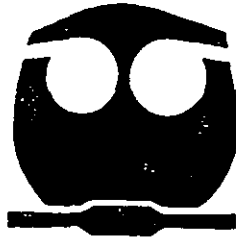


215

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



*EVALUACION ELECTROQUIMICA DE PLACAS
METALICAS EXPUESTAS A CORROSION
ATMOSFERICA MEDIANTE LA TECNICA
DE RUIDO ELECTROQUIMICO*

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERA QUÍMICA
P R E S E N T A

VIANEY TORRES MENDOZA

MÉXICO, D.F.



2001

**QUIMICOS PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA**

239705



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 esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

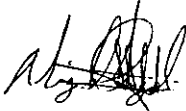
JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE	PROF. CARLOS MAURICIO CASTRO ACUÑA
VOCAL	PROFRA. AURORA DE LOS ANGELES RAMOS MEJIA
SECRETARIO	PROF. MIGUEL ANGEL HERNÁNDEZ GALLEGOS
1er. SUPLENTE	PROF. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GOMEZ
2o. SUPLENTE	PROF. CARLOS RODRÍGUEZ RIVERA

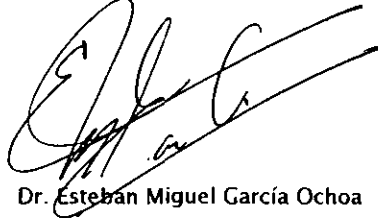
Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Protección Ambiental, edificio Lara Sosa, Instituto Mexicano del Petróleo
Eje Lázaro Cárdenas No. 152, apartado postal 14-805, 07730, México D.F.

Laboratorio de corrosión, edificio D, Lab. 211, Facultad de Química, Ciudad Universitaria.



I.Q.M. Miguel Angel Hernández Gallegos
Asesor del tema



Dr. Esteban Miguel García Ochoa
Supervisor Técnico



Vianey Torres Mendoza
Sustentante

EN AGRADECIMIENTO

De manera muy especial a Miguel Angel por todos los sentimientos que acompañados con su apoyo, cariño y confianza hicieron posible el desarrollo de este trabajo.

Al Dr. Esteban García Ochoa por su apoyo y paciencia en la elaboración de esta tesis.

Al Dr. Joan Genescá Llongueras por su valiosa ayuda en el desarrollo de la tesis.

Al Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), por el apoyo económico y las facilidades brindadas durante la estancia en sus instalaciones.

Al grupo de Corrosión del departamento de Ingeniería Metalúrgica por la ayuda en el desarrollo experimental de este trabajo.

*A mis Padres por su amor, apoyo y acompañamiento a lo largo
de mi vida, ya que sin ello no hubiese tenido la satisfacción de
concluir este trabajo.*

*A Jasonec por esos momentos alegres y aciagos que hemos
compartido nuestra vida e historia de fraternal amistad.*

A mis primos Abraham, Claudia, Juan, Luis, Selene, Felipe, por su cariño y apoyo.

A mis compañeros Brenda, Coco, Irene, Juan Carlos, Manuel, Poncho, Ruth, Said, Sonia, Víctor.

Gracias Señor que junto con ellos me has puesto en el lugar donde estoy, gracias Señor por todo lo maravilloso y bueno que hay en tu corazón.

INDICE

Introducción	i
Objetivos	iii
Hipótesis	iv
1. Generalidades.	1
1.1. Introducción a las Bases Teóricas de Electroquímica y a la Corrosión	1
1.1.1. Definición de Corrosión	1
1.1.2. Corrosión Electroquímica	2
1.1.3. Termodinámica de la Corrosión	6
1.1.4. Serie Electromotriz de Potenciales	8
1.1.5. Diagramas de Pourbaix	10
1.1.6. Cinética de la Corrosión	12
1.2. Técnicas Electroquímicas usadas en el campo de la Corrosión	14
1.2.1. Extrapolación de Tafel	14
1.2.2. Resistencia de Polarización (Rp)	18
1.2.3. Técnica Gravimétrica (pérdida de peso)	20
1.3. Corrosión Atmosférica	22
1.3.1. Características de la Corrosión Atmosférica	23
1.3.2. Factores que determinan la intensidad de los procesos de corrosión atmosféricos	24
1.4. Corrosión Atmosférica en México y sus consecuencias económicas y tecnológicas en las diferentes atmósferas del país.	29
1.5. Alcances y Modalidades de Aplicación de la Técnica de Ruido Electroquímico en la Ingeniería de Corrosión, sobre todo en Corrosión Atmosférica.	33
1.5.1. ¿Qué es el Ruido Electroquímico y que produce?	34

1.5.2. Métodos de Análisis	35
1.5.3. Análisis Estadísticos	37
1.5.4. Medición práctica de Ruido Electroquímico	43
2. Técnica Experimental	44
2.1. Técnica de Ruido Electroquímico	44
2.2. Diseño de los monitores electroquímicos de corrosión atmosférica-MECA	45
2.3. Cámara de Niebla Salina	46
2.3.1. Materiales y reactivos	47
2.3.2. Condiciones de operación de la cámara	49
2.3.3. Preparación de la muestra	49
2.3.4. Colocación de la muestra	49
2.3.5. Método de Niebla Salino-acética cobre acelerada [Cass]	50
2.4. Técnica de Alambre sobre Tornillo (ensayo CLIMAT).	50
3. Procedimiento Experimental	52
3.1. Preparación del monitor MECA.	52
3.2. Ensayo CLIMAT o Técnica "Alambre sobre Tornillo".	54
3.2.1. Material	54
3.2.2. Metodología	55
3.3. Exposición en Cámara de Niebla Salina.	56
3.4. Ruido Electroquímico.	57
4. Análisis de Resultados	59
4.1. Resultados por Ruido Electroquímico	59
4.2. Resultados por el ensayo "Alambre sobre Tornillo"	68
4.3. Discusión de Resultados	74

Conclusiones	78
Apéndice	80
Referencias	84

INTRODUCCIÓN

El hombre con el fin de sacar el máximo provecho de los metales se ve en la necesidad de extraerlos de su estado natural aplicando enormes cantidades de energía para transformarlos en metales libres, sin embargo, bajo un proceso natural y espontáneo las propiedades elementales de estos metales se pierden para dar paso a aquellas que describen a los compuestos en estado natural. A esta tendencia de los metales a reaccionar con el medio es lo que se conoce como el fenómeno de corrosión. En nuestra vida cotidiana es común observar cómo los metales se van deteriorando y perdiendo sus propiedades que los caracterizan.

Entre las causas más frecuentes de la corrosión de los metales y de las aleaciones, se encuentran las provocadas por la acción atmosférica, constituyendo uno de los mayores problemas debido a su gran importancia económica; el uso de estructuras metálicas expuestas en ambientes marinos o en ambientes industriales tales como: edificios, puentes, barcos, automóviles, herramientas, etc., hacen que la corrosión atmosférica sea una área de estudio de sumo interés.

Debido a que la tendencia natural de los procesos de corrosión se rige por las diferencias energéticas entre los metales y sus productos de corrosión, resulta necesario ante esta espontaneidad contar con medidas que más allá de aliviar los daños generados por este fenómeno, nos permitan desarrollar acciones enfocadas hacia el control del problema, reflejándose en la prolongación de la utilidad del metal, y por tanto, en un importante ahorro económico.

En un estudio de corrosión atmosférica, tradicionalmente se ha empleado el uso de las técnicas basadas en gravimetría como es el caso de la técnica de "Alambre sobre Tornillo" obteniendo resultados en tres meses, sin embargo, es necesario contar con técnicas electroquímicas que permitan evaluar la corrosividad de la atmósfera en tiempos aún más cortos que estas técnicas gravimétricas, y que su vez, permitan el conocimiento de los mecanismos implícitos en los procesos de corrosión.

Una alternativa pudiera ser el empleo de la técnica de Ruido Electroquímico, que en los últimos años ha tomado una relevante importancia debido a que muestra grandes ventajas, ya

que en términos prácticos ha sido utilizada exitosamente para dar seguimiento a los problemas de corrosión en situaciones donde otras técnicas electroquímicas no son aplicables. Esta técnica, mediante un análisis estadístico puede proveer información concerniente a la naturaleza de los procesos de corrosión especialmente en situaciones de corrosión localizada. No obstante, el estudio de Ruido Electroquímico es un tema muy controvertido debido a su gran complejidad, motivo por el cual hace que la técnica no sea del todo aceptada por algunos investigadores.

La importancia que ha tomado la técnica de Ruido Electroquímico y la necesidad de obtener resultados reproducibles en tiempos aun más cortos que los gravimétricos, son motivos por el cual el presente trabajo tiene como objetivo principal dar a conocer algunas características esenciales de la técnica de Ruido Electroquímico empleándola como alternativa en el seguimiento de los procesos de corrosión, tanto en su intensidad como en su morfología mediante un análisis estadístico.

Con este fin, se hizo una evaluación electroquímica de placas metálicas de acero 1018 expuestas a corrosión atmosférica mediante la técnica de ruido electroquímico, por ello el primer capítulo contiene una breve introducción a las bases teóricas de electroquímica y corrosión, así como la descripción de algunas técnicas electroquímicas utilizadas en el campo de la corrosión, además una descripción de la corrosión atmosférica en México así como su importancia económica y tecnológica en las diferentes atmósferas del país y por último alcances y modalidades de la técnica de Ruido Electroquímico en la ingeniería de corrosión sobre todo en corrosión atmosférica. El segundo capítulo describe la técnica experimental que consta de la técnica de Ruido Electroquímico, el diseño de los monitores electroquímicos de corrosión atmosférica y la técnica de alambre sobre Tornillo. El tercer capítulo contiene el procedimiento experimental que se desarrolló en el seguimiento del fenómeno de corrosión para el sistema bajo estudio. Finalmente el cuarto capítulo contiene el análisis de resultados que se obtuvieron en la parte experimental.

OBJETIVOS

Los objetivos del trabajo de investigación son los siguientes:

- ✿ Recordar los fundamentos de electroquímica con aplicaciones a la ingeniería de corrosión.
- ✿ Conocer ventajas, desventajas y aplicaciones de las técnicas más comunes empleadas en la ingeniería de corrosión.
- ✿ Documentarse de los diferentes tipos de corrosión atmosférica que existen en México y sus repercusiones en el campo tecnológico.
- ✿ Conocer a detalle los principios de la técnica de ruido electroquímico (EN) para poder plantear los diseños de celda experimentales.
- ✿ Diseñar una celda electroquímica para monitorear placas metálicas de acero expuestas a corrosión atmosférica simulada en cámara de niebla salina.

HIPÓTESIS

Las hipótesis de este trabajo son las siguientes:

- ✿ La técnica de Ruido Electroquímico al tener una gran sensibilidad detecta cualquier cambio que altere el sistema por mínimo que éste sea, por lo tanto al exponer placas metálicas a diferentes atmósferas los resultados obtenidos son diferentes y proporcionan información característica de cada uno de los agentes agresivos de cada atmósfera.
- ✿ El seguimiento del proceso de corrosión sobre las placas metálicas permite obtener información sobre la morfología de corrosión de dichas placas.

CAPÍTULO I

1. GENERALIDADES

1.1. Introducción a las Bases Teóricas de Electroquímica y la Corrosión

El uso de los metales forma parte de nuestra vida cotidiana, los podemos encontrar en nuestro alrededor, ya sea, en la industria, en la casa, en la oficina, en los edificios, puentes, automóviles, aviones, etc. Ha llegado a tal grado, que el desarrollo y los avances de nuestra civilización dependen del uso de ellos. Así pues, requerimos que estos metales tengan una gran durabilidad y sobre todo que sean estables en nuestra atmósfera, pero desafortunadamente los metales se degradan con el tiempo de muy diversas formas, llegando a ser inservibles al paso del tiempo. Sin embargo, el hombre ha tratado de luchar en contra de la corrosión empleando diversas técnicas de protección o de control.

1.1.1. Definición de Corrosión

La corrosión se puede definir como: "la destrucción de un metal mediante una reacción electroquímica con su medio ambiente que como consecuencia da su deterioro".

El proceso de corrosión se considera como la tendencia que tienen los metales para adoptar estados más estables en la naturaleza. Debido a que el hombre mediante el uso de grandes cantidades de energía los transforma en metales libres para su uso tecnológico, es necesario mantenerlos en su estado útil para beneficio del hombre.

Por lo tanto, cuanto mayor haya sido la cantidad de energía invertida en la obtención de un metal a partir de su mineral, mayor será su tendencia a volver a combinarse para estabilizarse. Ya que el metal libre posee una energía elevada, por lo que tenderá a estabilizarse reaccionando con el medio ambiente y volviendo a su forma de mineral original². Así la tendencia de los metales a regresar a su estado natural será más fuerte, en cuanto mayor sea la energía empleada para extraer el metal de su estado natural.

El estado natural más estable para un metal es en forma de óxidos, sulfuros, sulfatos, carbonatos, etc.

Los fenómenos de corrosión se pueden clasificar de acuerdo a:

- a) Morfología de ataque
 - Ataque uniforme
 - Ataque localizado
 - Ataque intergranular
 - Galvánica

- b) Por el medio atacante
 - Corrosión por ácidos
 - Corrosión aerobia
 - Corrosión atmosférica
 - Corrosión de estructuras enterradas

- c) Por las acciones físicas que junto con las químicas motivan al deterioro del metal
 - Corrosión bajo tensión
 - Corrosión por fatiga
 - Corrosión por cavitación
 - Corrosión por corrientes vagabundas

- d) Por los mecanismos de reacción
 - Corrosión química
 - Corrosión electroquímica

1.1.2. Corrosión Electroquímica

En la corrosión electroquímica participan tres elementos fundamentales que son una zona anódica, otra catódica y un electrolito, esto quiere decir que las reacciones de oxidación y reducción se llevan a cabo en sitios distintos. Indicando esto que en la superficie metálica que se corroe se forman micropilas que continuamente cambian su distribución en la superficie metálica.

Cabe hacer mención que en la corrosión química el metal reacciona con un medio no iónico a altas temperaturas, por ejemplo la oxidación de hierro en aire a temperatura por encima de 500°C.

En el ánodo ocurre la reacción de oxidación, en la cual se liberan electrones como consecuencia del paso del metal en forma de iones al electrolito. En la zona anódica se lleva a cabo la corrosión. La reacción es la siguiente:



En el caso del cátodo se lleva a cabo la reacción de reducción, es decir, los electrones producidos en el ánodo son consumidos en el cátodo, combinándose con determinados iones o moléculas de sustancias presentes en el electrolito. La reacción es la siguiente:



En una celda galvánica (Fig. 1.1) la cual esta constituida por un ánodo (placa de hierro), un cátodo (placa de cobre), un electrolito (solución de cloruro de sodio) y para cerrar el circuito un conductor metálico (alambre de cobre). En el ánodo ocurre la reacción de oxidación, el Fe se oxida, la reacción es la siguiente:

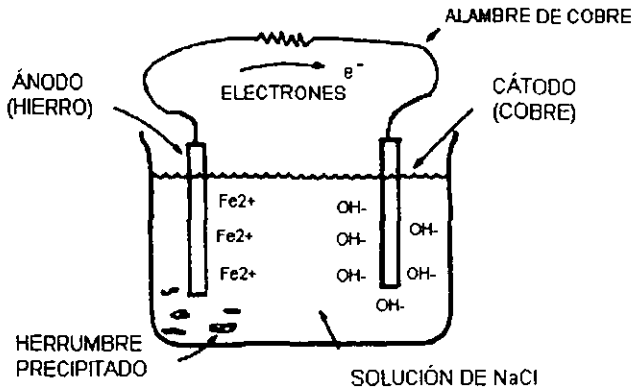
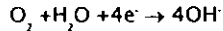


Fig. 1.1. Celda Galvánica

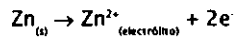
En la superficie catódica (Cu) ocurre la reacción de reducción, en donde el oxígeno del aire disuelto en la solución se reduce formando OH⁻, la reacción es la siguiente:



Los iones Fe²⁺ reaccionan con los iones OH⁻, que se encuentran en las inmediaciones del ánodo, pudiéndose formar ocasionalmente hidróxido ferroso, Fe(OH)₂, el cual puede reaccionar posteriormente para formar hidróxido férrico, Fe(OH)₃, conocida como herrumbre. En el cátodo y procedentes del ánodo llegan los electrones a través del conductor metálico externo (alambre de cobre), estos al llegar a la interfase cátodo-solución, reaccionan con el oxígeno disuelto en la solución para formar iones OH⁻.

Otro ejemplo común es el caso del zinc en ácido clorhídrico diluido (Fig. 1.2). El zinc forma una solución de cloruro de zinc, lo que quiere decir que el zinc pasa de un estado sólido a un ion, y por lo tanto se oxida (producción de electrones). Por otra parte existe un desprendimiento de hidrógeno, lo cual indica que el hidrógeno que estaba como ion pasa a gas, es decir, disminuye su número de oxidación, y por lo tanto se reduce. Las reacciones son las siguientes:

a) Reacción anódica (reacción de oxidación):



b) Reacción catódica (reacción de reducción):

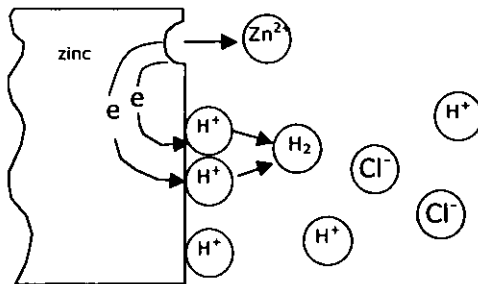
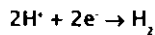


Fig. 1.2 Reacción electroquímica de Zn en HCl diluido

La reacción total es la siguiente:



La ininidad de burbujas que aparecen sobre la superficie del Zinc corresponden a la formación de Hidrógeno poniendo de manifiesto la existencia de numerosos cátodos, mientras en los ánodos se va disolviendo el metal. Al cambiar continuamente de posición estas zonas anódicas y catódicas, llega un momento en que el metal se disuelve continuamente.

En una celda electroquímica, la corriente eléctrica de acuerdo con la convención circulará del cátodo hacia el ánodo a través de un conductor metálico (Fig. 1.3). En el electrolito el transporte de la corriente eléctrica tendrá lugar del ánodo al cátodo. Los electrones se mueven en sentido opuesto al convencional.

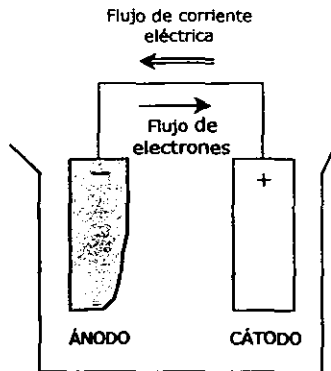


Fig. 1.3. Dirección del flujo de electrones y del flujo convencional de la corriente en una celda de corrosión

La migración de electrones entre el ánodo y el cátodo a través del conductor metálico externo es provocada por una diferencia de potencial entre ambos electrodos (Fig. 1.3).

La diferencia de potencial entre dos puntos se define como el trabajo efectuado (Joules) cuando un coulomb de electricidad se mueve de un punto a otro. A la unidad con que se mide la diferencia de potencial se le llama volt y se define como sigue: dos puntos tienen una diferencia de

potencial de 1 volt cuando se realiza un trabajo de 1 joule por cada coulomb de electricidad que transita de un punto al otro; por lo tanto:

$$\text{Volt} = \text{joule/coulomb} \quad (1a)$$

$$V = J/C \quad (1b)$$

La fuerza electromotriz (FEM) de una celda se mide en volts y se define como la suma de las diferencias de potencial que se pueden producir a través de todos los componentes de un circuito al cual está conectado, incluyendo la diferencia de potencial requerida para impulsar la corriente a través del mismo circuito.

En una celda en donde existe un acoplamiento de dos sistemas metal, ión-metálico, denominados electrodos ó medias celdas, uno actúa como reductor en tanto que el otro actúa como oxidante. La FEM en tal caso puede expresarse por convención, como la diferencia entre los potenciales de cada electrodo:

$$E_C = E_{\text{red}} - E_{\text{ox}} \quad (2)$$

donde:

E_{red} = potencial del electrodo en el que se realiza la reducción.

E_{ox} = potencial del electrodo en el que se realiza la oxidación.

Por lo tanto, de acuerdo con lo que se ha explicado para que un proceso de corrosión exista deben presentarse las siguientes condiciones:

1. Debe existir un ánodo y un cátodo.
2. Debe haber una diferencia de potencial entre los dos electrodos.
3. Debe haber un electrólito, en el cual los electrodos deben estar sumergidos.
4. Debe haber un conductor metálico que conecte eléctricamente el ánodo y el cátodo.

1.1.3. Termodinámica de la Corrosión

Los metales poseen diferentes tendencias a corroerse, debido a que cada metal posee una estructura atómica diferente. Para conocer la posibilidad que ocurra una reacción de

corrosión bajo ciertas condiciones asociados a los cambios energéticos en la reacción, es necesario conocer la energía que poseía el metal inicialmente antes de corroerse y la energía que poseen finalmente los productos de esa corrosión. La siguiente ecuación expresa el cambio de energía libre:

$$\text{Cambio de energía libre de reacción} = \text{Energía libre de los productos} - \text{Energía libre de los reactivos}$$

La magnitud y el signo de la energía libre de reacción (ΔG°) indica la mayor o menor tendencia a que un proceso ocurra. Si el signo del balance es negativo implica que está pasando de un estado altamente energético a otro de menor energía; a este tipo de proceso se le llama espontáneo y ocurre en la naturaleza disipando una gran cantidad de energía.

Ahora bien, si el cambio de energía libre en una reacción, es igual al trabajo reversible total, entonces:

$$-\Delta G = W \quad (3)$$

donde

$-\Delta G$ – es el cambio de energía libre de una reacción espontánea

W – es cualquier trabajo.

Sabiendo que en la corrosión existe un trabajo el cual se presenta en el transporte de cargas que van de una fase a otra (Fig. 1.2). Pues bien, a este tipo de trabajo se le conoce como trabajo eléctrico (W_e) que se define como la carga total transportada multiplicada por la diferencia de potencial existente entre los electrodos:

$$W_e = nF\Delta E^\circ$$

donde n es el número de electrones implicados en la reacción; F es la constante de Faraday que es igual al producto del número de Avogadro con la carga electrónica ($F = N^\circ e^- = 6.02205E23 \cdot 1.6022E-19 = 96,485 \text{ C/eq}$), siendo la cantidad de electricidad necesaria para el depósito o disolución (corrosión) de 1 equivalente gramo y por último ΔE° , es la diferencia de potencial existente entre las dos fases.

