

00574



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA  
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

“TECNICAS ELECTROQUIMICAS APLICADAS AL ESTUDIO DE LA  
CORROSION DE UNA ALEACION Al-Zn-In EN FUNCION DE LA  
CONCENTRACION DE NaCl”

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRIA EN METALURGIA  
P R E S E N T A :  
MIGUEL ANGEL HERNÁNDEZ GALLEGOS

ASESOR: Dr. JOAN GENESCA LLONGUERAS



México, D.F.

2001

---

## Jurado Asignado

Presidente: DR. ENRIQUE AUGUSTO MARTÍNEZ MARTÍNEZ  
Primer Vocal: DR. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN  
Secretario: DR. JOSÉ MARÍA MALO TAMAYO  
Primer Suplente: DR. JUAN MENDOZA FLORES  
Segundo Suplente: DR. RUBÉN DURÁN ROMERO

Sitio donde se desarrollo el tema:

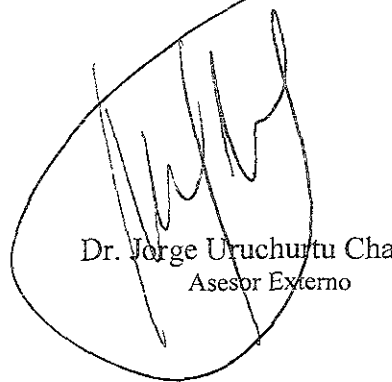
Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Química  
Edificio D  
Departamento de Ingeniería Metalúrgica  
Laboratorio de Corrosión



I.Q.M. Miguel Angel Hernández Gallegos  
Sustentante



Dr. Juan Genescá Llongueras  
Asesor



Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín  
Asesor Externo

## Abstract

La comercialización intensa de los ánodos de sacrificio base Aluminio, Cinc y Magnesio, en el campo de la ingeniería de corrosión ha propiciado el desarrollo de investigaciones que tiene por objeto obtener mejores propiedades de estos materiales.

Elementos aleantes como Silicio, Mercurio e Indio contenidos en los ánodos base Aluminio han demostrado que pueden mejorar notablemente las eficiencias electroquímicas de este material anódico.

El presente trabajo está dedicado al estudio, en función del tiempo de inmersión, de un ánodo comercial Al-Zn-In, marca registrada Galvalum III, con el propósito de obtener sus propiedades electroquímicas, cuando éste sea utilizado en la protección catódica en medio marino.

La caracterización electroquímica de este material mediante las técnicas de: *Resistencia a la Polarización, Curvas de Polarización y Ruido e Impedancia Electroquímica*, mediante el uso de tres diferentes arreglo electródicos ha demostrado que, al variar la concentración del cloruro de sodio (NaCl) desde 3% wt hasta 0.001% wt, el mecanismo de disolución encontrado no corresponde a lo esperado para un buen ánodo de sacrificio. Los arreglos electródicos utilizados han sido:

1. Ánodo de Al-Zn-In, electrodo de calomel saturado y malla de acero inoxidable 302 como electrodos de trabajo, referencia y auxiliar, respectivamente.
2. Ánodo de Al-Zn-In, electrodo de calomel saturado y punta de alambre de platino como electrodos de trabajo, referencia y auxiliar, respectivamente.
3. Ánodos de Al-Zn-In (2) como electrodos de trabajo.

Se encontró que los valores de la resistencia a la polarización y/o velocidad de corrosión se sobrestiman cuando se utiliza un arreglo de tres electrodos, especialmente con la técnica de ruido electroquímico.

Al mismo tiempo las diferentes técnicas electroquímicas utilizadas en este estudio han demostrado que la sensibilidad de las mismas, por una parte está dada por la concentración del electrolito utilizado, y también por el tipo de arreglo electródico. Para esta investigación, el más conveniente, resultó ser el de dos electrodos de trabajo.

El mecanismo de corrosión encontrado, basándose en los cálculos del índice de localización (LI), cambia de corrosión por picado a corrosión mixta, a través del tiempo de exposición. El mecanismo de activación del indio sobre el aluminio, en el caso estudiado sería el responsable de la pasivación del material.

## Abstract

Aluminum anodes are widely used for galvanic cathodic protection of marine structures. Aluminum is an advantageous material for galvanic anodes because of its relatively high theoretical capacity and low density and cost. However, pure Al forms a protective oxide film, being necessary to add alloying elements such as Silicon, Mercury and Indium as activating agents in order to improve its electrochemical efficiency.

This work is focused on the study of the electrochemical behavior of a commercial Al-Zn-In anode ("Galvalum III"). The anode was tested as a function of immersion time in a simulated marine environment with different electrochemical techniques.

The electrochemical behavior was studied by means of the following techniques: *Polarization Resistance*, *Polarization Curve Measurements*, *Electrochemical Noise* and *Electrochemical Impedance*, using three different electrochemical cells arrangements, showing that at the different concentrations levels of sodium chloride (NaCl) studied, from 3% wt to 0.0001% wt, the dissolution mechanism does not belong to the expected in a good Al-sacrificial anode. The electrochemical cells arrangements were:

1. Al-Zn-In anode, saturated calomel electrode and 302 stainless steel mesh as the working electrode, reference electrode and counterelectrode, respectively.
2. Al-Zn-In anode, saturated calomel electrode and platinum wire as the working electrode, reference and counterelectrode, respectively.
3. Two identical Al-Zn-In as a working electrodes

It was found that the polarization resistance,  $R_p$ , values are upper-estimated when the traditional three-electrode cell configuration is used. Electrochemical noise measurements gave the highest values of  $R_p$ .

The response of the different electrochemical techniques is given by the sodium chloride concentration and by the electrochemical cell arrangement chosen. In this work, the two working electrodes cell configuration showed to be the better one.

The corrosion mechanism, determined as a result of the obtained Localization Index values, shown a change from localized corrosion, pitting, to localized-uniform behavior during the exposure time. Indium, for this particular case, induced a passivation layer on the Aluminum surface.

## DEDICATORIAS

---

Este trabajo está dedicado de forma muy especial  
a la gente que ha estado conmigo en todo momento,  
sin distinción alguna,  
cada uno de ustedes forman parte de mi ser  
y hasta el último día de mi existencia  
todos estarán dentro de mí.

Gracias por permitirme formar parte de ustedes.

Ayer, hoy y mañana hemos y estaremos juntos,  
no importa el camino que escojamos ni la distancia a la que estemos,  
al mantenernos unidos  
lograremos y entenderemos  
el verdadero significado de lo que es nuestra familia.

*Verónica Hernández Gallegos*  
*Hugo Hernández Gallegos*  
*Iván Hernández Gallegos*

*Dunia Martínez Gallegos*  
*Miguel Angel Hernández Cedillo*

*Para Verónica: No desesperes, pronto ha de llegar el momento en que festejemos también tus triunfos, los cuales serán mejores que los obtenidos por nosotros.*

## AGRADECIMIENTOS

---

Quiero agradecer al honorable jurado la aportación académica y humana a este trabajo de investigación.

- ◆ Al *Dr. Enrique Martínez* por su apoyo incondicional dentro y fuera de esta tesis.
- ◆ Al *Dr. José María Malo* por sus comentarios tan acertados en este trabajo.
- ◆ Al *Dr. Juan Mendoza* por el entusiasmo y la dedicación a la revisión de esta investigación.
- ◆ Al *Dr. Rubén Durán* por sus sugerencias y apoyo a este trabajo.

Al *Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín* agradezco de forma muy especial la dedicación y el entusiasmo reflejado desde el inicio a este trabajo. Los regañones, los consejos y las bromas que surgieron en el desarrollo de ésta dieron forma a esta investigación.

Del mismo modo agradezco infinitamente al *Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez* por la aportación tan valiosa que hizo durante el desarrollo de este trabajo. Adicionalmente pongo de manifiesto la gran estimación hacia el *Doc* producto de nuestra amistad de hace varios años.

Y por supuesto enormemente agradecido a mi asesor, tutor y en muchas ocasiones guía humano al señor *Juan Genescá Llongueras*. Usted mejor que nadie sabe de las circunstancias, problemáticas, frustraciones, desacuerdos y éxitos dentro y fuera de esta tesis. Mi aprecio, respeto y confianza van más de allá de este nuestro trabajo, *gracias Dr. Juan*.

Al voltear y al ver que es mucha la gente a la que siento gratitud me doy cuenta que realmente soy afortunado, trataré de no omitir a ninguna de ellas (difícil para alguien con mala memoria).

*Gracias:*

A mis tíos (as) y primos con sus respectivas familias que siguen cerca de todos nosotros, especialmente a mi tío *Luis, Porfirio y Alfredo*.

A compañeros: *Irais, José Antonio, Luz María, Agustín, Carlos Sieler, Carlos Rodríguez, Carlos Rivera, Carlos Poblano, Carlos Alberto, Pablo Rosales, al señor Gabriel Nieto, Yira Jamileth, Lucía García, Carmen Badillo, Edgar Onofre, Luisa Fernanda, Alfredo Zavála, Juan Carlos Bucío, Rosi, Marilú, Ricardo Orozco, Arturo Aparicio e Israel*

De una forma muy especial a: *Sandra Gómez, Erika Aguilar, José Luis Villalobos, Alfonso Urbina y José Espinoza (y familia)*.

A mis entrañables amigos de maestría: *Gerardo M. Farfán de Aquino, Manuel Herrero Terán y Alfonso López Juárez*

De una forma muy especial a *Vianey Torres Mendoza* por su inmensa ayuda dentro y fuera de la tesis. Sin tu ayuda me hubiese visto en graves aprietos en momentos difíciles.

Aunque lejana pero también importante a *Lina Margarita Calle Arias*, por el apoyo incondicional y los momentos tan *Charros* que hemos compartido.

Del mismo modo a *Claudia Rodríguez Tapia* por el apoyo durante la realización de ésta, la cual no hubiese sido la misma sin tu entusiasmo en todo momento.

A mi buen amigo el Ingeniero *José Carlos González* por esos momentos deliciosos de música que me ha enseñado y espero que duren por mucho tiempo.

Al *Dr. Arturo Chevalli Arroyo* por el valioso e insustituible apoyo que me ha brindado, enseñándome que no es suficiente tener o ponerle ganas a las cosas para que salgan, se necesita más que eso.

A mi buen amigo de hace más de 13 años, mi muy apreciado *Noé B. Hernández Ortiz* que a pesar de las circunstancias seguimos mirando de frente al sol para no poder ver ninguna sombra.

Finalmente pero no menos importante a la hermosa vecina del E, *Iliana Morales Barrientos* por esos maravillosos momentos que hemos y espero sigamos pasando juntos y que a pesar de ser un odioso tan solo demuestro lo importante que eres para mí.

## Indice

Presentación	I
Abstract	III
Dedicatorias	IV
Agradecimientos	V
Indice	VIII
Objetivos e Hipótesis	XI
Lista de Símbolos y Nomenclatura	XII
Capítulo I. Bases Teóricas	1
I.1. Introducción	1
I.2. Resistencia a la Polarización - $R_p$	5
I.3. Curvas de Polarización	11
I.4. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica - $EIS$	15
I.4.1. Procesos de Transferencia de Carga	20
I.5. Ruido Electroquímico - $EN$	26
I.5.1. Origen del Ruido Electroquímico	26
I.5.2. Ruido en Potencial	29
I.5.3. Ruido en Corriente	29
I.5.4. Resistencia e Impedancia del Ruido Electroquímico	30
I.5.5. Electroodos de Referencia en Ruido Electroquímico	30
I.5.6. Series de Tiempo en Ruido Electroquímico	31



<b>I.5.7. Diseño de Celda en Ruido Electroquímico</b>	<b>32</b>
<b>I.5.8. Análisis de Ruido Electroquímico</b>	<b>32</b>
<b>I.5.9. Métodos de Estimación Espectral</b>	<b>35</b>
<b>I.6. Protección Catódica - PC</b>	<b>37</b>
<b>I.6.1. Protección Catódica por Ánodos de Sacrificio</b>	<b>37</b>
<b>I.6.2. Materiales para Ánodos de Sacrificio</b>	<b>41</b>
<b>I.6.2.1 Ánodos Base Magnesio</b>	<b>41</b>
<b>I.6.2.2 Ánodos Base Cinc</b>	<b>41</b>
<b>I.6.2.3 Ánodos Base Aluminio</b>	<b>42</b>
<b>I.6.3. Ventajas y Desventajas de los Ánodos de Sacrificio</b>	<b>42</b>
<b>Capítulo II. Procedimiento Experimental</b>	<b>44</b>
<b>Capítulo III. Análisis de Resultados – Efecto del Arreglo Experimental</b>	<b>51</b>
<b>3.1. Curvas de Polarización con 3 % wt y 0.001 % wt NaCl         Primer Sistema</b>	<b>51</b>
<b>3.2. Análisis de Resultados con Curvas de Polarización al 3 % wt         Primer Sistema</b>	<b>52</b>
<b>3.3. Análisis de Resultados de Curvas de Polarización al 0.001 % wt         Primer Sistema</b>	<b>55</b>
<b>3.4. Análisis de Resultados de Curvas de Polarización al 3 % wt         Segundo Sistema</b>	<b>56</b>
<b>3.5. Análisis de Resultados de Curvas de Polarización al 0.001 % wt         Segundo Sistema</b>	<b>58</b>
<b>3.6. Análisis de Resultados Final de las Curvas de Polarización         Primer y Segundo Sistema</b>	<b>59</b>

<b>Capítulo III. Análisis de Resultados – Efecto de la Concentración</b>	<b>62</b>
<b>3.7. Resultados con EIS al día 8 - Segundo y Tercer Sistema</b>	<b>62</b>
<b>3.8. Análisis de Resultados con EIS al día 8 - Segundo y Tercer Sistema</b>	<b>66</b>
<b>3.9. Resultados con EN al día 8 - Segundo y Tercer Sistema</b>	<b>71</b>
<b>3.10. Análisis de Resultados con EN al día 8 - Segundo y Tercer Sistema</b>	<b>73</b>
<b>Capítulo III. Análisis de Resultados – Efecto del Tiempo</b>	<b>76</b>
<b>3.11. Resultados con EIS a los días 1,8 y 15 con 3, 0.1 y 0.001 % wt         Segundo y Tercer Sistema</b>	<b>76</b>
<b>3.12. Análisis de Resultados con EIS a los días 1,8 y 15 con 3, 0.1 y 0.001 % wt         Segundo y Tercer Sistema</b>	<b>80</b>
<b>3.13. Resultados con EN al 3, 1, 0.1, 0.01 y 0.001 % wt         Segundo y Tercer Sistema</b>	<b>83</b>
<b>Capítulo IV. Resultados en las Mediciones de la Velocidad de Corrosión</b>	<b>89</b>
<b>Capítulo V. Fotos</b>	<b>95</b>
<b>Capítulo VI. Conclusiones</b>	<b>101</b>
<b>Capítulo VII. Referencias Bibliográficas</b>	<b>103</b>
Apéndice A	
Apéndice B	
Apéndice C	
Apéndice D	

## Objetivos e Hipótesis

1. Determinar el efecto del arreglo electródico en la respuesta a la polarización de un ánodo de Al-Zn-In, cuando se usan los siguientes dispositivos electroquímicos:
  1. Electrodo de Trabajo: Ánodo de Al-Zn-In.  
Electrodo de referencia: Electrodo de Calomel Saturado (ECS).  
Electrodo Auxiliar: Malla de Acero Inoxidable 302.
  2. Electrodo de Trabajo: Ánodo de Al-Zn-In.  
Electrodo de referencia: Electrodo de Calomel Saturado (ECS).  
Electrodo Auxiliar: Punta de Alambre de Platino.
  3. Electrodo de Trabajo 1: Ánodo de Al-Zn-In.  
Electrodo de Trabajo 2: Ánodo de Al-Zn-In.
2. Estudiar el efecto de la concentración y del tiempo en el ensayo electroquímico de un ánodo comercial de Al-Zn-In.
  - ♦ En un electrolito, la resistividad depende de la cantidad de iones presentes. Al variar la concentración en porcentaje en peso de un electrolito, de una forma general, la resistividad se multiplica por diez, al disminuir la concentración una décima parte. Las técnicas electroquímicas deben mostrar un diferente nivel de sensibilidad en función de la resistividad.

## Lista de Símbolos y Nomenclatura utilizada en este trabajo

<i>Símbolo</i>	<i>Definición/Unidades</i>	<i>Símbolo</i>	<i>Definición/Unidades</i>
$\alpha$	Factor de Simetría	b	pendiente de Tafel
$\delta$	densidad ( $\text{g/cm}^3$ )	$b_a$	Pendiente de Tafel anódica
$\phi = \varnothing = \varphi$	ángulo de fase de EIS	$b_c$	Pendiente de Tafel catódica
$\varepsilon$	Error experimental relativo	dE	Diferencial de potencial total
$\eta_a$	Sobrepotencial anódico	dI	Diferencial de corriente total
$\eta_c$	Sobrepotencial catódico	e	<i>Exponencial</i>
$ \eta $	Sobrepotencial aplicado	e	electrones
$\mu\text{I}$	Microamperes ( $10^{-6}$ A)	$f_{\text{max}}$	frecuencia máxima (EIS)
$\mu\text{F}$	microfaradios $10^{-6}$ faradios	$f_{\text{min}}$	frecuencia mínima (EIS)
$\mu\text{V}$	Microvolt $10^{-6}$ volt	$f_2$	Punto de ruptura e ángulo de BODE (EIS)
$\pi$	Símbolo griego matemático ( $\approx 3.141516$ )	h	Hora
$\sigma$	parámetro difusivo	$i_{\text{corr}}$	Corriente de corrosión
$\Omega$	Unidad de resistencia (ohm)	$i_a$	Corriente anódica
$\omega$	Frecuencia angular ( $2\pi f$ )	$i_{\text{dO}_2}$	Densidad de corriente límite de difusión para la reducción de $\text{O}_2$
$\infty$	Infinito	$i_{\text{maximo}}$	Corriente máxima de salida
$\partial E$	Derivada parcial del potencial electroquímico	i	Corriente neta (A)
$\Delta E$	Diferencia de potencial calculado $E_a - E_c$	$i_o$	Corriente de intercambio (A)
$\partial I$	Derivada parcial de la corriente electroquímica	in situ	Lugar de origen
$\Delta I$	Diferencia de Corriente $I_a - I_c$	j	Notación de números complejos $\sqrt{-1}$
$\Delta t$	Diferencia de tiempo, intervalo de muestreo	k1	Constante de velocidad catódica
$\Delta V$	Diferencia de potencial medido (voltímetro)	k2	Constante de velocidad anódica

<i>Símbolo</i>	<i>Definición/Unidades</i>	<i>Símbolo</i>	<i>Definición/Unidades</i>
log f	Logaritmo de la frecuencia (log (Hz))	CDC	Capacidad de drenaje de corriente
log Z	Logaritmo del módulo de impedancia (log(ohm-cm <sup>2</sup> ))	CE	Contraelectrodo/Electrodo Auxiliar
m	Pendiente (Ec. Línea recta)	C <sub>R</sub>	Concentración de R
mpy	milipulgadas por año	D	Difusividad
mS	milisiemens 10 <sup>-3</sup> siemens	D <sub>O</sub>	Difusividad catódica
nA	Nanoamperes (10 <sup>-9</sup> A)	DC	Corriente directa
pH	actividad del ión hidrógeno (-log [H <sup>+</sup> ])	D <sub>R</sub>	Difusividad anódica
s	Operador o frecuencia de Laplace	DNV	Norma de Ensayo Noruega DET NORSKE VERITAS
n	Número de equivalentes	$\bar{E}$	Potencial medio a partir de la serie de tiempo en potencial
t	tiempo	E	Potencial aplicado
tang	Función trigonométrica – Tangente	E <sub>corr</sub>	Potencial de Corrosión
x	distancia de la superficie	E <sub>lim</sub>	Potencial límite (antes de presentarse corriente límite)
rms	Raíz cuadrada media	E <sub>n</sub> (t)	Valor final de Potencial en Ruido Electroquímico
A	área (cm <sup>2</sup> )	E <sub>Trabajo</sub>	Potencial electroquímico de trabajo
AC	Corriente Alterna	E(t)	Valor de potencial a un tiempo dado en Ruido Electroquímico
Ag/AgCl	Plata/cloruro de plata	ENC	Ruido en corriente electroquímica
AR	AR modelo autorregresivo	ENM	Medición de ruido electroquímico
ARMA	ARMA Modelo de movimiento autorregresivo	ENP	Ruido en potencial electroquímico
ASTM	American Standard Test Method	EtOH	Etanol
B	Constante de la ecuación de Stern-Geary (≈0.026 V/dec)	F	Constante de Faraday: 96500 C/eq
C <sub>O</sub>	Concentración de O	$\mathcal{F}$	Transformada de Fourier
C <sub>O</sub> <sup>b</sup>	Concentración inicial en el seno de la solución de O	FFT	Fast Fourier Transform : Transformada rápida de Fourier
C <sub>R</sub> <sup>b</sup>	Concentración inicial en el seno de la solución de R	Galvalum III	Marca registrada
C <sub>dl</sub>	Capacitancia de la doble capa electroquímica (Faradios)	H	Unidades de Inductancia (Henrios)
		H(jω)	Función de transferencia sinusoidal

<i>Símbolo</i>	<i>Definición/Unidades</i>	<i>Símbolo</i>	<i>Definición/Unidades</i>
H(s)	Función de transferencia (algoritmo matemático)	R	Producto iónico reducido
I	Densidad de corriente	R	Constante de los gases
$\bar{I}$	Corriente media a partir de la serie de tiempo en corriente	R	Resistencia (ohm)
$I_{corr}$	Densidad de corriente de corrosión	RE	Electrodo de Referencia
$I_{anódica}$	Densidad de corriente anódica	R <sub>p</sub>	Resistencia a la Polarización
$I_n(t)$	Valor final de Corriente en Ruido Electroquímico	R <sub>T</sub>	Resistencia a la transferencia de carga
$I(j\omega)$	Corriente sinusoidal	R <sub>Ω</sub>	Resistencia a la solución electrolítica (ohm)
I(t)	Valor de corriente a un tiempo dado en Ruido Electroquímico	R <sub>PT</sub>	Resistencia a la polarización total
I(s)	Transformada de Laplace para la corriente	R <sup>o</sup> <sub>p</sub>	Valor inicial de la R <sub>p</sub>
IR	Efecto de la caída óhmica (solución)	RC	Sistema eléctrico en paralelo: resistencia /capacitor
L	Inductancia	R <sub>n</sub>	Resistencia en ruido electroquímico
LI	Indice de localización	S <sub>max</sub>	Velocidad de barrido superior
MA	Modelo de movimiento promedio	STP	Publicación técnica especial de la ASTM
Mohm	Mega-ohm 10 <sup>6</sup> ohm	SCE	ECS Saturated Calomel Electrode = Electrodo de Calomel Saturado
M <sup>o</sup>	Representación de Especie Reducida	T	Temperatura absoluta (°K)
M <sup>r</sup>	Representación de Especie Oxidada	V	Volt
MEM	Maximum entropy method = Método de Máxima Entropía	V.C.= V <sub>corr</sub>	Velocidad de corrosión
N	Número de muestras (puntos)	V(s)	Transformada de Laplace para el voltaje
N	Unidad de concentración - Normalidad	V(jω)	Voltaje sinusoidal
NACE	National Association of Corrosion Engineers = Asociación Nacional de Ingenieros en Corrosión	V <sub>máximo</sub>	Voltaje máximo de perturbación
O	Especie iónica oxidada	WE	Electrodo de Trabajo
O <sub>2</sub>	Oxígeno	X <sub>C</sub>	Reactancia capacitiva
P.M.	Peso molecular (g/mol)	X <sub>L</sub>	Reactancia Inductiva
PIB	Producto Interno Bruto		
P.C.	Protección catódica		
PSD	Espectro de densidad de energía		

<i>Símbolo</i>	<i>Definición/Unidades</i>
X	Eje de las abscisas
$X_R$	Reactancia Resistiva
X (Z)	Reactancia de la impedancia
$X_i$	Reactancia del elemento i
Y	Admitancia (1/Z)
Y	Eje de las ordenadas
Z	Impedancia
$Z_w$	Difusión de Warburg
$Z_n$	Impedancia en Ruido Electroquímico
$Z(j\omega)$	Impedancia de transferencia sinusoidal
ZRA	Zero Resistance Amperimeter = Amperímetro de resistencia cero

---

# CAPÍTULO I





## I.1 Introducción

El comportamiento y la utilidad de los metales en la sociedad ha sido muy benéfico, sin embargo el mantenimiento de éstos se ha vuelto muy complicado. El hombre lleva utilizando los metales por algunos milenios y su preocupación inherente al momento de desarrollar nuevos materiales es la preservación de los mismos por un tiempo prolongado de vida útil.

La forma en que los metales pueden ser consumidos o bien destruidos se deben a factores tanto climáticos como a factores de usos inapropiados. El metal es un material muy práctico ya que posee características que muy difícilmente otro material pueda tener; propiedades físicas o químicas como las térmicas, eléctricas, resistencias mecánicas, ornamentales (estéticas), hacen del metal un artículo de primera necesidad en la vida del hombre.

A través del tiempo diversos procesos se han desarrollado para la extracción del metal a partir de su estado natural. Los óxidos y los carbonatos son la forma natural más común en donde se han encontrado los metales de uso habitual. La forma de extracción del metal a partir de sus fuentes originales han dado lugar a que el hombre haya tenido que desarrollar procesos muy complejos, en donde el consumo de energía ha determinado el costo y la viabilidad de los mismos.

La Metalurgia Extractiva es básicamente la rama de estudio dedicada a los procesos de extracción de los metales, la *pirometalurgia* y la *hidrometalurgia* son los dos grandes procesos que abarcan todas las características de extracción de los diferentes metales encontrados en la naturaleza. La primera utiliza grandes fuentes de energía y grandes recursos de combustible para el calentamiento del llamado Alto Horno, mientras que la segunda haciendo uso del recurso natural más abundante del globo terráqueo, el agua, utiliza pequeñas cantidades de energías para la extracción de los metales.

A partir de este momento empieza la tarea gigantesca del hombre para proteger a los metales, evitando que por algún medio regresen a su estado original (óxidos, carbonatos, etc.) y lleguen a ser inservibles para los usos requeridos.

El fenómeno de la *Corrosión* es el mecanismo discreto, lento y efectivo que destruye a todos los metales que cumplan con las condiciones termodinámicas para hacerlo. Se ha reportado en diversas fuentes estadísticas que la pérdida y el consumo de materiales debido al proceso corrosión es de alrededor de 3-4 % del PIB\* lo cual representa una cantidad monetaria muy alta que desgraciadamente se pierde año con año.

