/s}$ es el ruido generado en la interfase metal-solución y r_f es la suma de las contribuciones de ruido *no-electroquímico* también llamado *ruido de fondo*, el cual

resulta de la suma de: r_{aic} que es el ruido que se genera en el contacto anillos carbones; r_{ie} que es el ruido del instrumento electroquímico y r_o el ruido generado por otros factores.

Antes de adquirir y analizar las señales de interés, esto es, el ruido electroquímico de la interfase metal-solución, es importante evaluar la contribución de las otras fuentes de ruido para conocer si estas interfieren con la señal electroquímica y con ello poder hacer una interpretación adecuada de los resultados. Para propósitos de estudios de la corrosión electroquímica es deseable que $r_{m/s} \gg r_f$ de otra manera las lecturas de ruido de fondo pueden enmascarar el ruido electroquímico.

En esta sección se persigue investigar el ruido de fondo, r_f , que se genera en las conexiones de los anillos y los carbones del Equipo de Electrodo Rotatorio (EER) (ver fig. 29), r_{aic} , junto con el ruido del Instrumento Electroquímico (IE), r_{ie} , tanto a diferentes velocidades de rotación del EER como utilizando diferentes resistores del IE para la medición de la corriente (ver sección 2.2.1). Adicionalmente, otras fuentes de ruido, r_o , de las que el experimentador no tiene control, tales como la que pudiera introducirse por la alimentación a los equipos (110 Hz) así como señales externas de motores y equipos contiguos al lugar de trabajo, son indirectamente consideradas en las mediciones de r_f .

3.2.1. Efecto de la velocidad de rotación en la señal de ruido de fondo.

El propósito de esta etapa de trabajo es investigar el ruido eléctrico generado por el Instrumento Electroquímico y el contacto de los anillos con los carbones en el EER a diferentes velocidades de rotación, de acuerdo al procedimiento experimental de la sección 2.5.

El ruido eléctrico típico generado por el instrumento y el contacto de los anillos/carbones es presentado a continuación.

3.2.1.1. Ruido eléctrico en potencial

La fig. 33 muestra 64 lecturas típicas de ruido eléctrico en potencial generado por el IE y el EER. El ruido en potencial oscila en un intervalo de 0.06 mV para las máximas fluctuaciones y de 0.02 mV para las mínimas fluctuaciones, este nivel de fluctuaciones se mantiene constante en todo el intervalo de prueba y se observa tanto a cero r.p.m. como a 100, 500 y 1000 r.p.m. de los anillos del EER, como muestran sus desviaciones estándares en la tabla 3.

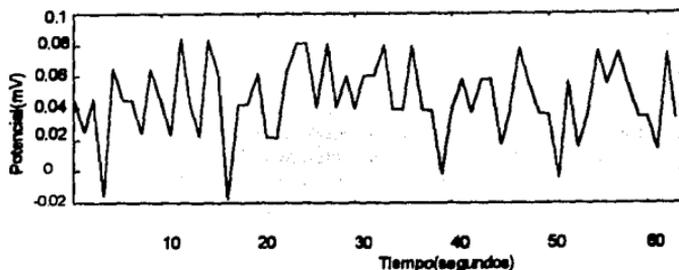


Fig. 33. Ruido característico en potencial del IE + EER a condición estática.

En la tabla 3 se muestra que el ruido eléctrico en potencial, medido a través de sus desviaciones estándares, es independiente de la velocidad de rotación de los anillos y de las fuentes de ruido consideradas. Cabe señalar que para pruebas más prolongadas, por ejemplo de más de 1000 datos, se obtiene los mismos resultados.

Desviación estandar del potencial (mV), σ_{REP}	velocidad de los anillos en r.p.m.	fuentes de ruidos
2.33e-2	0	IE + EER+r _o
2.31e-2	100	IE + EER+r _o
2.73e-2	500	IE + EER+r _o
2.66e-3	1.000	IE + EER+r _o
2.32e-2	no tiene anillos	IE+r _o

Tabla 3. Desviación estándar de ruido en potencial a diferentes condiciones de rotación

3.2.1.2. Ruido eléctrico en corriente

La fig. 34 muestra el ruido eléctrico en corriente característico del IE en condiciones estáticas. En esta prueba el IE utilizó un resistor interno de 100 K ohms (que determina la sensibilidad de la lectura de corriente) y una resistencia externa de 812 ohms que simula la celda electroquímica. En esta figura se observa que las oscilaciones de las señales fluctúan en un intervalo máximo de 0.00005 mA/cm² con

una desviación estándar de 1.32×10^{-5} mA/cm². Este tipo de señal es característico tanto de condiciones estáticas como a diferentes velocidades de rotación de los anillos como se muestra en la tabla 4, ya que las desviaciones estándares son prácticamente independientes de la velocidad de rotación, aumentando muy ligeramente con ésta.

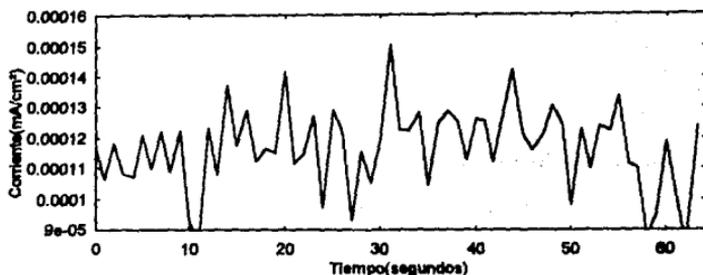


Fig. 34 Ruido eléctrico para el instrumento electroquímico con un resistor de 100K ohms (interno) a condición estática.

Desviación estándar de la corriente(mA/cm ²), σ_{REC}	velocidad de los anillos en r.p.m.	Equipos
1.25×10^{-5}	0	IE + EER + r_e
1.45×10^{-5}	100	IE + EER + r_e
1.45×10^{-5}	500	IE + EER + r_e
1.75×10^{-5}	1.000	IE + EER + r_e
1.32×10^{-5}	no tiene anillos	IE + r_e

Tabla 4. Desviación estándar de ruido en corriente a diferentes condiciones de rotación con un resistor interno de 100 Kohms.

La magnitud de ruido eléctrico introducido por el instrumento electroquímico y por las conexiones de los anillos de plata con los carbones de graphalloy se mantienen constantes al modificar la velocidad de rotación de los anillos. No se observaron cambios significativos ni en las señales de ruido en potencial ni en las señales de ruido en corriente. Fue posible cuantificar el nivel de ruido de potencial, (0.0232- 0.027 mV) y corriente, (1.25×10^{-5} - 1.75×10^{-5} mA) para el sistema experimental utilizado en el presente estudio.

3.2.2. Efecto de la resistencia eléctrica en la señal de ruido.

En esta sección se presentan los resultados del efecto de la resistencia eléctrica interna del IE en la señal de ruido eléctrico. Las pruebas consisten en la recopilación de series de datos de ruido eléctrico en corriente para el IE, utilizando diferentes resistencias internas del instrumento electroquímico y una resistencia externa de 812 Ohms que simula la celda electroquímica. Las mediciones con diferentes resistencias eléctricas permiten probar la respuesta del IE al seleccionar diferentes niveles de sensibilidad del instrumento identificando el nivel de ruido de fondo generado para cada caso.

3.2.2.1. Ruido eléctrico en corriente.

La fig. 36 muestra el ruido eléctrico en corriente utilizando diferentes resistores del instrumento electroquímico para series de tiempo de 64 puntos. Para la fig. 36a se utilizó un resistor de 10 M ohms, que corresponde a la condición de medición de corriente más sensible. En la fig. 36b, 36c y 36d las pruebas se utilizaron resistores de 1 M ohms, 100 k ohms y 10 k ohms, respectivamente. Puede apreciarse en la fig. 36, donde las señales están graficadas en la misma escala, que el nivel de ruido de fondo en la medición de corriente depende del resistor utilizado. De esta manera, para la resistencia de 10 M ohms el ruido de fondo es menor comparado con otros resistores de menor valor. En particular para el resistor de 10 K Ohms, el nivel de fluctuaciones de ruido de fondo es de 0.00045 mA. Por lo tanto, la selección del resistor dependerá del nivel de ruido del sistema electroquímico. Así, si un sistema de corrosión presenta fluctuaciones del orden de 0.00045 mA, sería deseable utilizar resistores internos de 10 M ohms o 1 M ohms, cuyo ruido de fondo generado es mucho menor que el del ruido electroquímico evaluado, asegurándose en este caso sea despreciable frente al nivel de ruido electroquímico. Los valores de la desviación estándar para cada serie de tiempo se encuentran resumidos en la tabla 5.

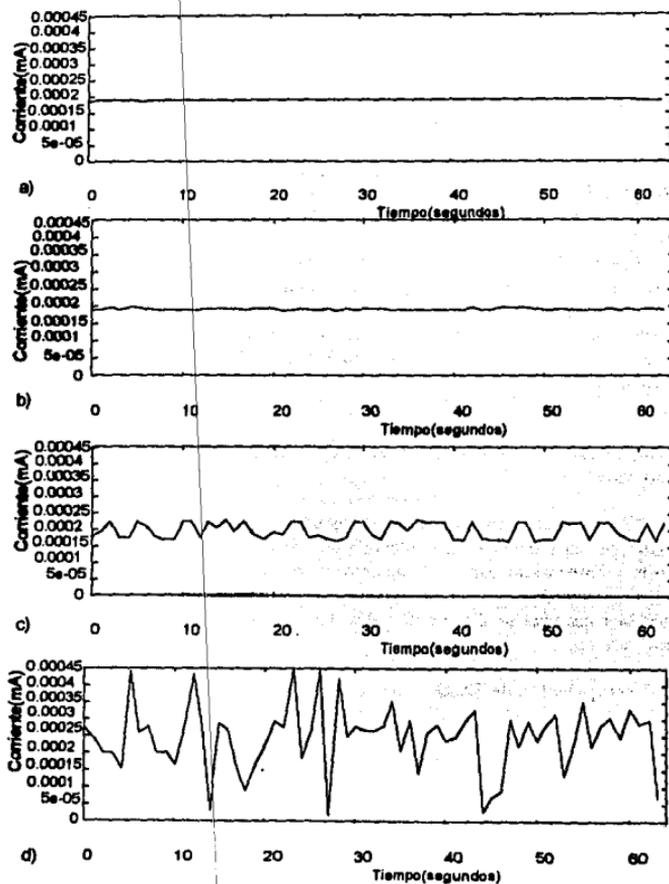


Fig. 36. Ruido en corriente utilizando diferentes resistores del IE. a) 10 M ohms, b) 1 M ohms, c) 100 K ohms y d) 10 K ohms.

Desviación estándar del ruido eléctrico en corriente(mA)	Resistencia
7.99e-7	10 M
2.37e-6	1 M
2.36e-5	100 K
9.61e-5	10 K

Tabla 5 Efecto de la resistencia interna del instrumento electroquímico en las señales de ruido eléctrico en potencial

Las señales de ruido eléctrico en corriente se ven afectadas por la resistencia interna del instrumento electroquímico, donde a mayor resistencia se obtienen fluctuaciones menores de corriente, y por ende una menor resolución en la lectura de corriente. Estos resultados permiten tener un marco de referencia del nivel de ruido ajeno a los sistemas electroquímicos estudiados en donde se manifiesta el fenómeno de corrosión.

3.3. Ruido electroquímico en condiciones estáticas para un sistema controlado por activación.

El propósito de esta sección de estudio es investigar el ruido electroquímico generado por dos sistemas controlados por diferentes mecanismos bajo condiciones estáticas y compararlo con métodos convencionales de medición de corrosión como son: Resistencia de Polarización Lineal y Extrapolación de Tafel, además tratar de evaluar la capacidad predictiva de velocidades de corrosión con la técnica de ruido electroquímico.

3.3.1. Extrapolación de Tafel

El objetivo de esta sección ha sido obtener resultados de velocidad de corrosión a través de un método convencional, extrapolación de Tafel, para tres concentraciones diferentes de H_2SO_4 para su comparación con los resultados con la técnica de ruido electroquímico.