Como no se obtiene otro tipo de trabajo de una reacción de corrosión más que el trabajo transformado en energía eléctrica al transportar las cargas entre las dos fases, la ecuación anterior queda de la siguiente manera:

$$-\Delta G = nF\Delta E^{\circ} \quad (4)$$

De acuerdo a la ecuación anterior, el cambio de energía libre de una reacción electroquímica es directamente proporcional al potencial de celda generado.

De aquí se obtiene la ecuación de Nernst para la oxidación de un metal:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln(a_{M^{n+}}) \quad (5)$$

donde:

E = potencial del metal M en solución de concentración (M^{n+}) .

R = constante de los gases ($1.987 \text{ cal/mol}^{\circ}\text{K}$).

T = temperatura absoluta, en K .

n = número de equivalentes intercambiados.

E° = potencial de equilibrio referido al electrodo normal de Hidrógeno (ENH)

$(a_{M^{n+}}) = \gamma \cdot (M^{n+})$ = actividad iónica

γ = coeficiente de actividad

(M^{n+}) = es la concentración en molaridad de la especie oxidada.

A partir de esta relación se puede predecir las diferentes tendencias termodinámicas de los metales.

1.1.4. Serie Electromotriz de Potenciales

En una celda galvánica, como ya se mencionó, existe una diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo; para conocer este valor de potencial es necesario conocer el potencial de cada media celda. Para medir el potencial de cada media celda se requiere de un electrodo de referencia. El electrodo de referencia debe tener un valor estable de potencial de equilibrio, en donde el valor de la densidad de corriente de intercambio (i_0) sea un valor de gran magnitud.

El electrodo de referencia corresponde a la reacción de reducción del hidrógeno, debido a que es fácilmente reproducible, asignándole el valor arbitrario de 0.0 V. De esta manera se puede medir el potencial estándar de electrodo de cualquier metal relativo a la reacción de hidrógeno.

Las dificultades operativas que se presentan en el manejo de un electrodo de hidrógeno, demasiado frágil para la mayoría de las aplicaciones prácticas, han dado lugar a la utilización de otros electrodos de referencia:

- a) Electrodo de calomelanos. Su potencial de equilibrio a 25°C viene dado por:
 $E = 0.276 - 0.059 \log[\text{Cl}^-]$ vs. ENH
- b) Electrodo de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl). Su potencial de equilibrio a 25°C es:
 $E = 0.2224 - 0.059 \log[\text{Cl}^-]$ vs. ENH
- c) Electrodo de zinc (Zn). Su potencial de equilibrio a 25°C viene dado por:
 $E = -0.763 + 0.0295 \log[\text{Zn}^{2+}]$ vs. ENH
- d) Electrodo de cobre/sulfato de cobre (Cu/CuSO₄). Su potencial de equilibrio a 25°C es:
 $E = 0.340 + 0.0295 \log[\text{Cu}^{2+}]$ vs. ENH

Por consiguiente, la serie electromotriz (FEM) representa una lista de metales en equilibrio con sus propios iones junto con sus potenciales estándares. Las condiciones son a 25°C entre el metal y la solución y a 1 atm de presión.

La serie de fuerza electromotriz nos indica la tendencia de los metales a corroerse. Los potenciales de los metales más negativos se les conoce como metales activos (reductores), estos tienen mayor tendencia a corroerse. Los potenciales de los metales más positivos (oxidantes) se les conoce como metales nobles, y estos no sufren tanto por la corrosión. La serie electromotriz nos indica que existe una diferencia de potencial entre dos metales bajo condiciones estándar, por ejemplo entre el Fe y el Al existe una diferencia de potencia de 1.22 volts (tabla 1.1) vs ENH a una concentración de 1 M con un coeficiente de actividad igual a 1.

Los metales más nobles, tales como el oro y el platino que se encuentran usualmente en la tierra como metales libres y no como compuestos, presentan mayor resistencia a la corrosión.

Por otro lado los metales como el sodio, aluminio y magnesio, los cuales siempre se encontraran como compuestos en nuestra atmósfera terrestre, poseen una resistencia menor a la corrosión dando como consecuencia la fácil oxidación de los mismos.

Reacción en equilibrio			E_n° (volts)
NOBLE			
Au^{2+}	$+2e^-$	$\leftrightarrow Au$	+1.70
$1/2 O_2$	$+2e^- + 2H^+$	$\leftrightarrow H_2O$	+1.23
Pt^{2+}	$+2e^-$	$\leftrightarrow Pt$	+1.20
Ag^{1+}	$+1e^-$	$\leftrightarrow Ag$	+0.80
Cu^{3+}	$+2e^-$	$\leftrightarrow Cu$	+0.34
$2H^+$	$+2e^-$	$\leftrightarrow H_2$	0.00
Ni^{2+}	$+2e^-$	$\leftrightarrow Ni$	-0.13
Fe^{2+}	$+2e^-$	$\leftrightarrow Fe$	-0.44
Cr^{3+}	$+3e^-$	$\leftrightarrow Cr$	-0.70
Zn^{2+}	$+2e^-$	$\leftrightarrow Zn$	-0.76
Al^{3+}	$+3e^-$	$\leftrightarrow Al$	-1.66
ACTIVOS			

Tabla 1.1. Serie de Fuerza Electromotriz

1.1.5. Diagramas de Pourbaix

A pesar de que la serie de fuerza electromotriz indica la tendencia de los metales a corroerse, ésta posee varias limitaciones, una de ellas es el no considerar el efecto que tiene una película de óxido presente en la superficie de un metal, en el potencial de equilibrio de ese sistema. La serie sólo considera los estados activos y no pasivos.

Al formularse los equilibrios de todas las reacciones posibles entre un metal y el agua, se tendría una idea de la tendencia que poseerá ese metal ante un conjunto dado de condiciones de potencial y pH; se podría decir si el metal tendrá una tendencia a formar óxidos o hidróxidos entonces el metal tenderá a disolverse completamente.

Los diagramas de Pourbaix representan los equilibrios posibles entre un metal y agua en función del potencial y el pH; contienen una división natural del campo gráfico en tres regiones, las cuales pueden ser clasificadas de acuerdo a su conducta de corrosión en:

- *Zona de Pasividad.* Se aplica para cuando el metal posee películas de óxidos o de hidróxidos sobre su superficie que inhiben o aumentan el proceso de corrosión.
- *Zona de Corrosión.* La reacción de un metal con su medio ambiente dando como resultado la destrucción continua del mismo.
- *Zona de inmunidad.* El metal se encuentra perfectamente preservado y estable bajo ciertas condiciones especiales de potencial y pH.

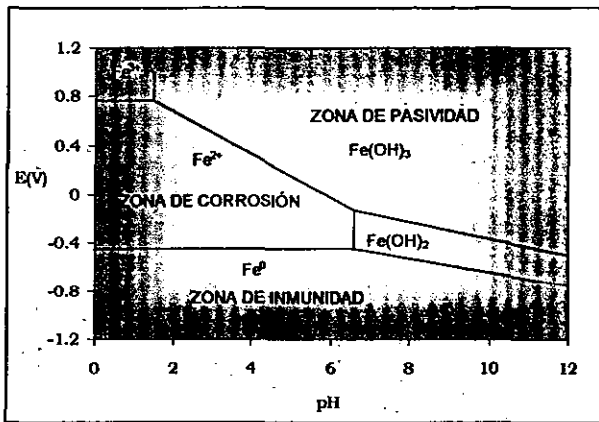


Fig. 1.4. Diagrama de Pourbaix para el Fe.

En el diagrama simplificado para el hierro^{4, 5} en contacto con el agua (Fig. 1.4) muestra la zona de inmunidad que corresponde a las condiciones de la intercara Fe-solución, en las que por tratarse de un $pH < 1$ y un potencial menor de -0.5 Volts no hay posibilidad de oxidación para el Fe. Si a partir de estas condiciones se pasara a la zona del ión ferroso en donde se tiene un potencial aproximado de 0.1 Volts, con el mismo pH, a tales condiciones el Fe se encontraría en equilibrio con Fe^{2+} como consecuencia de la oxidación, por lo tanto se localizaría en una zona de corrosión. Continuando en el mismo sentido de pH pero cambiando las condiciones del potencial hasta adquirir valores cercanos a 1 Volt, la oxidación del metal llegaría hasta los iones Fe^{3+} , encontrándose también en una zona de corrosión.

Por otra parte, a un pH cercano a 11 con un potencial semejante al de la zona de inmunidad, se presenta una región de equilibrio Fe-Fe(OH)₂ donde el Fe se encuentra protegido por Fe(OH)₂ en la intercara, por lo tanto el Fe está en una zona de pasivación. Igual pasa con la zona de equilibrio del Fe-Fe(OH)₃, el Fe se encuentra protegido por Fe(OH)₃, lógicamente resulta una zona de pasivación.

De acuerdo con el diagrama de Pourbaix para el Fe, se hace notar la importancia de estos diagramas en la predicción de fenómenos electroquímicos desde el punto de vista termodinámico.

Los principales usos de los diagramas son: predecir la dirección espontánea de las reacciones, estimar la composición de los productos de corrosión y predecir los cambios ambientales para reducir el ataque corrosivo.

1.1.6. Cinética de la Corrosión

La termodinámica aplicada a los procesos de corrosión, predice si la reacción es posible o no, pero esto no es suficiente ya que se necesita conocer la velocidad a la cual el metal se va a corroer, por lo que es necesario incluir factores cinéticos. La cinética predice la cantidad de metal por unidad de tiempo que se está disolviendo en un medio dado, esto sucede cuando el sistema se desplaza de una situación de equilibrio.

Se le llama Polarización al desplazamiento de un potencial en equilibrio hacia otro valor por medio de un flujo de corriente eléctrica.

Existen dos formas de control por polarización⁶:

- ❖ **Control por activación.** Cuando el proceso cinético se transporta a velocidades relativamente altas con respecto a la reacción de transferencia de carga se dice que el proceso está controlado por las etapas de reacción en la intercara metal-electrolito llamado proceso de activación. Por ejemplo en la reducción de hidrógeno sobre un metal, el mecanismo es el siguiente: 1. absorción H⁺; 2. transferencia de electrones; 3. recombinación de los átomos;

Por otra parte, a un pH cercano a 11 con un potencial semejante al de la zona de inmunidad, se presenta una región de equilibrio Fe-Fe(OH)₂ donde el Fe se encuentra protegido por Fe(OH)₂ en la intercara, por lo tanto el Fe está en una zona de pasivación. Igual pasa con la zona de equilibrio del Fe-Fe(OH)₃, el Fe se encuentra protegido por Fe(OH)₃, lógicamente resulta una zona de pasivación.

De acuerdo con el diagrama de Pourbaix para el Fe, se hace notar la importancia de estos diagramas en la predicción de fenómenos electroquímicos desde el punto de vista termodinámico.

Los principales usos de los diagramas son: predecir la dirección espontánea de las reacciones, estimar la composición de los productos de corrosión y predecir los cambios ambientales para reducir el ataque corrosivo.

1.1.6. Cinética de la Corrosión

La termodinámica aplicada a los procesos de corrosión, predice si la reacción es posible o no, pero esto no es suficiente ya que se necesita conocer la velocidad a la cual el metal se va a corroer, por lo que es necesario incluir factores cinéticos. La cinética predice la cantidad de metal por unidad de tiempo que se está disolviendo en un medio dado, esto sucede cuando el sistema se desplaza de una situación de equilibrio.

Se le llama Polarización al desplazamiento de un potencial en equilibrio hacia otro valor por medio de un flujo de corriente eléctrica.

Existen dos formas de control por polarización⁶:

- ❖ **Control por activación.** Cuando el proceso cinético se transporta a velocidades relativamente altas con respecto a la reacción de transferencia de carga se dice que el proceso está controlado por las etapas de reacción en la intercara metal-electrolito llamado proceso de activación. Por ejemplo en la reducción de hidrógeno sobre un metal, el mecanismo es el siguiente: 1. absorción H⁺; 2. transferencia de electrones; 3. recombinación de los átomos;

4. Formación H_2 . Cada paso requiere de una energía de activación, de modo que finalmente resulta algún retraso en la reacción.

- ❖ *Control por concentración.* Se debe a un fenómeno de retraso de reactivo debido a problemas de transporte de iones desde el seno de la solución hacia la superficie del metal llamado difusión de reactivos del electrólito hacia la intercara metal-solución.

Durante el proceso de corrosión en un medio de alta concentración iónica, el control de transferencia de carga está dado por el proceso de polarización por activación, mientras que en medios de baja concentración (ácido diluido, solución salina aireada) el control está dado por polarización por concentración.

La ecuación fundamental de la cinética electroquímica es conocida como la ecuación de Butler-Volmer, que relaciona la densidad de corriente (velocidad de reacción electroquímica) con el sobrepotencial aplicado (fuerza electromotriz), la ecuación es la siguiente:

$$i = i_0 \{ \exp[(1-\alpha)\eta n F / RT] - \exp[-\eta \alpha n F / RT] \} \quad (6)$$

donde:

i = densidad de corriente neta.

i_0 = densidad de corriente de intercambio al equilibrio.

η = sobrepotencial aplicado.

α = coeficiente de simetría.

R = constante de los gases.

F = constante de Faraday.

T = temperatura.

La densidad de corriente neta, i , corresponde a la suma de las densidades parciales anódica y catódica:

$$i = i_a + i_c \quad (8)$$

Cuando la reacción de disolución y reducción están en equilibrio, la densidad de corriente de intercambio (i_0) es igual a las velocidades de cada una de estas dos reacciones:

$$i = 0 \text{ al equilibrio entonces } i_a = i_c = i_0 \quad (7)$$

Esto no implica que la velocidad de reacción de disolución (i_d) o la reacción de reducción (i_c) sea cero, sino que las velocidades de reacción son iguales pero en sentido contrario.

Existen dos casos límites importantes en la ecuación de Butler-Volmer, el primero se presenta con sobrepotenciales grandes o aproximaciones de alto campo, para ello se utiliza la ecuación de extrapolación de Tafel y el otro caso ocurre con valores bajos de sobrepotencial o aproximación de bajo campo, el cual se basa en la técnica de resistencia a la polarización. A continuación se describen estas dos técnicas.

1.2. Técnicas Electroquímicas utilizadas en el campo de la Corrosión

Dado la naturaleza electroquímica de los procesos de corrosión, se han aplicado diferentes técnicas electroquímicas con el propósito de determinar la velocidad de corrosión. Sus ventajas residen en el corto tiempo en que se lleva a cabo y su alta confiabilidad.

A continuación se describen los tres métodos más utilizados para evaluar la velocidad de corrosión: el gravimétrico, en el cual se determina la velocidad global o promedio a partir de la pérdida de peso, extrapolación de Tafel y el de resistencia de polarización. En las dos últimas técnicas se determina la velocidad de corrosión instantánea^{7,8}.

1.2.1. Extrapolación de Tafel

Es una técnica de alto campo para sobre-potenciales mayores a 120 mV y hasta 300 mV vs E_{corr} con velocidades de barrido de 0.1 a 0.5 mV/seg.

La técnica electroquímica de extrapolación de Tafel se fundamenta en la teoría del potencial mixto propuesta por Wagner y Traud en 1938, la cual asume que las reacciones anódicas y catódicas ocurren en cualquier sitio de la superficie en constante cambio, con una distribución estadística de posición y tiempo de las reacciones individuales, usando la relación entre densidad de corriente (velocidad de reacción electroquímica) y potencial (fuerza electromotriz)⁷.

Ahora el estado estacionario se caracteriza por el potencial de corrosión (E_{corr}) o potencial mixto. En el diagrama de Evans-Tafel (Fig.1.5), la intersección de las pendientes de Tafel le corresponde un punto en el eje de potencial denominado potencial de corrosión y en el eje de la corriente i_{corr} que es la denominada corriente de corrosión.

En el diagrama de Evans-Tafel para la reacción del hidrógeno y hierro (Fig.1.5).se representan de los componentes anódicos y catódicos de cada reacción predominan en función del Δi aplicado, para predecir la corriente total de cada reacción.

De esta forma la intersección de la dos reacciones diferentes involucradas en un proceso de corrosión se establece el potencial de corrosión (η_{corr}) que se encuentra entre los potenciales de equilibrio (η_{eq}) de las dos reacciones.

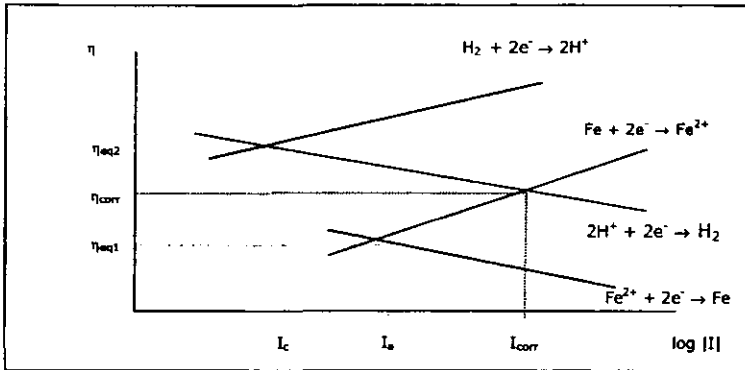


Fig. 1.5. Predicción de la corriente total de cada reacción electroquímica y la corriente de corrosión

Tafel encontró experimentalmente que la relación del flujo neto de corriente, variaba linealmente con la magnitud de la desviación que tiene el potencial de equilibrio a través de la relación:

$$\eta = a + b \log i \quad (9)$$

donde el sobrepotencial (η), es la magnitud de la desviación del potencial electroquímico del sistema, es decir, es una medida del grado de polarización de una intercara definido como:

$$\eta = E_{\text{aplicado}} - E_{\text{equilibrio}} \quad (10)$$

De acuerdo a la ecuación (6), se demostró que esta relación empírica corresponde al resultado cuando uno de los términos exponenciales predomina frente al otro que se vuelve despreciable. Cuando se polariza a cierto potencial anódico (para valores de $\eta > 120$ mV), el segundo término se hace pequeño permitiendo ser despreciado, por lo tanto la ecuación (6) queda de la siguiente forma:

$$i = i_{\text{corr}} \exp[(1-\alpha)\eta nF/RT] \quad (11)$$

Si para la reacción anódica de la ecuación (6):

$$RT/(1-\alpha)nF = \beta_a \quad (12a)$$

Y para la reacción catódica:

$$RT/\alpha nF = \beta_c \quad (12b)$$

Entonces

$$i = i_{\text{corr}} \exp[(1-\alpha)\eta nF/RT] = i_{\text{corr}} \exp[\eta/\beta_a] \quad (13)$$

sacando logaritmo natural se tiene:

$$\ln i = \ln i_{\text{corr}} + \eta/\beta_a \quad (14)$$

Sacándole logaritmo queda:

$$2.3 \log i = 2.3 \log i_{\text{corr}} + \eta/\beta_a \quad (15)$$

Despejando η se tiene:

$$\eta = 2.3\beta_a \log i - 2.3\beta_a \log i_{\text{corr}} \quad (16)$$

Y si $a = -2.3\beta_a \log i_{\text{corr}}$ y $b = 2.3\beta_a$, entonces se obtiene la ecuación (9) que es la ecuación de Tafel:

$$\eta = a + b \log i$$

De acuerdo con la ecuación anterior, gráficamente las curvas de polarización describen la variación del potencial y de la corriente que permiten el estudio de los efectos de la concentración y de los procesos de activación en las velocidades de reacciones catódicas y anódicas.

Básicamente la técnica se lleva a cabo de la siguiente forma:

1. Consiste en polarizar el material metálico a diferentes potenciales, tanto en sentido anódico como catódico (máximo 300 mV anódicos y 300 mV catódicos).
2. Después se identifican las zonas lineales (activacionales) de ambas curvas que abarquen al menos 1 década de longitud.
3. Se extrapolan dichas zonas lineales al E_{corr} hasta la intersección de ambas rectas (Fig.1.6.).
4. Por ultimo se utilizan las Leyes de Faraday para convertir la densidad de corriente i_{corr} a velocidad de corrosión:

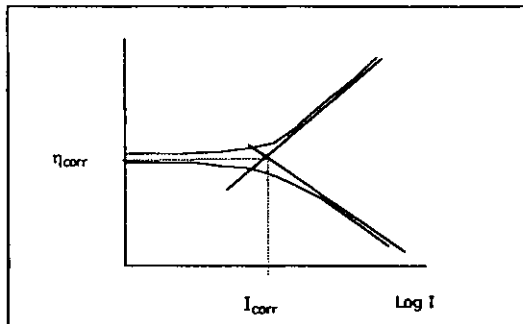


Fig.1.6. Extrapolación de Tafel

La primera ley de Faraday expresa que la cantidad total de electricidad (Q), en coulombs, que pasa por cualquier punto de un circuito eléctrico es igual al producto de la corriente (I), en Amperes, con el tiempo (t), en segundos:

$$Q = I \cdot t \quad (17)$$

Despejando I se tiene:

$$I = Q/t = \text{coulombs/seg} = \text{Amperes} \quad (18)$$

Si se parte de la i_{corr} que esta en Amperes entonces se tiene:

$$\text{Ampere} = \frac{\text{Coulomb/s}}{\text{Ampere}} * \frac{\text{Coulomb}}{\text{s}} * \frac{\#\text{mol}}{\#\text{eq}} * \frac{\#\text{eq}}{96500 \text{ C}} * \frac{\text{g (PM)}}{\#\text{mol}} = \frac{\text{g}}{\text{s}}$$

donde g/s se multiplica por la densidad del material (mg/mm^3) y por el área de exposición (mm^2) obteniendo como resultado la velocidad de corrosión, que generalmente sus unidades son en mm/año . La velocidad de corrosión obtenida por este método es una velocidad instantánea.

Este método resalta las características electroquímicas de un proceso de corrosión, ya que por éste es posible conocer los valores de las pendientes de Tafel, el η_{corr} , la i_{corr} y si se extrapolan las pendientes a los valores de los η_{α} es posible obtener la i_0 de cada reacción involucrada.

La técnica es extremadamente rápida comparada con la de perdida de peso, las pendientes de Tafel β_a y β_c pueden utilizarse en la ecuación de Stern-Geary para calcular la velocidad de corrosión, una vez que previamente se haya calculado el valor de la resistencia a la polarización, R_p .