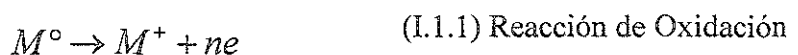
La Ingeniería de Corrosión es la parte dedicada al estudio e investigación de la lucha contra la corrosión. La Electroquímica es la disciplina que forma parte del área de fisicoquímica que establece las bases teóricas que soportan el estudio de los procesos de corrosión. Si bien el propósito fundamental de la ingeniería de la corrosión es evitar al máximo que los materiales se corroan, entonces se debe de hablar de minimizar la *velocidad de corrosión* de los materiales, velocidad que expresa pérdida de material (masa) relacionada a un cierto tiempo de medición.

\* Dato extraído a partir del informe Hoar generado por la Gran Bretaña (1979) para ese país.

A través del tiempo se han desarrollado diferentes técnicas de evaluación de dicha velocidad de corrosión, las cuales han partido del principio fundamental del proceso de corrosión y para ello antes de definir dichas técnicas es preciso definir este término tan común, la *corrosión*. La definición de corrosión tiene muchas acepciones y cada una de ellas expresa la misma idea, siendo una de éstas: *Corrosión es el proceso de degradación de un material metálico frente a condiciones agresivas que hacen que el material pierda características tanto físicas como químicas a través del tiempo.*

El proceso de corrosión, al involucrar una pérdida de masa, relaciona también una pérdida o salida de corriente eléctrica (electrones) a través de un conductor eléctrico, por lo tanto surge necesario definir a grandes rasgos el proceso de corrosión.

La corrosión de un material ha formado parte del lenguaje cotidiano y aunque muchas veces se ha empleado como sinónimo de oxidación, se llega a entender que una oxidación pierde material. Este término está mal empleado por que la oxidación corresponde únicamente a la pérdida de material y el proceso de corrosión involucra tanto la pérdida de material como ganancia o formación de alguna otra especie presente en el sistema. Por lo tanto en un proceso de corrosión se encuentran presentes reacciones de ganancia y pérdida de material, o bien las reacciones de reducción y de oxidación del sistema electroquímico, tal y como se muestran en las ecuaciones I.1.1 y I.1.2.



Es a partir de estas ecuaciones de ganancia y pérdida de energía está basada toda la teoría electroquímica.

Los elementos necesarios para que un proceso de corrosión evolucione son:

- ⇒ Un cátodo (-): Sucede la reacción de reducción; consume e<sup>-</sup>
- ⇒ Un ánodo (+): Sucede la reacción de oxidación; produce e<sup>-</sup>
- ⇒ Un conductor eléctrico: Transporte de e<sup>-</sup>
- ⇒ Un conductor iónico: Transporte de iones
- ⇒ Diferencia de potencial (ΔE): Diferencia en potencial electroquímico

Estos 5 elementos electroquímicos hacen la llamada *celda electroquímica de corrosión*, tal y como se ilustra en la Figura I.1.1.



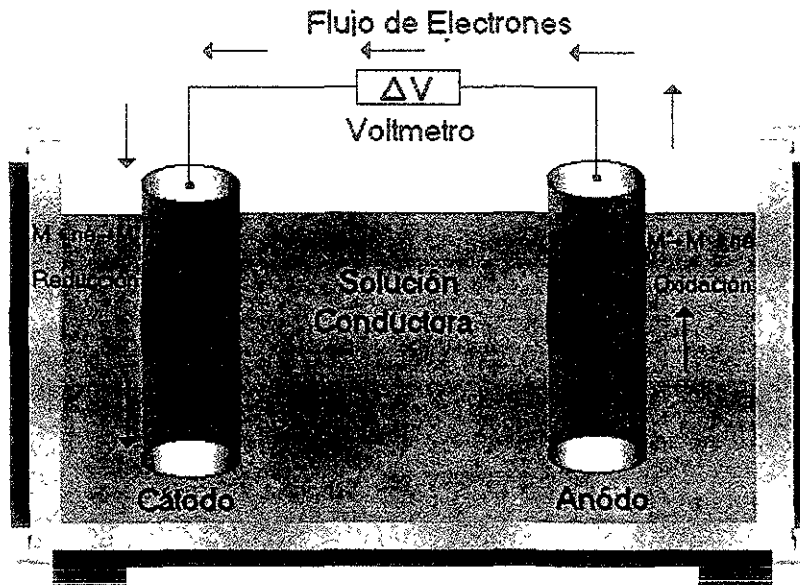


Figura I.1.1. Celda Electroquímica

Las diferentes técnicas electroquímicas utilizadas en la evaluación de la velocidad de corrosión, se pueden clasificar de dos maneras: *con perturbación* y *sin perturbación externa*. La primera corresponde a las empleadas por *corriente directa* (DC) y *corriente alterna* (AC), mientras que en la segunda categoría corresponde al caso especial de Ruido Electroquímico tal y como se muestra en la tabla I.1.1.

<i>Técnicas con Perturbación Externa</i>		<i>Técnica sin Perturbación Externa</i>
<i>Técnicas de Corriente Directa (DC)</i>	<i>Técnica de Corriente Alterna (AC)</i>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>◦ RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN (RP)</li> <li>◦ EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL</li> <li>◦ CURVAS DE POLARIZACIÓN (EVANS-TAFEL)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>◦ ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA FARADÁICA (EIS)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>◦ PÉRDIDA DE PESO (GRAVIMETRÍA)</li> <li>◦ RUIDO ELECTROQUÍMICO (EN)</li> <li>◦ ANALISIS ARMONICO</li> </ul>

Tabla I.1.1. Técnicas Electroquímicas Generales

\* Existe una gran variedad de técnicas electroquímicas para un sin número de estudios con diferentes aplicaciones, sin embargo, todas estas técnicas surgen a partir de estas dos clasificaciones.



En la tabla anterior se resumen de forma general las técnicas más comúnmente empleadas y a partir de las cuales se han hecho modificaciones para adaptar otras técnicas electroquímicas.

La nomenclatura que se utiliza en las técnicas mencionadas (AC y DC) así como un breve desarrollo de la electroquímica empleada en cada una de ellas, se puede y se recomienda revisar la norma ASTM G3<sup>1</sup>, en donde se habla de forma muy general de las aplicaciones de cada técnica así como las ventajas y desventajas de éstas.



## I.2 Resistencia a la Polarización - $R_p$

La resistencia a la polarización,  $R_p$ , se define como: *la tangente a la curva de polarización en el potencial de corrosión<sup>2</sup>,  $E_{corr}$*  (Figura 1.2.1). En el caso de una reacción sencilla controlada por transferencia de carga, la corriente de corrosión,  $i_{corr}$ , está relacionada con la  $R_p$  a través de la ecuación de Stern-Geary.<sup>3,4,5</sup>

$$i_{corr} = \left[ \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)} \right] \frac{\Delta I}{\Delta E} = \frac{B}{R_p} \quad (1.2.1)$$

donde  $b_a$  y  $b_c$  son las pendientes de Tafel de las reacciones anódica y catódica, respectivamente (ver apartado 1.3 pág. 13).

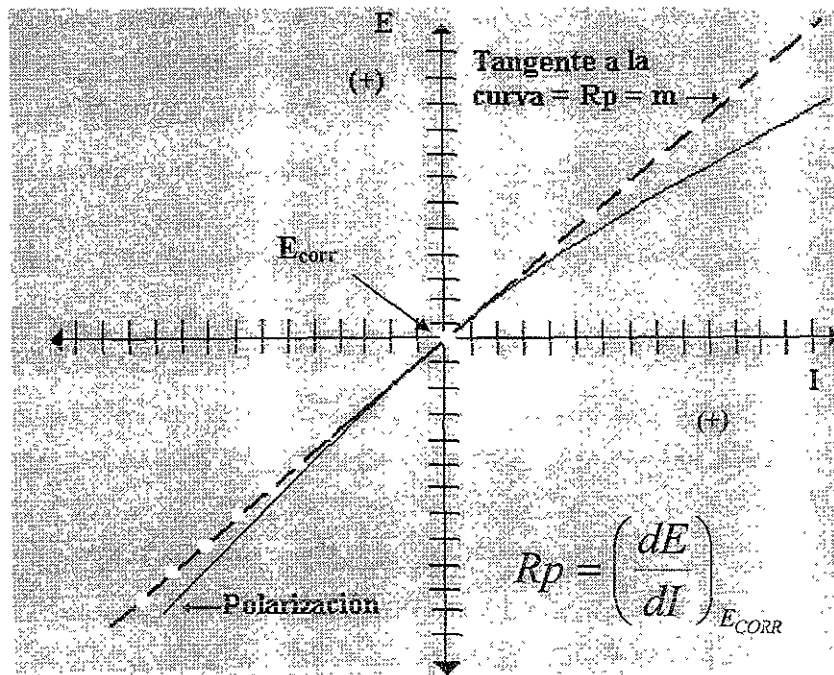


Figura 1.2.1. Representación Esquemática de la Resistencia a la Polarización



Esta técnica de corriente directa está soportada por la norma ASTM G59<sup>6</sup>, en donde se establecen las aproximaciones experimentales para la determinación de la  $R_p$  a partir de un barrido potenciodinámico en la vecindad del  $E_{corr}$ , es decir.

$$\eta = E - E_{corr} < \frac{RT}{F}$$

Entrando más a detalle con la ecuación 1.2.1 y desarrollando las ecuaciones correspondientes para los siguientes casos, se tiene que: si el proceso catódico está controlado por difusión ( $b_c \rightarrow \infty$ ), la ecuación 1.2.1 se reduce a:

$$i_{corr} = \frac{b_a}{2.3R_p} \tag{1.2.2}$$

A partir de la ecuación de Butler-Volmer (1.2.3) que describe la cinética electroquímica de un proceso de óxido-reducción, en el supuesto caso de que no existan caídas óhmicas de voltaje ni polarizaciones de concentración, y además de que el potencial de corrosión esté lo necesariamente desplazado del potencial de equilibrio, las reacciones entre corriente y potencial, dan como resultado:

$$i = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha n F \eta_a}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha)n F \eta_c}{RT}\right) \right\} \tag{1.2.3}$$

La cual en función de la pendiente de Tafel se transforma en:

$$i = i_0 \exp\left[\frac{2.3(E - E_{corr})}{b_a}\right] - \exp\left[\frac{-2.3(E - E_{corr})}{b_c}\right] \tag{1.2.4}$$

donde:

- $i$  = Corriente neta (A)
- $i_0$  = Corriente de intercambio (A)
- $\alpha$  = Factor de Simetría ( $\approx 0.5$ )
- $n$  = Número de equivalentes
- $F$  = Constante de Faraday (96500 C/eq)
- $\eta_a$  = sobrepotencial anódico
- $\eta_c$  = sobrepotencial catódico
- $R$  = Constante de los gases (1.987 cal/mol)
- $T$  = Temperatura (°K)



La ecuación se torna lineal cuando  $\Delta E = (E - E_{\text{corr}}) \Rightarrow 0$ . La derivada de la corriente respecto al potencial en el punto  $E = E_{\text{corr}}$  (i.e.  $\Delta E = 0$ ),

$$\left( \frac{di}{dE} \right)_{E_{\text{corr}}} = 2.3i_{\text{corr}} \left( \frac{1}{b_a} + \frac{1}{b_c} \right) = \frac{1}{Rp} \quad (1.2.5)$$

despejando  $i_{\text{corr}}$  y resolviendo la suma factorial se tiene que:

$$i_{\text{corr}} = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)} \frac{1}{Rp} = \frac{B}{Rp} \quad (1.2.6)$$

esta última deducción corresponde a la que se presentó previamente en la ecuación 1.2.1.

Para una determinación cuantitativa de la  $i_{\text{corr}}$ , de acuerdo con las ecuaciones anteriores,  $R_p$  y  $B$ , deben de calcularse simultáneamente, tal y como ha sido establecido por Mansfeld<sup>7</sup>. Una desventaja de este método es que tanto  $b_a$  como  $b_c$  como no se conocen con exactitud, deben de buscarse en la bibliografía especializada (Graver<sup>8</sup>) o en su defecto deben de calcularse experimentalmente, muy a menudo con la aplicación de altas polarizaciones. Otro problema inherente a esta técnica, se refiere a la suposición de una cierta linealidad, que se dará únicamente con valores de  $\Delta E$  muy cercanos a cero.

El procedimiento experimental de esta técnica es muy sencillo. Si se aplica un pequeño voltaje ( $\Delta E=5-20$  mV) a un metal que se corroe, se produce un desequilibrio eléctrico que se traduce en una corriente eléctrica medible, a partir de cuyo valor se calcula la velocidad de corrosión tomando en cuenta la imprecisión de ésta cuando  $B$  no se puede determinar experimentalmente. Esta falta de exactitud es la principal limitación del método, pero regularmente su margen de seguridad es adecuado.

Por otra parte, su sensibilidad es enorme debido al registro de la cantidad de electricidad necesaria para disolver un equivalente electroquímico, ya que la instrumentación actual permite acceder fácilmente a intensidades del orden de  $nA$ , es decir, a penetraciones de unos  $10^{-2}$   $\mu m/año$ , muy inferiores a las tolerables en la mayoría de las aplicaciones industriales.

Debido a su fácil adaptación a sistemas refinados de control sencillo, constituye el método más difundido en la práctica de la ingeniería de corrosión.



Desde hace años se han comercializado diversos corrosímetros basados en esta técnica, éstos son poco voluminosos y son apropiados para la determinación *in situ* de las velocidades instantáneas de corrosión. Debe hacerse notar que las mediciones experimentales de  $R_p$  incluyen a veces resistencias óhmicas tales como: las de la capa de electrolito entre el capilar de Luggin y el electrodo de trabajo, las capas superficiales, los hilos eléctricos, etc. El error de la no-compensación de estas resistencias puede ser considerable en la evaluación de las velocidades de corrosión.

De aquí que la mayoría de los instrumentos comerciales estén basados en la  $R_p$  para determinar velocidades de corrosión.

Sin embargo, la evaluación de la  $i_{\text{corr}}$  a partir de la  $R_p$ , de acuerdo con las ecuaciones presentadas, presupone que el sistema en corrosión está caracterizado por una reacción sencilla, lo cual influye en los fenómenos dependientes del tiempo y del potencial. Algunos factores que pueden influir en las medidas de la  $R_p$  son:

- ◆ En medio ácido, la adsorción de hidrógeno atómico en la superficie del metal y la absorción de  $H_2$  en el seno de la misma solución, pueden dar lugar a efectos de histéresis en las curvas de polarización, afectando los valores medidos de la  $R_p$ .
- ◆ Las mediciones de  $R_p$  están también influidas por la adsorción de los productos de corrosión formados en el proceso de disolución anódica. El grado de cubrimiento de éstos es dependiente de diferentes parámetros específicos del sistema, como: *potencial, pH, estructura superficial, tiempo de polarización, etc.*
- ◆ En presencia de inhibidores, se puede obtener un comportamiento de polarización irreversible del sistema de corrosión, debido a los procesos redox y de adsorción.

Con el fin de establecer los casos en los cuales las mediciones de la  $R_p$  son válidas y útiles, es necesario precisar los siguientes parámetros de control.

- ◆ Naturaleza del metal o aleación
- ◆ Estado de la superficie metálica
- ◆ Composición de la solución
- ◆ pH
- ◆ Potencial del electrodo de trabajo a corriente nula
- ◆ Aireación de la solución o gases disueltos
- ◆ Temperatura
- ◆ Circulación o estancamiento

Los casos en los cuales el método es útil, son cuando un mismo valor de  $B$  permanece válido para una gran variedad de valores de estos parámetros.



Otro factor muy común que causa un margen de error muy alto en las mediciones de  $R_p$  es la velocidad correcta de barrido. Mansfeld y Kendig<sup>9</sup> han discutido ampliamente la importancia de escoger correctamente la velocidad de barrido potenciodinámico para las mediciones de  $R_p$ .

Si se parte de la ecuación 1.2.5 pero de forma inversa, se tiene que:

$$R_p = \left( \frac{\partial E}{\partial I} \right) = 0 \quad (1.2.7)$$

y si se establece un valor superior para una determinada velocidad de barrido,  $S_{max}$ , se tiene:

$$s_{max} < \frac{\pi \Delta E f_2}{10} \quad (1.2.8)$$

donde,  $\Delta E$  es la amplitud de pico-a-pico del barrido (regularmente 10 mV) y  $f_2$  es el punto de ruptura menor cuando se hace una analogía con el llamado espectro de Bode en el espectro de impedancia\* de corriente alterna. El valor de  $f_2$  está dado por:

$$f_2 = \frac{1}{4\pi R_\Omega C_{dl}} \left( 1 - \frac{1}{R_p} \sqrt{R_p^2 - 4R_\Omega R_p - 4R_p^2} \right) \quad (1.2.9)$$

La desventaja de utilizar este tipo de ecuaciones, es que involucran el desarrollo y la aplicación de otras técnicas como la espectroscopia de impedancia faradaica\*, pues ya que el calculo final de  $f_2$  sin esta última sería imposible. Si se tuviese una resistencia de la solución de 1 ohm, una  $R_p$  de 1000 ohm y una capacitancia de electrodo C de 100  $\mu$ F, se obtendría una velocidad de barrido, S, de 20 mV/s, valor que es muy alto con lo aplicado en la mayoría de las ocasiones.

Y finalmente dentro del análisis de resistencia a la polarización retomando la caída óhmica o bien la resistencia de la solución, nuevamente Mansfeld<sup>10</sup> ha señalado que la  $R_p$  total del sistema ( $R_{pT}$ ) es la suma del valor inicial de  $R_p$ ,  $R_p^0$  con la resistencia óhmica del sistema  $R_\Omega$ :

$$R_{pT} = R_p^0 + R_\Omega \quad (1.2.10)$$

\* El espectro de Bode es un diagrama representativo de la técnica de espectroscopia de impedancia faradaica, en donde se grafica el  $\log f$  vs  $\log Z$  (sección 1.4 figura 1.4.3 pág. 18).



de tal manera que el error experimental relativo,  $\varepsilon$  será:

$$\varepsilon = \frac{R_{PT} - R_P^O}{R_P^O} = \frac{R_{\Omega}}{R_P^O} \quad (1.2.11)$$

El efecto de un barrido potenciodinámico con y sin compensación de la caída óhmica se muestra en la Figura 1.2.2, tal y como lo ha reportado Mansfeld<sup>11</sup>.

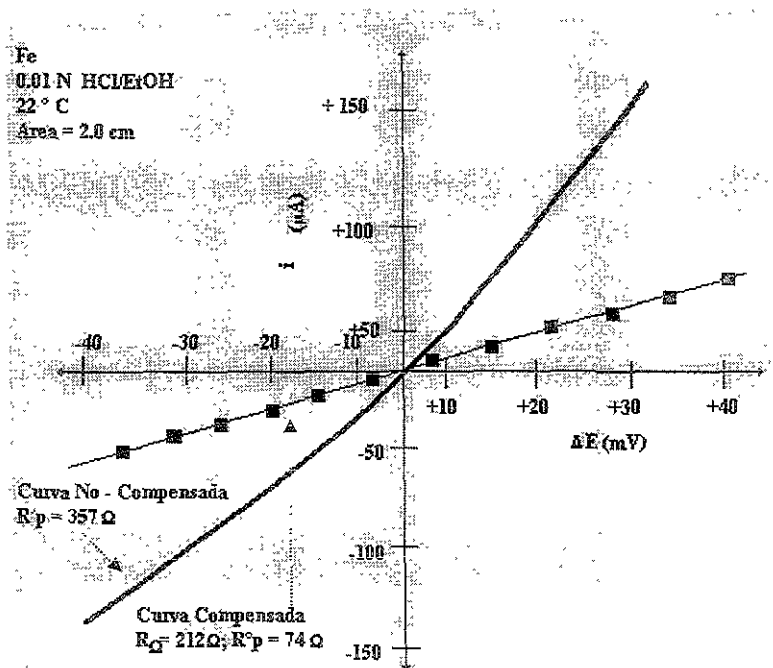


Figura 1.2.2. Barrido potenciodinámico con y sin compensación de caída óhmica en el sistema hierro al 0.01 N HCl/Etanol<sup>11</sup>

### I.3 – Curvas de Polarización

La extrapolación de la relación lineal entre E y log (i) a  $E_{corr}$  corresponde a una reacción de corrosión controlada por la transferencia de carga, permitiendo determinar la corriente de corrosión,  $i_{corr}$ , tal y como se muestra en la Figura 1.3.1.

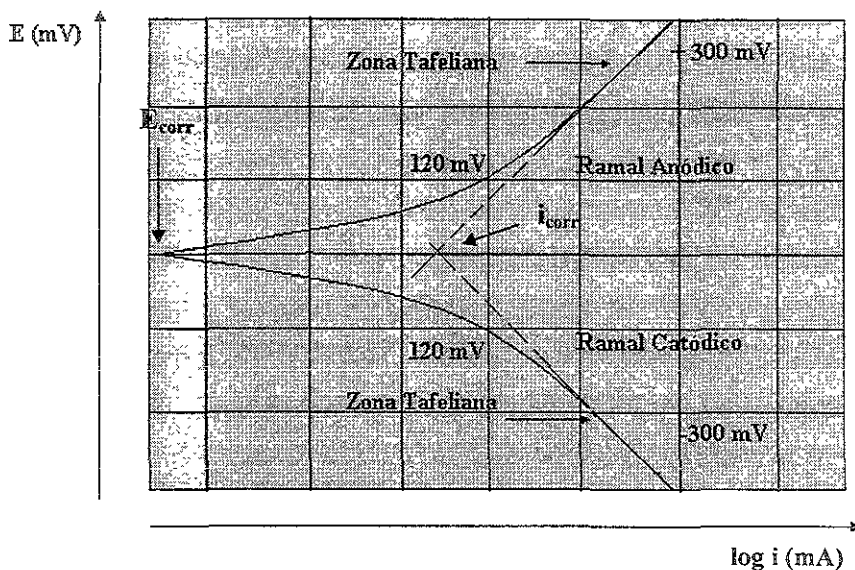


Figura 1.3.1. Diagrama representativo de la técnica de Extrapolación de Tafel

La velocidad de corrosión puede calcularse de la siguiente manera:

$$V.C. = i_{corr} (A) \times \left( \frac{C}{1A-S} \right) \times \frac{1}{F} \left( \frac{1eq}{96500C} \right) \times \frac{1}{n} \left( \frac{1mol}{\#eq} \right) \times P.M. \left( \frac{\#gr}{mol} \right) \times \frac{1}{\delta} \left( \frac{1cm^3}{\#gr} \right) \times \frac{1}{A} \left( \frac{1}{cm^2} \right) = \frac{cm}{s}$$

$$V.C. (m.p.y.) = V.C. \left( \frac{cm}{s} \right) \times \frac{1in}{2.54cm} \times \frac{1mpy}{1 \times 10^{-3}in} \times \frac{3600s}{1hr} \times \frac{24h}{1día} \times \frac{365días}{1año} = m.p.y$$

donde:

- $mpy$  = milipulgadas por año
- $i_{corr}$  = Corriente de corrosión – Amperes
- $F$  = Constante de Faraday (C/eq)
- $n$  = Número de equivalente electroquímicos (eq/mol)
- $P.M.$  = Peso molecular de la especie que se corroe (gr/mol)
- $\delta$  = Densidad (gr/cm<sup>3</sup>)
- $A$  = Area de exposición (trabajo, cm<sup>2</sup>)



Las rectas de Tafel anódica y catódica están descritas por la ecuación de Tafel:

$$\eta = b \log \frac{i}{i_{corr}} \quad (1.3.1)$$

$$\eta = b(\log i \pm \log i_{corr}) \quad (1.3.2)$$

siendo  $b$  la pendiente de Tafel.

La ecuación anterior corresponde al modelo general de una recta ( $y = mx + a$ ). Luego, una representación gráfica de  $\eta$  vs.  $\log i$  debe ser una recta de pendiente  $b$  y ordenada en el origen de  $b \log(i_{corr})$ . Las pendientes de Tafel anódica y catódica,  $b_a$  y  $b_c$ , pueden determinarse de las ramas anódica y catódica de la representación gráfica  $\eta$  vs.  $\log i$ . Se expresan las pendientes de Tafel en  $mV/decada$ .

La ecuación de Tafel es una aproximación de la ecuación general de la ecuación de Butler-Volmer (ec. 1.2.3) para una reacción electroquímica controlada por el proceso de transferencia de carga.

Retomando nuevamente esta expresión:

$$i = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha n F \eta_a}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F \eta_c}{RT}\right) \right\} \quad (1.3.3)$$

Para un  $\eta^* > 120$  mV, se tiene:

$$i_a = i_0 \exp\left(\frac{\alpha n F \eta_a}{RT}\right) \quad (1.3.4)$$

$$\log i_a = \log i_0 + \frac{\alpha n F \eta_a}{2.303 RT} \quad (1.3.5)$$

despejando  $\eta_a$

$$\eta_a = \frac{2.303 RT}{\alpha n F} \log \frac{i_a}{i_0} \quad (1.3.6)$$

$$\eta_a = b_a \log \frac{i_a}{i_0} \quad (1.3.7)$$

\*  $\eta$  es el sobrepotencial aplicado =  $E_{api} - E_{corr}$



Este método está basado en la teoría electroquímica de los procesos de corrosión desarrollada por Wagner y Traud<sup>12</sup>.

Respecto a las curvas de polarización éstas pueden obtenerse en estado estacionario o bien en estado no estacionario, al igual que en condiciones galvanostáticas o potencioestáticas, polarizando el electrodo hasta sobrepotenciales,  $\eta \gg RT/F$ .<sup>2</sup> Debido a esta gran polarización aplicada al electrodo de trabajo, es posible que tengan lugar cambios irreversibles sobre éste.

En muchos sistemas que presentan corrosión uniforme en medio ácido, las velocidades de corrosión determinadas por este método presentan una buena concordancia con los resultados obtenidos por las mediciones de pérdida de peso.