A continuación se muestran las curvas de polarización del acero al carbono en ácido sulfúrico. Las reacciones principales que se llevan a cabo en este medio son la oxidación del $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ y la reducción del hidrógeno $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ (ver sección 1.7.1).

La fig. 37. muestra las curvas de polarización catódica y anódica para las concentraciones de 1, 0.1 y 0.01 molar de ácido sulfúrico en condiciones estáticas. Se observa el desplazamiento ascendente del potencial de corrosión con el aumento en la

concentración de H^+ con valores de -575, -525 y -475 mV vs SCE. La velocidad de corrosión, i_{corr} , se obtuvo de la extrapolación al potencial de corrosión de las regiones lineales de las curvas catódicas y anódicas (ver sección 1.7.1). De esta manera, a una concentración mayor de ácido le corresponde una i_{corr} mayor, como muestran las líneas punteadas en la figura 37. La velocidad de corrosión así como las pendientes de Tafel estimadas para cada una de las curvas de polarización se encuentran resumidas en la Tabla 6.

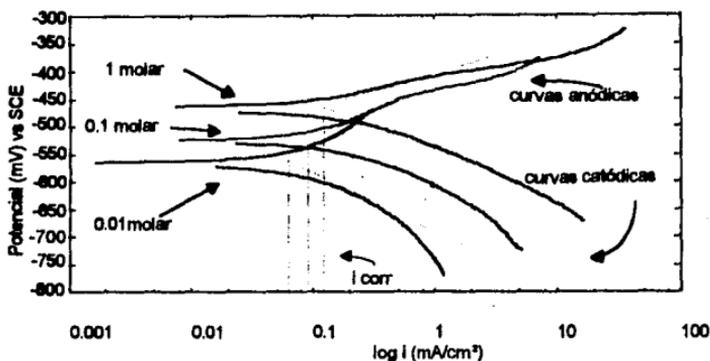


Fig. 37. Curvas de polarización del acero al carbón en H_2SO_4 a tres concentraciones.

Concentración	β_a	β_c	i_{corr}
0.01 molar	120	110	0.06 mA/cm ²
0.1 molar	110	75	0.09 mA/cm ²
1 molar	60	90	0.10 mA/cm ²

Tabla 5. pendientes de Tafel para las curvas de polarización del acero en H_2SO_4 .

La tabla 6 muestra las pendientes catódicas y anódicas de las curvas de polarización realizada para el acero al carbón en tres concentraciones, así como las velocidades de corrosión obtenidas por la técnica de extrapolación de Tafel.

3.3.2. Ruido electroquímico

Las pruebas de ruido electroquímico se realizaron para observar el efecto de la concentración de la solución de ácido sulfúrico en las señales de ruido electroquímico en un sistema de corrosión controlado por activación.

Antes de mostrar los resultados obtenidos es necesario explicar algunos de los términos utilizados para describir y analizar estas señales. Por el teorema de Fourier una señal puede ser considerada como el resultado de la suma de un número infinito de componentes de diferentes frecuencias, donde los componentes de una señal son funciones senos y cosenos cercanamente espaciados en frecuencia [33]. La figura 38a muestra una señal de ruido electroquímico típica de acero en 1M H_2SO_4 , en donde se muestran dos componentes importantes para una sección de esta señal. Por un lado, la figura 38b presenta una componente llamada de *baja frecuencia* que representa las variaciones de potencial más lentas y que sigue la forma general de la figura. Por otro lado, la figura 38c, representa una componente llamada de *alta frecuencia* la cual representa las variaciones más rápidas observadas en la figura. Una primera aproximación a la señal de ruido electroquímico resulta de sumar las dos componentes mencionadas resultando la figura 38d. En las secciones subsecuentes se utilizarán los términos componentes de *alta frecuencia* o componentes de *baja frecuencia* en el sentido explicado arriba, para describir el aspecto general de una señal de ruido. Cabe señalar, sin embargo, que la mejor aproximación a la función experimental tendría que considerar no solo dos frecuencias como se hizo anteriormente, sino un número mayor de componentes. Esta descomposición se logra a través del análisis de Fourier y su representación gráfica es en forma de un análisis espectral de la señal original. La figura 38e muestra el espectro de potencial para la señal tratada. El eje x representan la frecuencia de los componentes, que de acuerdo al teorema de muestreo (sección 1.9.3.2.) para 512 datos y con muestreo de 1 dato por segundo, le corresponde un intervalo de frecuencias de 0.5 Hz a 0.001 Hz. El eje y es una medida de la amplitud que le corresponde a cada frecuencia. De esta manera indica que la figura 3a corresponde a la señal representada en el dominio del tiempo y la figura 3d corresponde a la misma señal pero representada en el dominio de la frecuencia. Por lo tanto, este tipo de análisis permite identificar los componentes de una señal y su contribución relativa en amplitud para el intervalo de frecuencias obtenidas.

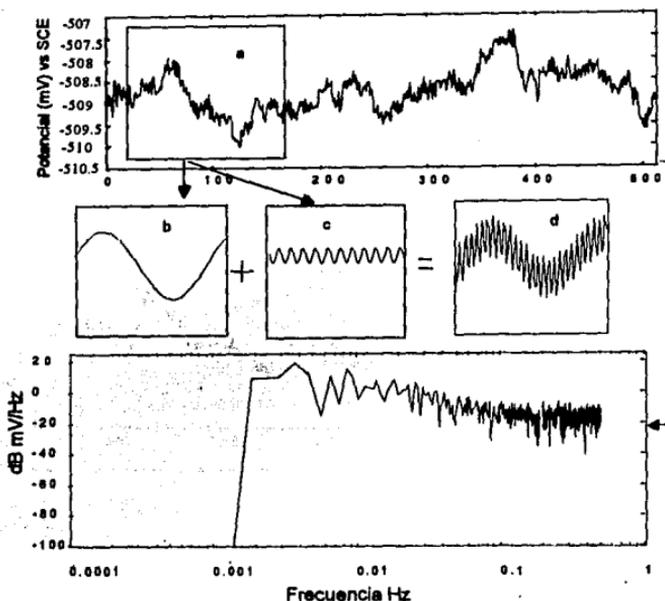


Fig 38 Señal de ruido con componentes y espectro

3.3.2.1. Ruido electroquímico en potencial

La fig. 39 muestra tres gráficas de ruido electroquímico en potencial del acero al carbono a tres concentraciones diferentes de H_2SO_4 (1M, 0.1 M y 0.01 M) llevadas a cabo a condición estática. Estas gráficas comprenden valores para series de tiempo de 512 datos. En estas gráficas se pueden distinguir dos componentes de frecuencia, una llamada de *baja* frecuencia que corresponde a las fluctuaciones más lentas. Se observa que las fluctuaciones de baja frecuencia se pueden distinguir en un intervalo de 2.5 mV, mientras que las fluctuaciones de alta frecuencia oscilan en un intervalo de 0.5 mV. En la fig. 39b las fluctuaciones de baja frecuencia oscilan en el mismo intervalo que en la figura 39a, pero estas son de menor frecuencia y las fluctuaciones de alta frecuencia han disminuido su amplitud a 0.25 mV, siendo relativamente constantes en todo el intervalo de tiempo estudiado. En la fig. 39c, las fluctuaciones

que se observan son principalmente de alta frecuencia oscilando en un intervalo de 0.3 mV mostrando las componentes de baja frecuencia la menor amplitud de las tres. Las desviaciones estándares de estas figuras se muestran en la tabla 7 en la que para el sistema con la menor concentración se obtiene la mayor desviación estándar, siendo parecida a la obtenida para los otros dos sistemas. Aun cuando los análisis anteriores permiten apreciar algunas diferencias entre las tres señales puede concluirse que cualitativamente las señales son similares entre sí y que la concentración de H^+ , y por ende las diferencias en la velocidad de corrosión para los tres sistemas electroquímicos, no se reflejan en cambios notorios en las señales de ruido electroquímico en potencial.

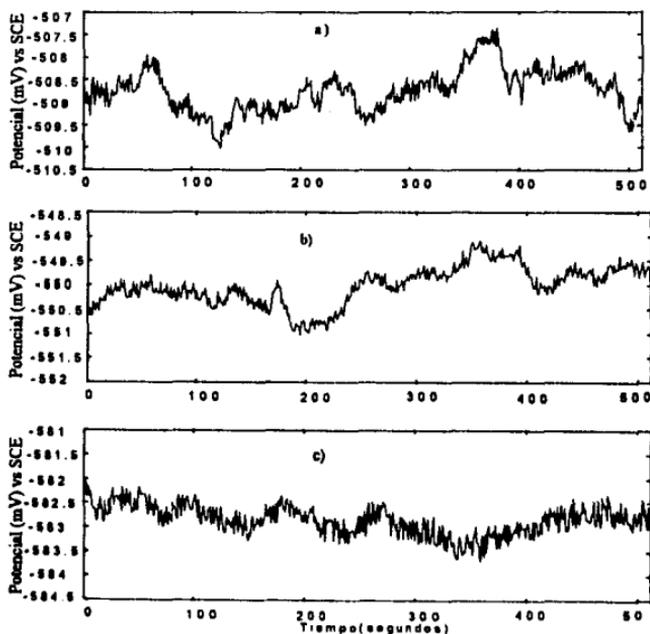


Fig. 39. Ruido electroquímico en potencial del acero al carbono en tres concentraciones diferentes de H_2SO_4 a condición estática. 39a) 1 Molar de H_2SO_4 , 39b) 0.1 Molar de H_2SO_4 , 39c) 0.01 Molar H_2SO_4 .

Concentración de H_2SO_4	Desviación estándar del ruido electroquímico en Potencial (mV), σ_{REP}
0.01	0.865
0.1	0.479
1	0.518

Tabla 7. Desviaciones estándares del ruido electroquímico en potencial para tres concentraciones de H_2SO_4 .

3.3.2.2. Ruido electroquímico en corriente

La fig. 40. Muestra gráficas de ruido electroquímico en corriente para diferentes series de tiempo, en la fig. 40a. Se observa que existen fluctuaciones de baja frecuencia que oscilan aproximadamente en un intervalo de 0.2 mA/cm² y las fluctuaciones de alta frecuencia en un intervalo de 0.01 mA/cm². En las figuras 40b-c se aprecia que la componente de baja frecuencia disminuye tanto en su frecuencia como en amplitud siendo esta última menor a 0.005 mA/cm². Las desviaciones estándares de estas figuras se muestran en la tabla 8, que a diferencia del ruido electroquímico en potencial, presentan variaciones significativas al cambio de concentración. El análisis espectral de la figura 40a y 40c se muestra en la figura 41 en donde se puede apreciar que las componentes de baja frecuencia son menos importantes al disminuir la concentración de la solución de ácido sulfúrico, también se puede apreciar que para la fig. 41a, tiene una pendiente del tipo de ruido (1/f). Sin embargo, para la fig. 41c, existen dos tipos de pendientes, a bajas frecuencias es del tipo de ruido (1/f) y para altas frecuencias es de ruido blanco (ver sección 1.9.3) es decir, a altas frecuencias las señales de ruido electroquímico son independientes de la frecuencia.

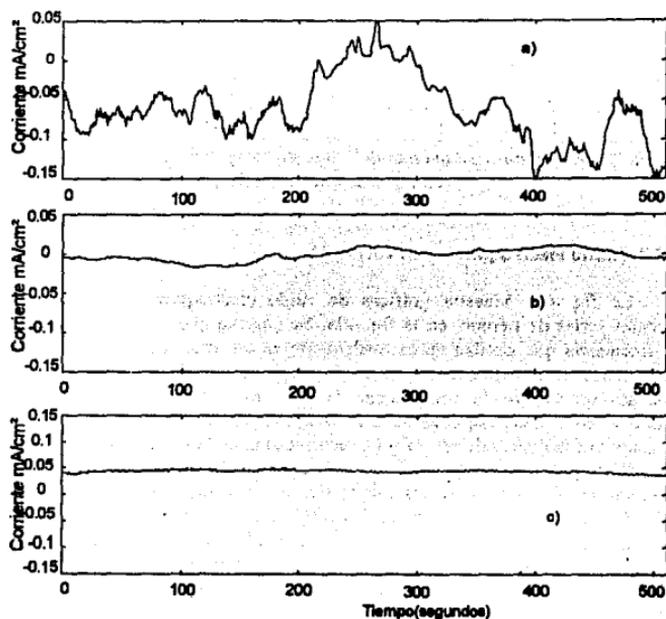


Fig. 40. Comportamiento de las señales de ruido en corriente vs tiempo de acero al carbón en H_2SO_4 a 1, 0.1 y 0.01 molar a condición estática (cero r.p.m.).