No obstante, varias desventajas experimentales pueden estar asociada con la extrapolación de Tafel, a pesar de esto, a velocidades de barrido de 0.1 mV/s con rangos de potencial de 250mV se requiere cerca de 45 minutos⁷.

1.2.2. Resistencia de Polarización (R_p)

Esta técnica se aplica para sobrepotenciales normalmente de $\pm 20\text{mV}$ llamada aproximación o técnica de bajo campo.

Stern y Geary demostraron que existía una relación lineal entre el potencial y la corriente aplicada a potenciales poco alejados del potencial de corrosión, definiendo la resistencia de polarización como la tangente a la curva de polarización en el η_{corr} :

$$R_p = [d\eta/di]_{\eta_{corr}} \quad (19)$$

Para relacionar la R_p con i_{corr} se parte de la ecuación general de cinética electroquímica (6), en donde se hace la primera derivada, en el punto η_{corr} quedando de la siguiente forma:

$$[d\eta/di]_{\eta_{corr}} = 1/2.3 \cdot i_{corr} (1/\beta_a + 1/\beta_c) \quad (20)$$

Sustituyendo en (19) se llega a lo siguiente:

$$R_p = \frac{1}{i_{corr}} \left(\frac{\beta_a \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)} \right) \quad (21)$$

Despejando i_{corr} se tiene:

$$i_{corr} = \frac{1}{R_p} \left(\frac{\beta_a \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)} \right) \quad (22a)$$

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (22b)$$

donde β_a, β_c son valores de las pendientes de Tafel anódicas y catódicas respectivamente de un sistema electroquímico, para un sistema donde se desconozcan las pendientes de Tafel generalmente se toman valores de 120 mV/dec para cada pendiente tafeliana^{7a}.

Otra forma de partir es mediante la ley de Ohm la cual expresa que:

$$V = i \cdot R \quad (23)$$

De la ecuación (23) se saca la primera derivada que es la ecuación (19), la cual es igual a una diferencia de potencial entre una diferencial de corriente, esta diferencia es igual a la diferencia entre dos puntos, siendo igual a la pendiente:

$$R_p = \Delta E / \Delta i = (y_2 - y_1) / (x_2 - x_1) = m \quad (24)$$

Sustituyendo en (22a):

$$i_{\text{corr}} = \frac{1}{m} \left(\frac{\beta_a \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)} \right) \quad (25)$$

Ahora bien, con la i_{corr} se puede calcular la velocidad de corrosión utilizando las leyes de Faraday como anteriormente se hizo.

Se dice que es una técnica de bajo campo porque el potencial aplicado nunca es removido muy lejos del potencial de corrosión, por lo que la superficie no es afectada significativamente después del experimento.

La Resistencia a la Polarización es un procedimiento extremadamente rápido para la determinación de las velocidades de corrosión. La rapidez de registro es de 0.1 mV/s, a un rango de potencial de 20 mV y solo se requieren menos de 10 minutos^{7,8}.

1.2.3. Técnica Gravimétrica (Pérdida de Peso)

La técnica gravimétrica consiste en determinar la velocidad global o promedio a partir de la pérdida de peso experimentada por probetas metálicas sumergidas en un electrólito durante un periodo determinado. Una vez eliminado los productos de corrosión formados sobre la probeta se obtiene una medida de la velocidad de corrosión pesando al inicio y al final de la exposición mediante la siguiente ecuación:

$$V_{\text{corr}} = (m_i - m_f) / \rho A t \quad (26)$$

donde V_{corr} es la velocidad de corrosión (mm/año), m_i es la masa inicial (mg), m_f la masa final (mg), ρ es la densidad del material (mg/mm³), A el área de exposición (mm²) y t es el tiempo de exposición (años).

Esta técnica de pérdida de masa es la más utilizada en los estudios de corrosión atmosférica ya que es simple y precisa. Se debe tomar en cuenta que los productos de corrosión deben retirarse de la muestra sin atacar al metal base, para ello se emplean distintas soluciones

específicas para cada metal de acuerdo a la norma ASTM G2-90 "Preparación, Limpieza y Evaluación de Especímenes de Ensayos de Corrosión"³⁰.

Este método es muy sensible a la forma de manipular las muestras y sobre todo a su limpieza química cuando existen productos de corrosión.

Esta técnica gravimétrica se aplica al ensayo "Alambre sobre Tornillo" o ensayo CLIMAT (Classification of Industrial and Marine Atmospheres), que consiste en la evaluación de pérdida de peso que experimenta un alambre enrollado sobre un tornillo metálico o de plástico expuesto durante un cierto tiempo en la atmósfera bajo estudio (Fig.1.7.). Este ensayo "alambre sobre tornillo" favorece la acumulación de líquidos corrosivos en los resquicios teniendo como consecuencia una alta relación superficie/masa del alambre, esto acelera el proceso de corrosión, siendo por lo tanto una herramienta muy valiosa en lo referente a la corrosión galvánica dentro de la corrosión metálica atmosférica.

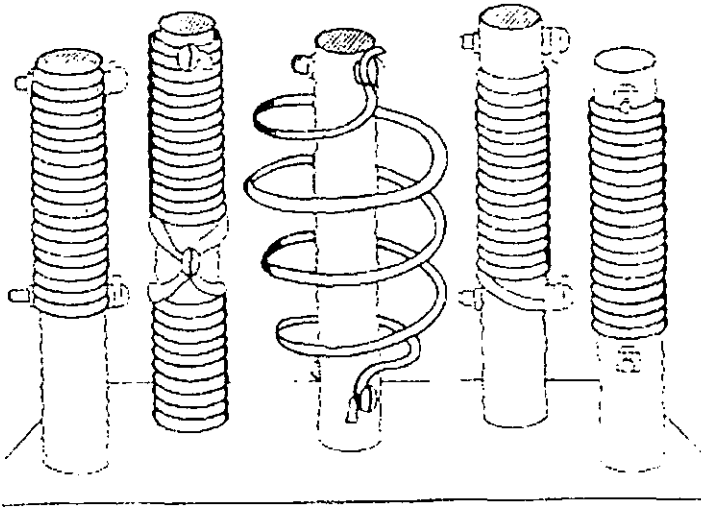


Fig.1.7. Probetas "alambre sobre tornillo".

Esta técnica inicialmente fue desarrollada por Bell Telephone Laboratories para realizar estudios de corrosión galvánica en la atmósfera³¹. Posteriormente, Doyle y Gordard la emplearon para evaluar la corrosividad atmosférica en cortos intervalos de tiempo.

En la actualidad la compañía ALCAN utiliza las probetas de alambre sobre tornillo de plástico y alambre suelto (en espiral) para conocer la corrosividad general de una determinada atmósfera. El par alambre-plástico suprime el efecto galvánico y el alambre suelto queda eliminado, además se elimina el efecto del resquicio⁰.

Existen otras técnicas electroquímicas que pueden usarse para estudiar el fenómeno de corrosión:

TÉCNICAS DC
<ul style="list-style-type: none"> ■ <i>Técnica de barrido</i> <ul style="list-style-type: none"> • Extrapolación de Tafel • Resistencia a la polarización (Rp) • Voltamperometría Cíclica • Polarización Potenciodinámica (PD) ■ <i>Técnica basadas en tiempo</i> <ul style="list-style-type: none"> • Potenciostática (PS) • Galvanostática (GS) • Ecorr (potencial a cc) vs. Tiempo ■ <i>Reactivación Potenciocinética (RE)</i> ■ <i>Corrosión Galvánica (GA)</i>
TÉCNICAS AC
<ul style="list-style-type: none"> ■ <i>Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)</i>
TÉCNICA DE RUIDO ELECTROQUÍMICO

1.3. Corrosión Atmosférica

La corrosión atmosférica es la causa más frecuente de la destrucción de los metales y aleaciones. Es una forma o tipo de corrosión que resulta de la interacción entre una atmósfera natural y un material metálico expuesto en la misma.

Los principales factores que afectan a los materiales desde el punto de vista de su exposición a la atmósfera son los climáticos y químicos.

La corrosión atmosférica puede clasificarse en³⁾:

- a) Corrosión seca. Se produce en los metales que tienen una alta energía libre de formación de óxidos. Cuando se tiene un metal a altas temperaturas y no se tiene presencia de un electrolito por ejemplo la oxidación del hierro con aire y a temperatura por encima de 500°C.
- b) Corrosión húmeda. Requiere de la humedad atmosférica, y aumenta cuando la humedad relativa excede un valor crítico, frecuentemente por encima del 70%.
- c) Corrosión por mojado. Se origina cuando se expone el metal a la lluvia o a otras fuentes de rocío de agua.

1.3.1. Características de la Corrosión Atmosférica

El mecanismo de corrosión es de naturaleza electroquímica, por lo tanto hay un proceso anódico y uno catódico. El electrolito es una capa de humedad sobre la superficie del metal cuyo espesor varía desde capas muy delgadas (μm) hasta capas que mojan perceptiblemente el metal (mm).

En el proceso anódico, el metal se disuelve en la capa del electrolito, en la que la concentración se eleva hasta la precipitación de un compuesto poco soluble. En el proceso catódico bajo la capa de humedad, la mayoría de los metales se corroen por el proceso de reducción de oxígeno.

La resistencia óhmica entre la zona catódica y la anódica de las minúsculas pilas de corrosión que se distribuyen sobre el metal, es grande cuando el espesor de la capa de humedad es pequeño.

Por lo tanto, la corrosión atmosférica es una forma o tipo de corrosión que resulta de la interacción entre una atmósfera natural y un material metálico expuesto en la misma. Por atmósfera natural debe entenderse tanto la propia del exterior como del interior de lugares bajo abrigo. Las características físicas más importantes de una atmósfera natural son la temperatura, por lo general comprendida entre -20°C a 60°C y el grado de humedad relativa (HR), entre 20 y 100% generalmente. Por otro lado los contaminantes atmosféricos como los cloruros o dióxido

de azufre son uno de los principales factores químicos que afectan la intensidad del fenómeno corrosivo en la atmósfera.

1.3.2. Factores que determinan la Intensidad de los Procesos de Corrosión Atmosféricos.

De acuerdo a las características de la corrosión atmosférica los factores más determinantes en un proceso de corrosión son factores de tipo climáticos o de tipo meteorológicos, como es la humedad y tiempo de humectación. Por otra parte se encuentran los factores químicos que vienen siendo los contaminantes. Cabe mencionar otros factores como: las condiciones de exposición, composición del metal y las propiedades del óxido formado sobre la superficie metálica; estas son menos importantes pero de alguna forma afectan la corrosión atmosférica.

Factores climáticos

La humedad es la característica atmosférica más importante que se relaciona directamente con el proceso de corrosión, ya que es el origen del electrólito necesario en el proceso electroquímico.

Los factores que influyen en la formación de películas de humedad sobre la superficie metálica son: la precipitación atmosférica (lluvia o niebla), condensación de la humedad (cuando la HR sobrepasa 100%), condensación capilar, condensación química y condensación por adsorción.

La corrosión de un material en la atmósfera se presenta de forma discreta a lo largo del tiempo que la superficie permanece húmeda o mojada (tiempo de humectación) de acuerdo con la siguiente expresión:

$$C_t = \sum_{i=1}^n v_i T_i$$

donde:

C_t - es la corrosión total o pérdida de masa a lo largo del tiempo.

v_i - es la velocidad de corrosión registrada en los intervalos de tiempo considerados

T_i - es el tiempo de humectación de la superficie metálica

T_1 es igual a la suma del número de horas (t_i) donde la humedad relativa es igual o mayor a 80% que es donde ocurre la corrosión significativa. Este parámetro es el más importante en la corrosión atmosférica.

$$\tau_1 = \sum_{i=1} t_i$$

El tiempo de humectación incluye factores como la temperatura ambiente la cual está afectada por la insolación y nubosidad del sitio, la precipitación pluvial, el viento, la humedad relativa, etc.

Temperatura. Cuando se aumenta la temperatura, la velocidad de las reacciones electroquímicas se incrementan acelerando la evaporación de la humedad depositada sobre el metal, a su vez descendiendo la concentración de oxígeno que junto con otros gases disueltos en ocasiones, puede producir cambios en las propiedades protectoras de las capas de productos de corrosión. En otros casos la temperatura no afecta apreciablemente, pero cuando se tienen atmósferas muy contaminadas puede existir la corrosión aun a -5°C . En general esta variable se considera menos importante que la contaminación ambiental y el tiempo de humectación.

HR y precipitación pluvial. Cuando hay una precipitación pluvial, el metal se cubre de agua lo que acelera la corrosión debido a que la difusión de O_2 a través de la capa suele ser el factor controlante de la velocidad de corrosión. En ocasiones el rocío y la minúscula niebla que no lava la superficie metálica pueden ejercer un papel más importante que la lluvia, claro que dependen de los periodos de humectación que deben de ser del mismo orden.

Viento. La dirección y la velocidad del viento arrastran los contaminantes hacia los metales lo cual influye en la corrosión. Se ha encontrado que las mayores velocidades de corrosión se localizan sobre superficies expuestas verticalmente de cara al viento, lo que se recomienda que las superficies tengan una inclinación de 45° sobre la horizontal.

La climatología del lugar donde se encuentran expuestos los materiales es un factor fundamental en la corrosión atmosférica de los metales.

Factores químicos

Uno de los factores que determina la intensidad del fenómeno corrosivo en la atmósfera es la composición química de la misma. Por ello los contaminantes atmosféricos son los principales factores químicos que afectan a los materiales desde el punto de vista climatológico.

La contaminación atmosférica se define como "la presencia en el aire de sustancias extrañas, sean éstas gaseosas, sólidas o la combinación de ambas, en cantidad y durante un tiempo de permanencia que puede provocar efectos nocivos para la salud y un deterioro de los bienes de uso y del paisaje".

Los contaminantes atmosféricos de mayor importancia son: partículas suspendidas totales, ozono (O_3), monóxido de carbono (CO), dióxido de nitrógeno, NO_x y dióxido de azufre (SO_2).

El NaCl (como Cl^-) y el SO_2 son los principales contaminantes corrosivos de la atmósfera, éstos ejercen un efecto estimulador de la corrosión en las superficies metálicas humectadas ya que aumentan la actividad de la película acuosa. El NaCl se incorpora desde las zonas marinas, teniendo sus efectos principales cerca de la orilla del mar (zonas costeras), en donde el aire transporta grandes cantidades de sal produciendo una continua atomización de agua. El SO_2 se presenta en zonas urbanas e industriales como lluvia ácida, siendo proveniente de la combustión de sólidos y líquidos que contienen azufre.

El SO_2 tiene una relevancia especial por el efecto que tiene en los procesos de corrosión atmosférica y por su incidencia directa en la velocidad de corrosión de los metales expuestos a la atmósfera. Los metales no ferrosos consumen el SO_2 formando sulfatos metálicos, en tanto que la oxidación del hierro y del acero, los sulfatos son hidrolizados formando óxidos generando el ácido sulfúrico. También otra característica importante es que el SO_2 es más soluble que el oxígeno, lo cual origina que a concentraciones muy bajas en la atmósfera se puedan obtener películas de humedad sobre la superficie metálica con altas concentraciones de SO_2 causando el deterioro del metal.

El SO_2 y NO_x en la atmósfera son transportados por corrientes de aire a grandes distancias permitiendo tener el tiempo suficiente para oxidarse y formar ácidos correspondientes que regresan como precipitación ácida.

En el laboratorio, se han analizado los efectos de los óxidos de nitrógeno en mezcla con SO_2 y NO_x , observándose diferentes efectos en función del metal a analizar. En el caso del acero y del aluminio, el efecto es de inhibidor, para el cobre, plata y oro el efecto es acelerar la corrosión y por último para el caso del zinc el efecto es no significativo¹⁴.

Dentro de los contaminantes corrosivos en la atmósfera se encuentran los compuestos nitrogenados que en solución incrementan la humedad en la superficie de los metales, como las partículas inertes (silicio) y las partículas absorbentes (carbón de leña). El NO_x proviene principalmente de la combustión de gasolina en los vehículos automotores. También se encuentra el sulfuro de hidrógeno, responsable del deslustre del cobre y de la plata.

El O_3 y el HCl pueden afectar a la velocidad de corrosión, pero existe poca información cuantitativa que permita entender su influencia, nociva.

Agresividad atmosférica'

Como se ha mencionado, la corrosión de los metales en la atmósfera está influida por un gran número de variables, como son los factores climáticos y los químicos, estos factores por lo general están relacionados uno con el otro, así que para una determinada atmósfera la corrosión de un metal no solo dependerá de un solo factor ya sea químico o climático sino que por lo general será la combinación de ambos. Los factores que se consideran de suma importancia dentro de la corrosión atmosférica son el tiempo de humectación y los niveles de SO_2 y NaCl (ISO 1992¹⁵)

La clasificación de la contaminación debida al SO_2 para atmósferas exteriores estándar, se presenta en la tabla 1.2.

Tabla 1.2

Velocidad de deposición SO ₂ mg/m ² día	Concentración SO ₂ mg/m ³ ó ppm	Categoría
<10	<0.012	P ₀
> 10 - 35	0.012 - 0.04	P ₁
>35 - 80	0.04 - 0.09	P ₂
>80 - 200	0.09 - 0.25	P ₃

Observaciones:

- i. Las cantidades de SO₂ determinadas por deposición, P_a, ó volumétricamente, P_v, son equivalentes a efectos de clasificación. La relación entre ambas magnitudes puede formularse aproximadamente como:

$$P_v = P_a \cdot 0.8$$

- ii. La velocidad de deposición y la concentración de SO₂ representan un promedio anual.
- iii. Cualquier concentración inferior a P₀ se considera despreciable desde el punto de vista de la corrosión.
- iv. Una contaminación por encima de P₃ se considera extrema y es típica en determinados microclimas.

La clasificación de la contaminación por atomizaciones o aerosoles salinos que se propone en la tabla representada por el nivel de NaCl, tiene que ver con atmósferas exteriores en ambientes marinos.(tabla 1.3).

Tabla 1.3

Velocidad de deposición de NaCl	
mg/m ² día	Categoría
<5	S ₀
5 - 100	S ₁
100 - 500	S ₂
500 - 1500	S ₃

Observaciones:

- i. La clasificación anterior está basada en la determinación de la velocidad de deposición de cloruros por el método de la candela húmeda.
- ii. Los resultados obtenidos por la aplicación de diferentes métodos para la determinación del contenido salino de la atmósfera no son siempre directamente comparables ni convertibles, entre ellos.
- iii. La porción más significativa de la contaminación es la causada por el NaCl, siendo la restante debida a MgCl₂, KCl y otros constituyentes del agua de mar.
- iv. La concentración de NaCl está expresada como promedio anual [mg/m² día].
- v. Las velocidades de deposición inferiores a S₀ se consideran como despreciables para el ataque corrosivo.
- vi. Grados de contaminación por encima de S₃ se consideran extremos.
- vii. Los aerosoles salinos dependen fuertemente de las variables que influyen en el transporte de las partículas salinas tierra adentro, tales como: dirección del viento, velocidad, topografía local, etc. La situación geográfica y las condiciones climáticas pueden cambiar la distancia afectada por la salinidad tierra adentro.

La corrosividad de la atmósfera se divide en cinco categorías (ISO 1992*), tabla 1.4.

Categoría	Corrosividad
C1	Muy baja
C2	Baja
C3	Media
C4	Alta
C5	Muy alta

Tabla 1.4. Categorías de la corrosividad de la atmósfera

En la tabla 1.5 se muestran los valores numéricos correspondientes a la velocidad de corrosión del primer año de exposición para cada una de las categorías antes mencionadas (ISO 1992a).

Tabla 1.5

Categoría	Pérdida de peso				Profundidad PIC μm
	<i>acero</i>	<i>zinc</i>	<i>cobre</i>	<i>aluminio</i>	
C1 g/m ² μm	1-10 0.15-1.25	<0.7 <0.1	<0.9 <0.1	despreciable despreciable	— —
C2 g/m ² μm	10-200 1.25-25	0.7-5 0.1-0.7	0.9-5 0.1-0.6	<0.6 <0.25	20
C3 g/m ² μm	200-400 25-50	5-15 0.7-1.2	5-12 0.6-1.3	0.6-2 0.25-0.8	50
C4 g/m ² μm	400-650 50-80	15-30 1.2-4.2	12-25 1.3-2.8	2-5 0.8-2	50-150
C5 g/m ² μm	>650 >80	>30 >4.2	>25 >2.8	>5 >2	>150

Observaciones:

- i. El criterio de clasificación propuesto, está basado en probetas rectangulares planas.

1.4. Corrosión Atmosférica en México y sus Consecuencias Económicas y Tecnológicas en las diferentes Atmósferas del País.

La corrosión de los materiales como consecuencia de la agresividad atmosférica, es uno de los graves problemas causados por los avances de la tecnología. La exposición de materiales en medios acuosos, como la corrosión clásica de materiales metálicos en agua marina, la

exposición de estructuras metálicas en atmósferas marinas y/o industriales, la exposición a metales fundidos, escorias fundidas, etc., son algunos ejemplos de la corrosión atmosférica.

Una encuesta realizada sobre los problemas que plantea la corrosión a la Industria Química Mexicana (Ciencia y Desarrollo núm. 64 p. 103, septiembre-octubre 1985), ha señalado la incidencia del fenómeno corrosivo en más de un 90% de las empresas encuestadas. Las pérdidas económicas son cuantiosas sumando miles de millones de pesos.

Una planta puede gastar \$2,000,000 dls. anuales en pinturas, sobre todo debido al alto costo de la mano de obra, pero los gastos ocasionados por la corrosión no corresponden solamente por pérdida de material y de elementos de construcciones, sino también a una serie de actividades industriales, como aquellas que se dedican por completo a producir productos para impedir la corrosión. Otro problema que ocasiona gastos, son las pérdidas en productividad en las plantas por fallas y paros ocasionados por corrosión, problemas de contaminación del medio ambiente y de los productos como fugas de materiales tóxicos.

Las pérdidas por corrosión están directamente relacionadas con el tipo de atmósferas donde se encuentran expuestos los materiales. Estas atmósferas pueden ser de tipo rural, urbana, marina o industrial.