Sin embargo, en los sistemas que contienen oxígeno en soluciones de ácido débil, neutras o alcalinas, la densidad de corriente de corrosión está determinada por el proceso de reducción del oxígeno, el cual está controlado por difusión, como se muestra de forma ejemplificada en la siguiente ecuación con su respectiva gráfica.

$$I_{corr} = I_{anódica} \left( \text{cuando : } E_{Trabajo} = E_{corr} \right) = I_{ldO_2} \quad (1.3.8)$$

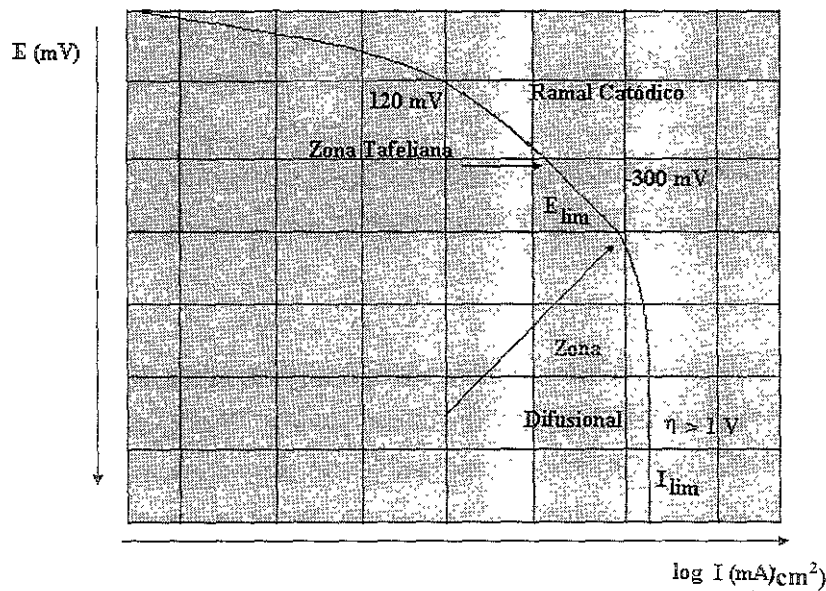


Figura 1.3.2. Diagrama representativo del mecanismo por control difusional

donde,  $I_{ldO_2}$  es la densidad de corriente límite de difusión para la reducción del oxígeno. En estas condiciones, sobre la superficie del metal, se forman capas voluminosas y porosas de productos de corrosión. De aquí que la velocidad de corrosión deba ser dependiente del tiempo y de las condiciones hidrodinámicas. En este caso, la comparación entre los resultados analíticos y electroquímicos resulta difícil.

En el apartado anterior (pág. 9) se ha hablado del efecto de la velocidad de barrido para el caso de la resistencia a la polarización, sin embargo también existen análisis de la misma naturaleza pero para el caso de curvas de polarización, de ellas se desprende el llevado a cabo por Siebert<sup>13</sup>. Aquí se menciona que para la obtención de las curvas de polarización anódicas, éstas se pueden generar a partir de dos métodos electroquímicos, la diferencia entre uno u otro difiere tan solo en la velocidad del cambio del potencial eléctrico aplicado, para ello la necesidad de caracterizar la velocidad de barrido.

Una velocidad de barrido alta 60 V/h generalmente es aplicada para indicar las regiones donde se desarrolla una intensa actividad anódica, mientras que una velocidad de barrido lenta indicaría posible regiones de actividad anódica. Un barrido rápido minimiza la formación de una capa pasiva, observándose que la corriente de salida es cada vez mayor, por el contrario, una velocidad de barrido cercana a cero promueve una estabilidad electroquímica en la superficie metálica, siempre y cuando el ambiente corrosivo no modifique las condiciones del metal.

La norma ASTM G5<sup>14</sup> que describe el procedimiento de cómo debe de llevarse a cabo una polarización, es una referencia obligada cuando se quiere polarizar con una velocidad de barrido lenta y sobre todo de cómo mantener el ambiente en condiciones reproducibles.

## 1.4 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

En este apartado se revisan, se explican y se exponen las bases teóricas de una de las técnicas de uso común en el campo de la ingeniería de corrosión, la *Espectroscopia de Impedancia Electroquímica - EIS*.

La técnica de Impedancia Electroquímica se puede definir como: *Una técnica electroquímica en donde una señal de corriente alterna es usada, con un estímulo de frecuencia variable (potencial, corriente) a una cierta amplitud de señal, registrando la respuesta a dicho estímulo*. La técnica de impedancia al emplear una señal de corriente alterna involucra variables como: *magnitud, amplitud y una frecuencia característica* que cambia respecto al tiempo.

Para hacer un análisis de impedancia se tiene que partir del caso más sencillo, para ello se recurre al caso de la corriente directa (*dc*), en donde ésta es un caso especial de la corriente alterna donde la frecuencia de corriente aplicada es cero.

Mediante la ley de Ohm, el voltaje de un cierto sistema en *dc* puede medirse mediante los valores de corriente y resistencia de dicho sistema, tal y como se muestra en la ecuación.

1.4.1. Sin embargo en el caso de *ac* la resistencia está substituida por el parámetro impedancia (*Z*), dada por la expresión 1.4.2.

$$V = i \times R \quad (1.4.1)$$

$$V = i \times Z \quad (1.4.2)$$

En el caso de la *dc* la resistencia varía proporcionalmente a *V* e inversamente proporcional a *i*, sin embargo en *ac* la impedancia aparte de depender de estas dos variables, también depende de la frecuencia aplicada (Hertz), siendo ésta el número de ciclos que realiza la señal en el intervalo de un segundo.

Muchas veces en la literatura se refiere el valor de la *Admitancia (Y)* como un parámetro importante dentro de la impedancia, éste es el recíproco de la impedancia. Básicamente se hace esta referencia, porque al analizar lo que se hace en la experimentación, rigurosamente se está haciendo admitancia más que impedancia. Esto se debe porque al controlar el ensayo de EIS a través del voltaje, la respuesta que se obtiene al final de éste es la señal de salida entre la señal de entrada, i.e. se mide la corriente de salida entre el voltaje de entrada aplicado, dando origen a la admitancia (aunque se ha optado por referirse siempre como impedancia). Como la técnica de EIS se basa en la variación de la frecuencia respecto al tiempo, entonces se tiene una respuesta de cierta amplitud de la corriente de *ac* entre la respuesta de la misma amplitud del voltaje de *ac* y relacionado al ángulo de fase de esa señal se construye el llamado espectro de Nyquist, Figura. 1.4.1.



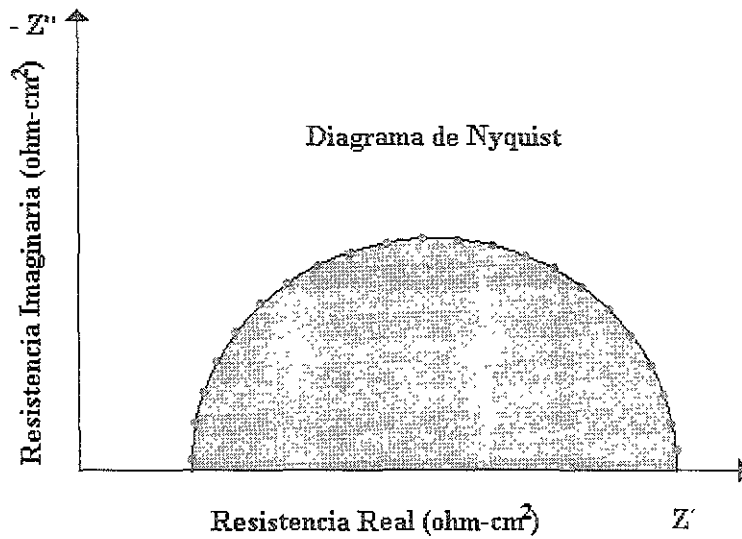


Figura 1.4.1. Espectro característico de un circuito (RC) de EIS

La técnica de impedancia se ha utilizado ampliamente porque siempre se ha referido que ésta discretiza a un sistema electroquímico, i.e, las técnicas de *dc* miden una sucesión de resistencias reportado como un solo valor de resistencia final\*, sin embargo *ac* permite detectar comportamientos asociados a *capacitancias* (faradios), *inductancias* (H) y *resistencias* (ohm). La señal de *ac* separa los mecanismos de cada contribución eléctrica y los representa mediante un comportamiento característico, haciendo posible la llamada discretización del sistema electroquímico.

Al referirse de una serie de elementos eléctricos involucrados en un sistema electroquímico, entonces el proceso de corrosión resulta ser de carácter eléctrico. La respuesta del sistema a partir de EIS puede simularse mediante el uso de los llamados circuitos eléctricos, ésta es análoga a la respuesta del sistema corroído.

La teoría electroquímica de EIS puede llegar a ser algo complicada dependiendo del análisis riguroso que se quiera hacer, sin embargo, existen fundamentos generales de la técnica que deben conocerse. A continuación se desarrollan los principios de la técnica.

La respuesta de cualquier sistema lineal a cualquier perturbación arbitraria puede escribirse como una función de transferencia.<sup>15</sup>

$$H(s) = \frac{V(s)}{i(s)} \tag{1.4.3}$$

\* Como se ha mencionado en el apartado anterior (Rp), pág. 8





donde  $s$  es la frecuencia de Laplace, y  $V(s)$  y  $i(s)$  son las transformadas de Laplace que dependen del voltaje y de la corriente en el tiempo, respectivamente. En términos del dominio de frecuencia sinusoidal del estado estacionario, la función de transferencia se convierte en:

$$H(j\omega) = \frac{F\{V(t)\}}{F\{i(t)\}} = \frac{V(j\omega)}{i(j\omega)} \quad (1.4.4)$$

donde  $F$  es la transformada de Fourier, y  $V(j\omega)$  e  $i(j\omega)$  son el voltaje y corriente sinusoidal respectivamente. Como el sistema a analizar es lineal, la interacción es estable sobre el tiempo de muestreo, siendo que la función de transferencia puede ser identificada como una impedancia,  $Z(j\omega)$ . Por que  $H(j\omega)$  y  $Z(j\omega)$  al ser números complejos y cantidades vectoriales tienen información de magnitud y de ángulo de fase.

Por lo tanto, la característica más importante medible en fenómenos corrosivos y/o electroquímicos es la *impedancia*, la cual al ser número complejo puede ser escrita de la siguiente forma:

$$Z(j\omega) = Z' - jZ'' \quad (1.4.5)$$

donde  $j = \sqrt{-1}$ ,  $Z'$  y  $Z''$  son los términos real e imaginario respectivamente, que dependen de la frecuencia, los cuales están relacionados a la magnitud de la impedancia y al ángulo de fase de la siguiente manera:

$$|Z(j\omega)| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (1.4.6)$$

$$\tan\phi = -\frac{Z''}{Z'} \quad (1.4.7)$$

siendo  $\phi$  el parámetro que representa el ángulo de fase. Por lo anterior la impedancia puede ser expresada de la siguiente manera

$$Z(j\omega) = |Z| e^{j\phi} \quad (1.4.8)$$

donde  $|Z|$  es el módulo de la impedancia.

La forma en como se deriva la ecuación 1.4.3, es con base al siguiente análisis:



La intercara metal - (recubrimiento) - electrolito de una superficie que está sujeta a los fenómenos corrosivos puede ser vista como una combinación de elementos de un circuito eléctrico pasivo, tal y como se definió con anterioridad, i.e. una *resistencia*, *capacitancia* y una *inductancia*. Si a cualquiera de estos elementos se les aplica una corriente alterna, la corriente resultante como se describió en la ecuación 1.4.2, puede determinarse por la ley de Ohm y si a la  $R$  (resistencia) correspondiente se le substituye por la expresión apropiada para la reactancia,  $X (Z)$ , del elemento pasivo en cuestión, la expresión resultante queda de la siguiente forma

$$V_{\max imo} = i_{\max imo} X \quad (1.4.9)$$

La reactancia de un capacitor o de un inductor puede ser expresada en diferentes formas, siendo la más conveniente la de la notación compleja:  $j = \sqrt{-1}$ ,

$$X_R = R \quad (1.4.10)$$

$$X_C = \frac{1}{j\omega C} \quad (1.4.11)$$

$$X_L = j\omega L \quad (1.4.12)$$

donde  $\omega = \text{frecuencia angular}$  ( $\omega = 2\pi f$ ),  $R = \text{resistencia}$ ,  $C = \text{capacitancia}$  y  $L = \text{inductancia}$ . Con este tipo de notación es posible representar a cualquier reactancia e impedancia como una combinación de reactancias mediante un vector graficado en el plano real - imaginario que da como resultado el diagrama de Argand (Figura. 1.4.2<sup>16</sup>) y una extensión de este diagrama es el espectro de Nyquist previamente mostrado (Figura. 1.4.1).

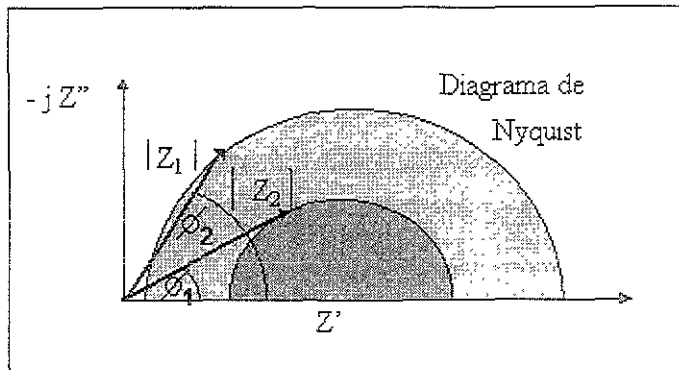


Figura 1.4.2. Representación esquemática del diagrama de Argand

Una impedancia,  $Z$ , por lo tanto puede estar completamente definida al especificar la magnitud,  $|Z|$ , y el ángulo,  $\phi$ , o alternativamente al especificar las magnitudes de su componente real,  $Z'$  e imaginaria  $Z''$ .

Las dos nociones mencionadas son equivalentes a:

$$Z' = Z \cos \phi, \text{ y } Z'' = Z \sin \phi, \text{ o en una notación compleja: } Z(j\omega) = Z' - jZ''$$

que es la forma de la ecuación que se tenía en un principio (ecuación 1.4.5).

La forma de analizar la expresión matemática (1.4.5) es a través de dos métodos comunes, que son el de graficar:  $Z' \text{ vs } -Z''$  (Nyquist) y el  $\log |Z|, \phi \text{ vs } \log f$  (plano o diagrama de Bode, Figura. 1.4.3).

La representación del plano complejo se usa con mayor frecuencia para análisis mecanísticos, por que el número de relajaciones y sus implicaciones mecanísticas (i.e. difusión planar vs difusión porosa) son más aparentes, en donde en el eje de las abscisas (X) se representa la parte real de la celda de impedancia o bien la parte *resistiva*, y el eje de las ordenadas (Y) representa la componente imaginaria o bien la reactancia *capacitiva*.

En la Figura. 1.4.3. se presenta gráficamente un diagrama de Nyquist con su correspondiente plano de Bode.

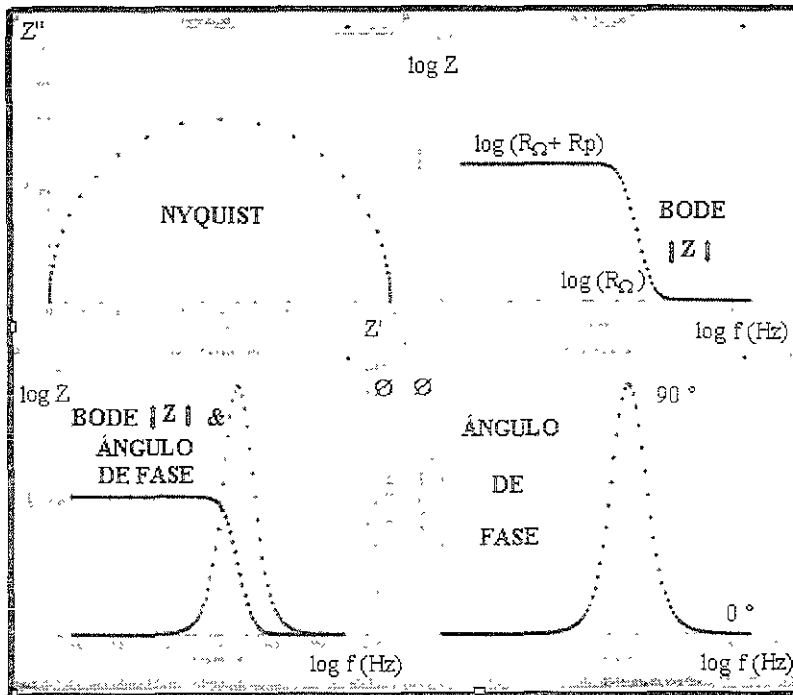


Figura. 1.4.3. Diagramas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

### 1.4.1 Procesos de Transferencia de Carga

Los procesos de corrosión están controlados cinéticamente por transferencia de carga en la intercara, o bien, puede presentarse el control por transporte del reactante ( $O_2$ ) o por un producto (un catión) del sistema.

En transferencia de carga el modelo<sup>15</sup> que tiene lugar en el proceso de corrosión es el siguiente:



donde  $O$  es la especie iónica oxidada y  $R$  es el producto iónico reducido, siendo  $k_1$  y  $k_2$  las constantes de velocidad para el sentido **catódico** y **anódico** respectivamente. La difusión de estas especies en contacto con la superficie metálica en ausencia de electromigración o convección es descrita por medio de la segunda ley de Fick

$$\frac{\partial C_O}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 C_O}{\partial x^2} \quad (1.4.14)$$

$$\frac{\partial C_R}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 C_R}{\partial x^2} \quad (1.4.15)$$

donde  $D_O$  y  $D_R$  son las difusividades,  $x$  es la distancia de la superficie,  $C_o$  = concentración inicial de la especie  $O$ ,  $C_o^b$  = concentración inicial en el seno de la solución de la especie  $O$ ,  $C_R$  = concentración inicial de la especie  $R$ ,  $C_R^b$  = concentración inicial en el seno de la solución de la especie  $R$ .

Estas ecuaciones deben resolverse con condiciones iniciales y condiciones de frontera debidamente especificadas, que para este caso son:

$$t = 0, x > 0; C_O = C_O^b, C_R = C_R^b \quad (1.4.16)$$

$$t > 0, x \rightarrow \infty; C_O \rightarrow C_O^b, C_R \rightarrow C_R^b \quad (1.4.17)$$

$$t > 0, x = 0; \frac{I}{nFA} = D_O \frac{\partial C_O}{\partial x}$$

donde  $n$  el número de electrones intercambiados,  $F$  la constante de Faraday y  $A$  es el área expuesta.

$$(1.4.18)$$



La solución de estas ecuaciones al aplicar la transformada de Laplace y bajo condiciones estacionarias con una perturbación sinusoidal permite obtener, la impedancia en el dominio de la frecuencia al sustituir  $s^* = j\omega$ , donde  $j = \sqrt{-1}$ , quedando de la siguiente manera:

$$Z = R_T + \sigma\omega^{-1/2} - j\sigma\omega^{-1/2} \quad (1.4.19)$$

donde  $R_T$  es la resistencia a la transferencia de carga,  $\sigma$  es un parámetro que está en función de las difusividades. Los dos últimos términos de la ecuación corresponden a lo que se llama *Impedancia de Warburg* ( $Z_W$ ) para difusión semi-infinita, que como se puede ver en la ecuación 1.4.19 está en serie con la resistencia a la transferencia de carga ya que ambos procesos difusionales ocurren únicamente en la intercara metal - solución. Estos dos elementos se suponen que deben de estar en paralelo con la capacitancia de la doble capa eléctrica y su combinación da como resultado el llamado *Circuito Equivalente* que se muestra en la Figura 1.4.4.

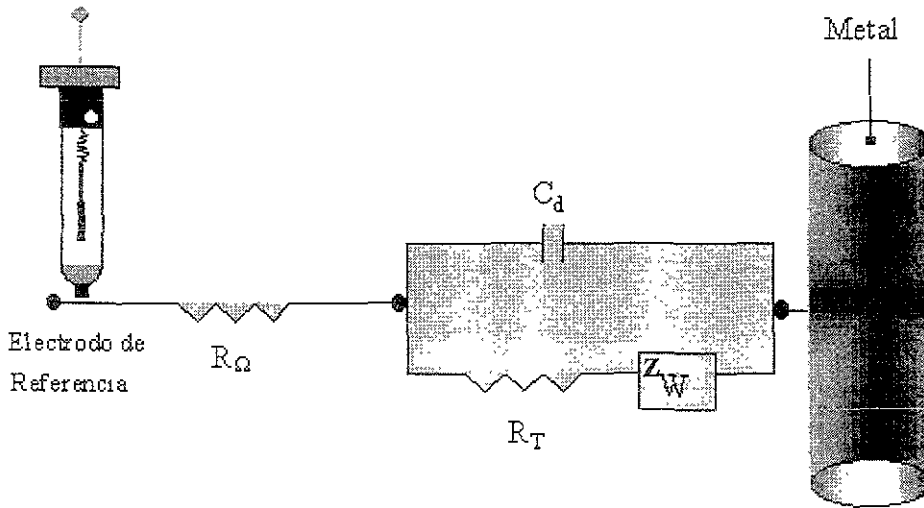


Figura 1.4.4 Circuito eléctrico equivalente para una reacción simple de transferencia de carga a una superficie plana

De acuerdo al circuito equivalente que se muestra en la figura anterior, la impedancia total está dada por:

$$Z = Z' + jZ'' \quad (1.4.20)$$

\* S es un operador de la Transformada de Laplace para hacer un cambio de dominio matemático



$$Z' = R_{\Omega} + \frac{R_T + \sigma\omega^{-1/2}}{(1 + \sigma\omega^{1/2}C_{dl})^2 + \omega^2 C_{dl}^2 (R_T + \sigma\omega^{-1/2})^2}$$

$$Z'' = \frac{-(\omega C_{dl} R_T + \sigma\omega^{-1/2})^2 + \sigma\omega^{-1/2}(1 + \sigma C_{dl}\omega^{1/2})}{(1 + \sigma\omega^{1/2}C_{dl})^2 + \omega^2 C_{dl}^2 (R_T + \sigma\omega^{-1/2})^2} \quad (1.4.22)$$

donde  $R_{\Omega}$  es la resistencia de la solución y  $C_{dl}$  es el valor de la capacitancia de la doble capa eléctrica.<sup>15</sup>

La representación compleja de las 3 ecuaciones anteriores se ha mostrado en la Figura 1.4.3. A bajas frecuencias ( $\omega \rightarrow 0$ ), las componentes real e imaginaria se reducen a:

$$Z'(\omega \rightarrow 0) = R_{\Omega} + R_T + \sigma\omega^{-1/2} \quad (1.4.23)$$

$$Z''(\omega \rightarrow 0) = -2\sigma^2 C_{dl} - \sigma\omega^{-1/2} \quad (1.4.24)$$

demostrando que al momento de graficar  $-Z''$  contra  $Z'$  debe ser una línea recta de pendiente de  $\pi/4$  ( $45^\circ$ ) tal y como se muestra en la figura 1.4.5.

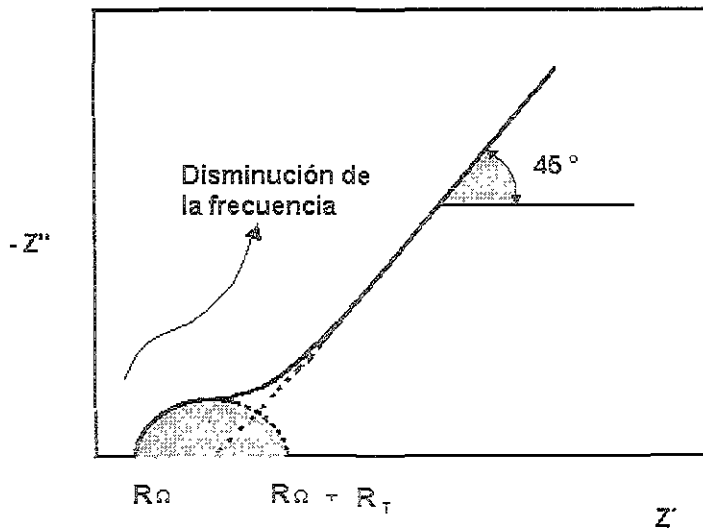


Figura 1.4.5. Diagrama Esquemático de Nyquist de impedancia para el circuito equivalente de la Figura 1.4.4.

Por otra parte, a altas frecuencias

$$Z'(\omega \rightarrow \infty) = R_{\Omega} + \frac{R_T}{1 + \omega^2 C_{dl} R_T^2} \quad (1.4.25)$$

$$Z''(\omega \rightarrow \infty) = -\frac{\omega C_{dl} R_T^2}{1 + \omega^2 C_{dl}^2 R_T^2} \quad (1.4.26)$$

arreglando las ecuaciones anteriormente descritas, se obtiene:

$$\left[ Z'(\omega \rightarrow 0) - R_{\Omega} - \frac{R_T}{2} \right]^2 + [Z''(\omega \rightarrow 0)]^2 = \frac{R_T^2}{4} \quad (1.4.27)$$

por lo tanto los datos de impedancia a altas frecuencias describen un semicírculo en el plano complejo, de diámetro (Figura 1.4.5)

$$R_T = \left( \frac{\partial i}{\partial E} \right)_{C_o}^{-1} \quad (1.4.28)$$

La transferencia de carga ( $R_T$ ) por analogía electroquímica es equivalente a la resistencia a la polarización lineal<sup>14</sup>,  $R_p$ , siempre y cuando  $R_{\Omega}$  sea despreciable; en este caso se puede calcular la corriente de corrosión mediante la ecuación de Stern – Geary:<sup>3,4,5</sup>

$$i_{corr} = \frac{b_a \times b_c}{2.3(b_a + b_c)} \times R_p \quad (1.4.29)$$

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (1.4.30)$$

Ahora bien, después de este análisis matemático de EIS es necesario mencionar como último punto, que tanto en la técnica de EIS como en la técnica de EN, ha existido una gran controversia en la forma de medir la respuesta del sistema electroquímico. En el caso de EN los arreglos experimentales son más variados que en el caso de EIS, en ésta última básicamente existen dos arreglos tal y como lo describen Cottis y Turgoose<sup>17</sup>. Las mediciones pueden hacerse con dos y con tres electrodos en la misma celda electroquímica, tal y como se muestran en las Figuras 1.4.6 y 1.4.7.