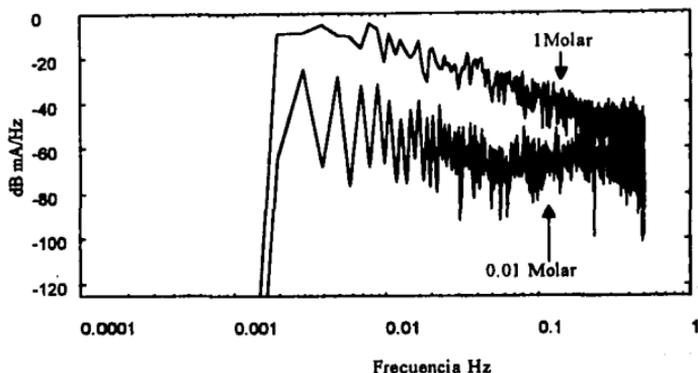


Fig 41. espectros de la fig. 40a y 40c.

Concentración H_2SO_4 [molar]	Desviación estándar de ruido electroquímico en Corriente, σ_{REC} , m A/cm ²	Resistencia a la polarización [Ωcm^2]	
		RRE	RPL
0.01	2.86e-3	302	521.93
0.1	9.78e-3	48.99	66.0
1	5.28e-2	9.81	11.3

Tabla 8. Resumen de las desviaciones estándares de ruido electroquímico de acero al carbón a diferentes concentraciones de ácido sulfúrico, así como las resistencias obtenidas por las técnicas de polarización lineal y ruido electroquímico (ver sección 1.9.2 y 1.9.3.3).

La velocidad de corrosión puede ser calculada de diversas maneras (sección 9.1-3), sin embargo, interesa comparar la capacidad predictiva de los métodos convencionales como la extrapolación de Tafel y resistencia de polarización lineal, con técnicas en desarrollo como el ruido electroquímico. En la Tabla 9 se muestran los valores del cálculo de las velocidades de corrosión por los dos métodos convencionales, al evaluar la ecuación 28 con las constantes β_1 y β_c obtenidas de las polarización. Para la técnica de ruido electroquímico se utilizó la ec. 33 en el cálculo de la Resistencia de ruido electroquímico y la ec. 28 para la velocidad de corrosión. Puede apreciarse que las tres técnicas predicen un incremento en la velocidad de corrosión al incrementar la concentración de la especie agresiva H^+ , obteniéndose valores similares para las tres técnicas.

Concentración [molar] H_2SO_4	Métodos de evaluación de la corrosión		
	Extrapolación de Tafel	Resistencia de polarización lineal	Ruido electroquímico
0.01	0.06 mA/cm ²	0.04 mA/cm ²	0.08 mA/cm ²
0.1	0.09 mA/cm ²	0.29 mA/cm ²	0.39 mA/cm ²
1	0.1 mA/cm ²	1.38 mA/cm ²	1.59 mA/cm ²

Tabla 9. Velocidades de corrosión del acero evaluadas por tres métodos en tres concentraciones de H_2SO_4 .

Como puede observarse en la tabla 9 los valores obtenidos de velocidades de corrosión por la técnica de ruido electroquímico son muy similares a las obtenidas por las dos técnicas convencionales ampliamente estudiadas, pero también se aproxima más a los valores obtenidos por la técnica de resistencia de polarización lineal, donde se observa que existe una razonable relación en la predicción de la resistencia a la polarización por ambas técnicas. Lo anterior implica que la técnica de ruido electroquímico, es adecuado para evaluar las velocidades de corrosión en sistemas controlado por activación estudiado.

El tener tres concentraciones o niveles de agresividad dan lugar a tres velocidades de corrosión diferentes, como muestran las extrapolaciones de las curvas de polarización. También se observa que en las señales de ruido electroquímico existen efectos de la concentración sobre estas señales, ya que las fluctuaciones tanto en potencial como en corriente, se ven modificadas al cambio de concentración, que se reflejan en la velocidad de corrosión de la muestra. Para ambas señales de ruido electroquímico en corriente y en potencial, hay una remoción de los componentes de baja frecuencia y predominio de alta frecuencia al disminuir el nivel de agresividad. Asimismo, se observa que las intensidades de las señales son más sensibles al cambio de concentración en ruido electroquímico en corriente que en ruido electroquímico en potencial.

En la sección 3.2 se analizó el ruido de fondo para el sistema experimental de este estudio, definiéndose la contribución de éste. A continuación se muestra la comparación del ruido de fondo con ruido electroquímico del sistema experimental. Para ello se elige la señal de ruido electroquímico en corriente del sistema acero/ H_2SO_4 a 0.01 Molar, que es la señal de menor amplitud y más susceptible de ser afectada por el ruido de fondo.

La fig. 42 muestra la comparación de ruido en corriente para el acero al carbono en H_2SO_4 0.01 molar y para ruido de fondo utilizando un resistor interno de 100 K ohm, se observa que las señales de ruido de fondo tienen fluctuaciones muy pequeñas comparadas con las percibidas por el sistema, y al comparar los espectros de estas señales en corriente fig. 43, se aprecia claramente que los espectros son

totalmente diferentes en su amplitud (una traza aparece visiblemente por arriba de la otra). Cuando para el sistema experimental la pendiente es del tipo de las señales de ruido $1/f$, y para las señales de ruido de fondo el espectro es de ruido blanco, en ésta última las señales son independiente de la frecuencia.

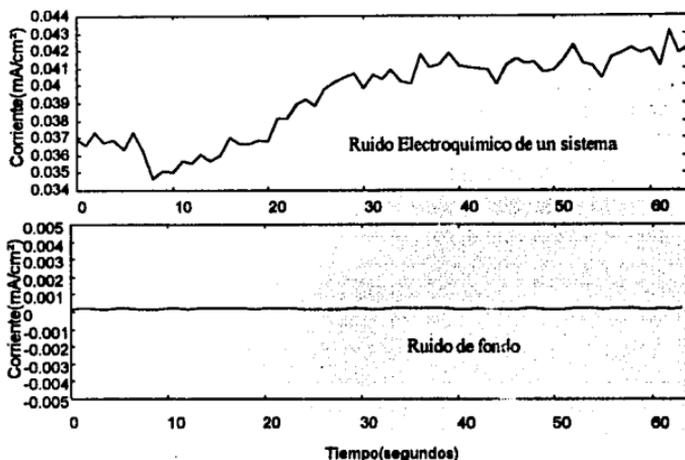


Fig. 42. Comparación de las señales de ruido de fondo con el ruido electroquímico de un sistema experimental.

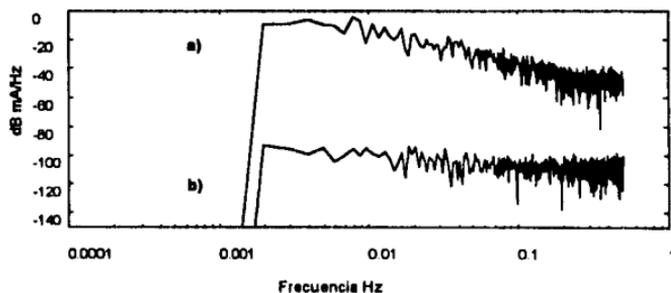


Fig. 43. Espectro de las señales de ruido electroquímico en corriente. a) espectro a 0.01 molar de H_2SO_4 , y b) ruido de fondo.

De esta manera, se concluye que las perturbaciones en las señales de ruido de fondo no son significativas al compararse con las señales de ruido electroquímico de un sistema experimental. Por lo que puede afirmarse que las señales de ruido registradas son exclusivamente de naturaleza electroquímica.

Para estudios posteriores se ha escogido la concentración de H_2SO_4 1 Molar ya que presenta la señal más intensa de ruido electroquímico en corriente y por tanto, se espera se aprecie mejor el efecto hidrodinámico introducido por la agitación del disco rotatorio.

3.4. Ruido electroquímico en condiciones dinámicas para un sistema controlado por activación.

En esta sección se estudian tres aspectos del ruido electroquímico de un sistema donde el control de la cinética es por activación. Por un lado, se persigue observar el efecto de la hidrodinámica sobre las señales de ruido electroquímico para un sistema controlado por activación, para esto se evaluaron tres velocidades de rotación comparándose con los resultados obtenidos a condición estática. Más adelante se analiza, a una condición de flujo constante, si la señal de ruido sufre cambios en un período de 7 horas. Finalmente, se presentan resultados para el sistema controlado por activación a bajas velocidades de rotación (10 a 40 r.p.m.) persiguiendo conocer el cambio de la señal de ruido de condiciones estáticas a números de Reynolds bajos.

3.4.1 Efecto de la velocidad de rotación en una solución de H_2SO_4 , 1 molar.

El objetivo de esta sección fue observar el efecto de la velocidad de rotación de 100, 500 y 1000 r.p.m. en las señales del ruido electroquímico para un sistema acero/ H_2SO_4 . Asimismo, se contrastan estos resultados con los obtenidos en condiciones estáticas tanto en potencial como en corriente electroquímica.

3.4.1.1. Ruido electroquímico en potencial.

La fig. 44 muestra cuatro gráficas de ruido en potencial de acero al carbono a condición estática y a tres velocidades de rotación (100, 500 y 1000 r.p.m.). Estas gráficas comprenden series de tiempo de 1024 datos. En la fig. *a* se observa una señal para condición estática con fluctuaciones tanto de baja como de alta frecuencia, donde la primera oscila en un intervalo de 2.5 mV y la segunda en uno de 0.5 mV. Esta figura fue analizada en una sección anterior. Al introducir una agitación moderada del fluido, a 100 r.p.m., se observa en la fig. *b* que las fluctuaciones de baja frecuencia continúan oscilando en alrededor de 0.5 mV, manteniéndose constantes en todo el intervalo de tiempo. Sin embargo, aún cuando las fluctuaciones de baja frecuencia oscilan en un intervalo de 4 mV, parecidas a las de condiciones estáticas, la componente de baja frecuencia es menos frecuente. La fig. *c* corresponde a una prueba llevada a cabo a velocidad mayor a la de los casos anteriores, 500 r.p.m., y muestra la fluctuación de ruido en potencial de 0.2 mV, da la alta frecuencia, siendo lo más distintivo el que las fluctuaciones de baja frecuencia dejan de ser apreciables, presentando la señal una banda de fluctuaciones casi constante para el período estudiado. La fig. *d*, para el caso de mayor agitación, 1000 r.p.m., muestra nuevamente el predominio de las fluctuaciones de potencial de alta frecuencia para

esta serie de tiempo y oscilan en un intervalo menor de 0.2 mV, manteniéndose constantes en el intervalo de prueba considerado. Las desviaciones estándares para estas series de tiempo se muestran en la tabla 10.