A finales de la década de 1980 se inician los grandes proyectos en el campo de la corrosión atmosférica, cabe señalar que el más importante ha sido el proyecto Mapa Iberoamericano de Corrosión Atmosférica, MICAT, teniendo como participantes catorce países entre ellos figuran Argentina, Colombia, Cuba, España, Portugal, y otros; cuyos objetivos son los siguientes:

- Un mayor conocimiento de los mecanismos de corrosión atmosférica en las distintas atmósferas de Iberoamérica.
- Establecer expresiones matemáticas que permitan el cálculo de la corrosión atmosférica en función de parámetros climáticos y de contaminación.
- Elaborar un Mapa Iberoamericano de Corrosividad Atmosférica.

Es decir, que sirviera para tener un amplio conocimiento de la ubicación de zonas donde se presenten diversos niveles de corrosividad y poder realizar comparaciones de zonas del

territorio nacional que presenten similares condiciones atmosféricas. Esta información es de gran utilidad durante el diseño y construcción de obras ingenieriles. Además la información contenida en estos mapas ayudan a realizar estimaciones de la repercusión económica de la contaminación atmosférica en los costos de la corrosión.

Los estudios sobre la corrosividad atmosférica en México son relativamente recientes, el último material publicado fue Corrosividad atmosférica (MICAT-México) desarrollado por Liboria Mariaca, Joan Genescá, Jorge Uruchurtu y Luis Salvador¹².

En 1988, México es invitado a participar en el proyecto Mapa Iberoamericano de Corrosión Atmosférica, MICAT, colaborando con cuatro estaciones ubicadas en Cuernavaca, Acapulco, Ciudad Universitaria D.F. y San Luis Potosí.

La metodología del proyecto, se basa principalmente en la determinación de las velocidades de corrosión de metales, seguida en el programa ISOCORRAG, realizada bajo la norma International Standard Organization (ISO). México realizó un estudio sistemático (la cuarta probeta) de diversos aspectos del mecanismo de corrosión y del ataque sufrido por los metales expuestos mediante la aplicación de la técnica de resistencia de polarización y ruido electroquímico.

De acuerdo a la clasificación de la corrosividad atmosférica, ISO 9223 (capítulo anterior), se ha intentado realizar una clasificación de las atmósferas de México para los cuatro metales típicos como son el acero al carbono, el cinc, el cobre y el aluminio:

Acero al carbono. La corrosividad de las atmósferas hacia este material es baja (C2) a excepción de la estación de ensayo de San Luis Potosí, en donde hay mayor presencia de SO_2 en la atmósfera (categoría P1, 17.4 mg /m día), siendo la corrosividad moderada (C3). Las categorías de corrosividad estimadas por los parámetros medioambientales para las estaciones de estudio corresponden a baja-moderada que son para las estaciones que no muestran presencia de cloruros, mientras tanto para la estación marina corresponde a la clasificación de moderada.

Cinc. La respuesta de la corrosividad para este material es la misma (C3) en todas las estaciones de ensayo, correspondiendo la misma corrosividad estimada por parámetros medioambientales.

Cobre. La corrosividad estimada para este metal por parámetros medioambientales corresponde a una corrosividad moderada (C3) en las cuatro estaciones de ensayo. Es de destacar la alta agresividad (C3) que exhibe la atmósfera de Acapulco. La corrosividad atmosférica de las estaciones están dentro de la clasificación C2, sin embargo, la estación de San Luis Potosí se encuentra entre los límites de C2 y C3.

Aluminio. La respuesta de corrosividad para este material es desde baja, moderada y alta. Cabe destacar la alta agresividad (C4) que exhibe la atmósfera de la estación de ensayo de Acapulco, mientras que la estación de San Luis Potosí es moderada (C3) y baja en las estaciones restantes. Sin embargo, las estimaciones por parámetros medioambientales entran dentro de las categorías moderada y moderada alta. La corrosividad moderada alta corresponde para la atmósfera marina, siendo la corrosividad moderada (C3) para las estaciones restantes.

También otro estudio reciente que se incluyó en el proyecto MICAT-México fue el que se llevo a cabo en el norte de la Península de Yucatán y el Caribe Mexicano teniendo como atmósferas: rural (R), rural urbana (RU) y marina costera (MC). La agresividad corrosiva de estos ambientes fueron clasificados de acuerdo con la Norma ISO 9223. Los sitios R Y RU presentan para el acero al bajo carbono (AISI 1019) categorías de agresividad con clasificación C2 o C3 \geq C5 para las MC. Basándose en las velocidades anuales de corrosión del cobre y del zinc (ambos electrolíticos), las atmósferas del tipo R y RU son clasificadas con categoría de agresividad C3 o C4, y los MC con \geq C5. Prácticamente todas las atmósferas estudiadas presentan un nivel más bajo de contaminación por SO₂ clasificado con P₀. Los valores de depósito con cloruros muestran que éste es por el momento el principal contaminante en los sitios de prueba y que puede ser clasificado con categorías S₁ y S₃.

Lo anterior facilita llevar a cabo rápidas estimaciones de la gravedad de posibles daños por corrosión de estos metales. Cabe reconocer que la información anterior es válida para condiciones similares y al menos sirven para revelar algunas tendencias de la corrosión atmosférica en México

De los resultados obtenidos por las técnicas electroquímicas, se concluye que los óxidos formados en atmósferas rurales son fácilmente desprendibles de la superficie y que poseen un bajo efecto barrera, en cuanto a los óxidos formados en ambientes contaminados éstos mejoran sus características protectoras (cohesión, compactación y adherencia); y por último en

los ambientes marinos, los óxidos formados son más protectores por tener una película más compacta y tiene tendencia a sufrir corrosión por picadura cuando se rompe esta película en lugares específicos.

Cabe señalar que los productos de corrosión formados dependen de la atmósfera a la cual hayan sido expuestos y el tiempo de exposición de las probetas. La composición de los productos de corrosión depende de una gama de factores climatológicos, por lo que es tan complejo su estudio, por lo que no se puede generalizar el efecto de la atmósfera sobre los materiales metálicos, como consecuencia el fenómeno de corrosión se debe estudiar en forma individual para cada metal y para cada tipo de atmósfera.

1.5. Alcances y Modalidades de Aplicación de la Técnica de Ruido Electroquímico en la Ingeniería de Corrosión, sobre todo en Corrosión Atmosférica.

Un área de la electroquímica que se ha visto particularmente beneficiada por la técnica de ruido electroquímico ha sido la ingeniería de corrosión. Esta técnica ha sido empleada en estudios relacionados con los procesos de corrosión desde principios de los 80's¹³, cobrando en los 90's una importancia preponderante para explicar la dinámica de los mecanismos electroquímicos^{14,17,21}. Estudios preliminares de las características electroquímicas en los fenómenos de corrosión localizada en particular el ataque por picadura y crevice, estableció la sensibilidad de la técnica para la detección de cambios espontáneos en los procesos de corrosión.

La aceptación de la técnica de ruido electroquímico no quiere decir que sea universal, aunque en términos prácticos ha sido utilizada exitosamente por muchos años para dar seguimiento a los problemas de corrosión en situaciones donde las técnicas electroquímicas convencionales no son aplicables.

Como ya se ha dicho, la técnica se ha empleado para determinar la velocidad de corrosión, calculando una resistencia en ruido, R_n , que ha resultado en muchos casos comparablemente igual al valor de la resistencia a la polarización, R_p .

Cualquier inicio de corrosión localizada dará una caída lineal de potencial seguido de una recuperación exponencial del potencial. Cuando las condiciones se vuelven agresivas, estos eventos son más frecuentes. La frecuencia de estos eventos oscilatorios se relacionan con el área del electrodo y por lo tanto con la probabilidad estadística de la ocurrencia del rompimiento localizado de la película u óxido protector en un momento determinado.

1.5.1. ¿Qué es el Ruido Electroquímico y qué produce?

El término ruido comúnmente lo relacionamos con un sonido no deseado, pero cabe mencionar que para una persona será no deseado, para otra si lo es, por ejemplo, oír música dentro de la casa será agradable, para la casa de a lado solo será ruido. Un mecánico experto, puede interpretar el ruido en el motor para identificar fallas o bien para saber en que condiciones se encuentra.

En el estudio del ruido electroquímico se tiene que hacer algunos cambios conceptuales, pero en general los principios son similares al del mecánico para identificar las fallas en el motor. El principal cambio es que no se está tratando con sonidos audibles, sino con fluctuaciones de potencial y de corriente. De esta manera el ruido electroquímico se manifiesta como fluctuaciones espontáneas de potencial y/o de corriente de baja frecuencia (<10Hz) y de baja amplitud (1 mV)^{13,14,15}.

El ruido en potencial corresponde a fluctuaciones de potencial durante un proceso de corrosión, y es típicamente medido como la diferencia de fluctuación entre un electrodo de trabajo y un electrodo de referencia, o entre dos electrodos de trabajo nominalmente idénticos^{16,17}.

La estructura de las fluctuaciones de potencial se pueden explicar en términos de un sistema corrosivo desplazándose del estado pasivo al de corrosión generalizada. En estado pasivo el potencial se mantendrá esencialmente constante; cualquier fluctuación será lenta en periodos de tiempo largos.

Es importante reconocer que la medición de las fluctuaciones de ruido dependerá de la técnica de medición empleada y en particular en el rango de frecuencias incluidos en la

medición. Un procedimiento típico de medición de muestras de potencial, es alrededor de una muestra por segundo, con una medición de longitud de banda de 0.5 Hz con frecuencias que oscilan de 0 a 0.5 Hz.

El ruido en corriente son las fluctuaciones en corriente durante un proceso de corrosión y comúnmente es medido como el flujo de corriente galvánica entre dos electrodos nominalmente idénticos^{16,17}.

Cuando se ejerce un control potencioestático solo es posible medir ruido en corriente y cuando es un control galvanostático solo se puede determinar el ruido en potencial. En condiciones de circuito abierto se pueden aplicar ambos tipos de ruido, que es lo que normalmente se realiza.

Es muy importante tomar en cuenta, que el ruido en potencial es muy sensible en procesos de rompimiento de película y en etapas de iniciación de la corrosión localiza, mientras que el ruido en corriente es más sensible una vez que el proceso alcanza la propagación del mismo; de aquí la importancia de obtener ambas mediciones al mismo tiempo.

1.5.2. Métodos de Análisis

La técnica de ruido electroquímico como ya se ha mencionado, es muy sensible y útil particularmente en situaciones donde los procesos incluyen procesos de rompimiento de la película pasiva, ya que caracteriza la forma y el tipo de corrosión generada mediante un análisis estadístico.

Varios métodos en el análisis de datos de ruido electroquímico pueden proveer información concerniente a la naturaleza de los procesos de corrosión y a la magnitud de la velocidad de corrosión del sistema. La validación y la interpretación de los datos puede depender de la tecnología empleada para procesar la señal electrónica.

Esencialmente hay dos tareas principales para monitorear los procesos de corrosión localizada:

- 1) Identificar el tipo de corrosión localizada.
- 2) Estimar la velocidad de corrosión.

Para la medición del ruido electroquímico, la instrumentación puede ser digital y analógica. El primer método, envuelve registros de fluctuaciones de manera discreta a intervalos de tiempo característicos llamados "series de tiempo". Posteriormente se realiza un análisis estadístico, espectral (transformada Discreta de Fourier) y un análisis transitorio, que suministra información cinética y mecánica del sistema. Este método es adecuado para la investigación de estudios desarrollados donde la intención es caracterizar la respuesta de sistemas específicos.

El segundo método, envuelve el tratamiento de las señales usando filtros y amplificadores electrónicos, dando como resultado una salida de voltaje proporcional de la desviación cuadrática media (*r.m.s.*) de la señal de ruido; el análisis de estos datos pueden indicar la velocidad y los mecanismos de corrosión.

Los métodos típicos de análisis incluyen un análisis estadístico como: media, desviación estándar, skew, kurtosis, coeficientes de distribución de probabilidad, análisis transitorios, y transformadas en la frecuencia de dominio real; las transformadas de Fourier o Máxima Entropía Espectral son las técnicas más comúnmente empleadas. Estos métodos principalmente utilizan el análisis de los datos, digitalizando la señal de corriente y potencial obtenidos de la serie de tiempo. Estos métodos aunque son técnicas estadísticas son comúnmente empleadas en otros procesos de información de instrumentación analógica.

El número de muestras es una propiedad particular de los datos; la mayoría de los algoritmos de FFT operan sobre N muestras, donde N es igual a 2 elevado a un exponente entero, de aquí que $(2)^{10}$ corresponda a 1024 datos, tamaño mínimo recomendado para un análisis espectral. Por lo tanto los intervalos de tiempo son por lo general lecturas de 0.25 a 1 seg, y con recolecciones de al menos 1024 datos. Estas series de tiempo se han desarrollado significativamente gracias a los avances de la tecnología en computo, teniendo una facilidad de manipularlas para obtener información del fenómeno de forma cuantitativa como cualitativa.

1.5.3. Análisis Estadístico

El análisis estadístico de la serie de tiempo es un método simple y rápido para la interpretación del ruido electroquímico.

La base de la serie de tiempo se define por la distribución de los valores usualmente expresados como función de la probabilidad acumulativa, equivalente a la función de densidad de probabilidad. Quizá de modo sorprendente es raro ver la distribución gráfica para la señal de ruido electroquímico y en su lugar se atiende el uso de parámetros estadísticos que describen las propiedades de la distribución.

A continuación se definen algunos parámetros de acuerdo al tipo de información estadística que pueden proporcionar:

Media

Puede ser calculada como el promedio de todos los valores de la serie de tiempo. La media de potencial es el promedio del potencial de corrosión y puede ser interpretado convencionalmente. Generalmente no es considerada para formar parte de la medición de ruido electroquímico. La media de la corriente usualmente se espera que sea cero cuando se está midiendo la corriente entre dos electrodos nominalmente iguales, pero en la práctica raramente es cero, aunque sí se debe decir que hay pequeñas diferencias que se encuentran alrededor de cero debido a la conducta de la corrosión en los dos electrodos.

$$\bar{x}_n = \frac{1}{n} \sum_{t=1}^n x_t \quad (27)$$

Varianza

La varianza es la medición del promedio de la energía de la señal ac. La varianza de la señal depende según el rango de frecuencias incluidas en la señal. La varianza tiene unidades de V^2 o A^2 y a veces se refiere como la energía de l ruido.

$$m_{2,n} = \frac{1}{n} \sum_{t=1}^n (x_t - \bar{x}_n)^2 \quad (28)$$

Desviación Standard (σ)

La desviación standard, (σ), es simplemente la raíz cuadrada de la varianza; se relaciona con la amplitud del trazo de la serie de tiempo. La desviación standard es utilizada para calcular R_n , f_{rms} y LI.

$$\sigma = (m_{2,n})^{1/2} \quad (29)$$

Desviación cuadrática media (rms)

El valor de rms es la raíz cuadrada del valor promedio del cuadrado del potencial o de la corriente. En términos prácticos es una medición de la energía disponible de la señal incluyendo el efecto de cualquier dc o media del potencial o corriente.

$$rms = \frac{1}{n} \sum_{t=1}^n x_t^2 \quad (30)$$

Skew

Es una medida simétrica de la distribución (Fig. 1.8). Nos dice que tan positivo o negativo se aleja de la distribución normal. Este parámetro es adimensional. Cuando la skew tiene un valor de cero implica que la distribución está simétricamente alrededor de la media.

$$Skew = m_{3,n} / (m_{2,n})^{3/2} \quad (31)$$

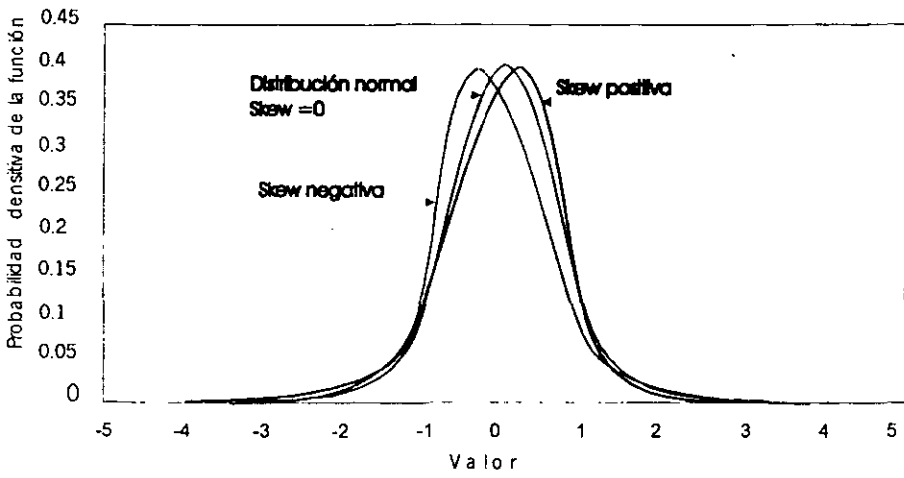


Fig. 1.8. Distribución de la Skew

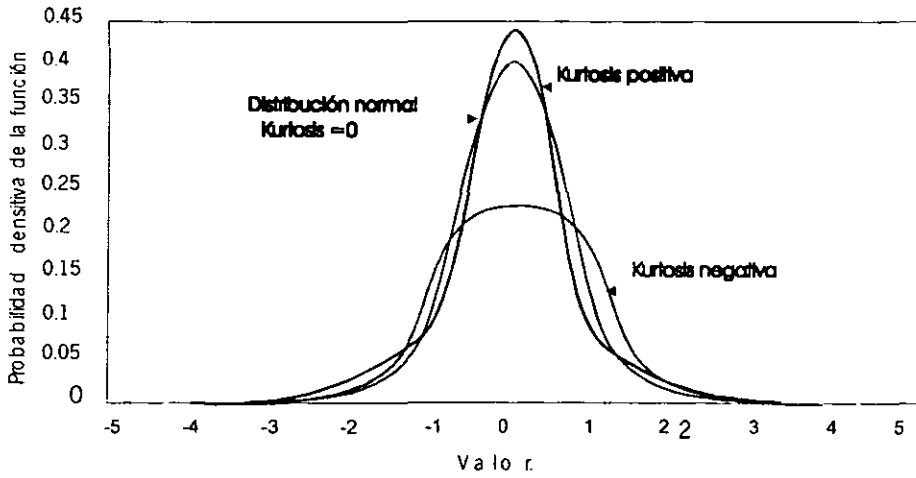


Fig. 1.9. Distribución de la Kurtosis

Kurtosis

La Kurtosis es una medición de la forma de la distribución comparada con la distribución normal (Fig. 1.9), una Kurtosis con valores positivos supone que la distribución es más punteada que la normal, mientras que para valores negativos, supone una punta más ancha que la distribución normal. Cuando la Kurtosis tiene el valor de cero implica que la distribución tiene la forma similar a la distribución normal.

$$\text{Kurtosis} = m_{4,n} / (m_{2,n})^2 \quad (32)$$

Resistencia en Ruido (Rn)

La resistencia en ruido se define como la desviación estándar del potencial entre la desviación estándar de la corriente entre dos electrodos de trabajo como se expresa en la siguiente ecuación.

$$Rn = \sigma_v / \sigma_i \quad (33)$$

Recientemente la resistencia en ruido se ha utilizado considerablemente en la investigación de los fenómenos de corrosión, encontrándose en forma empírica equivalente a la resistencia de polarización (R_p)^{18,21}, siendo un sustento más sólido en la evaluación de corrosión uniforme por medio de la técnica de ruido electroquímico, inclusive se ha encontrado la relación entre un análisis teórico en resistencia en ruido basado en los fundamentos teóricos electroquímicos, llegando a la conclusión que la resistencia en ruido es equivalente a la R_p y en realidad es una forma especial de resistencia de polarización lineal llamada resistencia estadística de polarización lineal^{19, 20}.

Además también se ha combinado con la técnica de Espectroscopia de Impedancia Faradaica (EIS) mostrando que el ruido puede ser utilizado para determinar los mecanismos y la velocidad de corrosión de un sistema electroquímico, por ejemplo, la corrosión por picadura en acero inoxidable se ha estudiado usando estas técnicas con soluciones de 0.5% NaCl y 5% NaCl, y agua potable²². El acero inoxidable en ácido sulfúrico también ha obtenido buenos resultados²².

Índice de Localización (LI)

Como ya se dijo anteriormente la técnica de ruido electroquímico tiene una gran aplicación en el estudio de fenómenos de corrosión localizada y una manifestación de ello, es el llamado Índice de Localización, que es otro parámetro estadístico que se ha utilizado en el análisis de la señal de ruido en corriente y que se define como la relación que existe entre la desviación estándar(σ) y el valor rms de la corriente (I_{rms})^{14,15}.

$$LI = \sigma / I_{rms} \quad (34)$$

Para calcular I_{rms} se tiene la siguiente ecuación:

$$I_{rms} = \sqrt{(\text{media})^2 + (\sigma)^2} \quad (35)$$

Los valores del índice de localización que puede tomar están contemplados entre cero y uno. Eden²¹ y otros han reportado la clasificación para el índice de localización, la cual se muestra en la tabla 1.5.

<i>Valor de índice de localización</i>	<i>Tipo de corrosión esperada</i>
0.001 < LI < 0.01	corrosión uniforme
0.01 < LI < 0.1	corrosión mixta
0.1 < LI < 1.0	corrosión localizada

Tabla 1.5. Correlación entre el índice de localización y el tipo de corrosión esperada.

Análisis Espectral

Los dos métodos comúnmente utilizados para estimar la energía espectral en estudios de ruido electroquímico son la Transformada Rápida de Fourier (FFT) y el Método de Máxima Entropía (MEM). Las integrales de Fourier proporcionan el medio para obtener la representación

del dominio en frecuencia (espectro) de una señal, a partir de la representación en el dominio del tiempo.