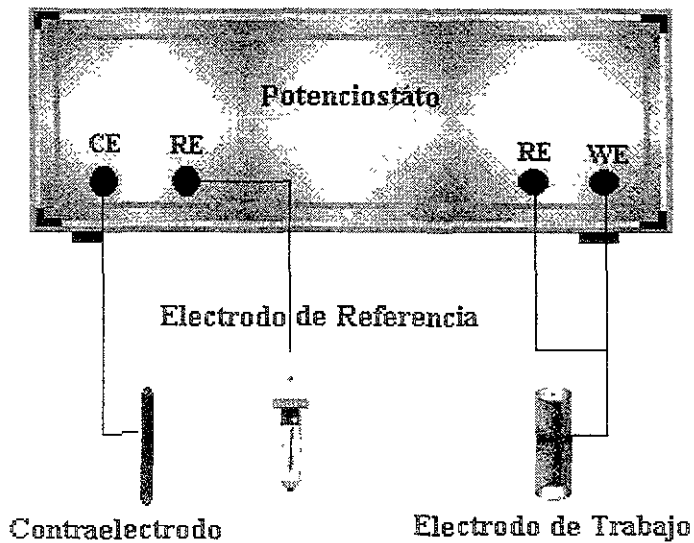


Figura. 1.4.6. Arreglo de 3 electrodos en EIS

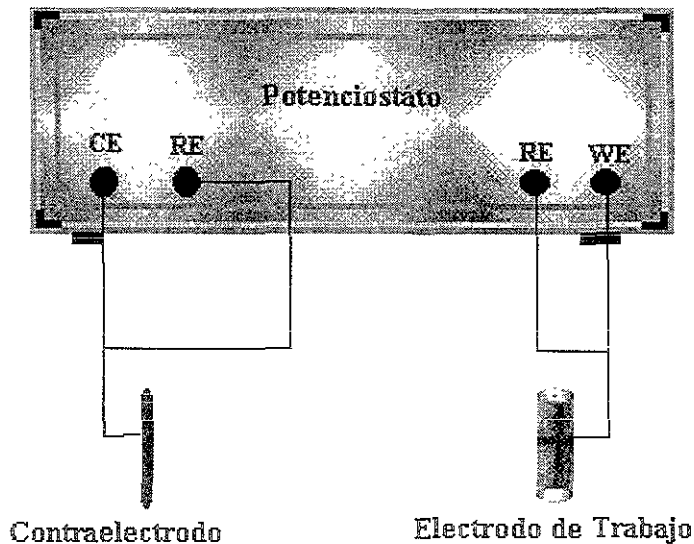


Figura. 1.4.7. Arreglo de 2 electrodos en EIS

Cuando se usa un arreglo electródico de tres terminales (Figura 1.4.6) se asume que la corriente y el potencial son medidos internamente por medio del potencióstato y después la señal es mandada al analizador de *ac*.

La gran diferencia entre estos dos tipos de arreglos experimentales es que en el segundo caso no se utiliza un electrodo de referencia y esto básicamente se debe a que el electrodo de referencia a altas frecuencias suele ocasionar interferencia con el sistema, originando errores en el espectro obtenido. Un arreglo bi-electródico mide la suma de las impedancias



de los dos electrodos y únicamente es útil si los dos electrodos tienen esencialmente impedancias idénticas (en la práctica no existen electrodos idénticos), además si se requiere se tendrá que medir el potencial de corrosión por separado. Otra ventaja de este tipo de sistema es que es aplicable a ambientes altamente corrosivos (alta temperatura), en donde no existen electrodos de referencia disponibles para estos tipos de medidas.

## 1.5 Ruido Electroquímico (EN)

La técnica de Ruido Electroquímico como se ha mencionado, pertenece a la categoría de técnicas sin perturbación externa, por lo que se puede denominar que es un caso excepcional porque a diferencia de las técnicas electroquímicas habituales, el Ruido Electroquímico no aplica ningún tipo de señal, por consecuencia no existe una respuesta del sistema.

Las fluctuaciones ya sean en corriente y/o potencial se logran identificar por un pulso de carga eléctrica constante a través del tiempo, las cuales poseen una determinada frecuencia de ocurrencia. A partir de estas mediciones surgen las bases que desarrolla la teoría de ruido electroquímico.

### 1.5.1. Origen del Ruido Electroquímico

El origen del Ruido puede ser explicado a partir de dos grandes vertientes: la primera la que da pie a los investigadores a deducir y a construir mediante observaciones y análisis matemático el posible origen, no nada más de un ruido, sino de los acontecimientos más remotos que se han venido descubriendo a lo largo de la historia, tal es el caso del renombrado científico Stephen Howkin.

A través del tiempo se ha venido comprobando<sup>18,19,20</sup> que hace varios millones de años existió la bien llamada explosión del universo “Big-Bang”, la cual, dio origen a nuestro sistema solar, que mediante fases evolutivas (millones de años) creó y consolidó el planeta llamado Tierra. En esta explosión, la cantidad de materia y energía liberada fue incuantificable ya que fue algo descomunal; a cada proceso energético que dio origen a dicha explosión se le atribuye una cierta señal de ruido característica, proponiendo<sup>19</sup> que todo el ruido emanado de tal explosión se encuentra en el mismo universo pues ya que éste no se ha perdido. Si fuese posible obtener todas las señales en conjunto para poder procesarlas y analizarlas se obtendría toda el proceso cronológico de tal explosión.

Partiendo de este análisis de Howkin<sup>19</sup>, es cuando a cada fenómeno del universo se le atribuye una cierta frecuencia de ruido característica, y lejos de ser audible al ser humano, existe y contiene información del proceso en cuestión.

Ahora bien, describiendo la segunda vertiente que es la que ocupa a este trabajo de investigación, ésta se remonta hace más de 30 años en la historia, y dejando de ser la investigación propiamente de un ruido, es el surgimiento de lo que hoy se conoce como Ruido Electroquímico.

El origen de esta controversial técnica surge antes de los años 70s. En un principio el Ruido Electroquímico fue considerado<sup>21</sup> como una fuente de error que comprometía las mediciones electroquímicas pues ya que no era un recurso confiable.



A partir de la publicación de Iverson<sup>22</sup> en 1968 es cuando la medición del ruido en potencial electroquímico (ENP) toma un carácter más riguroso convirtiéndose en una herramienta útil en la investigación en el campo de la corrosión, sin embargo, la introducción y la medición del ruido de la corriente electroquímica (ENC) entre electrodos cortocircuitados combinada con la medición del ENP, fue establecida por trabajadores de la Universidad de Manchester a principios de los 80s.<sup>21</sup>

Básicamente en la publicación de Warren P. Iverson<sup>22</sup> se señala, el efecto ácido que tiene el ferrrocianuro de potasio y las soluciones de ferrocianuro en la formación de aglomerados iónicos en sitios localizados de metales y/o aleaciones. Partiendo que estas emanaciones iónicas tienen una naturaleza esporádica, entonces, es posible que existan transitorios de fluctuaciones de carga eléctrica en el metal. Para registrar y escuchar tales fluctuaciones, un voltímetro de alta impedancia (11 Mohm) y un amplificador de sonido fueron conectados al dispositivo electroquímico en cuestión. Se encontró que para los casos del hierro, acero y cinc, las fluctuaciones de voltaje oscilaban de 1 a 3 veces por segundo con una amplitud mayor a 100  $\mu$ V. Tales fluctuaciones estuvieron asociadas al proceso de corrosión, pues ya que al agregar un inhibidor éstas desaparecieron.

A partir de los años 80s el comité de ASTM G1 comenzó a considerar el desarrollo de estándares en las mediciones de ruido electroquímico (ENM) en 1991, y formó un grupo de trabajo en el tópic (J. R. Kearns, presidente). El objetivo de este grupo de trabajo fue desarrollar estándares que describan instrumentos con métodos para realizar y analizar las mediciones de ruido electroquímico. Una de las primeras actividades de éste fue el de organizar una conferencia internacional en ENM para demostrar la aplicación de esta tecnología e identificar las posibles áreas de investigación<sup>21</sup>.

De esta manera la publicación técnica especial (STP) de la ASTM organizó el primer simposio internacional de la Medición de Ruido Electroquímico para Aplicaciones en Corrosión llevado a cabo en Montreal, Quebec, Canadá del 16 al 17 de Mayo de 1994. De las 36 presentaciones de este simposio, 28 artículos fueron aprobados, siendo los principales autores provenientes de ocho países incluyendo Canadá (4), Francia (4), México (3), Nueva Zelanda (1), Eslovenia (1), Sudáfrica (2), Reino Unido (3) y los Estados Unidos (10).

John L. Dawson, a partir de su publicación, "Electrochemical Noise Measurement; The Definitive In-Situ Technique for Corrosion Applications?"<sup>23</sup>, pone de manifiesto una extensa investigación de lo que es considerado el Ruido Electroquímico. Perspectivas históricas, terminología empleada, análisis mecanístico y pruebas de medición, hacen de esta publicación un compendio básico e introductorio al uso de esta controversial técnica.

El Ruido Electroquímico al ser un proceso estocástico<sup>24</sup> no determinístico, debe de emplear un tipo de análisis estadístico para la interpretación de los resultados obtenidos. Para emplear este tipo de herramientas, es necesario definir previamente conceptos que introduzcan los términos más comunes de esta técnica.

- ⇒ **Ruido del Potencial Electroquímico**<sup>17</sup>: Es la fluctuación del valor del potencial, respecto a un electrodo de referencia establecido, a través del tiempo, (ENP).
- ⇒ **Ruido de la Corriente Electroquímica**<sup>17</sup>: La misma definición que la anterior, la fluctuación de la corriente referida a uno o a dos electrodos de trabajo(ENC).
- ⇒ **Resistencia del Ruido Electroquímico**<sup>17</sup>: Es la resistencia análoga a la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) pero en este caso obtenida a través del ruido electroquímico.
- ⇒ **Impedancia de Ruido Electroquímico**<sup>17</sup>: Esto corresponde a una impedancia (estrictamente como modulo de impedancia) que es comparable con la impedancia convencional pero estimada a partir de parámetros de ruido electroquímico. Los términos del espectro de resistencia de ruido y el espectro de impedancia de ruido son también empleados dentro de esta terminología.

Con estas definiciones, se puede entrar con detalle en el estudio de Ruido Electroquímico, y es con las series de tiempo, en corriente y en potencial, que se parte para cualquier análisis posterior de ruido. Una serie de tiempo consiste de dos partes:

- ⇒ Una contribución de corriente directa (Figura 1.5.1.1)<sup>\*</sup>
- ⇒ Variaciones de valores de ruido en potencial (corriente) referidos a un valor medio de cero (Figura 1.5.1.2)

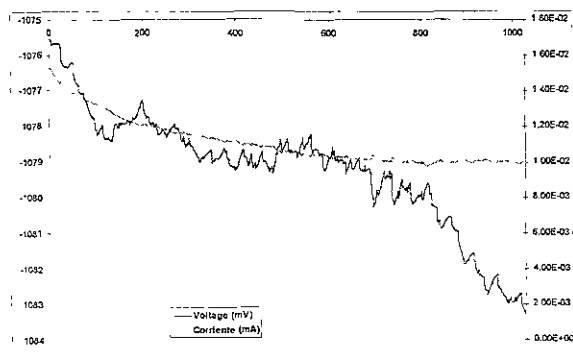


Figura 1.5.1.1. Series de Tiempo, E y I

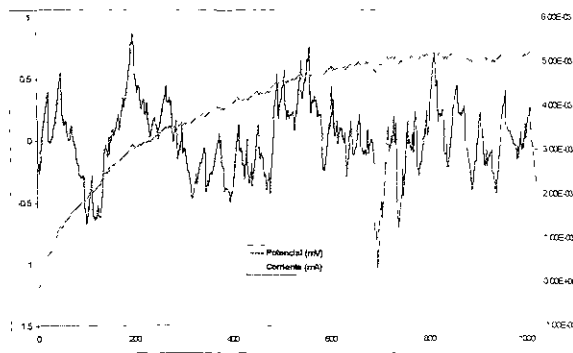


Figura 1.5.1.2. Ruido en Potencial y en Corriente

Esto es, el valor de  $dc$  es simplemente el valor medio de la serie de tiempo  $\bar{E}$  e  $\bar{I}$ . El valor de ruido, denotado por  $E_n(t)$  o  $I_n(t)$  es: la serie de tiempo menos el valor de  $dc$ , tal y como se muestran en las ecuaciones 1.5.1 y 1.5.2.

$$E_n(t) = E(t) - \bar{E} \tag{1.5.1}$$

$$I_n(t) = I(t) - \bar{I} \tag{1.5.2}$$

\* Resultados de este mismo trabajo de investigación, 3% wt NaCl día 12



### 1.5.2 Ruido en Potencial<sup>17</sup>

1. El potencial de un electrodo de trabajo es medido con un electrodo de referencia de bajo ruido.
2. El potencial es medido entre dos electrodos de trabajo *idénticos*. En este caso los dos electrodos típicamente producirán igual cantidad de ruido, provocando que la medición de la desviación estándar sea de  $\sqrt{2}$  veces mayor que la correspondiente a un solo electrodo.

Para el segundo caso, la medición del ruido en potencial puede reducirse o incrementarse dependiendo de la forma en que los dos electrodos sean conectados. Cuando el ruido en potencial es medido entre dos electrodos y éstos están efectivamente conectados en serie, el ruido en potencial se incrementa, sin embargo, cuando el área de un solo electrodo se incrementa y ésta se encuentra en paralelo con la anterior (área) entonces el ruido en potencial se reduce.

### 1.5.3 Ruido en Corriente

Al igual que la medición de ruido en potencial también existen dos formas de medir el ruido en corriente, las cuales se definen a continuación.

1. Las oscilaciones instantáneas en el flujo de corriente que tienen lugar en un solo electrodo de trabajo son registradas cuando se emplea un control de tipo potencióstático.
2. O bien, el flujo de corriente registrado entre dos electrodos de trabajo también puede ser utilizado.

El uso de un método u otro estará de las necesidades de estudio. El primer método es el indicado cuando se quiere estudiar transitorios de corriente individuales, tales como estudios de iniciación de picado, mientras que la segunda opción se usa cuando se quiere registrar simultáneamente el ruido en potencial y el ruido en corriente, siempre y cuando los electrodos sean *idénticos*. Y precisamente se enfatiza con los electrodos idénticos, por que Benish et al<sup>25</sup> han encontrado resultados interesantes cuando existe una diferencia de potencial (pequeña) entre un electrodo y otro. Estos resultados indican, que un electrodo se predispone a ser atacado más severamente que el otro, y que estos eventos permiten evaluar todos los procesos de picado en función de la corriente, siempre y cuando éstos estén cortocircuitados a través de un ZRA.

### 1.5.4 Resistencia e Impedancia del Ruido Electroquímico

La resistencia del ruido,  $R_n$ , está definida como el cociente de la desviación estándar del potencial y la desviación estándar de la corriente. Análogamente, si se divide la raíz cuadrada del espectro de densidad de energía del potencial (PSD) para cada frecuencia entre la raíz cuadrada del espectro de densidad de energía de la corriente, se obtiene la impedancia de ruido electroquímico,  $Z_n$ .

$$R_n = \frac{\sigma_E}{\sigma_I} \qquad Z_n = \sqrt{\frac{PSD_{POTENCIAL}}{PSD_{CORRIENTE}}}$$

### 1.5.5 Electrodo de Referencia en Ruido Electroquímico

El uso de electrodos de referencia en las mediciones de Ruido Electroquímico sugiere la evaluación del nivel de ruido provocado por éstos, para separar esta contribución de la medición total.

Para el caso de mediciones de ruido de potencial, esto se realiza simplemente midiendo el ruido de dos o más electrodos de referencia del mismo material.

La causa por la que un electrodo de referencia se vuelva más ruidoso se debe al mal uso que este reciba durante su período de vida útil; así mismo existen electrodos muy sensibles a la luz solar (luz ultravioleta). El nivel de ruido de un electrodo, aún del mismo tipo, variará dependiendo de los materiales de construcción, así como de las soluciones empleadas y los tipos de contactos eléctricos empleados.

Como una ilustración de lo anterior se presentan en la tabla 1.5.4.1, algunos valores de ruido producido por algunos electrodos de referencia<sup>17</sup>.

Ruido Producido por Algunos Electrodo de Referencia				
Electrodo de Referencia	de	PSD/10 <sup>-8</sup> V <sup>2</sup> /Hz		
		0.001 Hz	0.0.1 Hz	0.1Hz
Ag/AgCl		1000	10	0.5
SCE		800	6	2
Cu/CuSO <sub>4</sub>		30	0.2	0.008

Tabla 1.5.5.1. Cuadro comparativo de valores de ruido en electrodos de referencia



### 1.5.6 Series de Tiempo en Ruido Electroquímico

Se ha mencionado anteriormente que el análisis del ruido electroquímico surge a partir de las series de tiempo, ya sea en corriente en potencial o en ambas. Los dos parámetros que se manejan en las series de tiempo son: *intervalo de muestreo entre cada punto* y *duración de la serie de tiempo*.

En el primer caso se tiene que este intervalo dependerá del proceso de corrosión que se quiera estudiar. Existen casos en que el fenómeno bajo estudio requiere de un muestreo rápido. Hay dos escuelas de aplicación de la frecuencia de muestreo. La primera es probablemente la que la mayoría de los investigadores utilizan: una frecuencia de muestreo de 1 Hz, la cual es fácil de registrar aún y con voltímetros digitales. Ésta permite obtener una clara señal de ruido que pueda generarse a partir de la frecuencia de la energía eléctrica. La segunda escuela considera importante un muestreo de frecuencias mayores: 10 –30 Hz.

En el segundo caso de este apartado la duración de la serie de tiempo puede llegar a ser cuasi-infinita sobre todo con los equipos modernos de cómputo, sin embargo para un análisis específico se debe tomar tan solo un segmento de toda esa serie y proceder a los cálculos estadísticos correspondientes. Por conveniencia la serie de tiempo por excelencia corresponde al segmento de 1024 a 4096 puntos. Series de tiempo secuenciales de 1024 puntos han sido registradas para un total de 600,000 muestras, permitiendo análisis interesantes, tales como la estimación de la impedancia de ruido electroquímico por debajo de valores de  $1 \times 10^{-6}$  Hz.<sup>26</sup>

La máxima frecuencia<sup>27</sup> registrada que puede ser obtenida en el dominio real de frecuencia, está dada por:

$$f_{max} = \frac{1}{2\Delta t} \quad 1.5.1$$

Esta frecuencia es conocida como Frecuencia de Nyquist o frecuencia de corte. Ésta corresponde a la más alta frecuencia límite del espectro obtenido.

Por el contrario, la mínima frecuencia<sup>27</sup> obtenida a partir del espectro calculado está dada por:

$$f_{min} = \frac{1}{N\Delta t} \quad 1.5.2$$



### 1.5.7 Diseño de Celda en Ruido Electroquímico

El diseño del tipo de celda para ruido electroquímico básicamente dependerá del fenómeno bajo estudio, aunque cualquier arreglo experimental debe tener los mismos principios electroquímicos.

Eden<sup>28</sup> ha especificado un número considerable de casos de estudio para ruido electroquímico, como: *corrosión general, corrosión bajos esfuerzos, corrosión por picadura, corrosión por crevice (resquicios o hendiduras), estudios de degradación de recubrimientos, corrosión microbiológica, corrosión en ambientes de baja conductividad (corrosión atmosférica), corrosión a alta temperatura y corrosión por fragilización.*

En cada uno de los casos anteriores se propone un cierto dispositivo de estudio para ruido electroquímico, pero como se mencionó, los fundamentos del arreglo experimental son los mismos para cada uno de ellos.

### 1.5.8 Análisis de Ruido Electroquímico

Para analizar los sistemas electroquímicos a partir de las series de tiempo, es conveniente examinar varios dominios de análisis. Estos dominios son equivalentes en cuanto a información se refiere, sin embargo son diferentes formas de analizar la información y cada una de ellas tiene ventajas y desventajas, como por ejemplo:

- ⇒ Las series de tiempo consideran las fluctuaciones instantáneas de corriente y potencial en función del tiempo, esta es la forma más común y más características de visualizar los mecanismos electroquímicos.
- ⇒ El dominio de la frecuencia examina las señales en términos de la energía presente a varias frecuencias. Aunque el potencial en las series de tiempo cambia conforme transcurre el tiempo, también esa misma señal en el dominio de la frecuencia varía conforme cambia la frecuencia y en ambos casos las señales tendrán ángulo de fase y amplitud a cada frecuencia.
- ⇒ El dominio  $s$  o el dominio de Laplace puede ser visto como una extensión del dominio de la frecuencia. Este dominio es el más usado en el análisis de los circuitos eléctricos, porque permite el tratamiento simultáneo de los comportamientos estacionario y los de tipo transitorio. Sin embargo, éste no ha sido usado ampliamente en la interpretación de ruido electroquímico.





Como se ha descrito, el análisis de Ruido Electroquímico al no aplicar ecuaciones lineales (determinístico) en su interpretación, debe de recurrir a herramientas de tipo estadísticas. Entre los parámetros estadísticos usados para este análisis se encuentran:

- ⇒ Media
- ⇒ Varianza
- ⇒ Desviación Estándar
- ⇒ Raíz Cuadrada Media
- ⇒ Skew “Sesgo”
- ⇒ Kurtosis
- ⇒ Coeficiente de Variación
- ⇒ Índice de Localización
- ⇒ Resistencia de Ruido
- ⇒ Impedancia de Ruido

De una forma muy breve a continuación se define cada una de las variables estadísticas anteriores.

### **Media**

La media es el promedio de los valores de la serie de tiempo tanto en corriente como en potencial.

### **Varianza**

Es la medida del promedio de la energía de *ac* en la señal; ésta tiene unidades de  $V^2$  o  $A^2$  y usualmente es referida como energía de ruido.

### **Desviación Estándar**

La desviación estándar no es más que la raíz cuadrada de la varianza. Ésta es ligeramente más intuitiva que la varianza y se relaciona con el ancho de banda de la serie de tiempo.

### **Raíz Cuadrada Media (rms)**

El valor de *rms* es la raíz cuadrada del valor promedio del cuadrado del valor de potencial o corriente (con tendencia). En términos prácticos es una medida de la energía disponible de la señal, incluyendo el efecto de cualquier valor medio de potencial o corriente de *dc*.



### Skew “Sesgo”

La “*Skew*” o “*Skewness*” (sesgo) es una medida de la simetría de la distribución. Este valor es adimensional; un valor de cero indica que la distribución es simétrica respecto a la media. Una “*Skew*” positiva implica que hay un sesgo positivo, y una “*Skew*” negativa indica que hay un sesgo negativo.

### Kurtosis

La “*Kurtosis*” es una medida de la forma de la distribución comparada con la distribución normal. De igual forma este valor es adimensional. Una “*Kurtosis*” de cero implica que la distribución tiene una figura similar a la distribución normal. Una *Kurtosis* positiva implica una distribución puntiaguda, mientras que un valor negativo indica una distribución más plana.

### Coefficiente de Variación

Este es la desviación estándar dividida por la media y es una medida del nivel de ruido de la señal comparada con su valor medio.

### Índice de Localización

Aquí se refiere a la desviación estándar del ruido en corriente dividida por la raíz cuadrada media (rms) de ésta. Este valor oscila entre 0 y 1, correspondiendo el primer valor a corrosión de tipo localizada y el segundo a corrosión general.

Los dos últimos términos ya han sido definidos en el desarrollo de este apartado.



### 1.5.9 Métodos de Estimación Espectral<sup>17</sup>

El análisis matemático de la señal de ruido electroquímico se ha venido transformando en los llamados *espectros de densidad de energía* (PSD) tanto para potencial como para corriente. Estos espectros permiten determinar a partir de la señal original de ruido ( $V, A$  vs  $t$ ) la amplitud de las frecuencias presentes en la señal. Para este propósito existen numerosos algoritmos matemáticos que hacen esta determinación, tales como: *el Modelo de Movimiento Promedio (MA)*, *el Modelo Autorregresivo (AR)*, la combinación de estos dos da origen al *Modelo de Movimiento Autorregresivo (ARMA)*, *la transformada de Wavelet*, *el Modelo Mecánico General de Halford<sup>29</sup>*, *la Transformada Rápida de Fourier (FFT)* y *el Método de Máxima Entropía (MEM)*.

Los dos últimos métodos son los que han tenido mayor aplicación en los últimos años, esto, debido a la relativa facilidad de aplicación y la no muy complicada interpretación de los espectros. La FFT produce un espectro ruidoso mientras que el MEM produce un espectro más plano (liso). Sin embargo la FFT puede llegar a ser tan plana y la MEM tan ruidosa dependiendo del orden de magnitud usado en el algoritmo. A continuación se mencionan las características generales de ambos métodos.

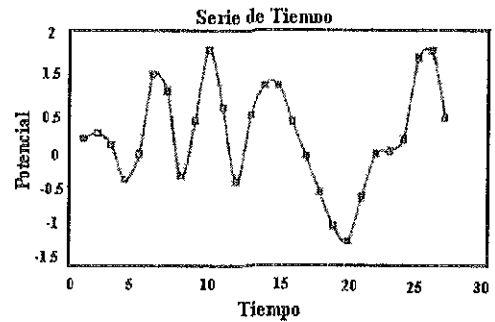
- FFT

- La máxima frecuencia analizada es la que corresponde a la frecuencia de Nyquist.
- La resolución de la frecuencia está limitada por la duración de la serie de tiempo.

- MEM

- Este método alisa los espectros ruidosos de FFT
- Puede distribuir errores uniformes sobre el plano de la frecuencia lineal de PSD.

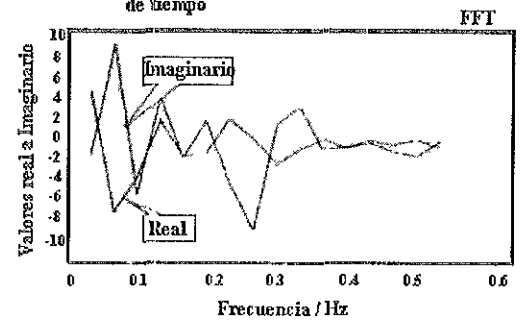
A continuación, en la Figura 1.5.9.1, se esquematiza como se obtienen estos dos espectros de energía a partir de las series de tiempo convencionales.