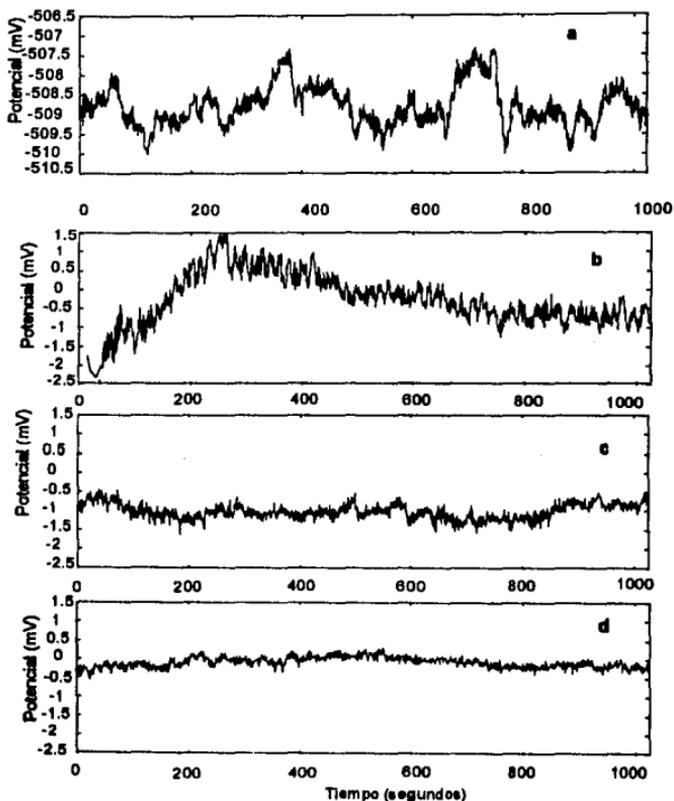


Fig.44 ruido electroquímico en potencial del acero en H_2SO_4 , 1 M a diferentes velocidades de rotación. a) 0 r.p.m. b) 100 r.p.m. c) 500 r.p.m. y d) 1000 r.p.m.

Desviación estándar en potencial(mV), σ_p	r.p.m	Reynolds
0.865	0	0
0.8515	150	6096
0.5087	500	20320
0.1393	1000	40641

Tabla 10. Desviaciones estándar de ruido electroquímico en potencia del acero al carbono en H_2SO_4 1 molar para diferentes condiciones de agitación..

La Tabla 10 muestra que las desviaciones estándares de ruido electroquímico en potencial para el acero al carbón en H_2SO_4 1 molar son dependientes de la velocidad de rotación de la muestra. El nivel de las fluctuaciones del potencial son ligeramente modificadas de forma descendentes al aumentar el número de Reynolds (cc. 40) como se muestra en las desviaciones estándares de la tabla 11. Las fluctuaciones del potencial de corrosión para cada prueba en la fig. anterior no muestra tipos de corrosión localizada, únicamente muestra corrosión general.

En estos resultados también se observa que a 150 r.p.m. existen fluctuaciones de baja y alta frecuencia, para ésta última en un intervalo de fluctuación de 0.5 mV. A 500 r.p.m., que corresponde a un número de Reynolds de 20320, las fluctuaciones de baja frecuencia se ven disminuidas y para 1000 r.p.m. las fluctuaciones de baja frecuencia o no se observan o son de muy baja amplitud. Con base en estos resultados se aprecia que en las señales de ruido electroquímico en potencial existe una tendencia a desaparecer la componente de baja frecuencia al introducir agitación al sistema electroquímico, también se conserva la componente de alta frecuencia con una tendencia a disminuir de amplitud.

3.4.1.2. Ruido electroquímico en corriente

La fig. 4-4a muestra las gráficas de ruido en corriente para los mismos períodos de tiempo de la fig. 44. En la fig. a para cero r.p.m. se observa que las fluctuaciones de baja frecuencia oscilan en un intervalo de 0.2 mA/cm² y las de alta frecuencia son de 0.03 mA/cm². Al introducir agitación de 100 r.p.m al sistema electroquímico, fig. b, se observa un cambio drástico en las fluctuaciones de baja frecuencia que han disminuido y que cubren un intervalo de 0.045 mA/cm², así mismo las fluctuaciones de alta frecuencia disminuyen a 0.01 mA/cm². Con un aumento mayor de agitación de 500 r.p.m., fig. c, las fluctuaciones de baja frecuencia disminuyen aun más, ahora oscilan en un intervalo aproximado de 0.02 mA/cm², lo mismo sucede con las fluctuaciones de alta frecuencia ya que su oscilación disminuye a un valor de

aproximadamente 0.005 mA/cm^2 . Y para la máxima velocidad de agitación de 1000 r.p.m., fig. *d*, se observa que las fluctuaciones de baja frecuencia han desaparecido quedando únicamente las señales de alta frecuencia de ruido electroquímico en corriente las cuales se mantienen constantes con fluctuaciones relativamente pequeñas de 0.003 mA/cm^2 . En esta gráfica se aprecia que las fluctuaciones de baja frecuencia a condición estática es 6 veces mayor que las obtenidas en condiciones dinámicas y además se aprecia que las señales de ruido electroquímico en corriente son más sensibles al aumento de la velocidad de rotación que las de ruido en potencial. Los espectros de la fig. *a* y *d* se muestra en la fig. 45. Donde se observa que el espectro a cero r.p.m. fig. 45*a*, tiene una pendiente de aproximadamente -20 db/dec ($\text{db} = \text{decibels}$ y $\text{dec} = \text{décadas}$). no así para la fig. 45*b*, donde se observa que no tiene pendiente, es decir, es independiente de la frecuencia, lo cual implica que tienen un comportamiento de ruido blanco. Además en la figura 45*a* se aprecia que el área bajo la curva es mayor, y como el área es directamente proporcional a la desviación estándar, a un área mayor significa una mayor desviación estándar, lo cual implica que la desviación estándar de la fig. 45*a* debe ser mayor a la de la fig. 45*b*.

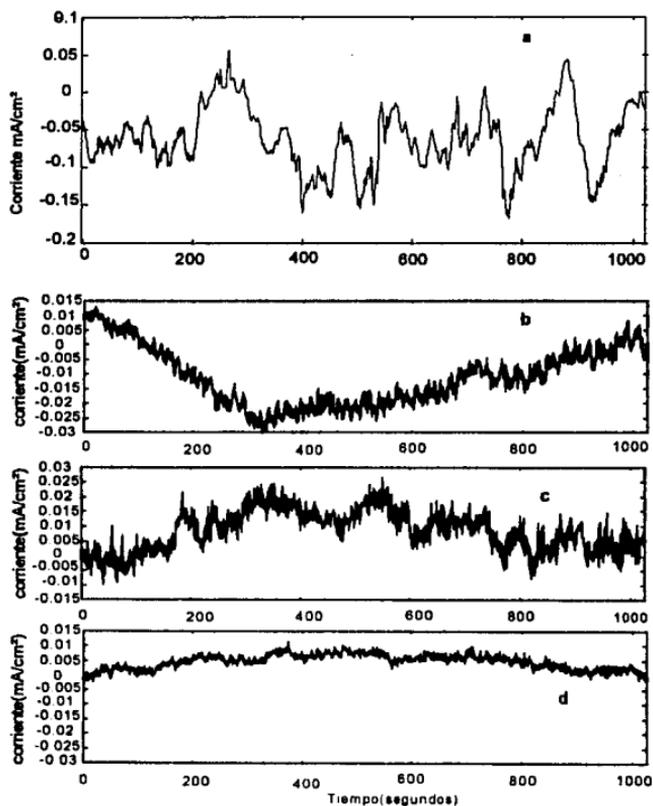


Fig. 44a. ruido en corriente de H_2SO_4 , 1 molar a diferentes velocidades de rotación. a) 0 r.p.m. b) 100 r.p.m. c) 500 r.p.m. y d) 1000 r.p.m. con un resistor interno del IE de 100 K ohms

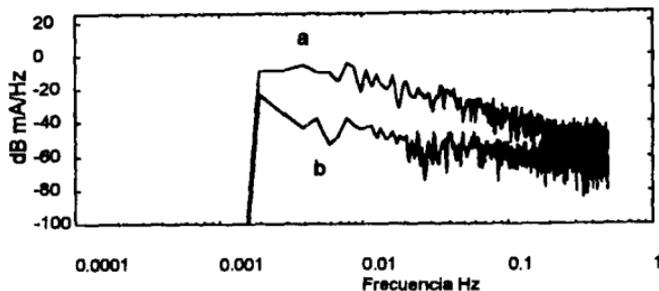


Fig. 45. Espectros de las señales de ruido electroquímico en corriente. a) 0 r.p.m. y b) 1000 r.p.m.

Desviación estándar del ruido electroquímico en corriente (mA/cm ²), σ_{REC}	r.p.m	Reynolds
2.86e-3	0	0
9.91e-3	29	6096
6.53e-3	500	20320
2.56e-3	1000	40641

Tabla 11. Desviación estándar del ruido en corriente a diferentes velocidades.

La tabla 11 muestra las desviaciones estándares de estas figuras. Con estos resultados se aprecia que las fluctuaciones de corriente disminuyen su desviación estándar al aumentar la velocidad del fluido, así mismo se observa que existe una clara tendencia a la remoción de la componente de baja frecuencia quedando únicamente las de alta frecuencia donde sus amplitudes son inversamente proporcionales al número de Reynolds.

A un aumento en el régimen de flujo, las señales de ruido electroquímico en corriente y en potencial se aproximan a una señal con una banda de amplitud uniforme. Las resistencias de polarización obtenidas para estos sistemas se muestran en la tabla 13, donde se aprecia que estas disminuyen al aumentar la velocidad de rotación de los electrodos, lo cual implica que existe una mayor velocidad de corrosión de la muestra a una velocidad de flujo mayor, debido a que la resistencia es inversamente proporcional a las velocidades de corrosión. También se aprecia que existe una

relación entre los resultados obtenidos por la técnica de ruido electroquímico y la técnica de polarización lineal. Se observa que ambos valores disminuyen al aumento de la velocidad de rotación, sin embargo, su semejanza es sólo en su orden de magnitud, obteniéndose una pobre correlación según una gráfica de estas resistencias que se muestra en la fig 46. en donde se presenta la resistencia obtenida por la técnica de polarización lineal contra la resistencia obtenida por el método de ruido electroquímico. Este resultado no es tan preocupante ya que teóricamente para un sistema controlado por activación, la velocidad de rotación no deberá afectar las resistencias obtenidas, o en todo caso, su efecto se puede explicar por la mejor remoción de hidrógeno gas, producto de la reacción de reducción de hidrógeno, aumentando el área relativa para esta reacción. Cualitativamente la técnica de ruido electroquímico predice valores aproximados de velocidades de corrosión, así mismo, predice una disminución baja de RRE y por ende un aumento en la velocidad de corrosión.

Resistencia a la polarización, $\Omega \text{ cm}^2$		r.p.m.	Reynolds
RRE	RPL		
85	29	150	6096
77	20	500	20320
54.3	15	1000	40641

Tabla 12. Resistencia del ruido electroquímico (RRE) y resistencia a la polarización obtenida a diferentes velocidades.

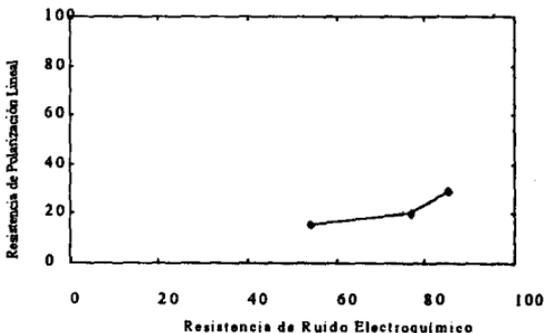


Fig.46. Resistencias del medio con dos métodos para evaluar la velocidad de corrosión.

3.4.2 Ruido electroquímico de acero al carbono a 500 r.p.m. en H_2SO_4 1 molar a diferentes tiempos.

El objetivo de esta sección de pruebas es analizar, a una condición de flujo constante, si la señal de ruido sufre cambios significativos en un periodo de aproximadamente 7 horas, las mediciones de las señales se inician después de media hora de inmersión del electrodo de acero para que el sistema se estabilice, y las pruebas se hacen en intervalos de media hora aproximadamente, a continuación se muestran los resultados.

3.4.2.1. Ruido electroquímico en potencial

Los resultados presentados en la sección anterior fueron obtenidos tras un período relativamente corto de inmersión de los electrodos de acero en el medio ácido. Sin embargo, se desconoce si este sistema es capaz de generar diferentes señales de ruido al evolucionar el proceso de corrosión, ya que es sabido que la superficie del electrodo cambia su morfología, de un sustrato pulido, al inicio de la prueba, a uno rugoso e irregular por efecto de la corrosión.