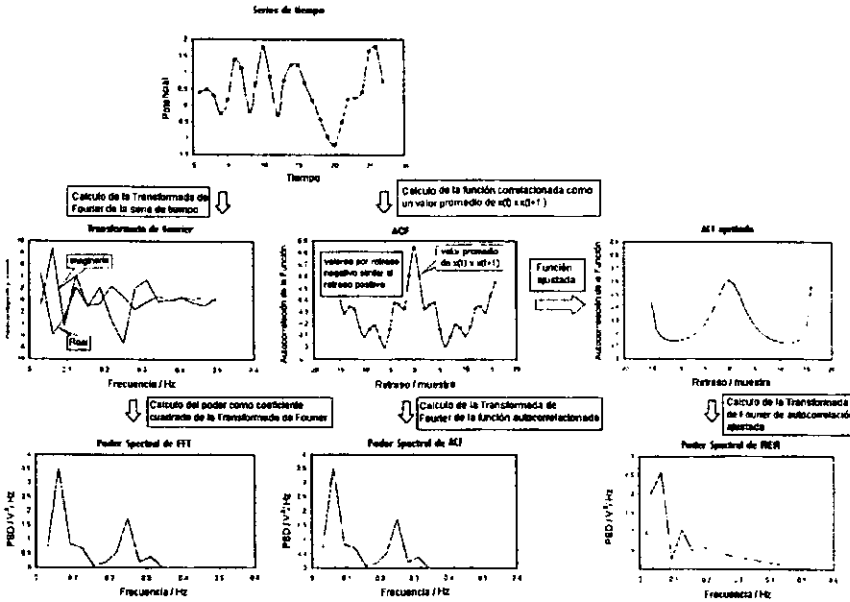


Fig. 1.10. Métodos para calcular el Poder Espectral

Cuando se obtienen las gráficas de potencial contra tiempo, se realiza un análisis espectral mediante el método de la transformada Rápida de Fourier, logrando así una gráfica denominada espectro de potencia, al convertir ésta a escala logarítmica se llega una respuesta gráfica de densidad espectral a baja frecuencia (Fig. 1.10.).

1.5.4. Medición práctica de Ruido Electroquímico

La siguiente sección es concerniente con los aspectos más prácticos en la medición de ruido electroquímico. Es de reconocerse que para hacer las mediciones de ruido pueden utilizarse una extensa variedad de instrumentación.

Los sensores pueden ser diseñados para el laboratorio o para el control en una planta, sus diseños dependerán del tipo de medición de ruido emprendida. El orden del diseño de cada sensor dependerá según la aplicación y el tipo de proceso de corrosión que se quiera monitorear. La primera consideración es que los elementos (electrodos) necesitan estar eléctricamente aislados. Hay una gran variedad de medios que pueden ser competentes para aislar, como el caso de los polímeros (en aplicaciones para bajas temperaturas), vidrio (inertes) y cerámicos (para aplicaciones donde se necesita altas temperaturas y bajas presiones).

En particular se debe considerar los siguientes factores^{14,23}:

- ❖ Tipo y velocidad de corrosión. Se debe de tomar en cuenta el tipo de proceso de corrosión y deberá contar con suficiente información acerca del tipo de corrosión, y en especial cuando se trata de velocidades altas de corrosión o cuando el fenómeno de corrosión localizado se trate de picadura.
- ❖ Conductividad del medio ambiente. La corriente medida por el sistema estará directamente afectada por la conductividad del medio ambiente, de aquí que en muchos casos la velocidad de corrosión y la medición de la corriente se relacionen con la conductividad de la solución.
- ❖ Requerimientos especiales-aplicaciones específicas. Se debe tomar en cuenta la temperatura y la presión de operación para saber con que materiales se pueden trabajar en el diseño del sensor, es decir, que sean adecuados para un sistema en particular.

CAPÍTULO II

2. TÉCNICA EXPERIMENTAL

La corrosión atmosférica es un proceso cinético lento, por lo que las pruebas de medición de corrosión requieren largos periodos de tiempo de exposición. Sin embargo, se ha considerado el empleo de técnicas electroquímicas de uso común como alternativas en el estudio de dicho fenómeno. Estas técnicas pueden reemplazar los procesos clásicos gravimétricos de acuerdo al sistema bajo estudio.

Dentro de las técnicas electroquímicas más utilizadas en el estudio de la corrosión atmosférica, sobresalen la de Resistencia a la Polarización y la de Impedancia Electroquímica; en ambas técnicas, el sistema se perturba por medio de una señal externa y se estudia la respuesta para evaluar el comportamiento del material¹⁸, no obstante, como técnica alternativa que se emplea en la actualidad, es la aplicación de Ruido Electroquímico (EN) aquí el sistema bajo estudio no se perturba y lo que se estudia son las variaciones naturales, en corriente y potencial producidas por la cinética de las velocidades electroquímicas durante el proceso de corrosión.

2.1. Técnica de Ruido Electroquímico.

Tradicionalmente se ha evaluado la corrosividad de la atmósfera mediante el empleo de las probetas de alambre sobre tornillo obteniendo resultados en tan solo 3 meses, que en comparación con las probetas rectangulares convencionales el tiempo de obtención de resultados es de un año. Este tipo de probetas permiten obtener la información total del proceso corrosivo inherente a los ensayos naturales, siendo confiable y reproducible.

La técnica de ruido electroquímico podría dar resultados en tiempos aun más cortos, sin embargo, en este trabajo de investigación llevado a cabo mediante esta técnica, fue necesario tener referencia de las probetas de alambre sobre tornillo para caracterizar el tipo de atmósfera que de ante mano se sabía que era una atmósfera simulada en presencia de cloruros a diferentes concentraciones.

Respecto a la técnica de alambre sobre tornillo se utilizaron un par Al-Cu y un par Al-Fe y en cuanto a la técnica de ruido electroquímico se emplearon los Monitores Electroquímicos de

Corrosión Atmosférica, MECA, para medir las fluctuaciones de potencial y corriente, que posteriormente con un análisis estadístico de las series de tiempo dio información del proceso de corrosión en un lapso de una semana.

Para el estudio de corrosión atmosférica por medio de la técnica de ruido electroquímico, fue necesario diseñar un monitor o sensor, el cual se adecuo a nuestro sistema electroquímico; a continuación se describen los sensores MECA, los cuales son utilizados con gran éxito en la medición de corrosión atmosférica^{18, 24, 26}.

2.2. Diseño de los Monitores Electroquímicos de Corrosión Atmosférica-MECA

La gran dificultad de la aplicación de las técnicas electroquímicas a la corrosión atmosférica estriba en la construcción de sensores electroquímicos apropiados, que permitan realizar medidas precisas en capas tan finas de electrolito como las responsables del fenómeno corrosivo, muchas veces invisibles, sobre todo cuando proceden de un proceso de adsorción en ambientes con $HR > HR_c$.

En los estudios de materiales susceptibles a corrosión por "crevice" o por "picadura", se han utilizado este tipo de sensores^{14, 24} en donde se aplican directamente las técnicas electroquímicas en la medición de la velocidad de corrosión.

Tomashov y Sereda fueron los primeros en diseñar y en utilizar las celdas electroquímicas multilaminares conocidas como monitores electroquímicos de corrosión atmosférica-MECA, sin embargo, el gran progreso se debió a Mansfeld y colaboradores así como a trabajos de investigadores suecos, noruegos y estadounidenses principalmente²⁵.

Partiendo del último diseño del conocido modelo MECA²⁵, el cual esta constituido por 13 láminas de 0.5 mm de espesor y 25 mm de longitud, seis funcionan como ánodos, seis como cátodos y la central como electrodo de referencia. Esta última se deja sin conectar con las otras láminas metálicas con la finalidad de compensar los efectos inductores del ánodo y del cátodo, permitiendo obtener curvas de polarización que coinciden prácticamente en su totalidad con las que se obtienen con un electrodo de referencia clásico de calomelanos saturado, SCE.

Basándose en las recomendaciones que se deben de tomar en cuenta en el diseño del monitor o sensor, se opto por utilizar los monitores MECA, ya que resultan adecuados en la medición de la corrosión atmosférica. Con la modificación de que el sensor fuera de cuatro electrodos de trabajo, cuatro contraelectrodos y un electrodo de referencia, debido a que en estudios recientes²⁸ éste diseño permitió obtener gráficas de polarización representativas de la corrosión atmosférica en la ausencia de capas de electrofilito visible, que los anteriores modelos MECAs no lo registraban.

2.3. Cámara de Niebla Salina

Este método de niebla salina es usualmente utilizado para probar recubrimientos orgánicos o inorgánicos en metales y aleaciones, está pensada para reproducir la corrosión que ocurre en la atmósfera conteniendo un rocío de sal. Sin embargo, se ha observado que tanto en las diferentes aleaciones como en los diferentes sistemas de recubrimientos, el grado de agresividad de la cámara salina no necesariamente corresponde al mismo orden de magnitud con la atmósfera de un ambiente marino o de un ambiente de una zona costera. Esta prueba marina ha sido más utilizada para la evaluación de la resistencia relativa de un tipo específico de recubrimiento protector, por ejemplo recubrimientos electro depositados.

En nuestro caso la cámara de niebla salina se utilizó para simular una atmósfera salina con cloruro de sodio (NaCl), otros estudios han utilizado sulfatos (estudios realizados por estudiantes de maestría), esto con el fin de obtener resultados acelerados para poder clasificar los tipos de atmósferas mediante la técnica de alambre sobre tornillo, mientras que por la técnica de EN poder evaluar la cinética de los procesos de corrosión.

La cámara de niebla salina cumplió con los siguientes requisitos de acuerdo a las normas ASTM y NOM:

- Estándares ASTM.
 - B.287 método de prueba de niebla salina con ácido acético.
 - B.368 método de prueba, aceleración del cobre en niebla salina con ácido acético (prueba Cass)

D.609 método para la preparación de láminas para aplicar pinturas barnices, lacas y productos relacionados.

D.1193 especificación para el agua como reactivo.

D.1654 método para la evaluación de probetas pintadas o recubiertas, sujetas a un medio ambiente corrosivo.

E.70 método de prueba de pH de soluciones acuosas con electrodo de vidrio.

- Norma Oficial Mexicana.

DGN-D-122-1973. Determinación de las propiedades de resistencia a la corrosión de partes metálicas con recubrimientos, empleadas en vehículos automotores. Método de niebla salina.

DGN-D-63-1975. Determinación de las propiedades de resistencia a la corrosión de partes metálicas con recubrimientos. Método de niebla salino-acética cobre acelerada (Cass).

DGN-D-24-1973. Determinación de las propiedades de resistencia a la corrosión de partes metálicas con recubrimientos, empleadas en vehículos automotores. Método de niebla salino-acética.





La cámara de niebla salina (Fig. 2.1) esta constituida por: un recipiente de solución salina, un suministro de aire comprimido adecuadamente acondicionado, un humidificador de aire, una o más boquillas de atomización, soportes de especímenes, dispositivos para calentar la cámara y los medios de control necesarios.

2.3.1. Materiales y reactivos

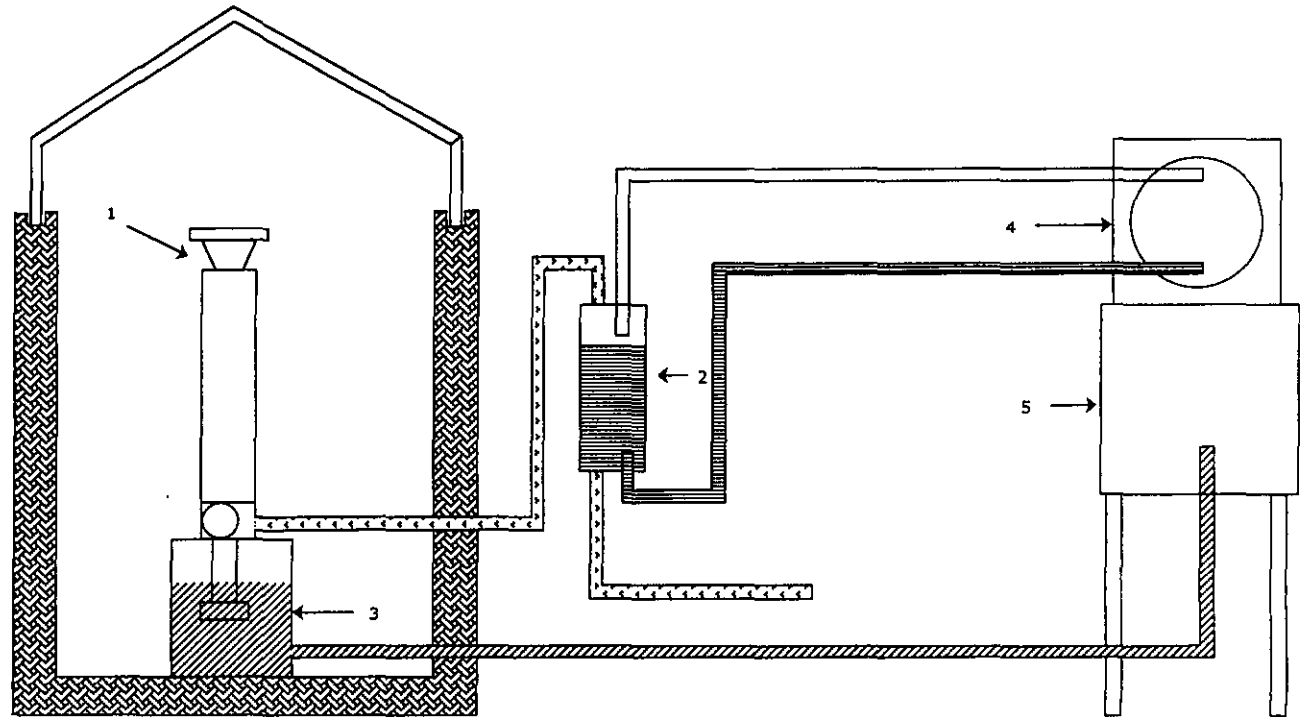
La solución salina que se manejó requirió que la concentración de cloruro de sodio tuviera una densidad específica de 1.025 a 1.040 a 25 °C. La solución se preparó disolviendo 5 ± 1 partes en peso de NaCl en 95 partes de agua destilada. El agua destilada no contuvo más de 200 ppm de sólidos totales.

El NaCl estuvo sustancialmente libre de níquel y cobre, no conteniendo en base seca más de 0.1% de yoduro de sodio y no más de 0.3% de impurezas totales. El pH de la solución estuvo entre 6.0 a 7.2 a 35 °C (temperatura a la cual se atomiza el electrolito).

FIG. 2.1. CAMÁRA DE NIEBLA SALINA

-  Aire
-  Chaqueta con agua e inhibidor de corrosión
-  Solución salina
-  Agua destilada

- 1. Atomizador
- 2. Torre de humedad.
- 3. Tanque de agua salina.
- 4. Tanque de almacenamiento de agua destilada.
- 5. Tanque de almacenamiento de agua salina.



2.3.2. *Condiciones de operación de la cámara*

Temperatura. Debe mantenerse a 35 ± 2 °C.

Atomización y cantidad de niebla. Deberán colocarse por lo menos dos recolectores en la zona de exposición de la niebla, de tal manera que no goteen solución de las probetas o cualquier otra fuente que pudiera contaminar la solución recolectada. La niebla debe ser tal, que por cada 80 cm² de área expuesta a la acción de la misma, se recolecten en cada recolector de 1 a 2 ml de solución por hora, esto debe basarse en un estudio de 16 horas mínimo.

Concentración. La concentración de la solución de NaCl recolectada debe ser del $5 \pm 1\%$ de NaCl. La concentración requerida debe tener una densidad específica de 1.025 a 1.040 a 25 °C.

2.3.3. *Preparación de la muestra*

Las muestras con recubrimientos metálicos deben limpiarse; el método de limpieza es opcional dependiendo de la naturaleza de la superficie y de los contaminantes, no deben usarse abrasivos excepto pasta de óxido de magnesio puro ni disolventes que depositen películas protectoras o corrosivas. Para el acero inoxidable se pueden utilizar soluciones de ácido nítrico, tal y como lo describe la norma ASTM G2-90 "Preparación, Limpieza y Evaluación de Especímenes de Ensayos de Corrosión"⁹⁰.

2.3.4. *Colocación de la muestra*

Las muestras deben colocarse o suspenderse paralelamente a la dirección principal de flujo de la niebla a través de la cámara, basándose en la superficie dominante a probar. No deben tocarse uno con otro, es decir, no se debe presentar el efecto galvánico.

Las gotas de solución acumuladas en el techo o cubierta de la cámara no deben caer sobre los especímenes que se están probando.

- a) Las gotas de solución acumuladas que caen de los especímenes no deben regresar al recipiente de la solución salina.

- b) Los materiales empleados en la construcción de la cámara deben ser de tal naturaleza, que no sean afectados por la acción de la niebla ni que afecten a la corrosividad de los especímenes ensayados.

Los períodos de exposición recomendables son 16, 24, 48, 96, 200, 240, 500 y 720 h.

2.3.5. Método de Niebla Salino-acética cobre acelerada (Cass)

Es otro método que se aplica para evaluaciones rápidas de recubrimientos decorativos de cobre-níquel-cromo o níquel-cromo, estos recubrimientos son comúnmente aplicados sobre aceros, aluminio anodizado y fundiciones con base de zinc empleado para servicios de operación moderadamente agresivos.

En este método se utiliza la solución cupro-salina en medio ácido; esta solución se obtiene agregando un gramo de cloruro de cobre ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) grado analítico a cada 3.8 litros de solución de sal, se disuelve y se mezcla la solución perfectamente. El pH de la solución se debe ajustar a 3.1 y 3.3 con el ácido acético glacial.

2.4. Técnica de Alambre sobre Tornillo (ensayo CLIMAT).

De acuerdo a los resultados obtenidos por Doyle y Wright²⁷ se concluyó que el nivel relativo de corrosividad marina puede determinarse utilizando el dispositivo Al-Fe y se denominó al Índice de Corrosividad Marina (I.C.M.) como *a la pérdida de peso (en porcentaje) sufrida por el aluminio cuando se expone el mencionado par durante tres meses en una atmósfera marina*. Asimismo, el nivel relativo de corrosividad industrial, Índice de Corrosividad Industrias (I.C.I.), se determina utilizando un par Al-Cu.

Basándose en una extensa investigación, Doyle y Wright²⁸ clasificaron arbitrariamente las atmósferas industriales y marinas, reportando solamente cinco categorías de corrosividad de acuerdo a los índices I.C.I. e I.C.M., reportados en las tablas 2.1 y 2.2 respectivamente.

Tabla 2.1. Clasificación de los niveles de corrosividad industrial (I.C.I.), basada en datos CLIMAT, para el par Al-Cu

I.C.I.	Clasificación	Significado
0-1	Despreciable	Áreas rurales y suburbanas
>1-2	Moderada	Áreas urbanas
>2-4	Moderadamente severa	Áreas urbano-industriales
>4-7	Severa	Áreas industriales
>7	Muy severa	Áreas muy industriales

Tabla 2.2. Clasificación de los niveles de corrosividad marina (I.C.M.), basada en datos CLIMAT, para el par Al-Fe

I.C.M.	Clasificación	Significado
0-2	Despreciable	Área habitable
>2-5	Moderada	Zona costera
>5-10	Moderadamente severa	Zona costera y expuesta
>10-20	Severa	Zona muy expuesta
>20	Muy severa	Zona muy expuesta, azotada por el viento y la arena

En este trabajo de investigación, el objetivo principal fue el de utilizar la técnica de alambre sobre tornillo para caracterizar el tipo de atmósfera mediante la clasificación anterior de los índices I.C.I. e I.C.M.

CAPÍTULO III

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se expuso en la cámara de niebla salina el monitor MECA junto con dos probetas CLIMAT, que consistieron en un par de Al-Fe y un par de Al-Cu; el tiempo de exposición para el monitor fue de cuatro días, mientras que para las probetas de alambre sobre tornillo fue de tres semanas

3.1. Preparación del monitor MECA.

El monitor se construyó con nueve placas de acero 1018 de acuerdo al nuevo diseño propuesto por J. A. González, E. Otero y C. Cabanas²⁶, constituido por cuatro placas que actuaron como electrodos de trabajo, otras cuatro placas como contra electrodos y una placa como electrodo de referencia; para evitar el contacto eléctrico se aislaron con placas de teflón. El arreglo se presenta en la Fig. 3.1.

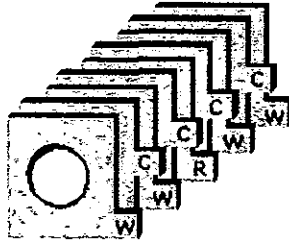


Fig. 3.1. Esquema del modelo MECA.

Las dimensiones de los electrodos de trabajo como el de referencia se especifican en la Fig. 3.2.a y la de los contraelectrodos se especifican en la Fig. 3.2.b. Para el caso de las placas de teflón las dimensiones fueron de $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$. Cabe señalar que el espesor del acero fue de 0.8 mm y de 1.5 mm para el teflón.

Una vez teniendo las placas con las dimensiones especificadas, se procedió a realizar un decapado químico con una solución 1:1 de ácido clorhídrico e inhibidor de corrosión, con el objeto de eliminar algún producto de corrosión presente en la superficie metálica. Se debe utilizar guantes, además de trabajar en la campana por los posibles gases tóxicos que se

desprenden del decapado. Después de 3 a 5 minutos, se lavaron las placas con acetona. En cuanto a las placas de teflón solo se desengrasaron utilizando acetona.

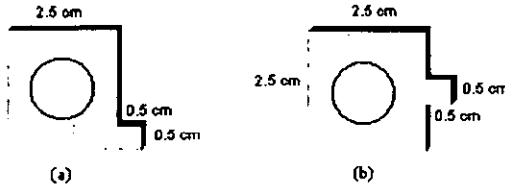


Fig. 3.2. Dimensiones de los electrodos.

Posteriormente se procedió a soldar las conexiones con soldadura de plomo-estaño a la pestaña de cada placa, de acuerdo al arreglo especificado (Fig. 3.1.). Cuando se tuvieron listas las placas con sus conexiones respectivamente, se atornillaron junto con las placas de teflón; como el teflón sirve como aislante, se intercalaron una placa con otra, de tal manera que no hubo contacto entre las placas de acero (Fig. 3.3.) Las placas deben estar muy bien atornilladas entre sí evitando cualquier acumulación de electrolito entre las placas y el teflón.

Una vez atornilladas las placas se procedió a montarlas en resina epoxica cristal, de tal manera que las placas quedaran centradas. La resina se preparó de la siguiente forma: por cada 50g se le agregaron 12 gotas de catalizador. El molde que se utilizó fue un tubo de PVC sobre una base de plástico, ambas se engrasaron previamente. A la parte de contacto entre el PVC y de la base se le agregó silicón o plastilina para evitar el derrame de la resina.