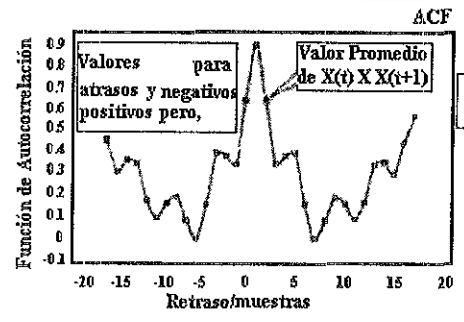
Métodos para el Cálculo del Espectro de Energía

Estas figuras ilustran los métodos que pueden ser usados para calcular el espectro de energía

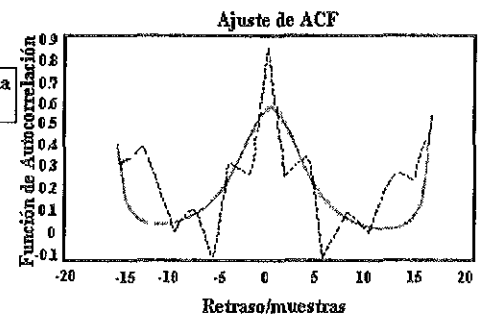
Cálculo de la Transformada de Fourier a partir de la serie de tiempo



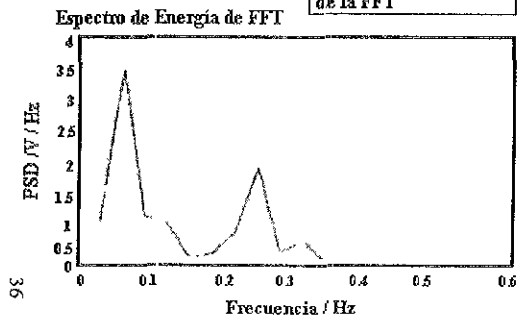
Cálculo de la función de Autocorrelación como valor promedio de  $X(t) X(t+\tau)$



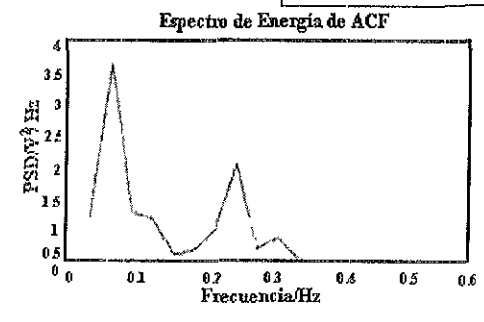
Función ajustada a ACF



Energía calculada como como modulo cuadrado de la FFT



Cálculo de la Transformada de Fourier de la función de Autocorrelación



Cálculo de la Transformada de Fourier de la autocorrelación ajustada

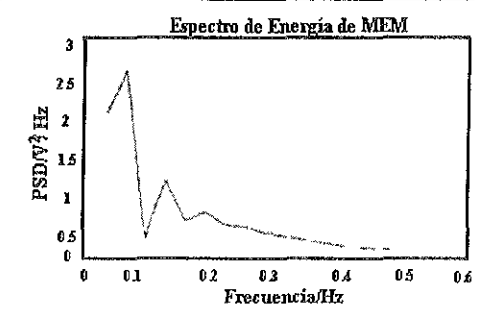


Figura 1.5.9.1. Métodos para el Cálculo de los Espectros de Energía

## I.6 Protección Catódica (P.C)

Como se mencionó en este mismo capítulo en la sección de introducción, los metales están expuestos a condiciones agresivas ambientales que producen que el material sufra el fenómeno de corrosión. Por una parte existen las técnicas experimentales que evalúan las propiedades electroquímicas de los metales, pero por otra parte existen métodos o soluciones alternativas que evitan que los metales se corroan.

La forma más común para proteger a una estructura metálica de la corrosión ha sido el uso de recubrimientos, éstos además de proteger al metal de la corrosión también presentan características estéticas que hacen agradable y comercialmente rentables todos los recubrimientos existentes.

Sin embargo, en el caso de la corrosión los recubrimientos no son la única alternativa para proteger cualquier estructura metálica en contra de ésta, sino que además existen métodos complementarios de protección. A continuación se mencionan los métodos más usados para la protección de los metales en contra de la corrosión.

1. Recubrimientos<sup>30</sup>: Orgánicos e Inorgánicos
2. Inhibidores de Corrosión<sup>31</sup>: Anódicos – Catódicos – Mixtos
3. Protección Catódica<sup>31</sup>: Ánodos de Sacrificio – Corriente Impresa
4. Protección Anódica<sup>31</sup>: Ánodos de Sacrificio – Corriente Impresa
5. Selección de Materiales: Metálicos – No Metálicos

Cada una de las alternativas anteriores abarca una serie de aplicaciones muy extensa que para el propósito de este apartado no es necesario precisar.

En la tercera opción se encuentra el tema de *Protección Catódica*, aplicación que se divide en dos modalidades: *protección catódica por corriente impresa* y *protección catódica por ánodos de sacrificio*; y precisamente esta última es la que interesa de manera particular en esta introducción

### 1.6.1 Protección Catódica por Ánodos de Sacrificio

La protección catódica es un medio electroquímico para el control de la corrosión en donde la reacción de oxidación en una celda galvánica (ánodo) se suprime, para obtener solamente un cátodo (reducción) en la misma celda de corrosión.



La protección catódica en principio puede aplicarse a cualquier sistema metálico inmerso en solución, sin embargo ésta se ha desarrollado en torno a las aleaciones de acero al carbón (Fe-C).

La protección de los aceros de bajo carbono suele aplicarse a ductos y/o tuberías que normalmente transportan gas, aceite, crudo o algún otro hidrocarburo agresivo para el acero. Aunque usualmente estas tuberías están protegidas por algún tipo de recubrimiento, suele aplicárseles la protección catódica como una medida de seguridad adicional.

Como se mencionó con anterioridad la protección catódica se aplica tanto por corriente impresa como por ánodos de sacrificio. En la primera, el suministro de corriente eléctrica transportada por las líneas de alta tensión, se convierte por un rectificador de *ac* a *dc*, mientras que la segunda haciendo uso de las propiedades electroquímicas de oxidación – reducción se fuerza a un par galvánico, en donde el metal más activo funciona como agente reductor (oxidación), y el metal más noble actúa como oxidante (reducción), para así de esta forma suministrar la cantidad de energía eléctrica requerida. Ambos métodos se ilustran en las Figuras 1.6.1 y 1.6.2 respectivamente.

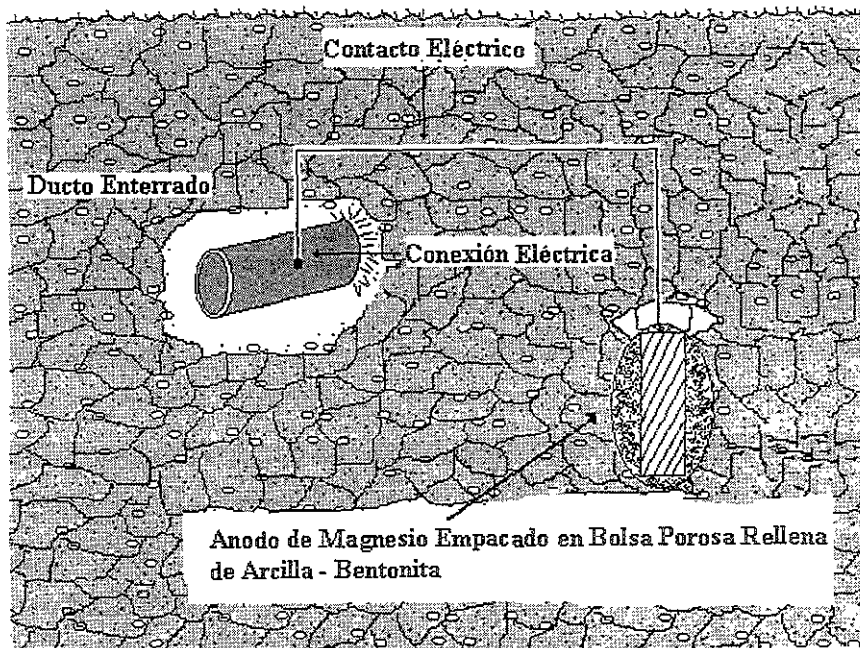


Figura. 1.6.1. Protección Catódica por Ánodos de Sacrificio

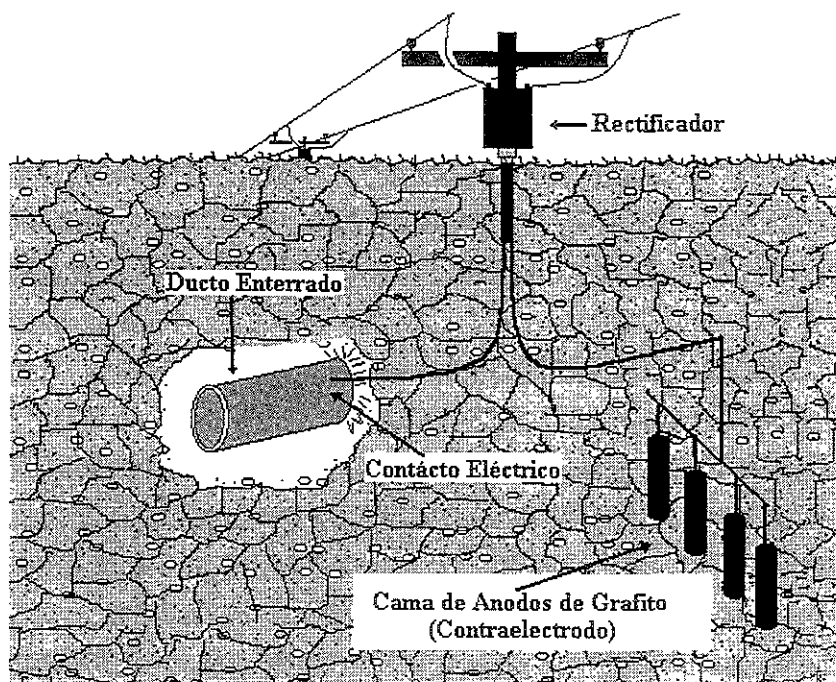
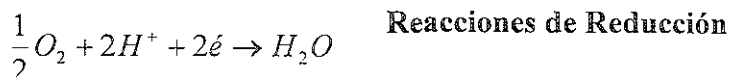
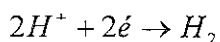


Figura. 1.6.2. Protección Catódica por Corriente Impresa

Generalmente al hablar de protección catódica, en la mayoría de las veces se refiere al sistema Fe-C, por lo que resulta necesario especificar la(s) reacción (es) que comúnmente se llevan a cabo en este sistema.



En la reacción de oxidación del hierro, la especie termodinámica más fácilmente desarrollada, de acuerdo al diagrama de predominancia termodinámica – *Pourbaix*<sup>32</sup>, es la correspondiente a  $Fe^{2+}$ . La evolución de la especie  $Fe^{3+}$ , a partir de  $Fe^0$ , requiere de condiciones electroquímicas extremas (altamente agresivas) que muy difícilmente llegan a presentarse.

El diagrama de Pourbaix es la representación esquemática de las zonas de estabilidad termodinámica en función de los valores de *pH* y del *potencial electroquímico*. Las principales zonas de este diagrama son: *Inmunidad*, *Pasivación* y *Corrosión*, tal y como se muestra en la Figura 1.6.3

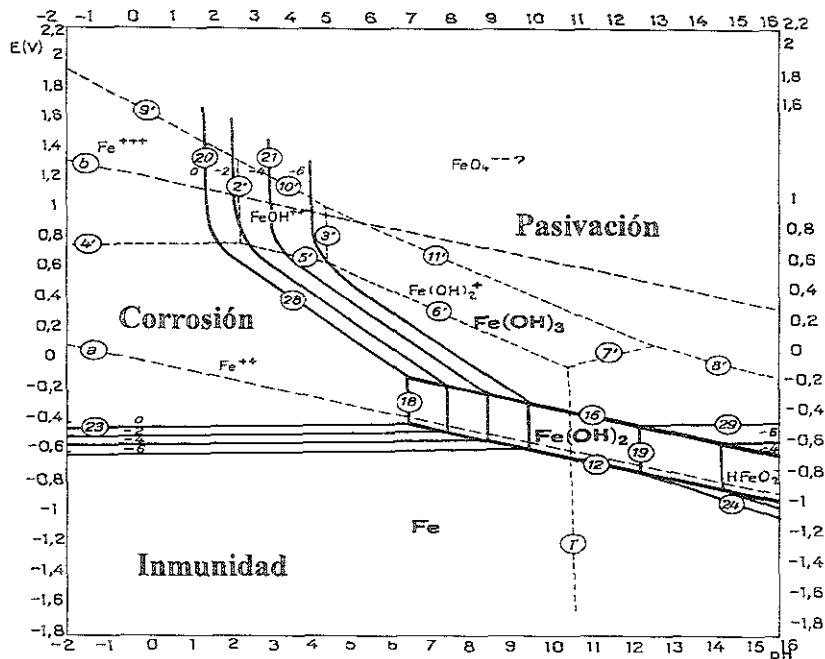


Figura 1.6.3. Diagrama de Pourbaix para el Hierro

En estos diagramas desde el punto de vista electroquímico, la zona de inmunidad es la que más interés ocupa en la protección catódica. Un metal presente en esta zona de estabilidad no sufrirá efectos corrosivos, provocando que el sistema metálico dure por tiempo indefinido. Es en esta zona de predominancia en que los niveles de protección catódica están referidos.

Nuevamente para el caso del hierro se han desarrollado diferentes criterios para evaluar la protección aplicada. La Asociación Nacional de Ingenieros de Corrosión (NACE<sup>33</sup>) propone los siguientes criterios de evaluación para estructuras de hierro enterradas que están sometidas a protección catódica, siendo el más aplicado el primero.

1. Se debe de registrar un potencial electroquímico de  $-0.85$  V contra un electrodo de referencia de sulfato de cobre saturado.
2. Se debe de registrar un cambio de voltaje catódico de al menos de 300 mV, provocado por el desplazamiento en dirección catódica (negativa) de la aplicación resultante de la corriente de protección catódica.
3. Un cambio mínimo en el voltaje catódico de 100 mV se debe de registrar cuando se interrumpe la corriente y se mide la caída de potencial.
4. Un voltaje negativo descrito por el criterio de las pendientes de Tafel en la curva  $E\text{-log } I$  (Figura 1.6.4) tiene que ser registrado.





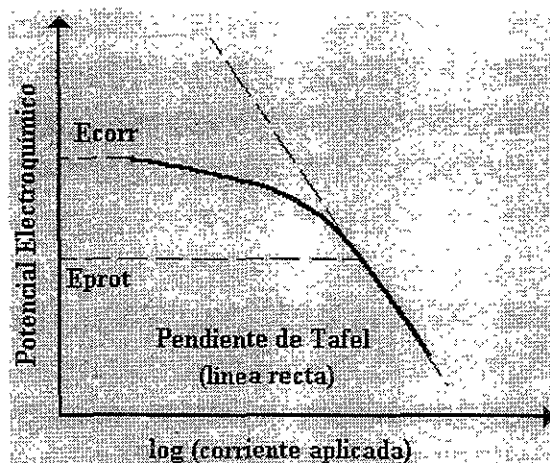


Figura 1.6.4. Criterio de Tafel para Protección Catódica

## 1.6.2 Materiales para Ánodos de Sacrificio

Los materiales seleccionados para ánodos de sacrificio son aquellos que basándose en la serie electromotriz óxido – reducción cumplen con las condiciones electroquímicas requeridas. El material anódico debe tener carácter reductor para de esta forma poder proteger a la estructura metálica en cuestión.

Desde hace tiempo se han venido estudiando una serie de metales y aleaciones que por excelencia cumplen tanto con los criterios electroquímicos como con los termodinámicos. Estos materiales son las aleaciones de base *Aluminio, Magnesio y Cinc*.

### 1.6.2.1 Anodos Base Magnesio

Estos ánodos presentan dos inconvenientes: altos potenciales (positivos), tendencias a la autocorrosión (formación de micropilas locales) y bajos rendimientos de corriente (50 %). Las impurezas de los ánodos de Mg como Fe, Ni y Cu favorecen la desintegración anódica (corrosión localizada), sin embargo, aleándolo con Al, Zn y Mn se ha visto que se reducen los efectos nocivos de dichas impurezas.

### 1.6.2.2 Anodos Base Cinc

Son los ánodos más utilizados en agua de mar. Ciertas impurezas como el Fe (<0.01 %) y Pb (<0.006 %) ocasionan la pérdida de actividad electroquímica en el ánodo, sin embargo, se ha demostrado que al añadir aluminio (0.1 – 0.5%) se reduce notablemente esta deficiencia electroquímica.

### 1.6.2.3 Anodos Base Aluminio

Los ánodos base aluminio son ampliamente utilizados para la protección catódica de estructuras sumergidas en agua de mar, debido a que pese a que tienen una gran tendencia a la pasivación, la presencia de elementos activantes, principalmente Hg e In, les permite permanecer activos, obteniéndose eficiencias superiores al 90%.

La evaluación electroquímica de estos ánodos se realiza de acuerdo a dos prácticas recomendadas, la DNV RP401<sup>34</sup> y la NACE TM0190-98<sup>35</sup>. En ambos casos se utiliza como electrolito agua de mar sintética (ASTM D1141-75<sup>36</sup>)

El aluminio es un material adecuado para uso como ánodo galvánico, ya que debido a su alta capacidad de demanda de corriente, 2980 Ahr/Kg, su baja densidad y su bajo costo, hacen que sea un material por excelencia para estos propósitos. Sin embargo, el aluminio puro forma una capa de óxido protectora que limita las condiciones electroquímicas para proteger catódicamente una estructura metálica (acero). En 1960, Schreiber and Reding<sup>37</sup> desarrollaron un programa de ensayo didáctico sobre aleaciones de aluminio; en 1966 a partir de éste se logró introducir un ánodo de Al/Zn/Hg con un potencial relativamente negativo y una eficiencia electroquímica del 95 %.<sup>38</sup> Sakano et al.<sup>39</sup> desarrolló paralelamente un ánodo de Al/Zn/In con una eficiencia superior al 90 %. Reding and Newport<sup>38</sup> indicaron que el Sn, Ga y el Bi también activan al Al en agua de mar, pero indiscutiblemente la aleación de Al/Zn/In es el ánodo galvánico más empleado para el servicio marino.

El comportamiento electroquímico de estos últimos no está aún bien definido y por ejemplo, el mecanismo de activación por Hg o In sigue en discusión.

### 1.6.3 Ventajas y Desventajas de los Ánodos de Sacrificio

Algunas ventajas y desventajas se presentan a continuación de los ánodos de protección.

Ventajas	Desventajas
Diseños de larga durabilidad	Número elevado de ánodos dependiendo del área a proteger (demanda de corriente).
Fácil instalación	Suministra una corriente limitada
No se necesita una fuente de corriente continua ni de un regulador de voltaje	Costo inicial alto
No se provocan problemas de interferencia	Inicialmente, un alto consumo de ánodos en estructuras enterradas mal revestidas y sin revestimiento en agua de mar
Bajo costo de mantenimiento	Ineficaz en ambientes de resistividad elevada
Se obtiene una distribución de corriente uniforme	Posible pasivación respecto al tiempo de operación
Se puede aumentar el número de ánodos con el sistema en operación	Eficiencia limitada (≈ 80%)



---

## CAPÍTULO II



## Procedimiento Experimental

La parte experimental de este trabajo se divide en tres secciones de acuerdo al tipo de arreglo experimental (celda electroquímica) utilizado en el laboratorio.

- a) *La primera parte experimental está constituida por un arreglo de:* Electrodo de trabajo – ánodo Al-Zn-In, un electrodo de referencia de calomel saturado (ECS) y un tercer electrodo llamado auxiliar o contraelectrodo de malla de acero inoxidable 302, este arreglo se muestra en la Figura 2.1.
- b) *La segunda parte experimental comprendió:* Electrodo de trabajo – ánodo Al-Zn-In, un electrodo de referencia de calomel saturado (ECS) y un contraelectrodo de alambre de platino, tal y como se muestra en la Figura 2.2.
- c) *La tercera parte estuvo comprendida de:* 2 Electroodos de trabajo – ánodos de Al-Zn-In y un electrodo de referencia de calomel saturado (ECS), Figura 2.3.

Para todos los casos el área de exposición del electrodo de trabajo fue de 1 pulgada de diámetro, es decir un área de  $5.06 \text{ cm}^2$ , en el caso de la malla de acero inoxidable el área fue de  $12 \text{ cm}^2$  aproximadamente y para el contraelectrodo de platino tan solo se utilizó la punta de un alambre delgado ( $\phi \approx 0.05 \text{ cm}$ ), obteniendo una relación de áreas entre el contraelectrodo y electrodo de trabajo de 1:100 aproximadamente.

El electrolito de trabajo fue el cloruro de sodio, NaCl, con 5 concentraciones diferentes: 3, 1, 0.1, 0.01 y 0.001 % wt. La selección de este medio se debe a la agresividad que puede desarrollarse sobre materiales metálicos (pasivados) sobre todo para el caso de la concentración más alta, correspondiente al contenido de cloruros presentes en el agua de mar, el medio más agresivo (corrosión) de la naturaleza.

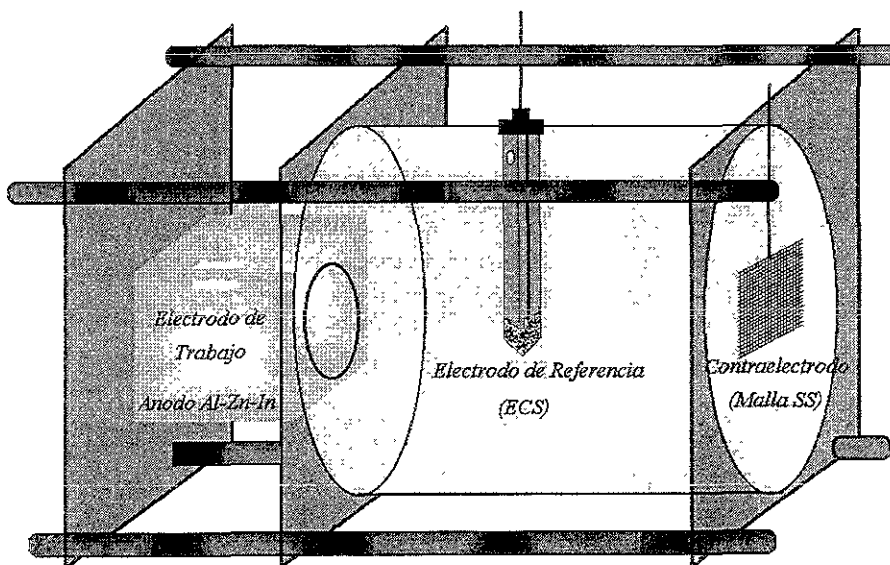


Figura 2.1. Primer arreglo experimental empleado: Primer Sistema

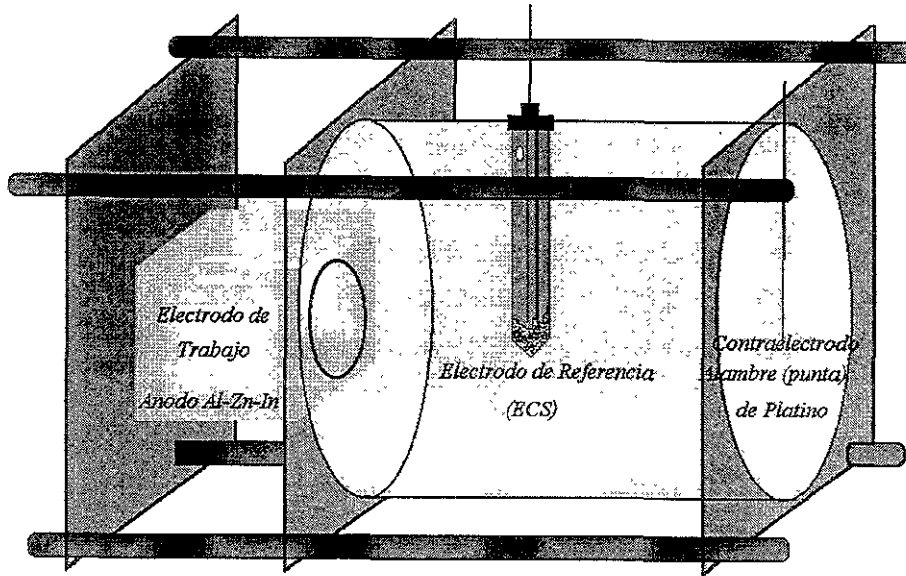


Figura 2.2. Segundo arreglo experimental utilizado: Segundo Sistema

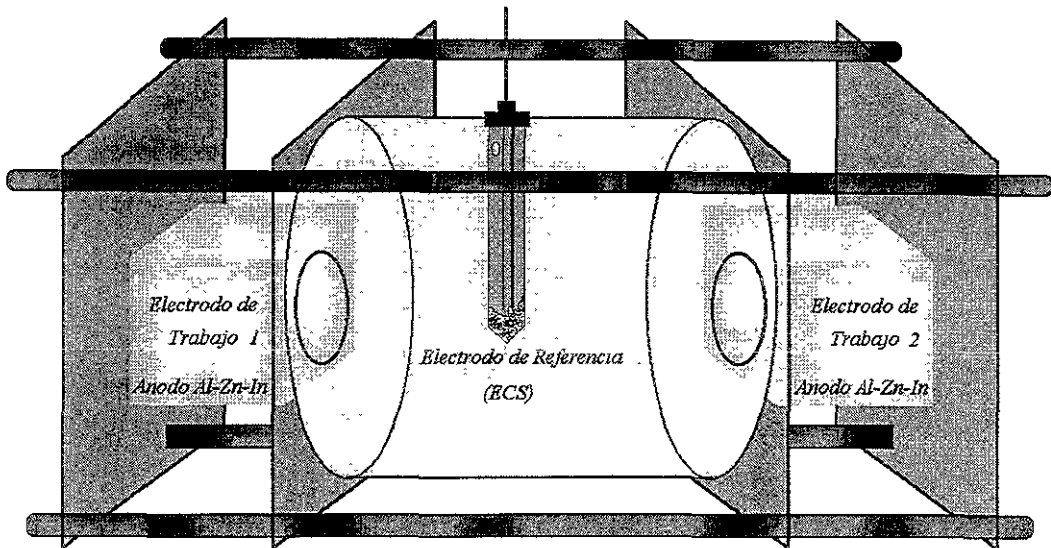


Figura 2.3. Tercer arreglo experimental utilizado: Tercer Sistema

El volumen empleado en cada celda fue aproximadamente de 750 mililitros de solución.

Los tres diseños electroquímicos que se ilustraron con anterioridad corresponden a los arreglos que sirvieron para el seguimiento de los ánodos de Al-Zn-In mediante las siguientes técnicas electroquímicas:



1. Ruido Electroquímico
2. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica
3. Resistencia a la Polarización
4. Curvas de Polarización (Evans)

En ese orden se hicieron las determinaciones electroquímicas desde el momento inicial (día 0) hasta el último día de ensayo (día 15), al término de una técnica electroquímica inmediatamente le siguió la subsecuente. Se escogieron 15 días de experimentación para obtener información generalizada de los procesos electroquímicos del ánodo, tomando en cuenta de que el proceso de activación del Indio sobre el Aluminio llega a completarse en cuestión de horas.<sup>40</sup>

En el primer y segundo arreglo experimental las conexiones eléctricas se hicieron de la siguiente manera:

- ⇒ *Ruido Electroquímico*: Al utilizarse un electrodo de trabajo, las puntas de salida del AutoDC se cortocircuitaron para dar una sola conexión de electrodo de trabajo. La punta correspondiente al electrodo de referencia se conectó al ECS y la salida del electrodo auxiliar se conectó a la malla de acero inoxidable o bien al alambre de platino según haya sido el caso.
- ⇒ *Espectroscopia de Impedancia Electroquímica – Resistencia a la Polarización – Curvas de Polarización*: Las conexiones fueron de la misma naturaleza que el caso anterior, una punta de salida por cada electrodo utilizado en el arreglo experimental.