La fig. 47 muestra gráficas de ruido electroquímico en potencial de acero al carbón a 500 r.p.m. obtenidos a diferentes tiempos para una prueba de cerca de 7 horas. Al inicio de las mediciones, es decir, después de media hora de haber sumergido los electrodos, fig. *a*, se aprecia que existen fluctuaciones de baja frecuencia al inicio de la serie de tiempo es de aproximadamente 4 mV, después de la cual se observa que estas fluctuaciones tienden a desaparecer, después de los 250 segundos aproximadamente sólo se observan fluctuaciones de baja frecuencia que oscilan en un valor de 0.8 mV y para las fluctuaciones de alta frecuencia estas oscilan en 0.3 mV. Una vez transcurrido 1:55 minutos de exposición de la muestra, fig. *b*, las fluctuaciones de baja frecuencia han aumentado ligeramente a un valor aproximado de 1 mV, sin embargo, las fluctuaciones de alta frecuencia se mantienen similares a la prueba anterior de 0.3 mV hasta concluir la lectura de datos para esta serie de tiempo. Después de una mayor exposición de 3:46 minutos, fig. *c*, no se observan fluctuaciones de baja frecuencia únicamente permanecen las fluctuaciones de alta frecuencia manteniéndose igual a las dos pruebas anteriores de 0.3 mV. Con un tiempo de exposición mayor de 5:42 y 6:49 minutos, de las figuras *d* y *e*, se observa que las fluctuaciones de baja frecuencia al igual que la anterior han desaparecido, quedando únicamente las de alta frecuencia con un intervalo de oscilación constante de 0.2 mV. Las desviaciones estándares de estas señales se muestran en la tabla 13.

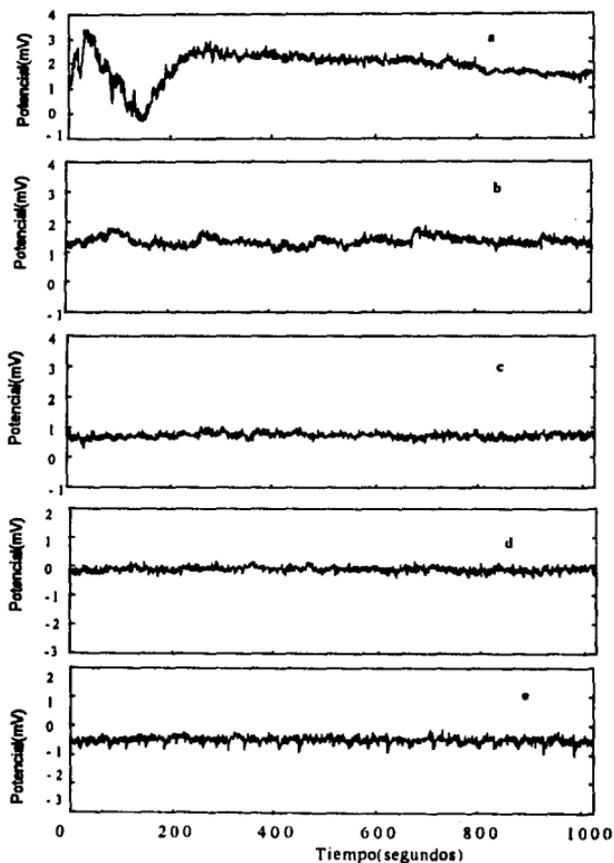


Fig.47. Ruido electroquímico en potencial de acero al carbono en H_2SO_4 , a diferentes tiempos a) al tiempo inicial, b) a 1:55 minutos, c) a 3:46 minutos d) a 5:42 minutos e) a 6:49 minutos

Tiempo [hrs]	Desviación estándar de ruido electroquímico en potencial (mV). σ_{REP}
0	0.611
1:55	0.148
3:46	0.113
5:42	0.090
6:49	0.110

Tabla 13. Desviación estándar de ruido electroquímico en potencial a diferentes tiempos de exposición de la muestra.

En la tabla 13 se aprecia que las desviaciones estándares de las señales de ruido electroquímico en potencial se mantienen relativamente constantes, excepto para el tiempo inicial en el cual se observa un valor de seis veces mayor comparado con el resto de las mediciones, sin embargo, este valor es muy similar a la desviación estándar obtenida en la sección anterior a esta misma velocidad de rotación que es de 0.5087 mV.

3.4.2.2. Ruido electroquímico en corriente

La fig. 47a muestra una gráfica de ruido en corriente para el mismo período de tiempo de la fig. 47. Al inicio de las mediciones, que corresponden a la fig. a, se observan fluctuaciones de baja frecuencia en un intervalo de 0.1 mA/cm², sin embargo, una vez transcurrido 250 segundos aproximadamente se observan fluctuaciones de baja frecuencia de 0.02 mA/cm². Al transcurrir un tiempo de 1:55 minutos, que corresponde a la fig. b, las fluctuaciones predominantes son de alta frecuencia y oscilan en un valor de 0.01 mA/cm² en todo el intervalo de tiempo. Para un tiempo de exposición mayor de la muestra de 3:46, 5:42 y 6:49 minutos, figuras c, d y e, se aprecia que las fluctuaciones de baja frecuencia han desaparecido con respecto a la mostrada al tiempo inicial, sólo predominan las fluctuaciones de alta frecuencia con el mismo valor de oscilación de 0.1 mA/cm². Las desviaciones estándares de estas figuras se muestran en la tabla 14.

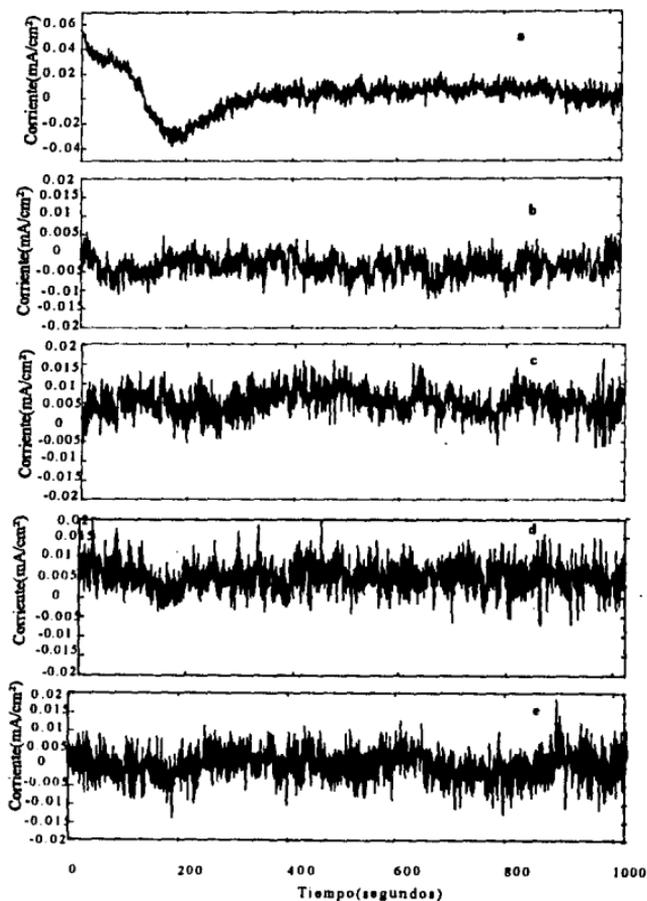


Fig.47a. Ruido electroquímico en corriente de acero al carbono en H_2SO_4 , a diferentes tiempos a) tiempo inicial, b) 1:55 minutos, c) 3:46 minutos d) 5:42 minutos e) 6:49 minutos

Tiempo [hrs]	Desviación estándar de ruido electroquímico en corriente (mA/cm ²), σ_{REC}	RRE [Ωcm^2]
0	0.014	43
1:55	2.95e-3	50
3:46	3.71e-3	30
5:42	4.02e-3	22
6:49	4.57e-3	24

Tabla 14. Desviación estándar de las señales de ruido electroquímico en corriente y la resistencia a la polarización obtenida por medio de la técnica de ruido electroquímico.

La tabla 14 muestra que las señales de ruido electroquímico en corriente no son apreciablemente afectadas con respecto al tiempo. Las fluctuaciones de las señales, tanto en ruido electroquímico en potencial como en corriente, obtenidas al inicio de la prueba son mayores a las obtenidas después de un tiempo de 1: 55 minutos, después de lo cual no se observa variaciones apreciables conforme transcurre el tiempo. Sin embargo, la relación de potencial y corriente para obtener el valor de la resistencia a la polarización del sistema es ligeramente afectada debido al cambio en el tiempo de exposición de la muestra. Las señales obtenidas en la primera prueba son muy similares a las obtenidas en la sección anterior con esta misma velocidad de flujo. El mínimo cambio en las señales puede deberse al cambio en la superficie del metal al pasar de una superficie prácticamente lisa (pulida), a una superficie rugosa, así como por el desgaste que sufre el material por medio de la corrosión erosión, o bien deberse a un cambio en el pH en la interfase metal solución.

3.4.3 Ruido electroquímico a bajas velocidades de rotación.

Finalmente, en esta última sección de un sistema controlado por activación se presentan los resultados a bajas velocidades de rotación, persiguiendo conocer el cambio de la señal de ruido de condiciones estáticas a números de Reynolds muy bajos. En secciones previas ha sido mostrado un cambio drástico en la señal de ruido electroquímico al pasar de 0 a 150 r.p.m. Aquí se persigue estudiar el cambio de la señal.

3.4.3.1 Ruido electroquímico en potencial

La fig. 48 muestra gráficas de ruido electroquímico en potencial de acero al carbono a tres velocidades diferentes de rotación (10, 22 y 35 r.p.m.), para una serie de tiempo de 1024 datos. A la velocidad más baja de rotación evaluada, que correspondiente a la fig. a, se aprecia que las fluctuaciones de la componente; de baja frecuencia oscila en un intervalo de 6 mV aproximadamente, en esta figura también se aprecia que al aumentar el tiempo de exposición, las fluctuaciones de alta frecuencia aumentan su intervalo de fluctuación de 0.5 mV a 2.5 mV. A un incremento ligero en el número de Reynolds, es decir a un aumento en la velocidad de rotación (22 r.p.m.), fig. b, existe un cambio drástico, ya que se observan fluctuaciones de alta frecuencia predominantemente, con un amplio intervalo de amplitud de 8 mV, sin embargo, estas disminuyen con respecto al tiempo hasta obtener un valor de aproximadamente 1 mV al término de la prueba. Finalmente, para la última velocidad de rotación evaluada 35 r.p.m. fig. c se aprecia que la componente de baja frecuencia ha disminuido prácticamente, sólo se observa la componente de alta frecuencia, cuya amplitud es de aproximadamente 2 mV. Esta señal es semejante a las obtenidas a más altas velocidades (> 150 r.p.m.) lo que hace pensar que el cambio en la forma de la señal, por efecto de una leve agitación, ocurre a partir de muy bajas velocidades de rotación. De hecho, 10 r.p.m. es la velocidad más baja el diseño del EER utilizado, sin embargo, aún para esta condición de flujo se dan cambios complejos en las señales de ruido. La desviación estándar de esta serie de datos se muestra en la tabla 15.

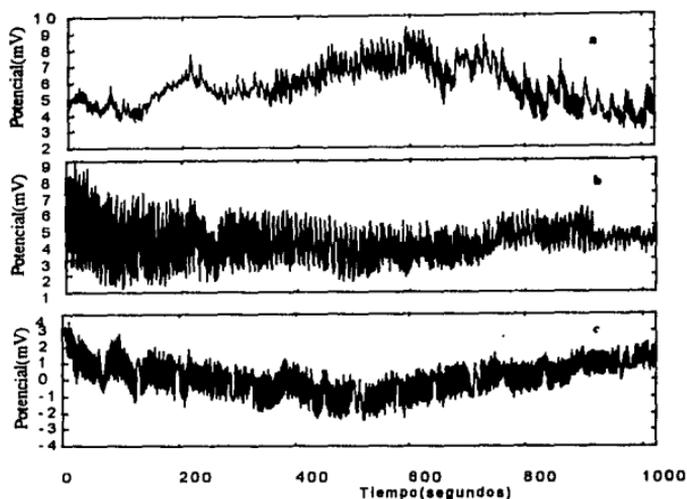


Fig.48 Ruido electroquímico en potencial de acero al carbón en ácido sulfúrico 1 molar, a) 10 r.p.m, b) 22 r.p.m. y c) 35 r.p.m.