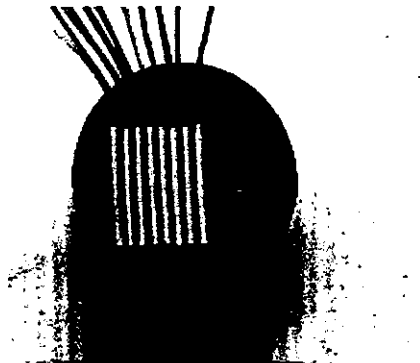


Fig. 3.3. Vista superior del sensor meca

Finalmente, después de que se desmontaron las probetas se procedió a lijar teniendo cuidado de no sacar varios planos a la vez; las lijas que se utilizaron fueron de 240, 320, 400 y finalmente de 600. Las probetas quedaron de acuerdo a la Fig. 3.4.

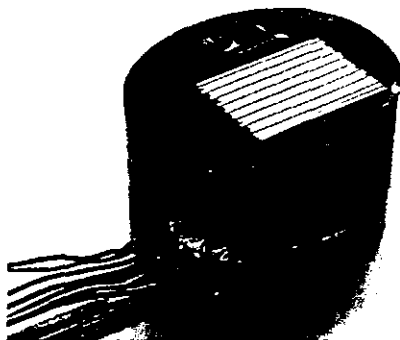


Fig. 3.4. monitor meca.

Los sensores se guardaron en bolsas de cierre hermético para evitar su contaminación y degradación.

Después del período de medición mediante la técnica de ruido electroquímico, se fueron tomando fotos por cada probeta expuesta a niebla de agua destilada, de 0.1% wt de NaCl y de 5% wt de NaCl respectivamente, en donde se observaron únicamente las características superficiales.

3.2. Ensayo CLIMAT o Técnica "Alambre sobre Tornillo".

3.2.1. Material

El material que se utilizó fue alambre de aluminio comercial de alta pureza con un diámetro de 1.5 mm, se empleó una extensión de 90 cm de acuerdo a la longitud de los tornillos utilizados.

Los tornillos fueron de cobre y acero, éstos maquinados a partir de varillas de cobre comercial y de acero 1010 respectivamente con una longitud de 10 cm y roscados con un paso

de rosca de 13 hilos por pulgada, contando con perforaciones en sus extremos para sujetar el alambre.

3.2.2. Metodología

Antes de la exposición, los alambres de aluminio se limpiaron con un algodón impregnado de acetona para remover los residuos grasos. Por su parte los tornillos de acero y cobre, fueron sumergidos en acetona durante unos minutos con el mismo fin. Previamente limpios y secos, se procedió a pesarlos, registrando el peso inicial de cada tornillo (P_1).

Posteriormente sujetando el tornillo por los extremos se fue enrollando el alambre de aluminio al tornillo. Una vez enrollado el alambre al tornillo se procedió a pesar registrando el peso inicial del par metálico correspondiente (P_2). Así para obtener el peso inicial del alambre (P_3), se sacó la diferencia entre P_2 y P_1 .

Nuevamente las probetas se guardaron en bolsas de cierre hermético para evitar su contaminación antes de la exposición.

Terminada la exposición de las probetas en el sistema de cámara de niebla salina, se procedió a desmontar los alambres de aluminio de los tornillos, esto se hizo con mucho cuidado de tal forma que si se llegara a romper el alambre, se pudieran pesar con facilidad.

Después los alambres se sometieron a una limpieza con solución decapante de ácido nítrico (HNO_3 , conc.) saturado con óxido de cromo (Cr_2O_3) a una temperatura de 20°C a 25°C durante cinco minutos, con la finalidad de eliminar los productos de corrosión y de obtener finalmente tan solo el metal desnudo. Se trabajó en la campana de extracción utilizando guantes, goggles y cubre bocas.

Posteriormente los alambres se lavaron y se secaron con acetona, para después ser pesados, registrando el peso final (P_3). El proceso se repite varias veces hasta que la variación de las mediciones de una con otra sea despreciable, para asegurarse de que los productos de corrosión efectivamente fueron removidos. Por lo general este procedimiento se repitió cuatro o cinco veces.

Se recomienda utilizar guantes en todo el procedimiento para no contaminar las probetas.

Esto se hizo de acuerdo a la norma ASTM G-2-90 "Preparación, Limpieza y Evaluación de Especímenes de Ensayos de Corrosión".

Finalmente obteniendo el peso final del alambre (P_f), se realizó el cálculo de los valores de los índices de corrosividad atmosférica (I.C.A.) en porcentaje de pérdida de peso con respecto al peso original del alambre (P_i).

$$\text{I.C.A.} = \frac{P_i - P_f}{P_i} * 100$$

3.3. Exposición en Cámara de Niebla Salina.

La cámara de niebla salina que se utilizó fue de marca Atlas Electric Devices modelo SF-500 ubicada en el Instituto Mexicano del Petróleo zona Centro, laboratorio de protección Ambiental edificio Lara Sosa.

Las condiciones de operación de la cámara de niebla salina fueron a una temperatura de 35 °C de acuerdo a norma, 47.7°C de temperatura y 6 psia de presión en la torre de humedad, según el manual del equipo.

Las concentraciones de solución salina que se manejaron fueron de 5% wt de cloruro de sodio de acuerdo a la norma ASTM B.117 y G-116-93, 0.1% wt y agua destilada.

Las probetas se colocaron en la cámara de niebla salina suspendidas paralelamente a la dirección principal de flujo de la niebla a través de la cámara. No deben tocarse una probeta con la otra, es decir, no se debe presentar el efecto galvánico (Fig.3.5).

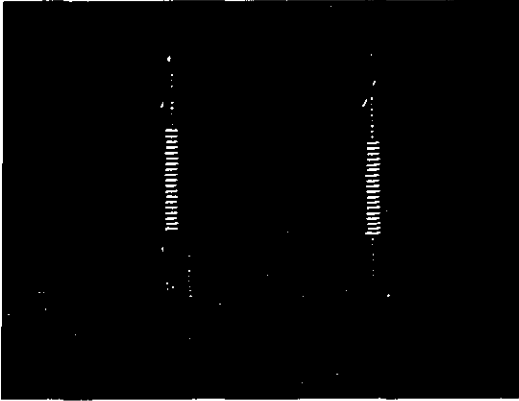


Fig. 3.5. Probetas de Alambre sobre Tornillo.

El monitor Meca se colocó de acuerdo a la Fig. 3.6 también paralelamente a la dirección principal de flujo de la niebla.

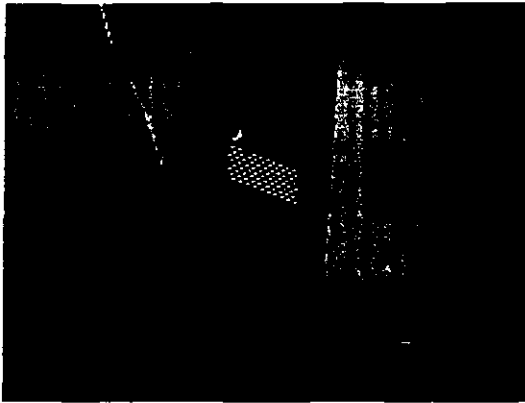


Fig. 3.6. Monitor MECA en la cámara de niebla salina

3.4. Ruido Electroquímico.

La instrumentación utilizada para el desarrollo de ruido electroquímico consistió en un equipo ACM Instruments, Auto DC, serie No. 403 proporcionado por la Universidad Nacional

Autónoma de México, Facultad de Química, Departamento de Corrosión Metalúrgica, edificio D Lab-211.

El arreglo experimental (Fig. 3.7) consistió en colocar las probetas de alambre sobre tornillo y el monitor en la cámara de niebla salina de acuerdo al punto 2.2.4. Los electrodos de trabajo y contraelectrodos del monitor MECA se cortocircuitaron conectándolos con WE1 y WE2 del equipo de ruido electroquímico; el electrodo de referencia se conecto con RE del mismo equipo, de esta forma el monitor se acopló al equipo de ruido y éste se acopló a una computadora personal de adquisición de datos.

Se investigó su comportamiento durante cuatro días, ejecutando 12 corridas de 2048 puntos por corrida, registrando el valor de potencial y corriente a una velocidad de 0.5 segundos por cada punto, con una pausa de 101 minutos entre cada corrida.

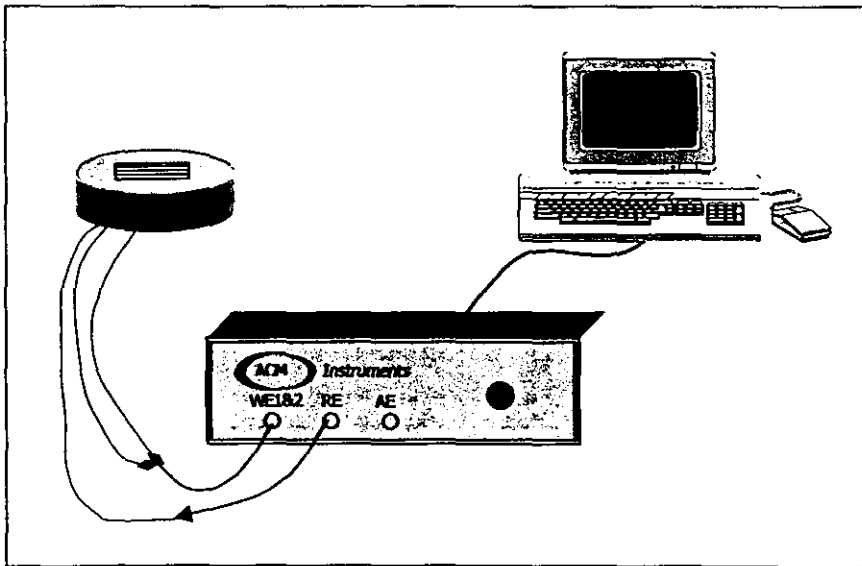


Fig. 3.7. Arreglo Experimental del monitor MECA y el equipo de EN en la cámara de niebla salina.

CAPÍTULO IV

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1. Ruido Electroquímico

De los resultados que se obtuvieron para evaluar el comportamiento del monitor MECA por medio la técnica de Ruido Electroquímico sólo se presentan en las figuras 4.1a,b, 4.2a,b y 4.3a,b la señal de ruido en potencial y en corriente de la novena corrida del tercer día respectivamente para cada concentración.

Partiendo de estas series de tiempo se procedió a realizar el análisis estadístico empleando el programa ENAnalyse.exe propiedad de Bob Cottis¹⁵.

Los parámetros que se obtuvieron a partir del análisis estadístico empleando este programa fueron la media, desviación standard, skew y kurtosis con tendencias removidas y con tendencias sin remover respectivamente, de los cuales solo se utilizaron la media y desviación standard para el cálculo de R_n , I_{rms} y LI .

Para conocer el parámetro R_n (ecuación 33) se calculó la desviación standard del voltaje (σ_v) entre la desviación standard de la corriente (σ_i) para cada corrida con 2048 puntos, ambos parámetros (σ_v , σ_i) con tendencias removidas. Los potenciales de corrosión varían especialmente en los primeros periodos de exposición produciendo una caída de potencial que se pronuncia particularmente, cuando los productos de corrosión forman una película protectora por lo que se recomienda remover estas tendencias para su análisis.

$$R_n = \sigma_v / \sigma_i \quad (33)$$

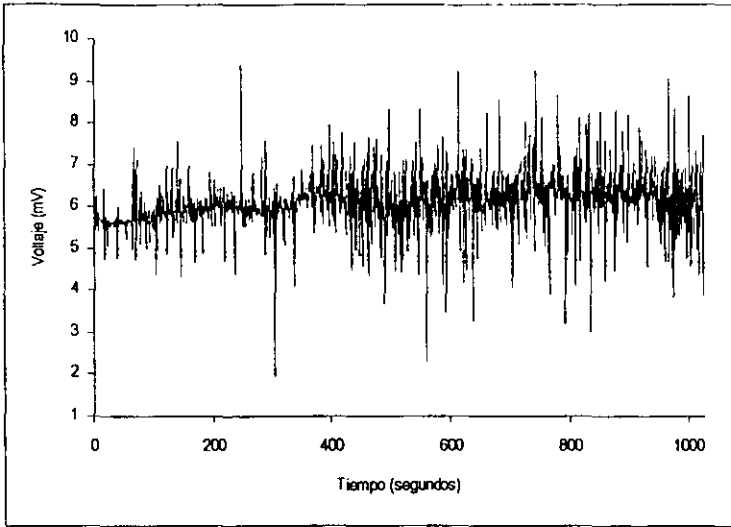


Fig. 4.1.a. Ruido en voltaje para agua destilada

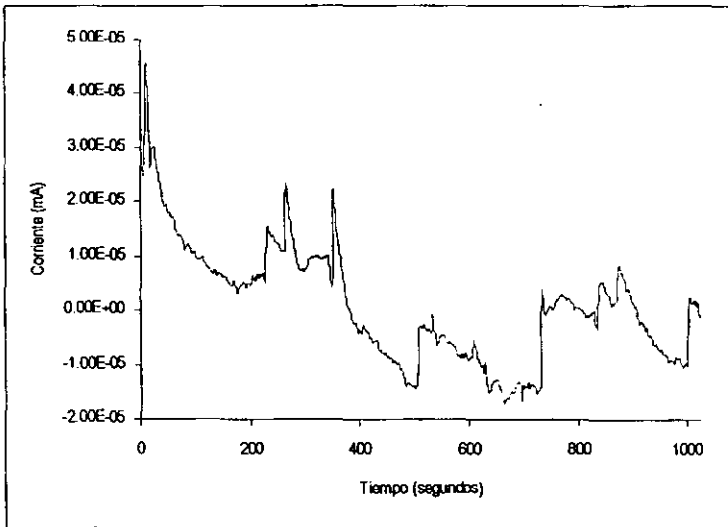


Fig. 4.1.b. Ruido en corriente para agua destilada

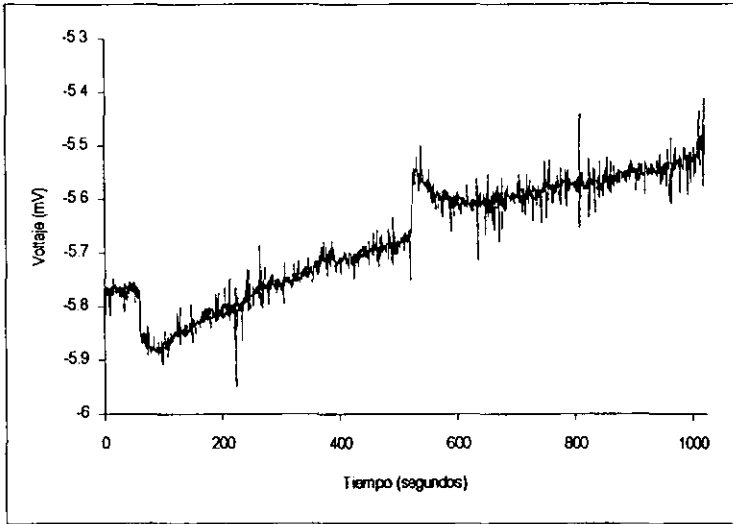


Fig. 4.2.a. Ruido en voltaje para 0.1% de NaCl

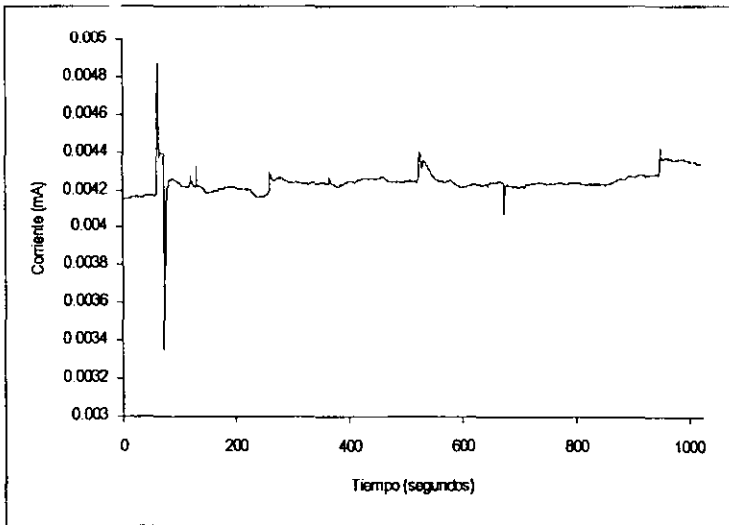


Fig. 4.2.b. Ruido en corriente para 0.1% de NaCl

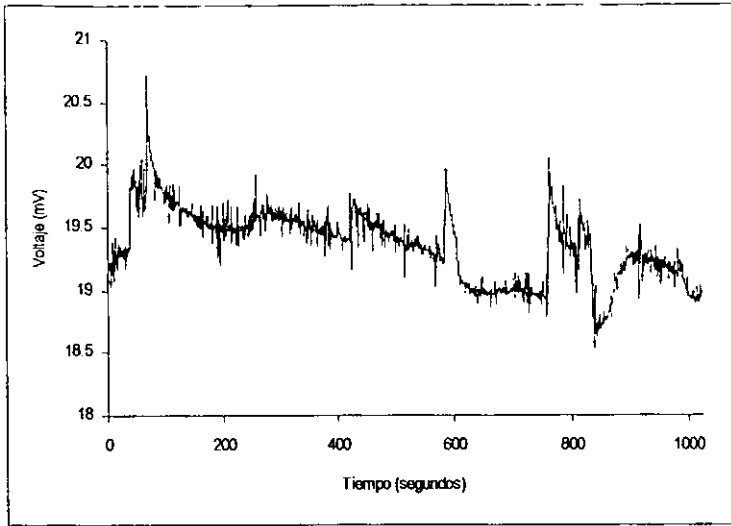


Fig. 4.3.a. Ruido en voltaje para 5% de NaCl

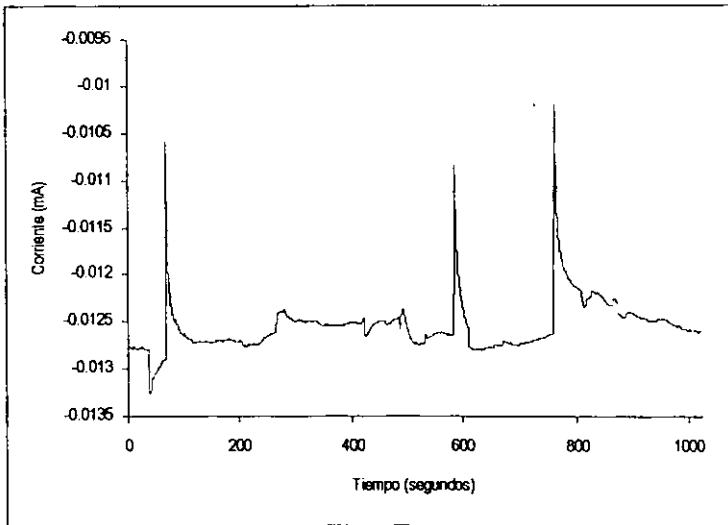


Fig. 4.3b. Ruido en corriente para 5% de NaCl

En la Fig.4.4a aparecen los valores de resistencia en ruido, R_n , que resultaron por este método para la niebla de agua destilada, de 0.1% de NaCl y de 5% de NaCl. La Fig. 4.4b es la misma que la figura 4.4a con la excepción de que es más explícita para las concentraciones de 0.1% de NaCl y 5% de NaCl.

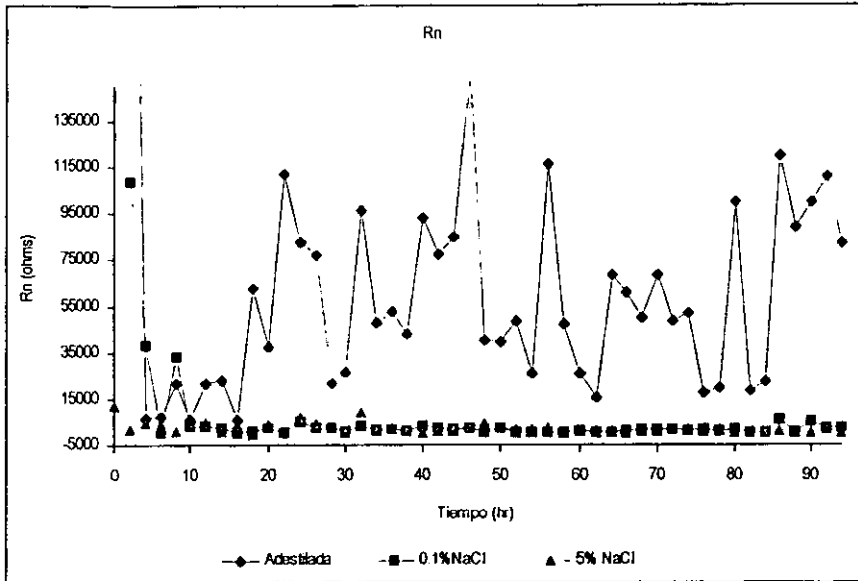


Fig. 4.4.a. Resistencia en Ruido para cada concentración

A partir de la i_{corr} calculada por la ecuación de Stern y Geary (M. Stern y A.L. Geary 1957):

$$i_{corr} = B / R_n \quad (36)$$

Donde, i_{corr} es la corriente de corrosión; R_n , es la resistencia en ruido asumiendo que R_n y R_p son semejantes^{18, 19, 20}, entonces se puede sustituir R_p por R_n ; B , es la coeficiente de Stern-Geary (ec. 22b) debido a que en nuestro sistema se desconocen las pendientes de Tafel se tomó valores de 120mV/dec para cada pendiente tafeliana, por lo que B tomó un valor de 0.026 V.

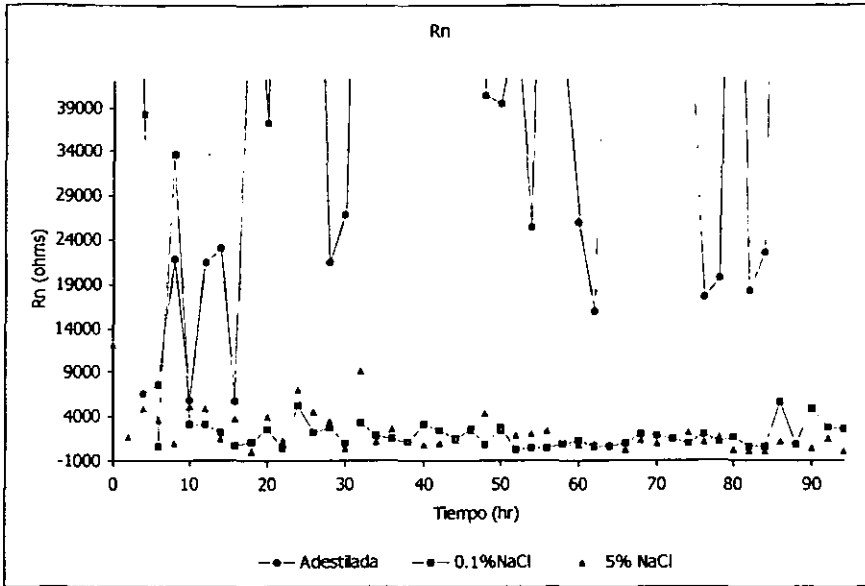


Fig. 4.4.b. Resistencia en Ruido para cada concentración

Y utilizando las leyes de Faraday multiplicando por la densidad del acero (7.85g/cm^3) y por el área de exposición del acero (80mm^2) se obtuvo la velocidad de corrosión para cada concentración como se muestra en la Fig. 4.5.