En el tercer arreglo experimental tan solo se utilizaron las dos primeras técnicas electroquímicas tal y como se describe a continuación.

- ⇒ *Ruido Electroquímico*: Al utilizarse los dos electrodos de trabajo *idénticos*, se emplearon las dos puntas de salida correspondientes al electrodo de trabajo; la punta de salida del electrodo de referencia fue directamente al ECS y la conexión del contraelectrodo no se utilizó, se dejó abierta al AutoDC.
- ⇒ *Espectroscopia de Impedancia Electroquímica*: Se conectó la salida del electrodo de trabajo del AutoAC a un electrodo de Al-Zn-In y las salidas del electrodo de referencia y del contraelectrodo se cortocircuitaron para dar una sola, conectándose ésta al otro electrodo de trabajo.

Los ánodos fueron maquinados a partir de uno comercial Galvalum III en cubos de 3 × 3 × 3 cm. Únicamente se expuso una sola cara del cubo dejando un área de exposición de 5.06 cm<sup>2</sup>. Los cubos finales fueron sucesivamente lijados con papel de carburo de silicio comercial de 240, 320, 400 y 600 μm. Una vez que se obtuvo una superficie homogénea y libre de impurezas, se procedió a armar el dispositivo electroquímico correspondiente, empezando de inmediato con los ensayos electroquímicos.



Todos los ensayos se realizaron a temperatura ambiente; las soluciones preparadas de NaCl no tuvieron ningún tratamiento previo ni durante la experimentación por lo que no se eliminó el contenido de oxígeno presente en la solución.

En el caso particular de la concentración más baja, 0.001% wt, los equipos utilizados compensaron la caída óhmica presente en la solución, por lo que facilita el poder utilizar una resistividad tan alta en la experimentación.

El electrodo de referencia empleado en todo el trabajo es el *Electrodo de Calomel Saturado (ECS) marca Schott Geräte B2818*.

La composición que se manejó para estos ánodos (Tabla 2.1) fue la que se obtuvo mediante un análisis de absorción atómica. Se analizaron 5 muestras diferentes del mismo ánodo, analizándose los contenidos de Fe, Zn, Mg, In y Cu, el resto como se ha mencionado es de matriz de aluminio.

En la tabla 2.2 se muestra la composición que establece la Norma NACE TM0190-98<sup>35</sup> para este tipo de aleación. Para el caso del Zn, Mg e In las composiciones del Galvalum III están por debajo de lo que indican la norma NACE.

Muestra	% Fe	% Zn	% Mg	% In	% Cu
1	0.07556	5.04	0.003	0.039	0.002
2	0.07476	5.25	0.006	0.043	0.003
3	0.07583	4.95	0.005	0.04	0.002
4	0.0726	4.91	0.007	0.029	0.003
	0.0743	5.13	0.005	0.04	0.002

Tabla 2.1 Composición química del ánodo utilizado vía absorción atómica – Galvalum III

Muestra	% Fe	% Zn	% Mg	% In	% Cu
1	0.10 max	1-3	0.5 - 1	0.2	0.010 max

Tabla 2.2 Composición química de un Anodo Al-Zn-In: NACE TM0190-98<sup>35</sup>

Es necesario precisar que el ánodo comercial utilizado se le ha demostrado poseer propiedades electroquímicas pobres en comparación de un bueno ánodo de protección catódica.

Suárez<sup>41</sup> demostró en su trabajo de investigación, que las eficiencias obtenidas para este mismo material eran inferiores al 90% con potenciales más nobles que los esperados. Sin embargo Lemieux et al.<sup>42</sup> han reportado que cuando existen pequeñas cantidades de Indio (0.01 – 0.03%) en aleaciones Al/3%Zn las eficiencias galvánicas son mayores al 85%, por lo que las pruebas de eficiencia no son un indicativo de un mal ánodo de protección.



Zavála<sup>43</sup> ha encontrado que para el mismo material utilizado, el problema de estos ánodos no es en sí el contenido de Indio, sino la distribución del mismo en todo el material. Aparte de obtener eficiencias del orden de 86%, el Indio como precipitado (segregado) en la solución sólida\* de Aluminio, se encontró que tenía una mala distribución (heterogénea) en todo el material, por lo que concluyó, que el buen funcionamiento de los ánodos de Aluminio depende directamente de los elementos aleantes y de la composición química de los mismos.

Del mismo modo Murray et al<sup>44</sup>, han indicado que una alta eficiencia en los ánodos de Al-Zn-In está atribuido a la localización de los elementos aleantes a lo largo de toda la estructura del grano, sin embargo las bajas eficiencias de los mismo ánodos, tienen principalmente impurezas segregadas a lo largo de los límites de los granos pequeños.

Por lo tanto estos antecedentes no se deben de perder de vista, ya que el material en este trabajo de investigación no resulta ser propiamente adecuado para los requerimientos demandados por protección catódica, sin embargo el análisis de éste mediante las técnicas electroquímicas ya descritas, ayudarán de una forma más completa a la caracterización de este tipo de material.

Los parámetros de cada técnica electroquímica se presentan a continuación.

- ⇒ *Ruido Electroquímico*: Se utilizaron series de tiempo de 2048 puntos en un intervalo de 0.5 segundos entre cada. Simultáneamente se obtuvieron las series tanto de potencial como de corriente.
- ⇒ *Espectroscopia de Impedancia Electroquímica*: Las pruebas se realizaron con una amplitud de 10 mV, 10 puntos por década en un intervalo de frecuencias de 10 KHz a 10 mHz, las pruebas se realizaron a potencial de circuito abierto (potencial de corrosión).
- ⇒ *Resistencia a la Polarización*: De acuerdo a la norma ASTM G59<sup>6</sup>, se procedieron a realizar los ensayos con una polarización de 20 mV en sentido catódico y 20 mV en sentido anódico respecto al potencial de circuito abierto (potencial de corrosión), para de esta forma obtener los tres puntos característicos de  $R_p$  y calcular la pendiente en ohm.
- ⇒ *Curvas de Polarización*: Nuevamente siguiendo la norma ASTM G5<sup>14</sup>, se procedieron a correr las curvas de polarización desde el potencial de corrosión a una velocidad de barrido de 60 mV/s. La polarización aplicada fue de 1 V en sentido catódico y 1.5 V en sentido anódico, esta diferencia de potencial tan grande entre el potencial de corrosión y el sobrepotencial aplicado, se debió a que se quiso abarcar todas las posibles zonas electroquímicas presentes tanto en el ramal catódico como en el ramal anódico.

\* Una solución sólida es un fase sólida cristalina homogénea que contiene 2 o más especies químicas





Al término de las cuatro pruebas electroquímicas se procedió a medir tanto el pH de la solución así como la conductividad iónica y la temperatura de la solución.

Los equipos utilizados en esta investigación se presentan en la tabla 2.3.







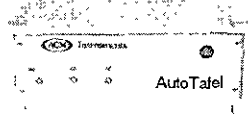

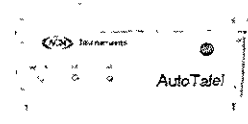
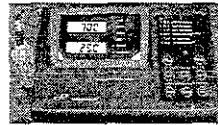
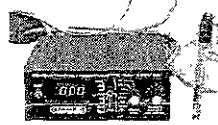
Técnica Electroquímica	Equipo	Dibujo
Ruido Electroquímico 	Auto DC ACM Instruments (Los 3 arreglos)	
Espectroscopia de Impedancia Faradaica 	⇒ Gamry CMS 100 [1er y 2do arreglo (3 y 0.001 % wt)]  ⇒ Auto AC ACM Instruments [2do (1, 0.1 y 0.01 %wt) y 3er arreglo]	 
Resistencia a la Polarización 	Auto Tafel ACM Instruments (1er y 2do arreglo)	
Curvas de Polarización 	Auto Tafel ACM Instruments (1er y 2do arreglo)	
pH	Phmetro Cole Palmer 05669-20 (Los 3 arreglos)	
Conductividad Iónica	Tacussel CDRV 62- Conductímetro / Resistómetro	

Tabla 2.3. Equipos Electroquímicos



---

## CAPÍTULO III



## Análisis de Resultados

### Análisis y Discusión de Resultados del sistema Al-Zn-In con Malla de Acero Inoxidable y Platino como Contraelectrodos

En esta sección se presentarán los resultados de los dos primeros sistemas electroquímicos con la técnica de Tafel con curvas de polarización. El objetivo es observar, comparar y analizar las diferentes respuestas de estos dos primeros arreglos cuando se emplea una técnica electroquímica en común.

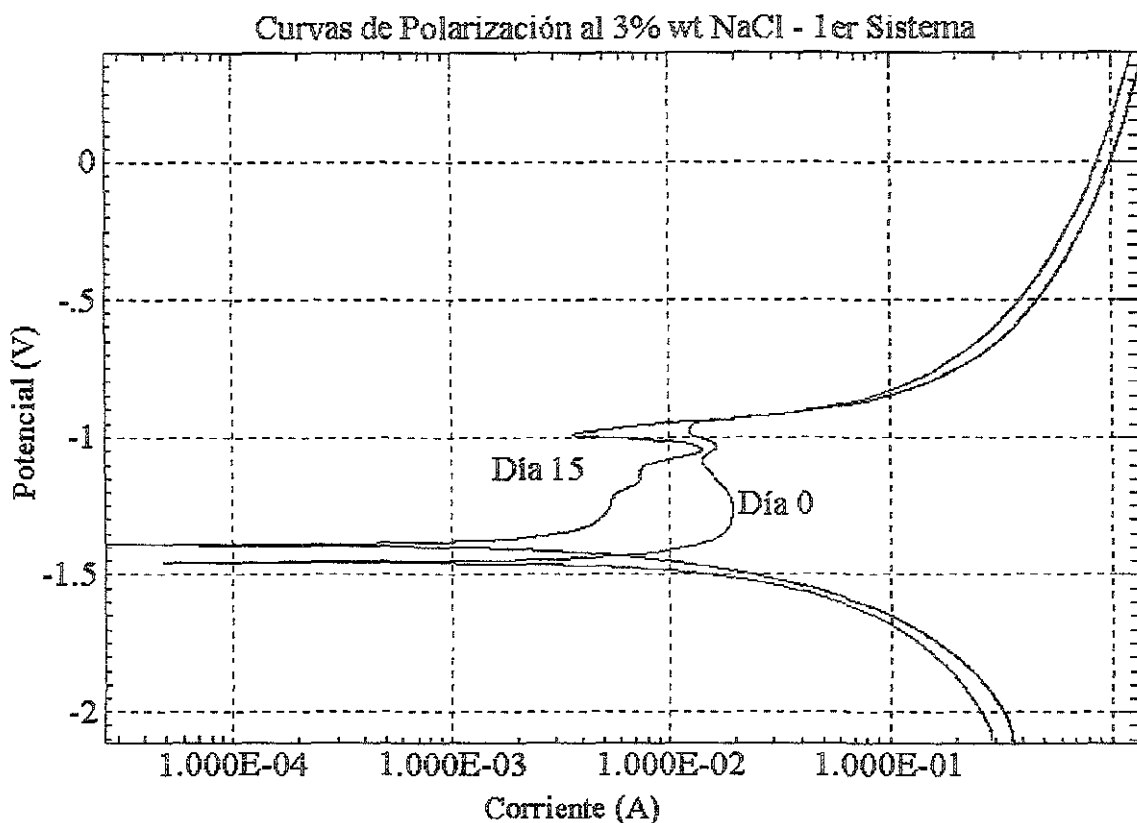
Los resultados y las características de la técnica de resistencia a la polarización, servirán como parámetros de comparación para el cálculo del valor de  $R_p$ , o en su defecto para el cálculo de las velocidades de corrosión correspondientes. Todos los datos obtenidos por esta técnica podrán consultarse en el apéndice A al final de este trabajo.

Como la cantidad de datos generados en la experimentación es considerablemente grande, la forma de llevar a cabo esta primera parte consistirá en presentar las dos concentraciones extremas, 3 % wt y 0.001 % wt. Se mostrarán los diagramas correspondientes al día 1 y al día 15 del ensayo de forma conjunta, el resto de los resultados podrán consultarse en la edición electrónica de esta tesis (CD) en la sección correspondiente a Curvas de Polarización con contraelectrodo de Malla de Acero Inoxidable y con electrodo auxiliar de Platino.

#### 3.1 Curvas de Polarización con 3 % wt y 0.001 % wt NaCl – Primer Sistema

En la gráfica 3.1.1 se muestran las curvas de polarización correspondientes para los días 1 y 15 de esta concentración (3% wt), mientras que la gráfica 3.2.1 se muestra una ampliación de las curvas correspondientes a los días 11 – 15 para este mismo caso.





Figuras 3.1.1 Resultados en Curvas de Polarización al 3 wt NaCl – 1er Sistema

### 3.2. Análisis de Resultados de Curvas de Polarización al 3 % wt – Primer Sistema

Aún y cuando tan solo se han presentado dos días de experimentación, el análisis estará basado de forma general para todo el ensayo, para observar el comportamiento de los demás días la información está contenida en el CD de este trabajo.

Desde el día 1 hasta el día 5, el comportamiento de la parte anódica del sistema es muy similar. A medida que transcurre la experimentación se observa que la respuesta de los diferentes mecanismos anódicos se desplaza hacia la derecha, dando como consecuencia salidas de corrientes mayores, i.e. la zona activo – pasivo que se presenta muy ampliamente en los dos primeros días, se vuelve más pequeña en los días subsiguientes. Esto quiere decir en principio que el ánodo se está pasivando lo cual no debería de ocurrir; conforme el tiempo transcurre la pasivación presentada disminuye registrando una salida de corriente mayor en el sistema, ocasionando una disolución continua del material.

Aún y cuando la morfología del mecanismo de pasivación cambia al paso del tiempo, se puede identificar desde un principio ciertas zonas de transición, mismas que se modifican a medida que transcurre el ensayo.

En los días 1 y 2 se pueden apreciar 7 zonas de transición:

1) *disolución continua* ( $E_{\text{corr}} \approx -1.3\text{V}$ ), 2) *pasivación parcial* ( $\approx -1.3 \approx -1.2\text{V}$ ), 3) *1era transpasivación* ( $\approx -1.2\text{V} \approx -1.15\text{V}$ ), 4) *2da pasivación parcial* ( $\approx -1.15\text{V} \approx -1.1\text{V}$ ), 5) *2da transpasivación* ( $\approx -1.1\text{V} \approx -1.05\text{V}$ ), 6) *zona activo – pasivo* ( $\approx -1.05\text{V} \approx -0.98\text{V}$ ) y 7) *3era transpasivación* ( $\approx -0.98\text{V} - 0.5\text{V}$ ); registrándose en esta última el efecto de la caída óhmica de la solución (IR).

En los días 3 y 4 se presentan las mismas zonas de transición desplazadas hacia la derecha.

Respecto a los días 5 y 6 se puede apreciar el incremento de una zona de pasivación:

1) *disolución continua* ( $E_{\text{corr}} \approx -1.3\text{V}$ ), 2) *1era pasivación parcial* ( $\approx -1.3 \approx -1.21\text{V}$ ), 3) *1era transpasivación* ( $\approx -1.21\text{V} \approx -1.17\text{V}$ ), 4) *1era zona activo – pasivo* ( $\approx -1.17\text{V} \approx -1.127\text{V}$ ), 5) *2da pasivación parcial* ( $\approx -1.127\text{V} \approx -1.09\text{V}$ ), 6) *2da transpasivación* ( $\approx -1.09\text{V} \approx -1.04\text{V}$ ), 7) *zona activo – pasivo* ( $\approx -1.04\text{V} \approx -0.959\text{V}$ ) y 8) *3era transpasivación* ( $\approx -0.959\text{V} - 0.5\text{V}$ , efecto IR).

A partir del día 6 hasta el día 11 algunas zonas de transición desaparecen, quedando tan solo 5 de ellas:

1) *disolución activacional* ( $E_{\text{corr}} \approx -1.28\text{V}$ ), 2) *1era zona activo – pasivo* ( $\approx -1.28\text{V} \approx -1.09\text{V}$ ), 3) *1era transpasivación* ( $\approx -1.09\text{V} \approx -1.03\text{V}$ ), 4) *2da zona activo – pasivo* ( $\approx -1.03\text{V} \approx -0.98\text{V}$ ) y 5) *2da zona de transpasivación* ( $\approx -0.98\text{V} - 0.5\text{V}$ , IR).

En estos días (6-11) todavía se puede apreciar un incremento o decremento en la salida de corriente, ya que a partir del día 12 al día 15 el comportamiento es prácticamente el mismo. En la Figura 3.2.1. se muestra una ampliación de estas curvas de polarización.

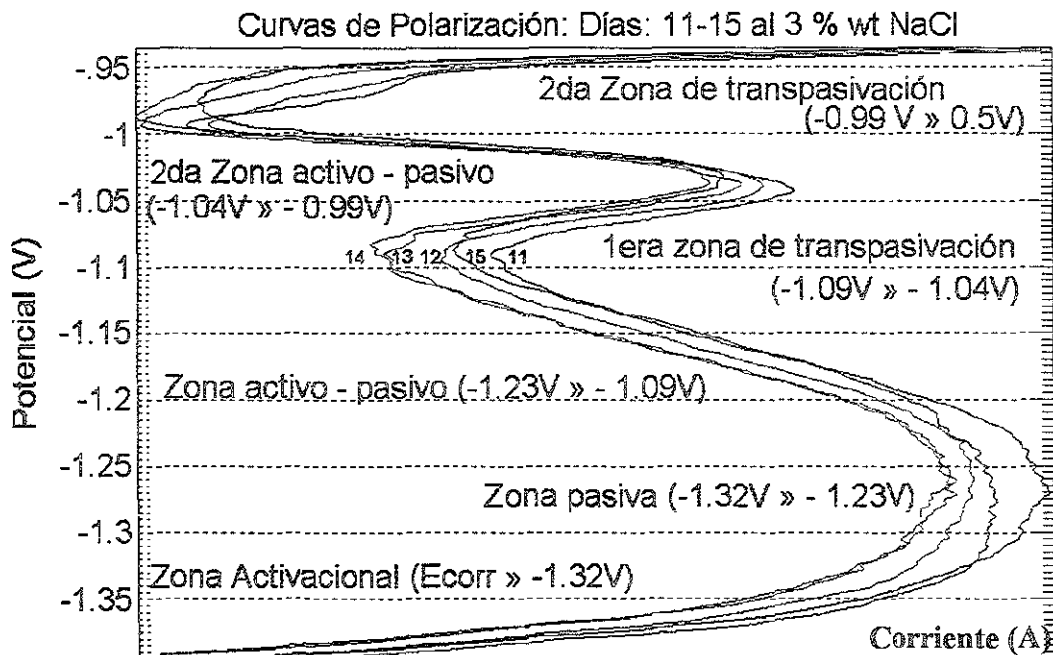


Figura 3.2.1. Curvas de Polarización al 3 % NaCl de los días 11 – 15: ampliación



A continuación se resumen las zonas presentadas durante los 15 días de ensayo.

Zonas	Días 1 - 4	Días 5 y 6	Días 7 -10	Días 11 - 15
Activacional	$E_{corr} \approx -1.3 \text{ V}$	$E_{corr} \approx -1.3 \text{ V}$	$E_{corr} \approx -1.28\text{V}$	$E_{corr} \approx -1.32\text{V}$
1era Pasivación	$-1.3 \approx -1.2$	$-1.3 \approx -1.21$		$-1.32 \approx -1.23$
Activo - Pasivo			$-1.28 \approx -1.09$	$-1.23 \approx -1.09$
1era Transpasivación	$-1.2 \approx -1.15$	$-1.21 \approx -1.17$	$-1.09 \approx -1.03$	$-1.09 \approx -1.04$
Activo - Pasivo		$-1.17 \approx -1.127$	$-1.03 \approx -0.98$	$-1.04 \approx -0.99$
2da Pasivación	$-1.15 \approx -1.1$	$-1.127 \approx -1.09$		
2da Transpasivación	$-1.1 \approx -1.05$	$-1.09 \approx -1.04$	$-0.98 - 0.5$ (IR)	$-0.99 \approx 0.5$ (IR)
Activo - Pasivo	$-1.05 \approx -0.98$	$-1.04 \approx -0.959$		
3era Transpasivación	$-0.98 - 0.5$ (IR)	$-0.959 \approx 0.5$ (IR)		

Tabla 3.2.1. Resultados comparativos de las zonas de transición al 3 % wt NaCl

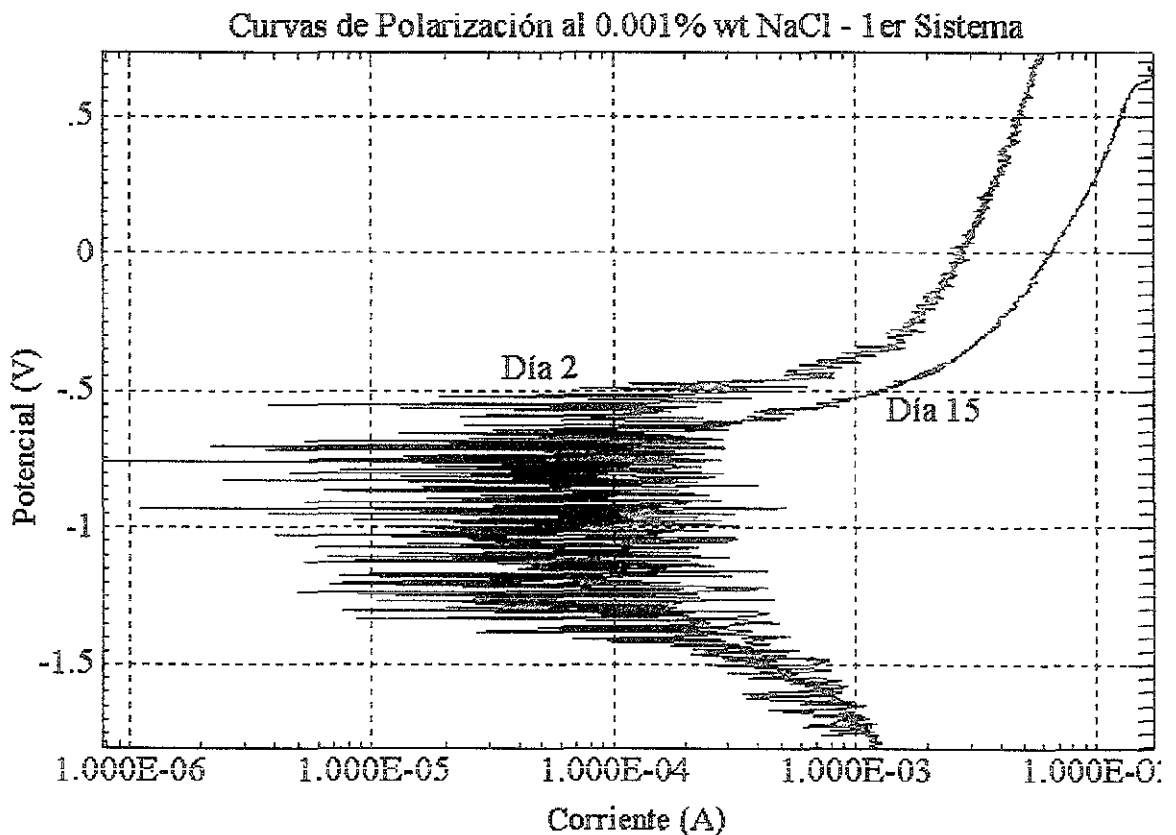


Figura 3.3.1. Resultados en Curvas de Polarización al 0.001% wt NaCl – Primer Sistema



### 3.3. Análisis de Resultados de Curvas de Polarización al 0.001 % wt – Primer Sistema

En la figura 3.3.1 correspondiente a 0.001% wt NaCl se presenta el día 2 y no el día 1 como en la figura 3.1.1, esto se debe a cuestiones de error de experimentación, ya que la curva obtenida para este día resulta con problemas de escasez de puntos que evita mostrar el comportamiento real del resultado.

Como se puede apreciar en estos dos gráficos (3.1.1 y 3.3.1) la diferencia entre ambos sistemas es enorme desde el punto de vista electroquímico, por lo que no es necesario empalmar ambos resultados para observar las diferencias entre ellos.

Esta concentración es un caso *especial* de todas las que se manejaron, y es *especial* porque la conductividad que se manejó en esta solución fue muy baja, haciendo que el mecanismo predominante fuera el control resistivo, tal y como se muestran en los resultados anteriores, ya que como es conocida la variación de la conductividad iónica varía directamente con el incremento de la concentración de acuerdo a la ley de Kohlrausch.<sup>45</sup>

Todos los resultados presentaron mucha irregularidad en la curva, i.e. el gráfico no fue una línea continua sino que hubo muchas variaciones debido a la alta resistividad iónica.