Desviación estándar Potencial(mV)	r.p.m	Reynolds
1,263	10	406.5
1,224	22	894
1,061	35	1422.5

Tabla 15. Desviación estándar de ruido en potencial a diferentes velocidades de rotación del de la muestra.

Como puede apreciarse en la tabla 15, las desviaciones del ruido electroquímico en potencial no son apreciablemente afectadas a bajas velocidades de rotación, no así la forma de las señales de ruido electroquímico en potencial obtenidas en donde se observa claramente que a muy bajas velocidades de rotación (10 r.p.m.) se aprecia la componente de baja frecuencia, y con un aumento en la

hidrodinámica esta componente tiende a removerse, ya que a 35 r.p.m. ésta prácticamente se ha removido.

3.4.3.2. Ruido electroquímico en corriente.

La fig. 48a. Muestra una gráfica de ruido electroquímico en corriente, para el mismo período de tiempo de la fig. 48. A la velocidad de rotación más baja evaluada se observa que existe un predominio de las fluctuaciones de la componente de alta frecuencia que oscila en un intervalo de aproximadamente 0.01 mA/cm^2 , en esta figura casi no se aprecia la existencia de fluctuaciones de baja frecuencia. A un aumento en la velocidad de rotación a 22 r.p.m., fig. c, se aprecia que existen componentes de baja frecuencia, sin embargo, la amplitud de las fluctuaciones de alta frecuencia ha aumentado drásticamente cubriendo una intervalo de 0.03 mA/cm^2 . En toda la prueba, estas señales contrastan cuando la hidrodinámica se aumenta a 35 r.p.m., en donde se aprecia que las fluctuaciones de alta frecuencia han disminuido su amplitud pero que se incrementan con la exposición de la muestra, este intervalo de amplitud inicial es muy similar a la amplitud obtenida a 10 r.p.m. Las desviaciones estándares de estas figuras se muestra en la tabla 16.

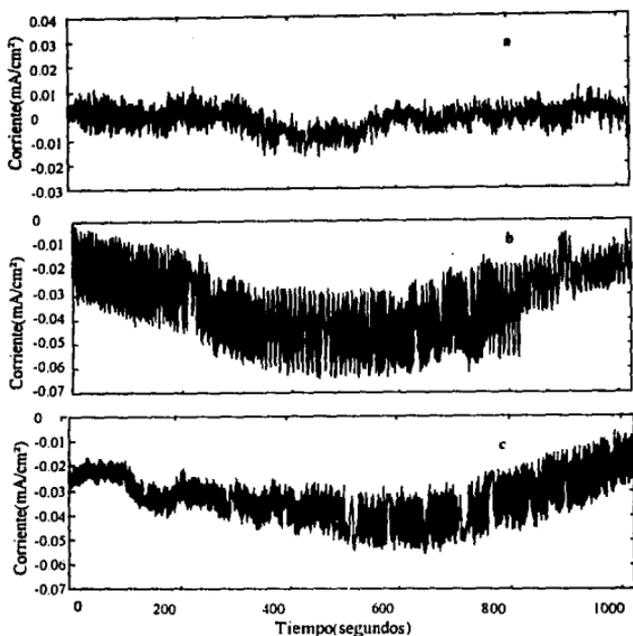


Fig. 48 Ruido electroquímico en corriente de acero al carbón en ácido sulfúrico 1 molar, a) 10 r.p.m., b) 22 r.p.m. y c) 35 r.p.m.

Desviación estándar corriente(mA/cm ²)	r.p.m	Reynolds
5.199e-3	10	406.5
1.5e-2	22	894
9.0e-3	35	1422.5

Tabla 16. Desviación estándar de ruido en corriente a diferentes velocidades de rotación de la muestra.

Al compararse los resultados obtenidos a diferentes velocidades bajas de rotación de la muestra, parece ser que la transición en las señales de ruido en potencial ocurre en un intervalo de velocidad baja que comprende de 10 a 22 r.p.m. de la muestra, ya que al compararse con el resultado a 35 r.p.m. las fluctuaciones de baja frecuencia han desaparecido.

Ahora bien, para las señales obtenidas de ruido en corriente a la velocidad más baja las fluctuaciones de corriente son constantes pero de menor tamaño, no así para las señales de ruido obtenidas a la velocidad de 22 r.p.m., aunque las señales iniciales registradas para una velocidad de 35 r.p.m. se parecen a la de 10 r.p.m. estas aumentan el intervalo de fluctuación. Sin embargo, al observar los datos de resistencia a la polarización resumida en la tabla 17 a las velocidades consideradas se aprecia que existe una relación directa entre las mediciones de las resistencias encontradas por el método de ruido electroquímico y por resistencia de polarización lineal.

Como puede apreciarse, existe una gran complejidad, en la medición de las señales de ruido electroquímico. Estos cambios pueden atribuirse a la formación de microánodos que provocan un aumento en el área superficial del electrodo o bien a la forma como se llevan a cabo las reacciones, ya que a condición estática las reacciones se llevan a cabo en puntos específicos, donde el material sea más susceptible al ataque del medio. Sin embargo, cuando se introduce agitación los puntos de reacción no son selectivos si no que se llevan a cabo en toda la superficie del electrodo.

Resistencia Ω cm ²		r.p.m.	Reynolds
Ruido electroquímico	Resistencia de polarización Lineal		
243	180	10	406.5
81.6	65.9	22	894
105	83.1	35	1422.5

Tabla 17. Resistencia evaluado con dos métodos diferentes.

Al graficarse estos valores de resistencias encontradas por los dos métodos se aprecia que existe una relación lineal aunque no es exactamente a 45° como se muestra en la fig. 49.

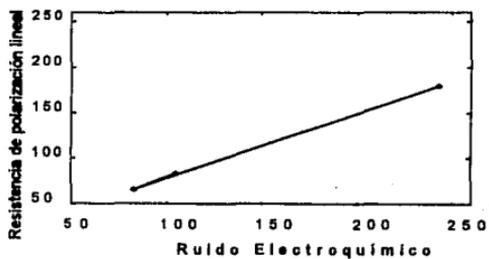


Fig. 49. comparación de las resistencias obtenidas por dos métodos

3.5 Ruido electroquímico para un sistema controlado por difusión en condiciones estáticas.

El propósito de esta sección ha sido obtener resultados de velocidades de corrosión en condiciones estáticas para un sistema que es controlado por difusión, acero al carbono en sulfato de sodio 0.1 molar. Estas velocidades son obtenidas por medio de métodos convencionales. Al mismo tiempo se persigue contrastarlos con los resultados obtenidos por la técnica de ruido electroquímico.

3.5.1. Curvas de polarización del acero al carbono en Na_2SO_4 0.1 molar.

A continuación se muestran los resultados de las curvas de polarización del acero al carbono en sulfato de sodio 0.1 Molar en condiciones estáticas, fig.49, donde se aprecia un abultamiento cerca del potencial de corrosión de la curva de polarización catódica, este abultamiento es debido principalmente a un efecto en las reacciones controladas por transporte de masa (ver sección 1.7.2.) particularmente la difusión de O_2 disuelto en la solución de prueba. También es necesario aclarar que en este medio, existen reacciones controladas por activación, pero que son despreciables. En esta gráfica al alejarse del potencial de corrosión en la rama catódica, las reacciones controladas por difusión dejan de ser importantes y comienza a predominar la reacción de hidrógeno $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2$ que está controlada por activación y que se observa como una línea recta al final de la curva de polarización catódica (valores menores a -1000 mV). Sin embargo, las reacciones controladas por activación se llevan a cabo en el potencial de corrosión del sistema a una velocidad despreciable. Por tanto, en este sistema las reacciones predominantes cerca del potencial de corrosión son controladas por transporte de masa (difusión) y con ello se asegura que las mediciones de las señales de ruido electroquímico sean principalmente reacciones controladas por esta forma de transporte. Finalmente, la pendiente de la curva de polarización para la rama anódica es de 200 mV/dec y la velocidad de corrosión obtenida por medio de la técnica de extrapolación de Tafel es de 0.08 mA/cm².

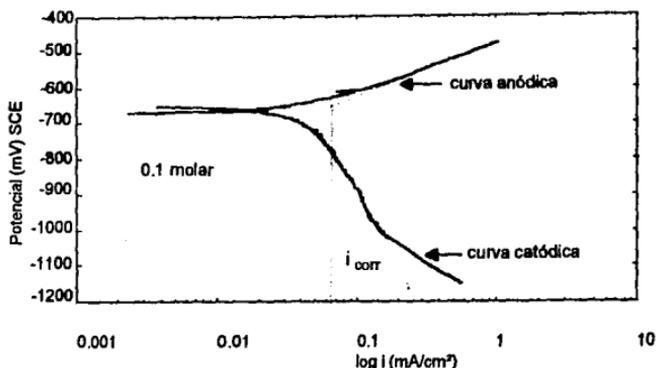


Fig. 49 curvas de polarización anódica y catódica del acero al carbón a 0.1 molar de Na_2SO_4 .

3.5.2. Medición de ruido electroquímico.

En esta sección se persigue investigar las señales de ruido electroquímico generadas en el sistema controlado por transferencia de masa a condición estática.

3.5.2.1. Ruido electroquímico en potencial.

La fig. 50 muestra ruido electroquímico en potencial de acero al carbono a cero rpm, la cual presenta las variaciones de potencial para una serie de tiempo de 1024 datos. Las fluctuaciones de potencial de baja frecuencia se observa que cubre un intervalo de 2.5 mV, y las fluctuaciones de alta frecuencia oscilan aproximadamente en 0.01 mV que se mantienen constantes en toda la prueba; donde la desviación estándar de ruido electroquímico en potencial es de 0.605 mV.

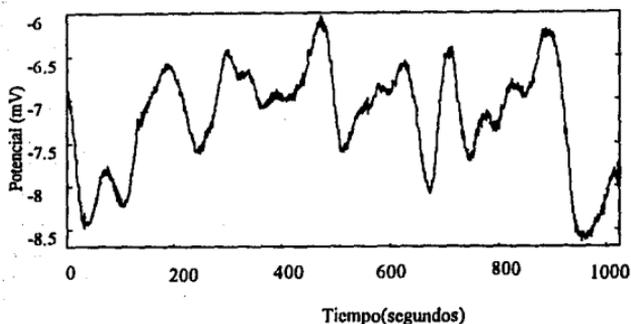


Fig. 50 Ruido electroquímico en potencial de acero al carbón en 0.1 M de Na_2SO_4 a 0 r.p.m.

3.5.2.2. Ruido electroquímico en corriente.

La fig. 50a muestra una gráfica de ruido en corriente para el mismo período de tiempo de la fig. 50, se puede apreciar que las fluctuaciones de corriente son predominantemente de baja frecuencia y oscilan en un valor de 0.002 mA/cm^2 que se mantienen constantes en todo el intervalo de prueba, con una desviación estándar de $7.94 \times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$.

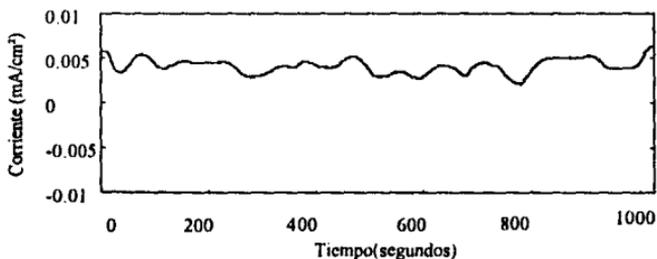


Fig. 50a. Ruido electroquímico en corriente de acero al carbono en 0.1 M de Na_2SO_4 a 0 r.p.m. utilizando resistor interno del IE de 100 Kohms.