Para determinar el tipo de corrosión que se presentó en el sistema de estudio fue necesario calcular el Índice de Localización, que es igual a desviación standard de corriente sin remover la tendencia (σ_i) entre rms de la corriente I_{rms} (ec. 34), calculada para cada corrida de 2048 puntos.

$$L.I. = \sigma_i / I_{rms} \quad (34)$$

Y para obtener el valor del parámetro I_{rms} se utilizó la media de la corriente y su desviación standard (σ_i) con tendencias sin remover, ya que por definición la media con tendencia removida la reducirá a cero.

$$I_{rms} = \sqrt{(\text{media})^2 + (\sigma_i)^2} \quad (35)$$

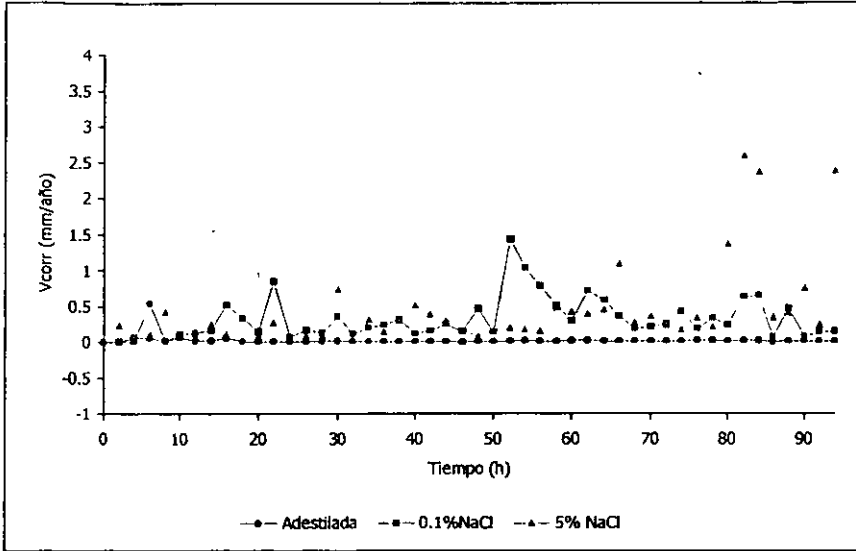
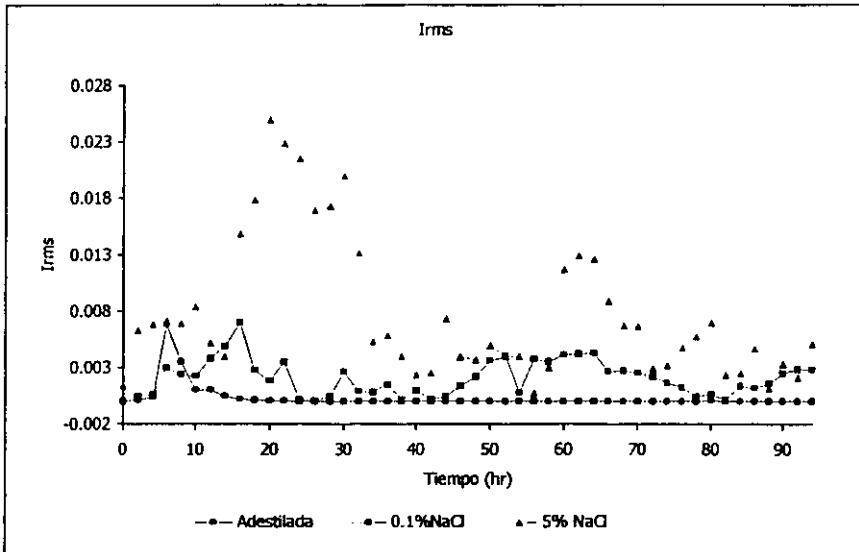


Fig. 4.5. Velocidad de corrosión para cada concentración

Fig. 4.6. rms de la corriente (I_{rms}).

En la fig. 4.6 se muestran los valores para rms de la señal de ruido en corriente para cada atmósfera simulada.

Y finalmente en la Fig. 4.7 se presentan los valores de L.I., para la niebla de agua destilada, 0.1% de NaCl y 5% de NaCl.

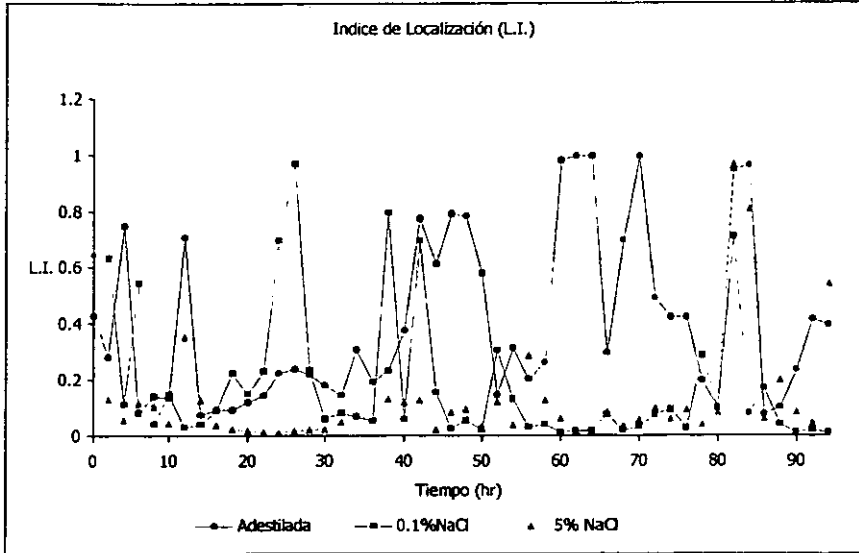


Fig. 4.7 . Índice de Localización (L.I.) para cada concentración.

En las figuras 4.8, 4.9 y 4.10 muestra los monitores MECAs después del período de evaluación correspondiente para cada concentración.

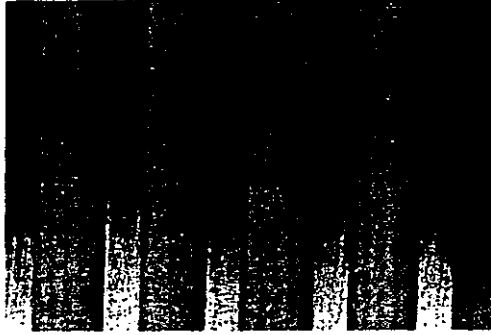


Fig. 4.8. Monitor MECA después del período de exposición en Niebla de agua destilada

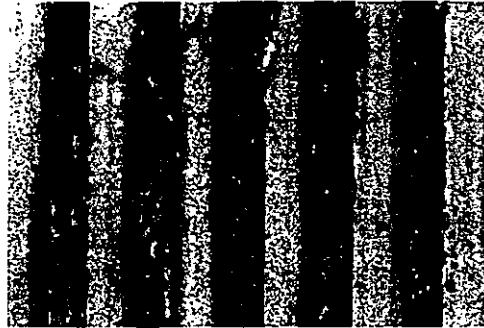


Fig. 4.9. Monitor MECA después del período de exposición en Niebla de 0.1% de NaCl

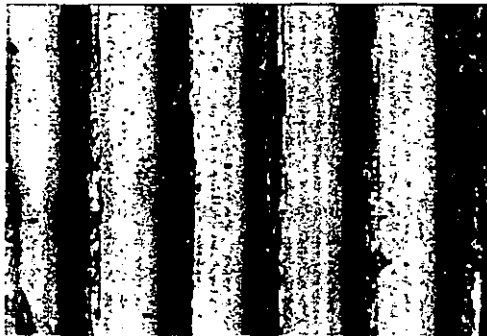


Fig. 4.10. Monitor MECA después del período de exposición en Niebla de 0.5% de NaCl

4.2. Alambre sobre Tornillo.

Los resultados que se obtuvieron por la técnica de alambre sobre tornillo durante la exposición de tres semanas en la cámara de niebla salina para cada concentración, fueron los siguientes:

AGUA DESTILADA

Tabla 4.1. Par Al-Fe		
Peso inicial del alambre (g) P_3	Peso final del alambre (g) P_4	I.C.A. (%) $(P_3 - P_4) / P_3 * 100$
4.966	4.9516	0.2920
	4.9515	
	4.9514	
	4.9515*	
	*promedio	

Tabla 4.2. Par Al-Cu		
Peso inicial del alambre (g) P_3	Peso final del alambre (g) P_4	I.C.A. (%) $(P_3 - P_4) / P_3 * 100$
4.8945	4.8579	0.7481
	4.8578	
	4.8578	
	4.8579	
	4.8579*	
	*promedio	

0.1% DE NaCl

Tabla 4.3. Par Al-Fe		
Peso inicial del alambre (g) P_3	Peso final del alambre(g) P_4	I.C.A. (%) $(P_3 - P_4) / P_3 * 100$
5.0301	4.8850	2.8851
	4.8849	
	4.8850	
	4.8850*	
	*promedio	

Tabla 4.4. Par Al-Cu		
Peso inicial del alambre (g) P_3	Peso final del alambre (g) P_4	I.C.A. (%) $(P_3 - P_4) / P_3 * 100$
	4.6793	
	4.6792	
	4.6793	
4.9027	4.6793*	4.5580
	*promedio	

5% NaCl

Tabla 4.5. Par Al-Fe		
Peso inicial del alambre (g) P_3	Peso final del alambre(g) P_4	I.C.A. (%) $(P_3 - P_4) / P_3 * 100$
	3.9729	
	3.8730	
	3.8730	
4.9732	3.9063*	21.4530
	*promedio	

Tabla 4.6. Par Al-Cu		
Peso inicial del alambre (g) P_3	Peso final del alambre(g) P_4	I.C.A. (%) $(P_3 - P_4) / P_3 * 100$
	3.8211	
	3.8210	
	3.8210	
4.9954	3.8210*	23.5082
	*promedio	

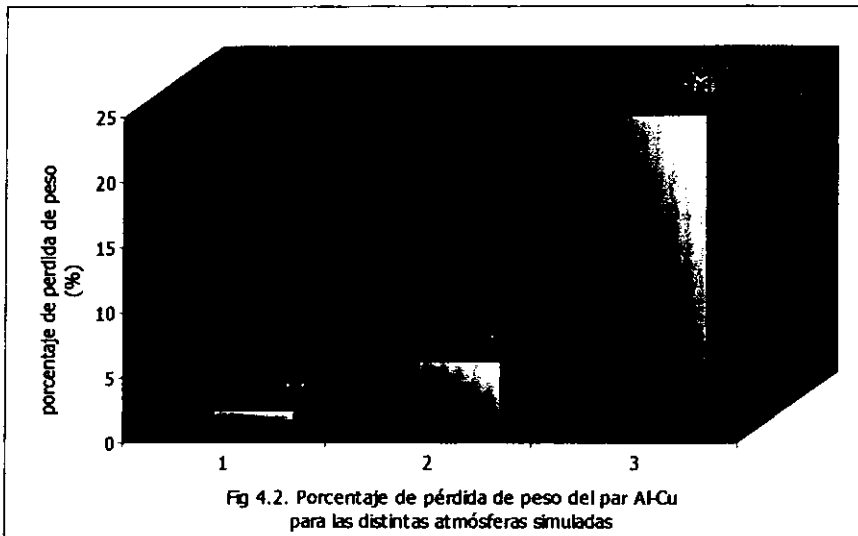
De acuerdo a los resultados de las tablas 4.1, 4.3 y 4.5 del par Al-Fe la clasificación de los niveles de corrosividad marina (I.C.M.) se muestran en la tabla 4.7, basados en la clasificación de la Tabla 2.2.

<i>Tabla 4.7 Al - Fe</i>			
	<i>I.C.M.</i>	<i>Clasificación</i>	<i>Significado</i>
<i>Agua destilada</i>	<i>0.2920</i>	<i>despreciable</i>	<i>área habitable</i>
<i>0.1% NaCl</i>	<i>2.8851</i>	<i>moderada</i>	<i>zona costera</i>
<i>5% NaCl</i>	<i>21.4530</i>	<i>muy severa</i>	<i>zona muy expuesta, azotada por el viento y la arena</i>

Con respecto a los resultados de las tablas 4.2, 4.4 y 4.6, los niveles de corrosividad industrial (I.C.I.), basados en la clasificación de la Tabla 2.1 para el par Al-Cu se presentan en la tabla 4.8.

<i>Tabla 4.8. Al-Cu</i>			
	<i>I.C.I.</i>	<i>Clasificación</i>	<i>Significado</i>
<i>Agua destilada</i>	<i>0.7481</i>	<i>despreciable</i>	<i>áreas rurales y suburbanas</i>
<i>0.1% NaCl</i>	<i>4.5580</i>	<i>severa</i>	<i>áreas industriales</i>
<i>5% NaCl</i>	<i>23.5082</i>	<i>muy severa</i>	<i>áreas industriales</i>

Estos resultados que se obtuvieron, se expresan gráficamente en las figuras 4.11 y 4.12 para el par Al-Cu y el par Al-Fe respectivamente, las cuales muestran la diferencia del porcentaje de pérdida de peso que experimentaron el par Al-Fe y el par Al-Cu en atmósferas de 0.1% de NaCl, 5% de NaCl y agua destilada.



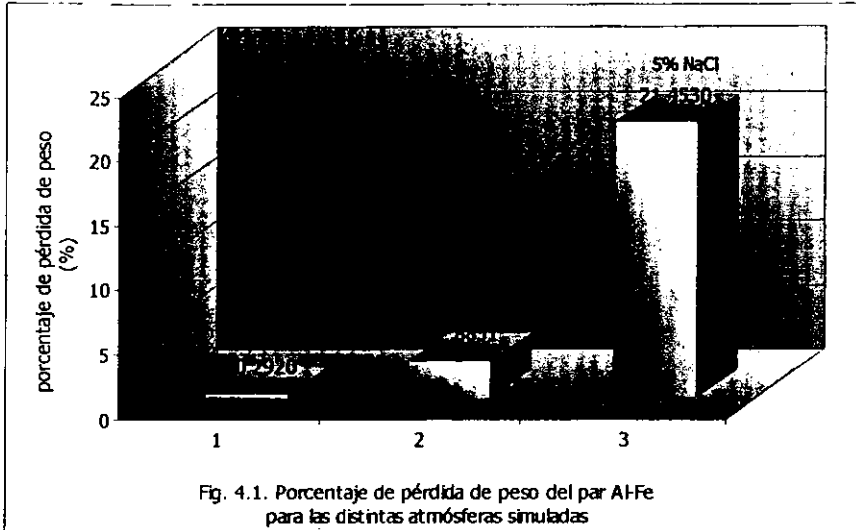


Fig. 4.1. Porcentaje de pérdida de peso del par Al-Fe para las distintas atmósferas simuladas

Finalmente se hizo un cálculo aproximado del potencial de celda para cada probeta de alambre sobre tornillo, con el fin de explicar la mayor sensibilidad que tuvo el par Al-Cu a la atmósfera marina simulada que el par galvánico Al-Fe, sabiendo de ante mano que el par Al-Cu es sensible tanto a la atmósfera marina como a la industrial mientras que el par Al-Fe es sensible a la atmósfera marina y poco a la atmósfera industrial^{10, 11, 27}.

En la tabla 4.9 se presenta el valor de pH y la concentración expresada en molaridad para cada solución que se empleó.

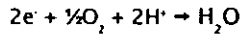
solución	pH	Concentración (M)
Agua destilada	7	1
0.1% wt NaCl	6.58	0.017
5% wt NaCl	6.07	0.8

El potencial de celda se calculó utilizando la ecuación 2:

$$E_c = E_{red} - E_{ox} \quad (2)$$

1. Reacciones para el par galvánico Al-Cu:

Reacción de reducción (cátodo):



De acuerdo a la ecuación de Nerst (ec. 5):

$$E_{re} = E'_{red} + \frac{0.591}{n} \log \frac{[oxi]}{[red]}$$

$$E_{red} = E'_{red} + \frac{0.591}{2} \log \frac{[H^+]^2 [O_2]^{1/2}}{[H_2O]}$$

$$E_{red} = E'_{red} + \frac{0.591}{2} (2) \log [H^+]$$

$$E_{red} = E'_{red} + 0.591 \log [H^+]$$

$$E_{red} = E'_{red} - 0.591 \text{pH}$$

donde:

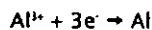
pH = pH de la solución 5% wt NaCl, 1% wt NaCl y agua destilada reportados en la tabla 4.9.

E'_{red} = potencial estándar de reducción de O_2/H_2O , en volts.

Reacción de oxidación (ánodo):



Para utilizar la ecuación de Nerst la reacción anterior se expresa en forma de reducción:



De acuerdo a la ecuación de Nerst (ec. 5):

$$E_{ox} = E'_{red} + \frac{0.591}{3} \log [Al^{3+}]$$

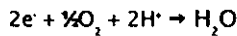
donde:

$[Al^{3+}]$ = la concentración del Al^{3+} , pero en este caso se empleo la concentración de 5% wt NaCl, 0.1% wt NaCl y agua destilada, debido que era imposible medir la concentración del Al^{3+} . Además la concentración que afecta al sistema es la provocada por la niebla producida por la cámara de niebla salina.

E'_{red} = potencial estándar de reducción Al^{3+}/Al^0 , en volts.

2. Reacciones para el par galvánico Al-Fe:

Reacción de reducción (cátodo):



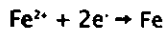
De acuerdo a la ecuación de Nerst (ec. 5):

$$E_{red} = E'_{red} - 0.591 \text{pH}$$

Reacción de oxidación (ánodo):



Para utilizar la ecuación de Nerst la reacción anterior se expresa en forma de reducción:



De acuerdo a la ecuación de Nerst (ec. 5):

$$E_{ox} = E'_{red} + \frac{0.591}{2} \log [Fe^{2+}]$$

donde:

$[Fe^{2+}]$ = concentración del Fe^{2+} , de igual forma se empleo las concentraciones de 5% wt NaCl, 0.1% wt NaCl y agua destilada reportados en la tabla 4.9.

E'_{red} = potencial estándar de reducción Fe^{2+}/Fe^0 , volts.

3. Finalmente se calculó el potencial de celda, E_c , para cada par galvánico de acuerdo al tipo de atmósfera que se expusieron. Los resultados se presentan en la tabla 4.10.

Atmósfera simulada	Al-Cu	Al-Fe
agua destilada	2.47	1.25
0.1% wt NaCl	2.53	1.33
5% wt NaCl	2.53	1.31

4.3. Discusión de Resultados.

En la gráfica de R_n (Fig. 4.4.a y 4.4.b) se observa que la resistencia en ruido para la concentración de 5% wt de NaCl y 0.1% wt de NaCl presentaron valores promedio similares de $2.304E3$ y $5.589E3$ ohms respectivamente, entretanto para el agua destilada presentó un valor promedio de $1.327E5\Omega$ indicando un valor mucho mayor con respecto a estos dos valores. Este cambio en el valor de R_n al parecer se produce cuando se tiene la presencia de cloruros, a pesar de que la concentración de 0.1% wt de NaCl es pequeña en comparación con la del 5% wt de NaCl, pero siendo suficiente para que el valor de R_n cambie. Además se percibió que los valores de R_n para las concentraciones de cloruros no cambiaron considerablemente, esto indicaría que por mínimos cambios en la concentración de cloruros y la evolución de los productos de corrosión en la película de agua sobre la superficie del metal, produce cambios importantes en los valores de R_n , parecería que no es necesario tener altos niveles de concentraciones de cloruro de sodio para que se presente un ataque severo de corrosión localizada.

Así que para las concentraciones de 5% wt de NaCl y de 0.1% wt de NaCl (Fig. 4.5) sus velocidades de corrosión promedio fueron de 0.4283 y 0.3264 mm/año respectivamente, presentando valores muy similares. Estos valores fueron mayores que la niebla de agua destilada cuya velocidad de corrosión promedio fue de 0.0131 mm/año; lo cual indicaría que el agua destilada no es un medio agresivo como lo son las concentraciones de cloruro de sodio. Del mismo modo, los valores de I.C.M. y de I.C.I. que se obtuvieron por medio del ensayo de "Alambre sobre Tornillo" (tabla 4.7 y 4.8), clasificaron al agua destilada como despreciable y

fue representada como áreas rurales y suburbanas (áreas habitables). La concentración de 5% wt de NaCl la clasificaron como zona muy severa cuyo significado varia de acuerdo al par galvánico empleado; para el caso del par Al-Fe, fue caracterizada como una zona muy expuesta, azotada por el viento y la arena, en tanto para del par Al-Cu fue reproducida como áreas industriales. Para la concentración de 0.1% wt de NaCl el valor de I.C.M. la clasificó como moderada y fue representada como una zona costera, mientras que el valor de I.C.I. la asignó como severa y fue caracterizada por áreas industriales. Podríamos decir que los resultados obtenidos por la técnica de Ruido Electroquímico se asemejan al comportamiento obtenido por la técnica de Alambre sobre Tornillo para nuestro sistema bajo estudio, pues de acuerdo a los valores de las velocidades de corrosión que se obtuvieron para las atmósfera de cloruros fueron muy grandes en comparación con la velocidad de corrosión del de agua destilada, de esta manera podrían corresponder a la clasificación de severas. Con respecto al agua destilada la velocidad de corrosión fue muy pequeña en comparación a las otras concentraciones, por lo que pudiera corresponder a la clasificación de despreciable caracterizada como zonas urbanas y suburbanas.

En la figuras. 4.11 y 4.12. también, se observa como para la atmósfera de 5% NaCl tiene una considerable pérdida de peso con respecto a la atmósfera de 0.1% de NaCl o simplemente a la de la atmósfera de agua destilada.