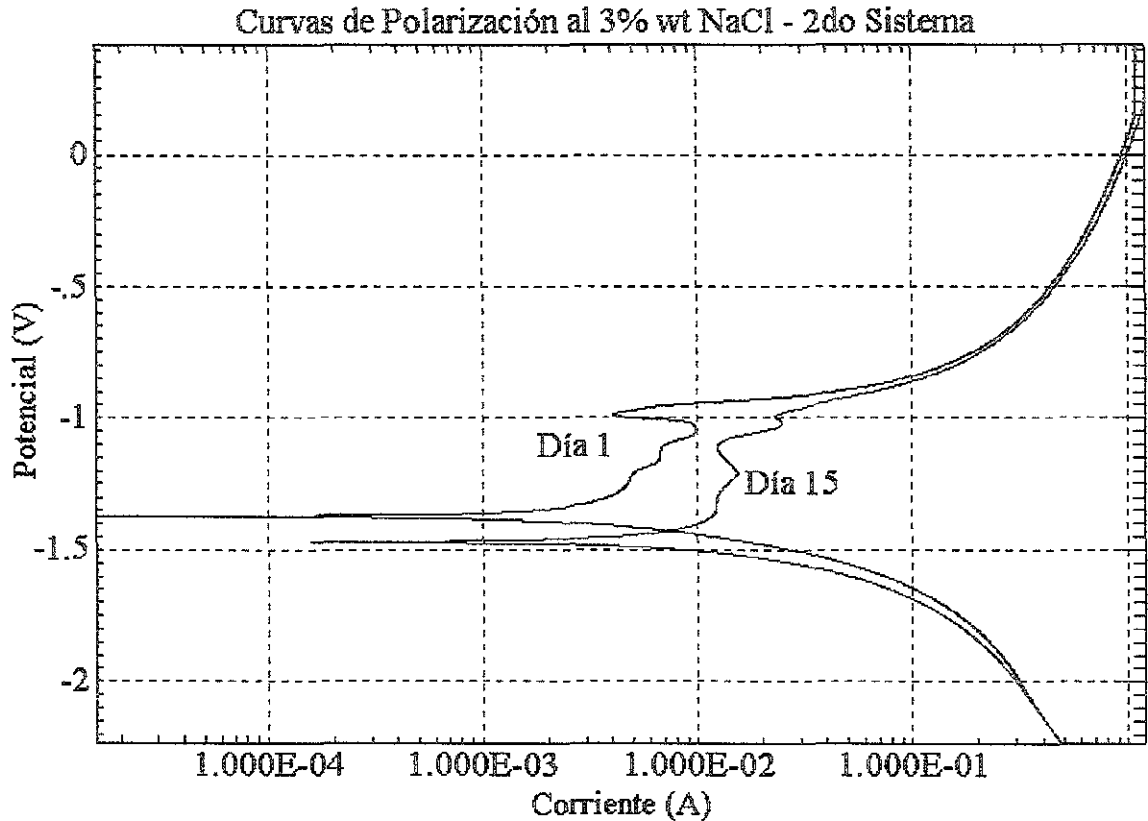
En esta concentración no hubo ningún cambio significativo a lo largo del ensayo, la salida de corriente fue prácticamente la misma. En la parte catódica hubo más “interferencia” que en la parte anódica. A partir de una polarización de 1 V en sentido anódico el sistema se volvió más estable y la curva fue más clara. La disolución intensa del ánodo promueve que localmente el sistema se vuelva menos resistivo, dando lecturas de salida de corriente más estables.

En el caso catódico es lo contrario, aún y cuando se esté reduciendo el  $H^+$  por el potencial catódico, éste se consume y no favorece al incremento de la conductividad, por ello la curva catódica, debido a la alta caída óhmica, refleja una gran inestabilidad electroquímica. Al parecer se presenta un indicio de corriente límite, lo cual también indicaría un proceso en competencia con la reducción del  $H^+$ , es decir, una posible reducción de oxígeno.

Quizás dentro de este mecanismo resistivo el ánodo este sufriendo procesos de pasivación, pasivación parcial o transpasivación o bien corriente límite, sin embargo debido a las características resistivas no se puede identificar claramente ningún tipo de proceso.

A continuación se muestran las gráficas correspondientes al segundo sistema para los mismo días y las mismas concentraciones.





Figuras 3.4.1. Resultados en Curvas de Polarización al 3 wt NaCl – Segundo Sistema

### 3.4. Análisis de Resultados de Curvas de Polarización al 3% wt – Segundo Sistema

Nuevamente, al igual que en el caso anterior más que un análisis es una descripción de los resultados obtenidos, ya que el comportamiento electroquímico es muy similar al caso del contraelectrodo de malla de acero inoxidable.

Del día 0 al día 4 se presentan claramente una serie de zonas electroquímicas, que muestran como el ánodo de Al-Zn-In experimenta etapas de pasivación – transpasivación a medida que el sobrepotencial anódico aumenta. El día 5 muestra también estas mismas zonas sin embargo en una proporción mucho menor, ya que el comportamiento sugiere una etapa pasiva cada vez más prolongada.

De los días 6 al 9 claramente se observa esta zona pasiva que desaparece para dar lugar a la penúltima zona de transpasivación del metal. A partir del día 10 hasta el día 15 nuevamente se presentan una serie de zonas de transición que dan origen a otra etapa diferente del ánodo. En estas últimas etapas, la zona activacional primaria se extiende a sobrepotenciales mayores respecto a los primeros días del ensayo.

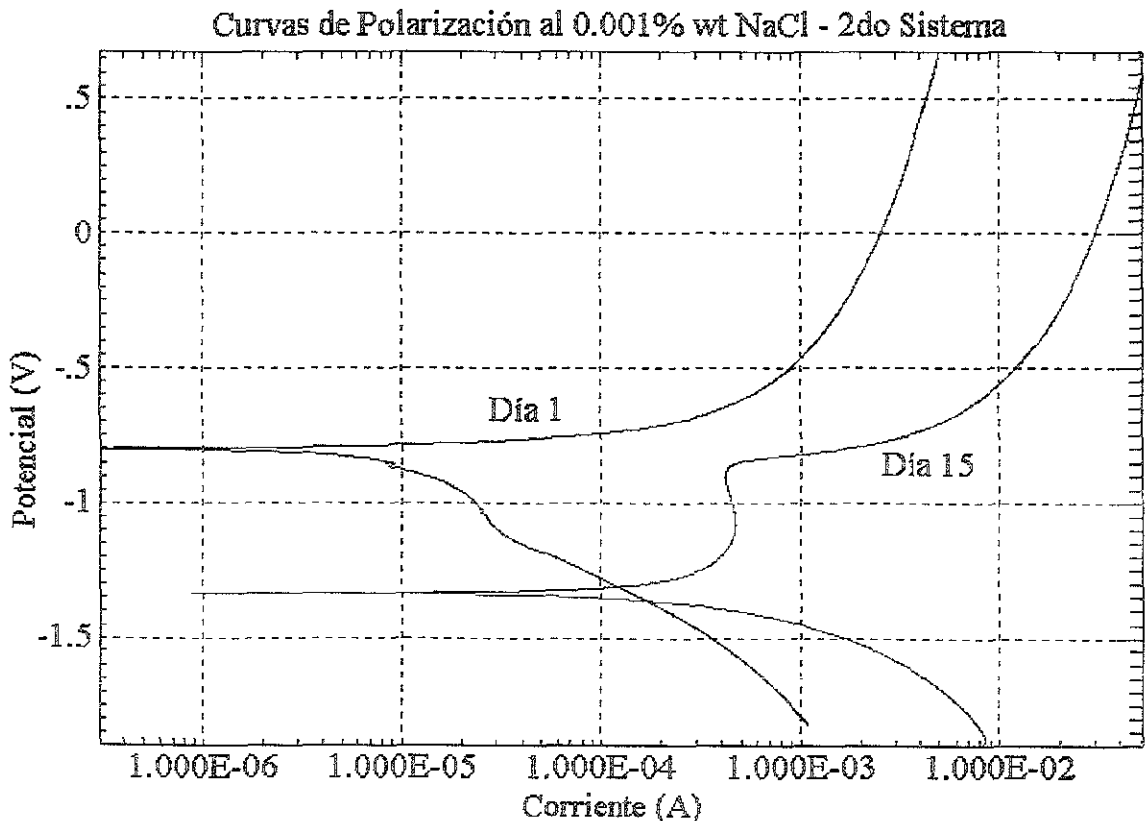


Para dar seguimiento a la evolución de las diferentes etapas electroquímicas, es necesario especificar los rangos de polarización a los cuales las zonas de transición se presentaron, por ello en la tabla 3.4.1 se resumen los diferentes procesos electroquímicos.

Zonas	Día 0	Días 1 - 4	Días 5 - 7	Días 8 - 14	Día 15
Activacional	$E_{corr} \approx -1.19$ V	$E_{corr} \rightarrow -1.28$ V	$E_{corr} \rightarrow -1.28$ V	$E_{corr} \rightarrow -1.19$ V	$E_{corr} \rightarrow -1.3$ V
1era Pasivación		$-1.28 \rightarrow -1.19$ V	$-1.28 \rightarrow -1.2$ V		$-1.36 \rightarrow -1.3$ V
1era Activo - Pasivo	$-1.19$ V $\rightarrow$ $-1.1$ V			$-1.19 \rightarrow -1.11$ V	
1era Transpasivación	$-1.11 \rightarrow -1.08$ V	$-1.19 \rightarrow -1.15$ V	$-1.2 \rightarrow -1.17$ V	$-1.11 \rightarrow -1.04$ V	$-1.3 \rightarrow -1.21$ V
2da Activo - Pasivo	$-1.08 \rightarrow -1.05$ V		$-1.17 \rightarrow -1.1$ V	$-1.04 \rightarrow -1.0$ V	$-1.2 \rightarrow -1.11$ V
2da Pasivación	$-1.05 \rightarrow -1.02$ V	$-1.15 \rightarrow -1.11$ V			
2da Transpasivación		$-1.11 \rightarrow -1.02$ V	$-1.1 \rightarrow -1.03$ V	$-1.0 \rightarrow 0.5$ V (IR)	$-1.1 \rightarrow -1.01$ V
Activo - Pasivo		$-1.02 \rightarrow -0.97$ V	$-1.03 \rightarrow -0.97$ V		$-1.0 \rightarrow -0.99$ V
3era Transpasivación	$-1.02 \rightarrow 0.5$ V (IR)	$-0.97 \rightarrow 0.5$ V (IR)	$-0.97 \rightarrow 0.5$ V (IR)		$-0.99 \rightarrow 0.5$ V (IR)

Tabla 3.4.1. Resultados comparativos de las zonas de transición al 3 % wt NaCl – 2do Sistema

A continuación se presenta en la Figura 3.5.1 los resultados obtenidos para la concentración de 0.001% wt NaCl para los mismos días, 1 y 15.



Figuras 3.5.1. Resultados en Curvas de Polarización al 3 % wt NaCl



### 3.5. Análisis de Resultados de Curvas de Polarización al 0.001 % wt – Segundo Sistema

Como se aprecia en la Figura anterior (3.5.1), los resultados obtenidos para esta concentración muestran que la sensibilidad de la técnica ha disminuido considerablemente. Si se ha presentado con anterioridad la tendencia a la pasivación de este material, y ésta al parecer ha disminuido al variar la concentración, entonces estos mecanismos se siguen presentando pero en menor proporción. El registro de estos cambios en los resultados obtenidos, estará en función de la sensibilidad de la técnica.

De la misma forma que en los casos anteriores, a continuación se presentan las diferentes zonas de estabilidad en la Tabla 3.5.1.

Zonas	Días 0 y 1	Día 2 - 4	Día 5 - 15
Activacional	$E_{\text{corr}} \rightarrow 0.5 \text{ V}$ (IR)	$E_{\text{corr}} \rightarrow -0.9777 \text{ V}$	$E_{\text{corr}} \rightarrow -1.0813$
Pasivación Parcial		$-0.9777 \rightarrow -0.788$	$-1.0813 \rightarrow -0.989$
Transpasiva 1		$-0.788 \rightarrow 0.5 \text{ V}$ (IR)	
Activo – Pasiva			$-0.989 \rightarrow 0.841$
Pasiva			
Transpasiva 2			$-0.8416 \rightarrow 0.5 \text{ V}$ (IR)

Tabla 3.5.1. Resultados comparativos de las zonas de transición al 0.001 % NaCl

El comportamiento electroquímico de esta concentración fue muy similar desde el día 5 hasta el último día del ensayo, de hecho son los resultados electroquímicos con menos variaciones (ruido) de todas las concentraciones presentadas. Esto último puede estar atribuido a la estabilidad electroquímica desarrollada por el ánodo, la agresividad presentada atacó de forma general a la superficie del material (Foto 10).



### 3.6 Análisis de Resultados Final de las Curvas de Polarización del Primer y Segundo Sistema

Observando las superficies finales de los ánodos (Fotos 1 - 10) se puede observar que existe una cierta corrosión originada por picadura. La superficie final de los ánodos de estas concentraciones sugiere que este comportamiento está relacionado con la actividad del indio. Uruchurtu<sup>46</sup> ha descrito el proceso de activación del indio cuando éste se presenta en solución, o bien, como elemento aleante del ánodo de aluminio.

La presencia del indio induce la formación de resquicios en la película pasivante del aluminio, promoviendo una disolución galvánica entre ambos metales. Para que este proceso se lleve a cabo, es necesario la presencia de los iones cloro en solución para formar el resquicio y se produzca el estado activo.

Como ya se mencionó en el capítulo anterior (pág. 47,48), las bajas propiedades electroquímicas se deben a la dispersión del indio en la matriz del aluminio más que la concentración del ánodo. Los cálculos de la capacidad de drenaje de corriente<sup>43</sup> (CDC\*) para esta aleación, evaluado por el procedimiento NACE TM 0190-98<sup>35</sup> se presentan a continuación.

Número de Muestra	Capacidad de Drenaje de Corriente	% Eficiencia Electroquímica
1	2638.43	88.52
2	2594.69	87.05
3	2606.02	87.43
4	2605.12	87.4
5	2615.23	87.74
6	2493.58	83.66
7	2603.79	87.36
Promedio	2593.84	87.02
<b>NACE TM0190-98</b>	<b>2354 a 2742</b>	

Tabla 3.6.1. Resultados de la CDC calculada para el ánodo Al-Zn-In<sup>36</sup>

\* CDC = Capacidad de Drenaje de Corriente: cantidad de corriente drenada por el metal en un intervalo de tiempo relacionado a un kilogramo de material



En los resultados anteriores se puede apreciar que el valor promedio de CDC corresponde al rango que establece la norma NACE para esta evaluación, por lo que la composición del ánodo no es el factor directo de las bajas propiedades activacionales del material. Estos valores de CDC obtenidos corresponden directamente con los reportados en la literatura.<sup>39,47-55</sup>

Ahora bien, en el caso de la concentración de 0.001 % wt (2do sistema) observando las apariencias finales (Fotos 5-10), también se presentó un comportamiento de picado al igual que en los dos casos anteriores (0.1 y 0.01 wt), sin embargo este ataque fue menos intenso y muy seguramente se debió a la distribución heterogénea del indio presentada en la superficie de los ánodos. Los resultados de estas dos penúltimas concentraciones sugieren que la activación del aluminio fue más lenta (por presentar una mayor pasivación) que en el caso de la concentración más baja, sin embargo no se descarta la posibilidad de la activación del aluminio en cualquier momento del ensayo.

En las gráficas de 3% wt de NaCl, se aprecia que en las curvas obtenidas para ambos sistemas fue prácticamente la misma, lo que indica que la contribución externa de la malla de SS es prácticamente despreciable para esta concentración, se puede notar que el uso del acero inoxidable permite salidas de corriente ligeramente mayores que la registrada por el platino.

Sin embargo para las concentraciones siguientes (1er sistema) no lo es así, de inmediato se nota una desviación al comportamiento electroquímico debido al uso del acero inoxidable. Las curvas obtenidas para estos dos casos son imprecisas y carentes de detalles electroquímicos.

Los mecanismos de activación y de disolución para el caso particular de esta aleación, han sido extensamente estudiados. Galvele<sup>56,57</sup>, Pickering y Frankenthal<sup>58</sup> han propuesto y modificado el modelo de picado previamente establecido por los dos segundos, sin embargo Sato y Newman<sup>59,60</sup> han estudiado el efecto del Zn como elemento aleante en el aluminio, mientras que Venugopal<sup>61</sup>, Reboul et al.<sup>62</sup>, Lin y Shih<sup>63</sup>, Haney y Kurr<sup>48</sup>, Wolfson<sup>49</sup>, Sakano et al.<sup>39</sup> y Smith et al.<sup>50</sup> se han preocupado por estudiar el efecto del indio en el aluminio. Reboul y Delatte<sup>64</sup> han caracterizado el efecto del Hg en aluminio mientras que Schreiber et al.<sup>47</sup> han evaluado el funcionamiento de los ánodos Al/Zn/In/Si. Como el propósito de este trabajo no es caracterizar ni encontrar los mecanismos de corrosión de este material, tan solo se remiten fuentes bibliográficas de consulta para su estudio.

En resumen, el uso de la malla de acero inoxidable 302 como contraelectrodo tiene una marcada influencia en las técnicas electroquímicas de corriente directa. Con concentraciones superiores al 1 % wt de NaCl la influencia no es tan marcada como en concentraciones inferiores; sobre todo esta influencia decrece a medida que la estabilidad electroquímica del ánodo de Al-Zn-In es mayor, i.e. se observó que en los primeros días del ensayo existe una gran diferencia entre ambos sistemas, sin embargo a partir del día décimo la influencia del sistema del acero inoxidable comenzó a disminuir, sugiriendo que para el

proceso de activación del aluminio se logre dar éste requiere de mayores tiempos de exposición tal y como lo ha reportado Lemieux<sup>42</sup>.

De esta forma, cualitativamente se ha observado la presencia y el efecto de la malla de acero inoxidable como contraelectrodo. Uno de los requerimientos de un tercer electrodo (auxiliar) es que debe poseer características inertes al sistema, y al parecer este material no lo está cumpliendo, sino al contrario el efecto electroquímico es considerable.

A medida que este trabajo vaya avanzando, se explicará de manera más precisa la contribución de este contraelectrodo pseudoinerte al sistema, mientras tanto se ha demostrado que si existe un efecto dentro del sistema electroquímico descartando el uso de este primer arreglo experimental.

### **Análisis y Discusión de Resultados del sistema Al-Zn-In con Alambre de Pt como Contraelectrodo y sistema de 2 Electrodo Idénticos mediante EIS y EN**

En esta sección, el objetivo es determinar el efecto que tiene la concentración en la respuesta electroquímica del sistema bajo estudio. Para tal propósito, se han escogido el sistema de alambre de platino como contraelectrodo y el arreglo de dos electrodos nominalmente idénticos. Como se demostró en el apartado anterior, el uso de la malla de acero inoxidable queda descartado por la influencia al sistema electroquímico.

Para este caso, se presentarán únicamente los resultados de las técnicas de Ruido e Impedancia Electroquímica. Se escogió el día 8 por corresponder al número del ensayo más representativo de los 15 que se realizaron; en este caso se presentarán todas las concentraciones para ambos sistemas.

#### **3.7. Resultados con EIS al día 8 – Segundo y Tercer Sistema**

A continuación se presentan los resultados de impedancia para las cinco concentraciones utilizadas.

Como las curvas de la gráfica principal de la Figura 3.7.1 tienen una diferente escala lineal entre sí, se ampliaron los resultados más pequeños para poderse observar el comportamiento obtenido, por ello se presentan dos gráficas superiores sobre la Figura principal.

Hay que mencionar que en este arreglo electroquímico para el caso de la concentración más baja, 0.001, se utilizó un capacitor de 0.15  $\mu\text{F}$  con el objetivo de eliminar las contribuciones resistivas del medio iónico, así como las señales espurias dentro del mismo. Ésta determinación estuvo basada, en función de los resultados obtenidos para la misma concentración del primer sistema junto con la recomendación de Cottis y Turgoose para medios altamente resistivos<sup>17</sup>. Con propósitos comparativos se presenta la respuesta de la señal sin capacitor para el caso del primer sistema (Figura 3.7.2.)

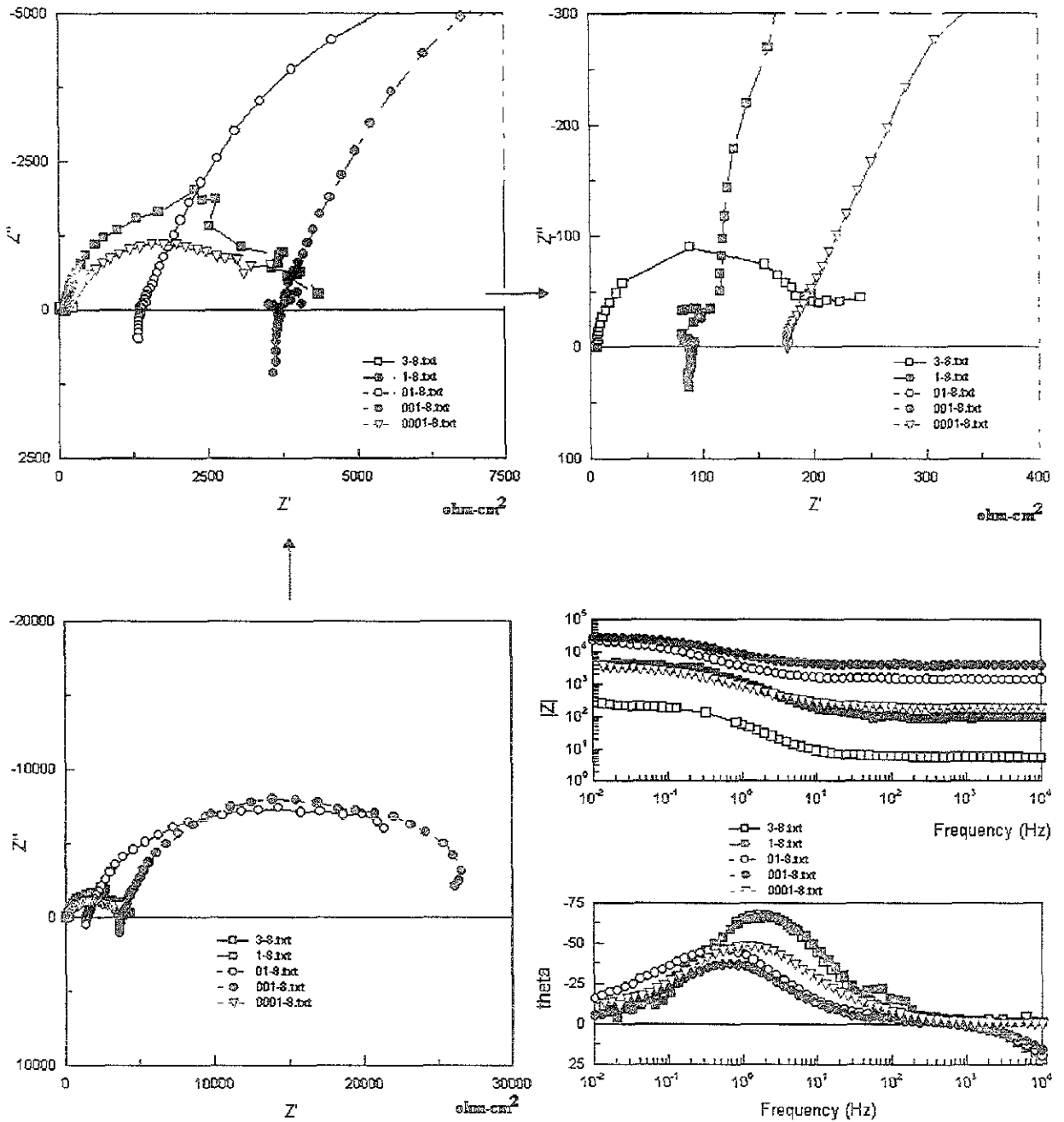


Figura 3.7.1. Resultados de EIS al día 8 para 3, 1, 0.1, 0.01 y 0.001 % wt NaCl –Segundo Sistema



### Resultado al día 8 al 0.001% wt NaCl - 1er Sistema

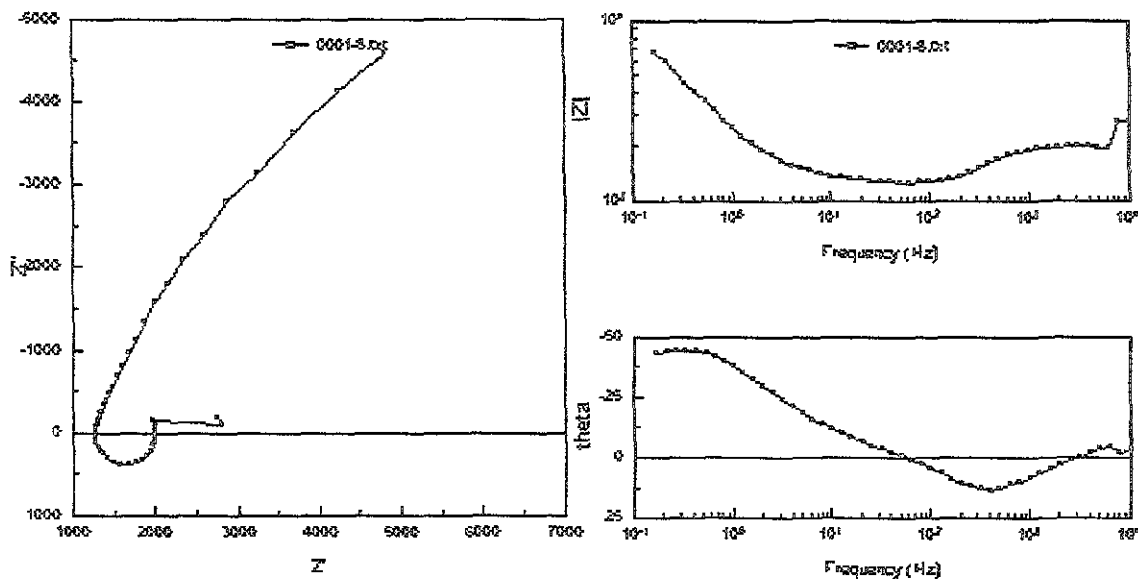


Figura 3.7.2. Resultado de EIS al día 8 a 0.001% wt NaCl – Primer Sistema

En la Figura 3.7.3 se muestra los resultados de las mismas 5 concentraciones del tercer sistema electroquímico para el mismo día 8.

Este sistema (tercero) sufre variaciones considerables respecto al primer y al segundo sistema presentado, en éste se utilizaron 2 electrodos de trabajo *idénticos* de Al-Zn-In y un electrodo de calomel saturado (ECS).

Para el caso particular de la técnica de espectroscopia de impedancia faradaica, se utilizaron los dos electrodos de trabajo, pero sin el electrodo de calomel saturado. La punta electrométrica del potenciostato correspondiente al electrodo de trabajo se conectó a uno de los ánodos de Al-Zn-In, y las puntas eléctricas correspondientes al electrodo de referencia y al contraelectrodo se cortocircuitaron para dar una sola, para así conectarlo al otro ánodo de trabajo.

No es muy común que este arreglo electroquímico se utilice, sin embargo la eficiencia y la clara respuesta de los diagramas obtenidos de impedancia, hacen que se aplique este tipo de arreglo experimental. Las diferencias encontradas entre este arreglo electroquímico y los dos anteriores, contribuirán al desarrollo de los mecanismos de corrosión de los ánodos de Al-Zn-In, al mismo tiempo también se obtendrá una clara evaluación de las diferentes variables que se deben de tomar en cuenta, cuando se hace una evaluación electroquímica en función de la concentración.