La tabla 18 muestra las resistencias obtenidas por medio de las técnicas de ruido electroquímico y resistencia de polarización lineal, así como la velocidad de corrosión obtenida por medio de estas técnicas y por medio de la extrapolación de Tafel.

Técnica de evaluación	Resistencia a la polarización [Ωcm^2]	Velocidad de corrosión [mA/cm^2]
Extrapolación de Tafel.	-----	0.08
Resistencia de Polarización Lineal	485	0.17
Ruido Electroquímico	762	0.11

Tabla 18. Velocidades de corrosión por dos métodos convencionales y la técnica de ruido electroquímico.

De los resultados obtenidos se aprecia que para sistemas controlados por difusión, las señales predominantes son la componente de baja frecuencia tanto para el ruido electroquímico en potencial como en corriente, muy similar a los sistemas controlados por activación a condición estática (1 M H_2SO_4). También se puede apreciar que las velocidades de corrosión evaluadas por las tres técnicas son muy similares, lo cual fortalece a la técnica de ruido electroquímico, estas velocidades de corrosión se obtuvieron al evaluar la ec. 30, una vez obtenida la resistencia de polarización por los dos métodos, resistencia de polarización lineal y ruido electroquímico.

3.6. Ruido electroquímico en condiciones dinámicas para un sistema controlado por difusión.

En esta sección se persigue mostrar el efecto de la hidrodinámica sobre las señales de ruido electroquímico cuando un sistema es controlado por concentración, es decir, por transferencia de masa, estas pruebas se llevaron a cabo en sulfato de sodio 0.1 molar, a diferentes velocidades de rotación 150, 500 y 1000 r.p.m., contrastándose con las señales obtenidas a condición estática.

La fig. 51 muestra una gráfica de curvas de polarización para un sistema controlado por concentración, en este sistema, la reacción catódica que predomina es la reducción del oxígeno, por supuesto que también existe el desprendimiento de hidrógeno, al igual que en condiciones estáticas, pero es despreciables cerca del potencial de corrosión. Para estas curvas de polarización se observa que a condiciones dinámicas existe un desplazamiento ligero del potencial de corrosión en

forma ascendente lo que resulta del aumento de la corriente límite, i_L , de la reacción de oxígeno, como se muestra esquemáticamente en la fig. 50b.

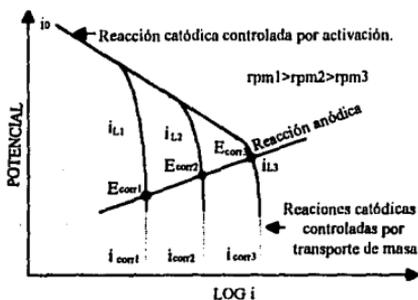


Fig. 50 b. Cinética de las reacciones complementarias de corrosión, la reacción catódica se muestra controlado por transporte de masa, donde la intersección con la cinética anódica da lugar a potenciales de corrosión, E_{corr} , que aumentan con el transporte de masa y que es acompañado de un aumento en la corriente límite, i_L .

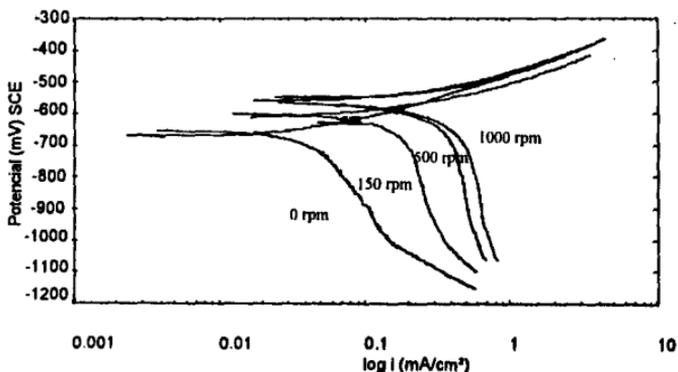


Fig. 51. Efecto de la velocidad de rotación en un sistema controlado por concentración.

En estas gráficas se observa también que existe un aumento en la velocidad de corrosión a un aumento en la agitación forzada de la muestra, es decir, a una velocidad de rotación mayor de la muestra, existe mayor velocidad de corrosión, ya que la simulación de transferencia de masa es mayor.

3.6.1. Ruido Electroquímico del Acero al Carbono a diferentes velocidades de rotación de la muestra.

En esta sección se persigue investigar el efecto de las señales de ruido electroquímico en potencial para un sistema controlado por transferencia de masa, a diferentes regímenes de flujo de la muestra, a continuación se muestran los resultados obtenidos.

3.6.1.1 Ruido electroquímico en potencial.

La fig. 52. muestra gráficas de ruido electroquímico en potencial para el acero al carbono en sulfato de sodio 0.1 molar para series de tiempo de 1024 datos, a diferentes regímenes de flujo. Así mismo, se presenta las señales de ruido en potencial a cero número de Reynolds, es decir, a condición estática (fig. *a*) con el fin de contrastarlo con un sistema con agitación forzada. La fig. *a* como se explicó anteriormente, es un sistema a condición estática, en esta figura se aprecia que existe predominio de la componente de baja frecuencia, además sus oscilaciones cubren un intervalo de un valor de 2.5 mV aproximadamente. Sin embargo, para la componente de alta frecuencia sus oscilaciones son muy pequeñas de aproximadamente 0.01 mV. A un cambio de condición estática a condición dinámica como se muestra en la fig. *b*, que corresponde a 150 r.p.m., se aprecia un cambio drástico en las señales, ya que existe una remoción de la componente de baja frecuencia, con un predominio de la componente de alta frecuencia, exactamente lo contrario con el sistema a condición estática. También se observa que las componentes de alta frecuencia oscilan con una amplitud uniforme de 1 mV. Sin embargo, a un aumento mayor de agitación, fig. *c*, se observa que vuelven a aparecer las señales de la componente de baja frecuencia pero en menor amplitud, también se observa que las señales de la componente de alta frecuencia sus fluctuaciones han disminuido y ahora cubre un intervalo de 0.03 mV aproximadamente, ligeramente superiores a las de condición estática pero bastante menores al ser comparados con las de 150 r.p.m. Finalmente se presenta la señal obtenida al mayor régimen de flujo estudiado, correspondiente a 1000 r.p.m., fig. *d*, donde se aprecia que las componentes de baja frecuencia se han removido, sin embargo, se aprecia que la componente de alta frecuencia ha aumentado su intervalo de oscilación a aproximadamente 0.5 mV, siendo las mayores al ser comparado con las figuras *a-c*. La fig. 53, muestra los espectros de las figuras 52*a* y 52*d*, donde se

observa que para el espectro de la fig. 52a que corresponde a la fig. 53b, la pendiente de esta curva es de aproximadamente -40dB/dec. y la amplitud en la máxima frecuencia es del orden de 85 dB y para la mínima de 38 dB . Sin embargo, para el espectro de la fig. 52d, se aprecia que su pendiente es prácticamente cero, y su amplitud es prácticamente constante tanto para la mínima como para la máxima frecuencia de alrededor de 40 dB , lo cual implica que a un aumento en el régimen de flujo el espectro de las señales de ruido electroquímico son modificadas de señales de ruido $1/f$ a ruido blanco.

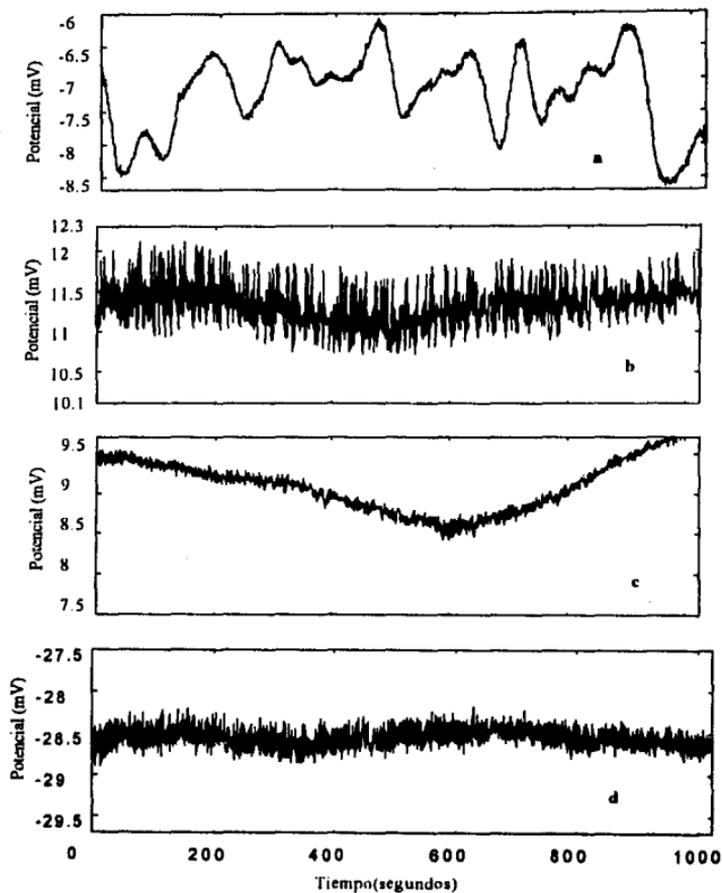


Fig. 52. Ruido electroquímico en potencial de acero al carbono a diferentes velocidades de rotación a) cero r.p.m. b) 150 r.p.m. c) 500 r.p.m. d) 1000 r.p.m.

Desviación estándar del ruido electroquímico en potencial (mV), σ_{REP}	r.p.m	Reynolds
0.605	0	0
0.273	150	696
0.328	500	23612
0.134	1000	41047

Tabla 19. Desviación estándar del ruido electroquímico en potencial del acero al carbono en 0.1 M Na_2SO_4 a diferentes velocidades del disco rotatorio.

3.6.1.2 Ruido electroquímico en corriente.

La fig. 54. muestra las gráficas de ruido electroquímico en corriente para el mismo periodo de tiempo de la fig. 52. De la misma forma que en la sección anterior para poder realizar las comparaciones se presenta las señales registradas a condición estática, que corresponde a la fig. *a*, a cero r.p.m., es decir, a condición estática. Se observa que las fluctuaciones de baja frecuencia predominan en toda la prueba, como se observa también en las señales de ruido electroquímico en potencial bajo las mismas condiciones. Esta componente oscila en una amplitud aproximadamente de 0.005 mV y para la componente de alta frecuencia las señales oscilan en valores mucho muy pequeños. Sin embargo, al observarse la fig. *b* que corresponde a las señales percibidas de ruido electroquímico en corriente a 150 r.p.m. se aprecia un predominio de las señales de la componente de alta frecuencia similarmente como se observó en las señales de potencial para el mismo periodo de tiempo de la sección anterior, esta componente oscila en un valor de 0.016 mA/cm² que al ser comparado con las percibidas a condición estática estas son mucho mayores. También se aprecia que la componente de baja frecuencia ha sido removida. Sin embargo, al presentarse los resultados de una agitación mayor a 500 r.p.m. fig. *c* se observa que las fluctuaciones de alta frecuencia han disminuido su amplitud con respecto a la fig. *b*, donde la oscilaciones son del orden de 0.002 mA/cm²; de una manera similar a la fig. *b* no se observa apreciablemente la componente de baja frecuencia. Finalmente se presentan los resultados a la velocidad del régimen de flujo mayor a 1000 r.p.m. fig. *d*

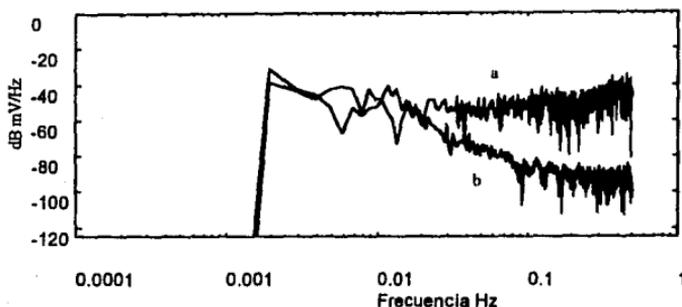


Fig.53. Espectro de señales de ruido electroquímico en potencial de las figuras 52a y 52d, donde a) es a 1000 r.p.m. y b) es a cero r.p.m..