Otro parámetro que se obtuvo de los resultados de las series de tiempo fue Irms de la señal de ruido en corriente (Fig. 4.6), donde se aprecia un comportamiento electroquímico diferente entre las concentraciones de cloruro de sodio. Como la Irms se asocia con la estabilidad de la capa de los productos de corrosión formada en la superficie del metal y de acuerdo a la Fig. 4.6, se observa que para la capa de los productos de corrosión para la niebla de agua destilada fue más estable que la generada por la concentración de 5% de NaCl. Esto indicaría que para el caso de nuestro sistema el I_{rms} estudiado, a medida que se aumenta la concentración de cloruro de sodio parece ser que la inestabilidad de los productos de corrosión aumenta.

Sin lugar a duda una de las características importantes de Ruido Electroquímico es la sensibilidad para caracterizar el tipo de corrosión localizada, una manifestación de ello es el índice de localización (L.I.) como se puede apreciar en la Fig. 4.7, en donde se presentan los valore del L.I. para cada atmósfera simulada; el valor promedio para el agua destilada fue de 0.403, para 0.1% NaCl fue de 0.181 y para 5% NaCl fue de 0.135. Y de acuerdo a la tabla 1.5 los

valores de L.I. encontrados tuvieron valores entre 0.1 y 1.0, lo que indicaría que para las concentraciones de cloruro de sodio y agua destilada presentaron un ataque localizado. Para fundamentar estos resultados es necesario recurrir a las series de tiempo en potencial y corriente (Fig. 4.1, 4.2, 4.3).

Para el agua destilada (Fig. 4.1), parecería que en la mayoría de las gráficas de potencial de las series de tiempo, no dan información reproducible sobre el tipo de corrosión localizada que se presentó en el sistema bajo estudio. Sin embargo, en el caso de la corriente presentó un comportamiento semejante en todo el monitoreo, el cual describió caídas de corriente con lentas recuperaciones (Fig. 4.1.b), lo que pudiera relacionarse con un ataque por crevice. Así en la Fig. 4.8, en donde se muestra la probeta después del período de exposición presenta un ataque por crevice.

Con respecto a las concentraciones de cloruros en la Fig. 4.7, se observó que el índice de localización en su mayoría presentaron valores mayores a 0.01 y menores a 0.1 por lo que indicaría más que un proceso de corrosión localizada, un proceso de corrosión mixta. Para caracterizar el tipo de corrosión localizada, la señal de ruido en corriente para las concentraciones de cloruros, presentó en su mayoría caídas de corriente con una rápida recuperación, estas fueron más frecuentes para la concentración de 5% wt de NaCl, también se observó caídas de corriente con tiempos de recuperación largos (Fig. 4.2.b, 4.3.b.). Estos cambios rápidos en la corriente pudieran atribuirse a un ataque por picadura. Al parecer para las concentraciones de cloruros con respecto al tipo de corrosión localizada, no solo presentan un ataque por crevice, sino también un ataque por picadura. Desafortunadamente en las Fig. 4.9 y 4.10 solo se puede ver que para la concentración de 5% wt NaCl presentó un ataque más intenso que para 0.1% wt de NaCl, pero se relaciona con el comportamiento en la corriente para la concentración de 5% wt de NaCl donde muestran las caídas de corriente con recuperaciones rápidas con mayor frecuencia, los cuales se atribuyen a un mayor ataque por picadura.

Para las concentraciones de cloruros de sodio la señal de potencial en la mayoría de los casos se distinguieron caídas de potencial cuando se presentaron los cambios rápidos de corriente (Fig. 4.2.a, 4.3.a), al parecer este comportamiento del potencial pudiera confirmar un ataque por picadura, ya que un ataque por picadura producen cambios pequeños en el potencial.

Otro punto importante que se observó en las tablas 4.7 y 4.8 fue que el par Al-Cu presentó valores más altos que el par galvánico Al-Fe, se pudiera decir que el par galvánico Al-Cu consiguió una mejor caracterización y que mostró mayor sensibilidad a este tipo de atmósferas. Cabe hacer mención que el par galvánico Al-Fe está reportado como más sensible a atmósferas marinas y poco a las atmósferas industriales, mientras que el par Al-Cu es sensible a ambos tipos de atmósfera. En este sistema bajo estudio donde se simularon atmósferas salinas, se hizo un cálculo aproximado del potencial de celda para cada probeta de alambre sobre tornillo, con la finalidad de tratar de explicar este comportamiento. Con respecto a las ecuaciones que se presentaron en la sección anterior para el par Al-Cu, la reacción de reducción del agua se llevó a cabo en la superficie del cobre, la reacción anódica fue representada por la oxidación del Al. En tanto, para el par Al-Fe la reacción de reducción del agua tuvo lugar en la superficie del aluminio, la reacción anódica principal fue representada por la oxidación del Fe.

De acuerdo a los valores de E_c reportados en la tabla 4.10, se observó que el potencial de celda para el par galvánico Al-Cu fue de 2.53V para ambas concentraciones de cloruro de sodio y para el agua destilada fue de 2.47V, mientras tanto para el par Al-Fe el potencial de celda fue de 1.25V para el agua destilada, 1.33V para la concentración 0.1% wt de NaCl y 1.31V para la concentración de 5% wt de NaCl, siendo el potencial de celda calculado para el par Al-Cu mayor que el del par Al-Fe. Al parecer esta diferencia de potencial que presentó el par Al-Cu en este sistema, nos pudiera dar una referencia en cuanto a la sensibilidad del par Al-Cu en el sistema, pero esto no quiere decir que con el simple hecho de hacer un cálculo del potencial de celda, se pudiera explicar esta sensibilidad, pues se necesitarían estudiar el comportamiento de las probetas durante el periodo de exposición, es decir, diseñar un posible sistema en el cual se siga el comportamiento de estos pares galvánicos en una atmósfera determinada.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

De acuerdo al análisis de resultados del sistema bajo estudio se llegó a las siguientes conclusiones:

La técnica de Ruido Electroquímico al tener una gran sensibilidad eléctrica detectó cualquier cambio que alterara al sistema por mínimo que éste fuera, por lo tanto al exponer el monitor MECA a diferentes atmósferas los resultados obtenidos fueron diferentes y proporcionaron información característica de cada uno de los agentes agresivos de cada atmósfera, siendo válida la primera hipótesis.

La sensibilidad de la técnica se ve reflejada en la medición de fluctuaciones de corriente y potencial que mediante un análisis estadístico en donde se obtienen los parámetros R_n , L.I. y I_{ms} , permite el seguimiento de los fenómenos de corrosión tanto en su intensidad como en su morfología. A esta sensibilidad a los cambios en la agresividad de la corrosión atmosférica y su capacidad de diferenciar tipos de corrosión localizada, considero que vuelven a la técnica de Ruido Electroquímico como una herramienta que puede ser utilizada para identificar cambios en el comportamiento de materiales en diferentes atmósferas y además complementaria de las técnicas electroquímicas tradicionales.

No obstante, para que la técnica de Ruido Electroquímico tenga una mayor aplicabilidad se piensa que es necesario llevar este tipo de estudio a campo, de esta forma se obtendrían resultados de sistemas atmosféricos reales.

Ya que muchos autores argumentan que el uso de la cámara de niebla salina con el objeto de tener atmósferas aceleradas, puede proporcionar resultados que no se asemejan a las atmósferas reales. Muy a pesar de que en algunos casos, como es el de este trabajo, proporcionan resultados reproducibles. Por tal motivo es importante que este sistema se lleve a campo.

Por otro lado, el modelo Meca permitió aplicar la técnica de Ruido Electroquímico para el estudio de los fenómenos de los procesos de corrosión en las capas de electrolito extremadamente finas para el caso de corrosión atmosférica. Por lo que el monitoreo del proceso de corrosión sobre las placas de acero 1018 permitió obtener información sobre la morfología de corrosión de dicho modelo, circunstancia que hace válida la segunda hipótesis.

Otro punto importante que contribuyo al estudio del fenómeno de corrosión en este sistema, fue la utilización de concentraciones adecuadas que mostraron claramente el efecto que tiene el NaCl en la corrosión atmosférica.

Finalmente la técnica de "Alambre sobre Tornillo" puedo determinar el grado de corrosividad para las diferentes atmósferas bajo estudio.

Por lo que la validez en la aplicación de la técnica de Ruido Electroquímico se fundamenta en los resultados obtenidos por la Técnica de Alambre sobre Tornillo. Por consiguiente los resultados que se obtuvieron en tres semanas de exposición de los pares galvánicos pueden decir el grado de agresividad de las diferentes atmósferas simuladas en este trabajo, así como los resultados obtenidos por Ruido Electroquímico.

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

APÉNDICE

**MANUAL DE OPERACIÓN
PARA LA CÁMARA DE NIEBLA SALINA
ATLAS SF-500**

I. ARRANQUE

I.1. Gabinete.

1. Verifique que tanto la válvula de drenado de la chaqueta(A) como la válvula de drenado de la cámara de niebla salina (B) estén cerradas.
2. Vacíe el inhibidor de corrosión dentro de la chaqueta, la cantidad de éste depende del tipo de inhibidor utilizado, y posteriormente llene con agua hasta la marca. Asimismo, llene con agua el perímetro superior del gabinete.
3. Encienda el interruptor principal de la cámara de niebla salina.
4. En el controlador de temperatura asigne la temperatura de trabajo del gabinete (el valor actual es de 35°C). Para ajustar la temperatura consulte la sección III.
5. Encienda el interruptor de calentamiento del gabinete. El indicador denominado "Cabinet Heaters" debe encenderse.
6. Espere de 3 a 4 horas para que el gabinete alcance la temperatura deseada, en ese momento, el indicador se apagará y encenderá para indicar que los calentadores están trabajando para mantener la temperatura.

I.2. Torres de Humedad.

1. Verifique que las válvulas de drenado (C y D) de las torres de humedad estén cerradas. Así como la válvula (E).
2. Quite el tapón del tanque de reserva de agua destilada y llénelo. Una vez que este lleno, coloque nuevamente el tapón.
3. Abra un poco la válvula de entrada de aire (F) de la Torre de Humedad 1 (TH1) para que comience a llenarse.
4. Cuando el nivel esté a la mitad aumente la presión de la TH1 a 5 psi por medio de la válvula (F).
5. Abra las válvulas (E), (G) e (I) verificando que la válvula (H) esté cerrada para que la TH2 comience a llenarse hasta cubrir el flotador, ahí se detiene automáticamente el llenado. Posteriormente cierre la válvula (I).

6. En el controlador de temperatura asigne la temperatura de trabajo de la TH2 (el valor actual es de 47.7°C). Para ajustar la temperatura consulte la sección III.
7. Encienda el interruptor de calentamiento de la TH2, el indicador debe encenderse.
8. Cuando se alcance la temperatura de trabajo se apagará el indicador.
9. Abra la válvula (K) con cuidado y abra la válvula de entrada de aire de la TH2 (J) hasta llegar a la presión de trabajo.
10. Asegúrese que la presión de la TH1 sea mayor al menos en dos unidades a la presión de la TH2. En caso contrario el nivel de la TH2 no se mantendrá, lo que ocasionaría que no se cierre el circuito eléctrico que sirve para calentar la TH y por consiguiente no mantiene su temperatura.

II. OPERACIÓN

1. Prepare la solución de acuerdo a los requerimientos de la prueba.
2. Llene la reserva interna de solución a través de la válvula (L), hasta que el nivel se encuentre 2" por debajo del borde del recipiente.
3. Verifique que el atomizador funcione correctamente; para hacer esto, abra la válvula (I) y asegúrese de que haya producción de niebla. En caso contrario consulte el manual de especificaciones del equipo.
4. Rote el tubo vertical de la torre de dispersión hasta que los cuatro orificios situados en la base del mismo estén completamente abiertos.
5. Ajuste el cono de dispersión de acuerdo a la producción de niebla que se desee.
6. Introduzca las muestras en la cámara de niebla salina de acuerdo con sus especificaciones.
7. Cierre el gabinete.
8. Abra la válvula (J).

Nota: este procedimiento se puede realizar entre el arranque del gabinete y el de la TH2.

III. AJUSTE DE TEMPERATURA

1. Para ajustar el valor de la temperatura de trabajo del gabinete, se requiere ir a la PAGINA 19 MENU 1:
 - a) Presione MENU/VAL para seleccionar la página.

- b) Presione hasta que aparezca "P 19".
 - c) Presione nuevamente MENU/VAL.
 - d) Presione hasta que aparezca "P 1".
 - e) Presione nuevamente MENU/VAL.
 - f) Presione o para registrar la temperatura deseada.
 - g) Para regresar a la PAGINA 0 MENU 0 presione MENU/VAL, hasta o a que aparezca el valor de 0, MENU/VAL nuevamente y o hasta que aparezca "0 0".
2. Para ajustar la temperatura de trabajo de la Torres de Humedad se requiere ir a la PAGINA 20 MENU 1.
- a) Presione MENU/VAL para seleccionar la página.
 - b) Presione hasta que aparezca "P 20".
 - c) Presione nuevamente MENU/VAL.
 - d) Presione Δ hasta que aparezca "P 1".
 - e) Presione nuevamente MENU/VAL.
 - f) Presione o para registrar la temperatura deseada.
 - g) Para regresar a la PAGINA 0 MENU 0 presione MENU/VAL, o hasta que aparezca el valor de 0, MENU/VAL nuevamente y o hasta que aparezca "0 0".

NOTA: Este procedimiento se sigue cuando se desea mantener las mismas condiciones en el transcurso de la prueba.

El controlador Chromalox 2030 está diseñado también para controlar procesos en los que existen intervalos con diferentes condiciones de trabajo.

La figura A.1 corresponde a la cámara de niebla salina Atlas SF-500.

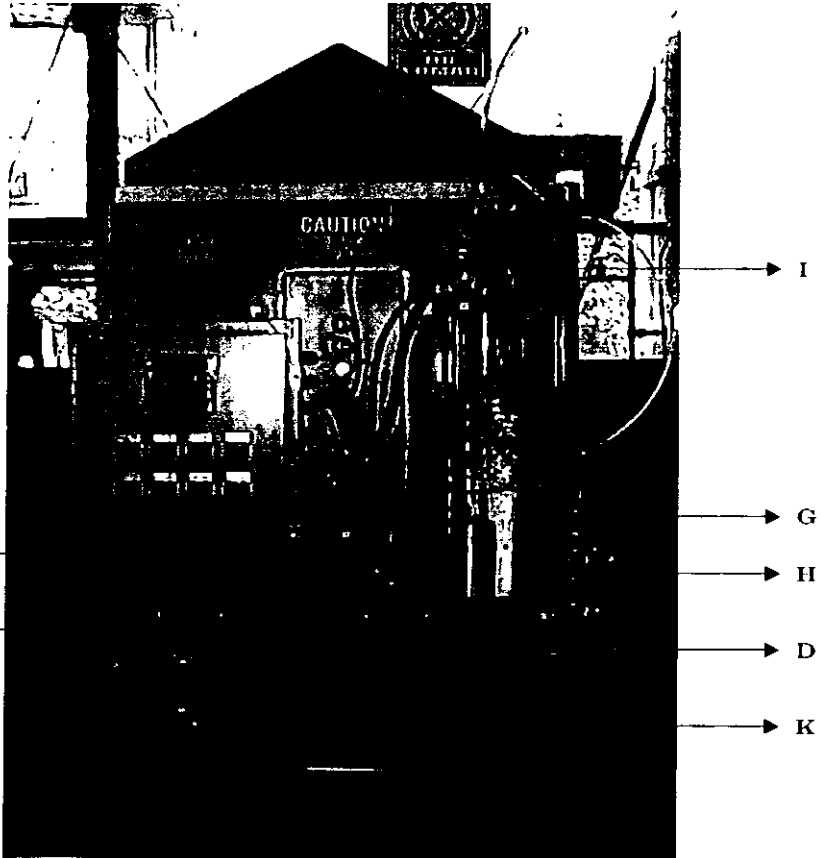


Fig. A.1. Cámara de niebla salina Atlas SF-500

REFERENCIAS

REFERENCIAS

1. Henthorne Michael, Carpenter technology Corp., **Fundamentals of Corrosion Part 1**, Chemical Engineering, pp 127-132 may 17 (1971).
2. Ávila J. y Genescá J., **Más allá de la Herrumbre**, Ed. Fondo de Cultura Económica, Colección: La Ciencia desde México, Núm. 9, México, 1997.
3. Galvele, José R., **Corrosión**, Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos, Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico, Washington, D. C., 1979.
4. Villareal, Domínguez Enrique, **Elementos de Electroquímica Formativa**, México, pp 150-157, 1970.
5. Denny A. Jones, **Principles and Prevention of Corrosion**, 2ª. ed., Ed. Prentice Hall, Upper Sadle River, NJ, pp 50-55 (1996).
6. UDIATEM, **Corrosión (primera parte)**, Facultad de Ingeniería, UNAM, 1995.
7. Yunny, Meas Vong, López González Walter, Rodríguez López Patricia, Avila Mendoza Javier y Genescá Llongueras Joan, **Tres métodos para evaluar una velocidad de corrosión**, Ingeniería Hidráulica en México, enero-abril (1991).
8. EGG&G Princeton Applied Research, Analytical Instrument Division. **Basis of Corrosion Measurements**, pp. 1-11 (1980).
9. K. G. Compton, A. Mendoza and W. Bradley, **Corrosion**, 11(1955), p383t.
10. M. Morcillo y S Feliu, **Análisis de la corrosividad atmosférica en España mediante probetas <<alambre sobre tornillo>>** Rev. Metal, CENIM. Vol. 13, núm. 4, (1977).
11. J. Genescá y C. Rodríguez, **Calibración de la agresividad de la atmósfera del suroeste de la ciudad de México**, Rev. Int. Contam, Ambient. 8 (2), 81-90 (1992).
12. Mariaca, Rodríguez Liboria, Genescá Llogueras Joan, Uruchurtu Chavarin Jorge y Salvador Hernández Luis, **Corrosividad Atmosférica (MICAT-México)**, Ed. Plaza y Valdes, 1999.
13. Eden D. A. and Rothwell A.N., **Electrochemical Noise data: Analysis, Interpretation and Presentation**, Int. Conf. Corrosion 92, Paper 292, NACE (1992).
14. Eden D. A., **Electrochemical Noise-The first two octaves**, Int. Conf. Corrosion 98, Paper. 386, NACE (1998).
15. Cottis Robert and Turgoose Stephen, **Electroquimical Impedance and Noise**, NACE International, B.C. Syrett Serie Editor, 1999.
16. Cottis Robert, Turgoose Stephen, **Electroquimical Noise Measurements A Theoretical Basis**, Corrosion and Protection Centre, UMIST, pp. 1-10 (1994).

17. Kearns, Jeffery. R., Eden David. A., Yaffe Max. R., Fahey Jefferson. V., Reichert David. L., and Silverman, David C., **ASTM Standardization of Electrochemical Noise Measurement**, *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*, ASTM STP 1277, pp 446-470 (1996).
18. Tres, G, Arriaga R., Malo J. M. y Urruchurtu J, **Evaluación por Ruido Electroquímico de la Corrosión Atmosférica**, LATINCORR'98 Paper No. S04-11, 3^{er} Latin American Region Corrosion and 6^o Congreso Iberoamericano de Corrosión y Protección, NACE (1998).
19. Chen, J.F. y Bogaerts W.F., **The Physical Meaning of Noise Resistance**, *Corrosion Science*, Vol. 37, No. 11, pp 1839-1842 (1995).
20. Tan, Yong-Jun, **Interpreting Electrochemical Noise Resistance as a Statistical Linear Polarisation Resistance**, *The Journal of Corrosion Science and Engineering JCSE*, Vol. 1 Paper 11, pp 1-9 (1998).
21. Kelly, Robert G., Inman Maria E. y Hudson John L., **Analysis of Electrochemical Noise for Type 410 Stainless Steel in Chloride Solutions**, *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*, ASTM STP 1277, pp 101-113 (1996).
22. Eden D. A. and Rothwell A. N., **Electrochemical Noise Techniques for Determining Corrosion Rates and Mechanisms**, *Int. Conf. Corrosion'92*, Paper 223, NACE (1992).
23. Roberge, P. R., Klassen R. D. y Tullmin M., **Electrochemical Noise Analysis for Corrosivity Assessment**, *Int. Conf. Corrosion 2000*, Paper 00281, NACE (2000).
24. Mariaca, Rodríguez Liboria, **Respuesta Electroquímica en el Estudio de la Corrosión Atmosférica del Cobre**, SME99, Instituto de Investigaciones Eléctricas, pp. 1-9 (1999).
25. González, J.A., Otero E. y Bastidas M., **Estimación de la Corrosión Atmosférica**, pp. 309-316.
26. González, J.A., Otero E. y Cabanas C., **Recording Polarisation Curves in thin Electrolyte Layers by Electrochemical Atmospheric Corrosion Monitor**, *Br. Corros. J.*, Vol. 25, No.2, pp 125-130 (1990).
27. Flores, S. y Palma E., **Estimación Rápida de la Corrosión Atmosférica mediante la Técnica de "Alambre sobre Tornillo"**, cap. 18, pp 381-393.
28. Doyle, D. P. y Wright T. E., **Atmospheric corrosion**, W.H. Ailor, Ed. Wiley, New York, pp 227-243 (1982).
29. Elizarraras, Cerda Diego, **Estimación de la Corrosión Atmosférica en la Ciudad de México por la Técnica de Alambre Sobre Tornillo**, Tesis de Licenciatura, UNAM, Facultad de Química, 1995.

-
30. ASTM G1-90, **Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens**, pp 33-39 (1990).
 31. Yang, M. Z., Wilmott M. y Luo J. L., **Analysis of the Electrochemical Noise for Localized Corrosion of Type A516-70 Carbon Steel**, Corrosion, Vol. 54, No. 11, pp 869-876 (1998).
 32. ASTM B117-90, **Standard Test Method of Salt Spray (Fog) Testing**, pp 19-25 (1993).
 33. Genescá Joan., **Más allá de la Herrumbre III. Corrosión y Medio Ambiente**, Fondo de Cultura Económica, Colección: La Ciencia desde México, Núm. 121, México, 1995.
 34. M. Morcillo y S Feliu, **Corrosión Atmosférica**, Corrosión y Protección Metálica, Madrid, Vol. II, Consejo Superior de Investigaciones Científicas.