Para este sistema, en el cual la reacción principal es controlado por transferencia de masa; el ruido electroquímico en potencial, al igual que en un sistema controlado por activación, existe una clara tendencia en la remoción de la componente de baja frecuencia al cambio de régimen de flujo, sólo que en este sistema se observa que la componente de baja frecuencia a altas velocidades de rotación también existe, sólo que estas señales son más lentas. Además se observa que las señales en potencial son más sensibles que las registradas en un sistema controlado por activación.

La tabla 19 muestra las desviaciones estándares del ruido electroquímico en potencial y corriente a diferentes velocidades de rotación de la muestra (disco rotatorio), así como el número de Reynolds a que corresponden estas velocidades de rotación.

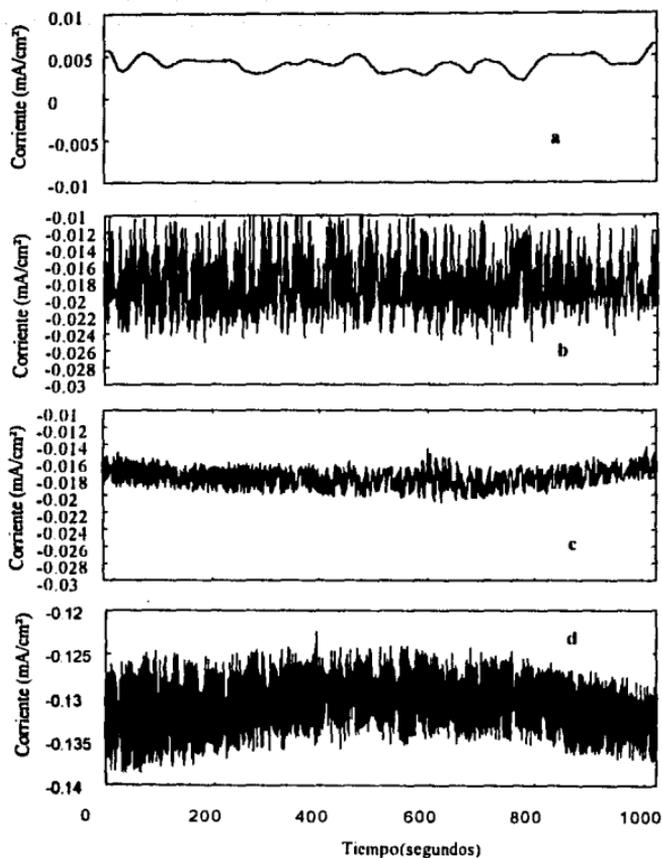


Fig. 54. Ruido electroquímico en corriente de acero al carbono a diferentes velocidades de rotación a) cero r.p.m. b) 150 r.p.m. c) 500 r.p.m. d) 1000 r.p.m.

La tabla 20 muestra las desviaciones estándares de ruido electroquímico en corriente, así como las velocidades de rotación de la muestra y el número de Reynolds correspondiente a cada velocidad de rotación. En esta tabla se aprecia que las desviaciones estándares en corriente aumentan al cambiar a condiciones dinámicas la velocidad de rotación de la muestra.

Desviación estándar del ruido electroquímico en corriente (mA/cm ²), $\sigma_{REC.}$	r.p.m	Reynolds
7.94e-4	0	0
3.58e-3	150	696.09
1.15e-3	500	23612.2
3.5e-3	1000	41047

Tabla 20. desviación estándar del ruido electroquímico en potencial del Acero al Carbono a diferentes velocidades de rotación del disco rotatorio.

A un cambio de régimen de flujo del sistema, se observan cambios apreciables en las señales de ruido electroquímico, ya que en condiciones dinámicas se observa que existe predominio de la componente de alta frecuencia, sin embargo, para las componentes de baja frecuencia existe una tendencia a su remoción a un aumento de régimen de flujo. Como puede observarse en la tabla 20, las desviaciones estándares en corriente aumentan al cambio de régimen de flujo, así mismo como se aprecia en la tabla 21 existe una disminución de la resistencia a la polarización para cada régimen de flujo y como la resistencia a la polarización es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión, esto implica que existe un aumento en la velocidad de corrosión. Además existe una correspondencia entre velocidades de corrosión obtenidos por medio de la técnica de extrapolación de Tafel, presentado en una sección anterior para las mismas condiciones aquí tratadas. Estos resultados se pueden explicar por el aumento en el transporte de oxígeno hacia la interfase metal solución cuando se introduce agitación, ya que el tiempo de transporte del oxígeno disminuye, es decir, aumenta la difusión, así mismo estas señales son afectadas por los productos de corrosión que se forman en la superficie del electrodo, ya que pueden hasta cierto punto pasivar al metal, pero por la agitación forzada estas se remueven y dejan al descubierto nuevamente la superficie metálica. Sin embargo, también puede deberse a un cambio en el pH de la solución en la interfase metal / solución.

Resistencia a la polarización (Ωcm^2)		r.p.m	Reynolds
RRE	RPL		
762.18	485	0	0
76.18	271	150	696.09
283	170	500	23612.2
38	87	1000	41047

Tabla 21. Resistencia a la polarización a diferentes velocidades de flujo, por dos métodos.

CONCLUSIONES

1. Las señales de *ruido eléctrico de fondo*, introducidas por el instrumento electroquímico y por el equipo de electrodo rotatorio, son despreciables al compararse con la de los sistemas electroquímicos estudiados, por lo que no interfiere con estos.
2. En las señales de ruido electroquímico en condiciones estáticas las componentes de baja frecuencia son predominantes, mientras que en condiciones dinámicas predomina la componente de alta frecuencia. Los anteriores espectros muestran que las señales de ruido electroquímico en condiciones estáticas son del tipo $1/f$ y al introducir agitación tienden a manifestarse como ruido blanco.
3. Las señales de ruido electroquímico en potencial y en corriente, para los sistemas electroquímicos estudiados, son dependientes de la velocidad de rotación de la muestra, ya que el nivel de las fluctuaciones es modificado al aumentar el número de Reynolds.
4. Existe una tendencia a desaparecer la componente de baja frecuencia a un aumento en el número de Reynolds, obteniéndose señales del tipo del *ruido blanco*.
5. Las fluctuaciones en corriente son más sensibles al cambio de régimen de flujo para un sistema controlado por activación mientras que para un sistema controlado por difusión las fluctuaciones en potencial son más sensibles.
6. Existe una relación directamente proporcional entre los resultados de resistencia de polarización lineal obtenidos por la técnica de ruido electroquímico y la técnica de resistencia de polarización lineal.
7. Existen ligeros cambios pero no significativos en las señales de ruido electroquímico con respecto al tiempo para una condición de flujo estudiado.
8. La transición de baja frecuencia a alta frecuencia en las señales de ruido electroquímico en potencial ocurre en un intervalo de muy bajas velocidades de rotación, de 10-20 r.p.m.

REFERENCIAS

1. Genésca, Joan. "Corrosión electroquímica", Corrosión, AMIC, V.3 N.4, Marzo 1992. México D.F.
2. Diccionario Enciclopédico Salvat, tomo VIII, Salvat Editores S.A. pág. 29.
3. Denny A. Jones, Principles and Prevencion of Corrosion. Mcmillan Publishing Company. New York. 1992.
4. Kenneth, R. Treyhewey, "Corrosin for studens of sciende and Engineerong", Ed. Lognman Scientific & Tecnicl. John Wilwy & Sons. 1988.
5. Stewart & Tulloch, "Principles of corrosion and protection", ed. Macmillan & co. ltd. (1968.)
6. Avila , Mendoza, Javier. " Corrosión en hendiduras". Corrosión, AMIC, No.3, V. 2, México D.F., Diciembre 1991.
7. Greene W. Richard. "The chemical Engineering Guide to Corrosión", ed. Mc Graw Hill
8. Heitz,E. "Chemo- mecanical effects of flow on corrosion", Corrosión 90 no. 1, April, 23. Las vegas Nevada, (1990)
9. Smith-Van Ness, "Introducción de la termodinámica en Ingeniería Química", cuarta edición. Mc Graw Hil, México (1992.)
10. Fontana, G.Mars. "Corrosión Engineering". Thid edition., Mc Graw Hill Singapore. (1987)
11. DEAN, S.W , JR. "Electrochemical Methods of Corrosión testing".
12. L.M. Callow, J. A Richardson and J.L . Dawson. Corrosion, "Corrosión Monitoing using Polarisation Resistance Measurements". J , vol 11. no.3. (1976)
13. Star and Geary. "Electrochemical polarization", Journal of the electrochemical Society, V 10 N. 1., January 1957

14. R. Bandy, "The simultaneous determination of Tafel constants and Corrosion rate a new method"., *Corrosion Science*, vol 20. pp. 1017-1028, Pergamon Press Ltd. . Printed in Gread Britain, (1980).
15. L.M. Callow, J.A.Richardson and J.L.Dawson, "Corrosion monitoring using polarisation resistance measurements". 1. Techniques and correlations., *Corros.J.*, , Vol. 11. No. 3, (1976).
16. Gran Enciclopedia del mundo, tomo 16, Durvan, S.A. `Impreso en España, (1975.)
17. Diccionario Enciclopedico Salvat Universal, Tomo 18, Editores SALvat S.A. Madrit, España. (1973).
18. U.Bertocci and F.Huet. "Noise Analysis Applied to Electrochemical Systems.", *Corrosion*. Vol.51, No.2. February 1995.
19. Uruchurtu, J. Tesis doctoral, " Assessment of the performance of sacrificial anodes used in cathodic protection systems using electrochemical noise monitoring technique". The Victoria University of Manchester in the Facultad of Science. May 1984.
20. K.H'adky, J.P. Lomas, D.G. John, D.A. Eden y J.L. Dawson. " Corrosion monitoring using electro-chemical noise: Theory and practice " *Corrosion and Protection Centre Industrial Services*. UMIST.
21. Richard F. Voss. " 1/f (flicker) noise: a Brief review". 33rd. Annual Frequency control symposium, may 1979, Atlantic City. U.S.
22. D.A.Eden, K. Hladky, and D.G.John, J.L. Dawson. "Electrochemical noise-simultaneous monitoring of potential and current noise signals from corroding electrodes". paper no. 274. *Corrosion/86*. March 17-21, Houston, Texas. (1986).
23. D.D. Eden, A.N. Rotwell and J.L. Dawson. " Electrochemical noise for detection of susceptibility to stress corrosion cracking". Paper no. 444 *Corrosion/91*. March 11-15, Cincinnati, Ohio. (1991).
24. Basil H. Vasoss. Galen W. Ewing. " Electroquímica Analítica". Ed. Limusa. 1a. ed. México D.F. (1987).
25. Resnick, Robert. " Física " , parte I, C.E.C.S.A., decima tercera edición, México, (1992).

26. Chemical engineering. "useful properties of fluido for piping desig" december 23,1974
27. Bryan Poulson. "Electroqhemical measuremnsts in flowing solucions", Corrosin Science, Vol. 23, No.4, pp. 391-430. Great Britain, (1983).
28. Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, " Electrochemical methods fundamentals and aplications". Ed. John Wiley & Sons, (1980).
29. D.C. Silverman, " Rotating cylinder electrode-geometry relationships for prediction velocity-sensitive corrosion"., Monsanto Company, Corrosion NACE, Vol. 44, No. 1, Paper 13, (1990)
30. D.R. GABE, " The rotating cylinder electrode", Department of metallurgy, University of Sheffield, U.K. , 4 December 1973.
31. NACE "state-off the art report on conducting controlled-flow laboratory corrosin tests", NACE International, 1994, Houston Texas.
32. Der-Tau Chin and Mitchell Litt. "An electrochemical study of flow instability on a rotatorin disk". School of chemical Engineering, University of Pensilvania, Philadelphia.
33. J.R. Merril, " Using computers in physics." Houhton Mifflin Co., Boston, p 140, (1976).