Con este tipo de arreglo experimental, la aplicación de las diferentes técnicas electroquímicas se convierte en una limitante, ya que la ausencia física de un electrodo de referencia y sobre todo de un contraelectrodo, hacen prácticamente imposible la aplicación de técnicas de corriente directa, por ello con este arreglo electroquímico se emplearon únicamente las técnicas de ruido electroquímico y de impedancia faradaica.



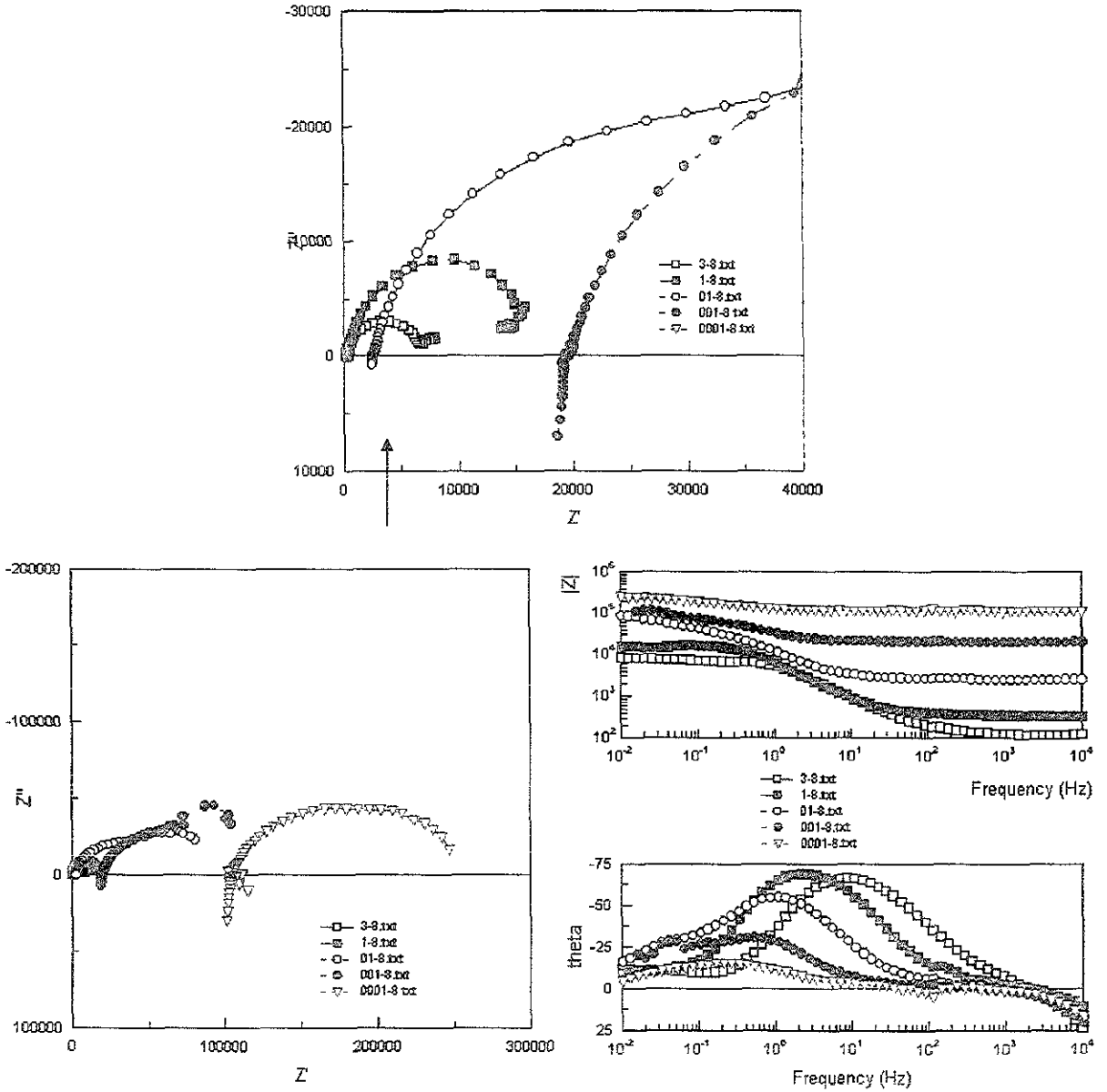


Figura 3.7.3. Resultados de EIS al día 8 para 3, 1, 0.1, 0.01 y 0.001% wt NaCl – Tercer Sistema



### 3.8. Análisis de Resultados con EIS al día 8 – Segundo y Tercer Sistema

Como se pueden apreciar en las gráficas anteriores (3.7.1 y 3.7.3), se puede observar generalmente como a medida que la concentración de NaCl disminuyó la componente resistiva se hizo más patente, así mismo los valores de la transferencia de carga se incrementaron notablemente. Del mismo modo en que las constantes de tiempo sufrieron modificaciones a medida que la concentración cambió, también se presentó una gran dispersión de datos a altas frecuencias conforme ésta disminuyó.

El caso especial de la Figura 3.7.2, muestra de manera cualitativa la influencia del electrodo de referencia a la lectura del sistema electroquímico (0.001% wt). Aún y cuando tan solo se presenta una gráfica, es de suma importancia explicar el origen de este comportamiento a altas frecuencias.

Esta concentración, 0.001% wt, es un caso muy interesante y se tendrá que analizar muy cuidadosamente, y no nada más en EIS sino también en EN. Por la baja concentración que se maneja empieza a haber ruido en la técnica, ruido del electrodo de referencia y ruido de la alta resistencia de la solución.

En todos los resultados de este sistema (CD) se presenta en el cuarto cuadrante de los ejes X y Y un semicírculo invertido, esto se debe básicamente a la interferencia del electrodo de referencia por la alta resistencia de la solución. Si este semicírculo hubiera aparecido en las concentraciones más altas, seguramente se le hubiera atribuido a efectos de iniciación del proceso de activación del indio, o simplemente como un indicativo de especies adsorbidas sobre la superficie metálica.<sup>17</sup>

A este tipo de comportamiento inductivo se le ha llamado un *artefacto*<sup>17</sup>. Generalmente surge tanto de la inductancia de las puntas electrométricas de la celda, o, de las interacciones de la celda/potenciostato. El problema se agrava cuando esta interferencia se le asocia a un electrodo de referencia, ya que éste es más significativo si se compara con los sistemas de dos electrodos o inclusive a una celda del tipo “dummy”, pues ya que los efectos inductivos se incrementan a medida que la capilaridad de Luggin\* también aumenta.

Si se le atribuye el origen de este problema a la alta resistencia iónica, entonces el electrodo de referencia puede ser reemplazado por un pseudoelectrodo de referencia de baja impedancia, i.e. otra pieza del mismo material del electrodo de trabajo, o en su defecto el uso de dos electrodos nominalmente idénticos. Alternativamente, el uso de un capacitor como filtro entre la señal del electrodo de referencia mediante la compensación de la caída óhmica de la solución, también puede ser empleado (como en esta investigación).

\* Artefacto electroquímico que reduce la resistencia de la solución

Independientemente del semicírculo invertido a altas frecuencias (1er sistema), el resto del espectro de EIS, inclusive a “bajas frecuencias” (0.1 – 0.01 Hz), se puede detectar la presencia de una sola constante de tiempo, que estará ligada directamente a la pasivación del ánodo de aluminio.

Ahora bien, referentes a los resultados obtenidos para el tercer sistema (Figura 3.7.3), se aprecia desde un inicio, que las diferentes reactancias resistivas del sistema son muy diferentes y que la concentración más baja registra valores resistivos altos, sobre todo si se compara con los obtenidos para el segundo sistema. De hecho en el espectro de Bode se aprecia que para esta concentración el mecanismo predominante es de carácter resistivo, el comportamiento se refleja mediante una línea recta horizontal en Bode, mientras que para el ángulo de fase, el espectro obtenido está totalmente deprimido con valores muy cercanos a cero.

Para poder comparar los resultados de EIS del segundo y tercer sistema, se debe de tener mucho cuidado sobre todo para el último sistema, ya que propiamente este sistema no tuvo las características electroquímicas ni del segundo ni del primer sistema, i.e. en los dos primeros sistemas primero se aplicó la técnica de *ruido electroquímico*, después la técnica de *resistencia a la polarización, impedancia y finalmente curvas de polarización*. Como ya se ha comentado, el tercer sistema tan solo consistió de ruido e impedancia electroquímica, omitiendo básicamente las pruebas de curvas de polarización. El grado de polarización empleado por esta última técnica, tanto en sentido catódico como anódico, afecta y cambia la superficie del ánodo al término de ésta, dando como consecuencia que para el día siguiente de prueba las propiedades electroquímicas del día anterior, sean totalmente diferentes. Esto último se refleja en los resultados obtenidos para impedancia de los dos primeros sistemas (CD), sin embargo para el último caso no es así. Las diferencias electroquímicas del tercer sistema fueron constantes a lo largo de los 15 días de prueba, teniendo un grado máximo de perturbación de tan solo 10 mV de amplitud, producto de la aplicación de la técnica de impedancia. Esta perturbación tan solo se le aplicó a un solo electrodo de trabajo y no a los dos (de acuerdo al arreglo escogido); por lo anterior debe de mantenerse en mente este detalle electroquímico cuando se lea el siguiente análisis de EIS para los diferentes sistema utilizados.

Para el caso de la concentración más alta, la reactancia resistiva del tercer sistema (como ya se ha mencionado) es un orden de magnitud superior respecto al primer y segundo sistema. El comportamiento de este tercer sistema es muy similar de 10 kHz a 0.1 Hz, de 0.1 a 0.01 Hz se observa una segunda constante de tiempo que no se identifica en el segundo sistema. El valor correspondiente a la resistencia iónica de la solución\* de acuerdo a la medición llevada a cabo en  $R_p$  y Tafel (conductímetro) corresponde a 113.7 ohm-cm<sup>2</sup> para el día 8, este valor es semejante con el registro de EIS del tercer sistema de 117.7 ohm-cm<sup>2</sup>, sin embargo para el primer y segundo sistema el valor medido está por debajo del esperado con 5.42 y 5.464 ohm-cm<sup>2</sup>, respectivamente.

\* La variable medida en estas pruebas fue la conductividad iónica (mS), sin embargo, el recíproco de ésta da la resistencia iónica (mohm) y multiplicado por el área de 5.06 cm<sup>2</sup>, da el equivalente al valor de  $R_\Omega$  del diagrama de EIS.



En el espectro del ángulo de fase el comportamiento resulta interesante: para el tercer sistema, el diagrama no es del todo simétrico ya que presenta a bajas frecuencias características de una segunda constante de tiempo, muy posiblemente atribuidas a procesos de difusión según lo reportado en la literatura<sup>17</sup>. Este posible proceso difusivo estaría en función de las condiciones superficiales del ánodo, ya que al cambiar las condiciones electroquímicas en la intercara ánodo-solución, los mecanismos desarrollados llegan a modificarse totalmente, dando como consecuencia que la concentración del reactante se vea afectada conforme el tiempo vaya transcurriendo. Este comportamiento generalmente está atribuido a cuestiones difusivas.<sup>17</sup>

Este mismo comportamiento se presenta hasta el día 15 del ensayo tanto en el segundo como en el tercer sistema. En el caso *especial* del 1er sistema (SS), al día 15 se obtiene un espectro deprimido, tales circunstancias no están perfectamente claras y no debe de atribuirse directamente a errores o a artefactos del sistema. Como son inciertos estos comportamientos, se recurren a los llamados *Elementos de Fase Constante*<sup>17,65,66</sup> (CPE) que aproximan y explican este tipo de espectros deprimidos. Como el objetivo de este trabajo no es desarrollar la teoría de estos circuitos eléctricos, tan solo se remiten como una alternativa para investigar el origen de estos espectros.

La concentración de 1% wt de NaCl muestra resultados similares al caso anterior, sin embargo las diferencias en las reactancias resistivas no son tan grandes como se hubiera esperado (comparado con el tercer sistema).

Nuevamente, los valores correspondientes a la resistencia de la solución a partir de EIS son: 17.84, 88.45 y 330.02 ohm-cm<sup>2</sup> para el 1er, 2do y 3er sistema respectivamente, mientras que la medición registrada por el conductímetro para el mismo día 8 de acuerdo al registro del segundo sistema es de 658.85 ohm-cm<sup>2</sup>. Como se puede apreciar, el valor más semejante corresponde nuevamente al tercer sistema.

El comportamiento del segundo y tercer sistema son muy similares entre sí, de hecho si se observan los ángulos de fase se apreciarán que son prácticamente iguales sobre todo al último día del ensayo. Esto indica que en estos dos sistemas la respuesta electroquímica de los mecanismos es la misma, la única diferencia es la reactancia resistiva. En el segundo sistema, el uso de la punta de alambre de platino comparado con el área del electrodo de trabajo del tercer sistema es del orden de 1:100 veces mayor. Esta notable diferencia sugiere, que las relaciones de áreas contribuyen a que la información capturada por el platino sea limitada y escasa, pensando en que la solución a este problema sería el uso de una malla de platino para incrementar notablemente el área de exposición.

En cambio, si se observan generalmente los diagramas correspondientes al primer sistema (CD), se apreciará de que no hay ninguna relación con los otros dos. Aún y cuando en el primer caso se muestran dos constantes de tiempo, la correspondiente a bajas frecuencias indica mecanismos muy diferentes respecto a los otros dos sistemas.

En estos casos, se aprecia nuevamente la influencia de la malla de acero inoxidable al sistema, la disolución de esta aleación más que perturbar las lecturas de los espectros de impedancia, más bien indica una posible modificación al medio conductor y una alteración a la superficie del ánodo de aluminio. Esto se corrobora con la apariencia final de la solución del ensayo (Foto 21), la cual presentó un precipitado entre color anaranjado y café marrón. Al momento de presentarse estos productos de corrosión en la solución, los mecanismos registrados por EIS no serán exclusivos del ánodo de aluminio, sino que serán

la combinación de la respuesta del ánodo más la interacción del precipitado en el medio sobre la superficie del metal.

Se llevó a cabo un análisis del hierro disuelto en solución vía absorción atómica, dando un contenido para la concentración más alta (fase acuosa filtrada) de 0.34 mg/l, mientras que para el precipitado, la muestra filtrada de 0.052 gramos dio un contenido de 26.5 mg/l es decir 5.096 % wt del total de la muestra, lo que representa un alto contenido de hierro disuelto.

La tercera concentración, 0.1 % wt, muestra exactamente el mismo comportamiento que en el caso anterior, sin embargo nuevamente se hace patente el incremento sustancial de la reactancia capacitiva en el segundo sistema.

Comparando los valores de  $R_{\Omega}$ , se tiene que para el 1er, 2do y 3er sistema al día 8 son de 151.63, 1379.1 y 2432.4 ohm-cm<sup>2</sup>, respectivamente. La resistencia iónica medida por el sistema de platino al mismo día 8 es de 5248.96 ohm-cm<sup>2</sup>; para este caso el valor más aproximado corresponde nuevamente para el tercer sistema, sin embargo en ordenes de magnitud también correspondería al segundo sistema.

Con base a estos y a los resultados anteriores, el efecto resistivo tiene mayor contribución al sistema más que los efectos conductivos que puedan presentarse en él, por ello la necesidad de utilizar un contraelectrodo inerte como el de platino.

La penúltima concentración, 0.01 % wt, exhibe nuevamente todas las características anteriormente mencionadas, sin embargo ya para este caso el primer sistema también presenta comportamientos similares a los otros dos restantes (CD). No resulta difícil observar que la disolución del acero inoxidable es menos intensa para esta concentración que la presentada para 3% wt (Foto 21d), por lo tanto, la contribución de este precipitado a los mecanismos de corrosión al ánodo de aluminio es cada vez menor, haciendo que la respuesta sea únicamente de la aleación ensayada; en estos resultados, los espectros de los tres sistemas exhiben un comportamiento similar.

Los valores registrados para  $R_{\Omega}$  son: 1152.5, 3692.8 y 19521 ohm-cm<sup>2</sup> para el 1er, 2do y 3er sistema, respectivamente. El valor medido con el sistema de platino para el mismo día 8 es de 20823.04 ohm-cm<sup>2</sup>. Nuevamente el valor correspondiente es del tercer sistema electroquímico.

Finalmente, la última concentración presenta todas las características ya mencionadas, sin embargo existe una peculiaridad para el segundo sistema. Ya se ha explicado a detalle el origen del semicírculo invertido, sin embargo, la reactancia resistiva del 2do sistema parece haber cambiado drásticamente de la concentración anterior a ésta. Hay que recordar que en el segundo sistema se usó un filtro eléctrico, un capacitor de 0.15 µF que disminuyó tanto las interacciones a alta frecuencia como la misma reactancia resistiva, por ello los valores tan pequeños en la impedancia real. Esta última característica no refleja la situación real del sistema electroquímico, sino más bien el efecto del artificio eléctrico se refleja en la morfología de los diagramas obtenidos, limpios y claros para esta concentración extrema.

Los valores de  $R_{\Omega}$  para esta concentración son: 1266.5, 175.19 y 104200 ohm-cm<sup>2</sup> para el 1er, 2do y 3er sistema, respectivamente. El valor medido nuevamente con el sistema de platino es de 3135 ohm-cm<sup>2</sup>, valor aproximado únicamente al primer sistema electroquímico.

Estos resultados sugieren, que el tercer sistema electroquímico es el más apropiado para caracterizar a este tipo de material, el uso de acero inoxidable modifica el sistema electroquímico, mientras que el platino aproxima adecuadamente el comportamiento del sistema.

Finalmente refiriendo algunos de estos resultados con la hipótesis generada desde el principio de la tesis, se observa que:

El cálculo de las resistividades iónicas mediante la técnica de EIS varía en orden de 10 conforme se varía la concentración (porcentaje en peso) una décima parte. Como se muestra en la tabla 3.8.1, la técnica electroquímica si detecta los diferentes niveles de sensibilidad, sin embargo el cálculo de la resistividad depende y varía directamente del arreglo experimental utilizado. Con lo anterior se reafirma la hipótesis planteada.

Concentración % wt NaCl	1er Arreglo	2do Arreglo	3er Arreglo	Valor Medido (conductímetro)
3	5.42	5.464	117.7	113.7
1	17.84	88.45	330.02	658.85
0.1	151.63	1379.1	2432.4	5248.96
0.01	1152.5	3692.8	19521	20823.04
0.001	1266.5	175.19	104200	3135

Tabla 3.8.1. Resultados de la Resistividad Iónica obtenida para los 3 Sistemas utilizados



### 3.9 Resultados con EN al día 8 – Segundo y Tercer Sistema

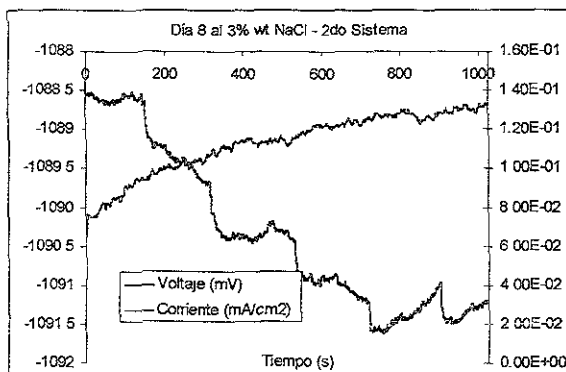


Figura 3.9.1. Resultados de EN al 3 % wt – 2do Sistema

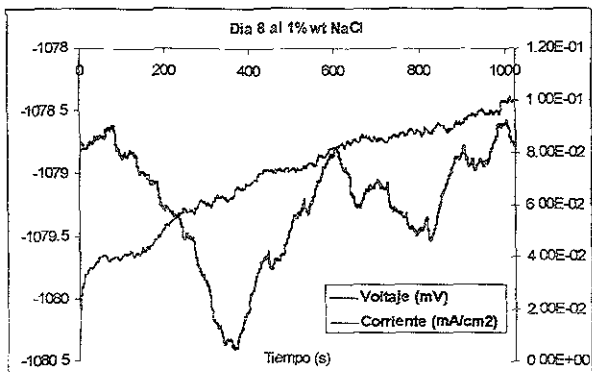


Figura 3.9.2. Resultados de EN al 1 % wt – 2do Sistema

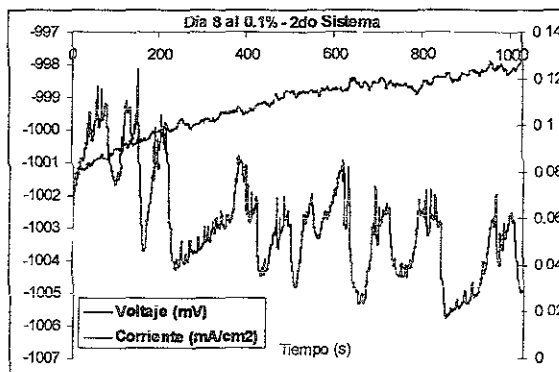


Figura 3.9.3. Resultados de EN al 0.1 % wt – 2do Sistema

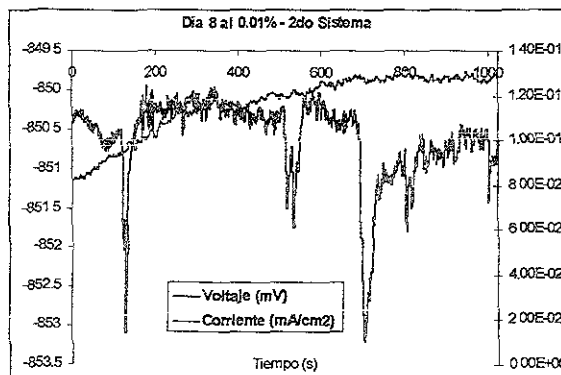


Figura 3.9.4. Resultados de EN al 0.01 % wt 2do Sistema

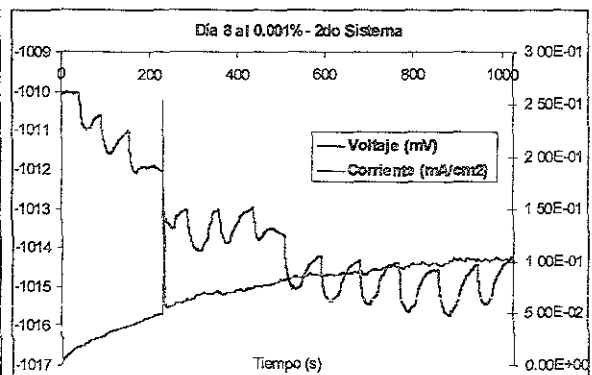


Figura 3.9.5. Resultados de EN al 0.001 % wt 2do Sistema



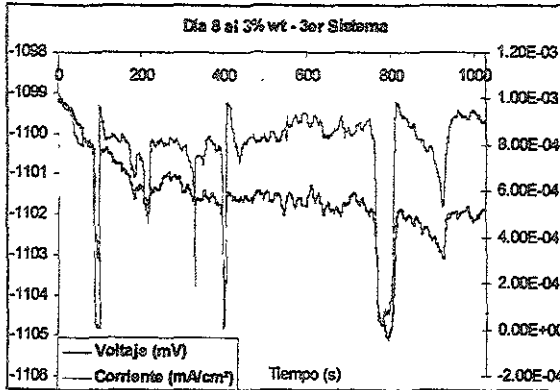


Figura 3.9.6. Resultados de EN al 3 % wt  
3er Sistema

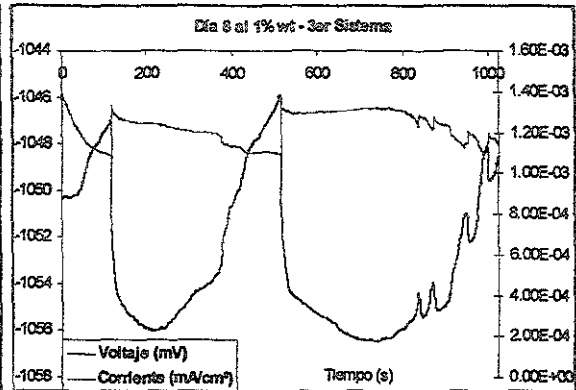


Figura 3.9.7. Resultados de EN al 1 % wt  
3er Sistema

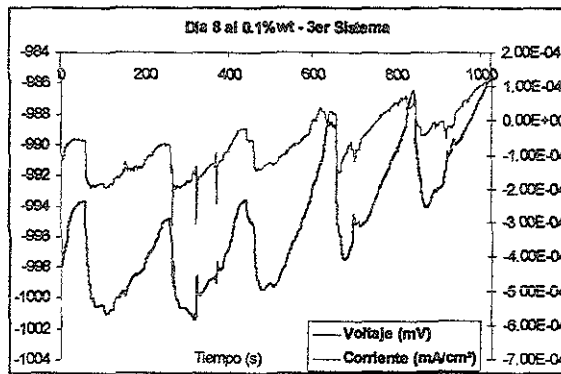


Figura 3.9.8. Resultados de EN al 0.1 % wt  
3er Sistema

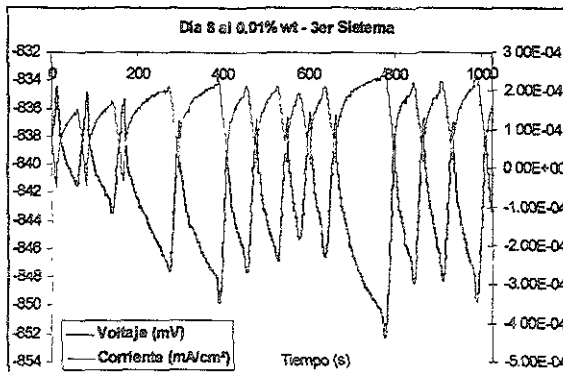


Figura 3.9.9. Resultados de EN al 0.01 % wt  
3er Sistema

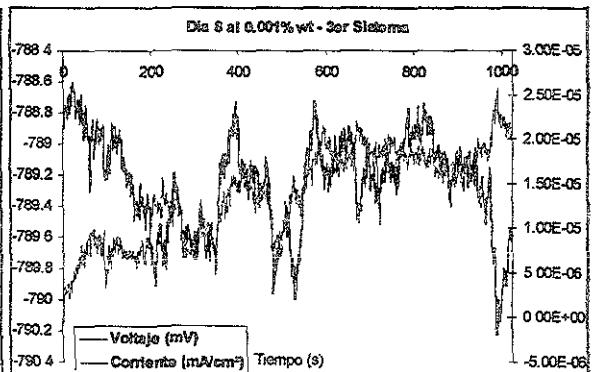


Figura 3.9.10. Resultados de EN al 0.001 % wt  
3er Sistema





### 3.10 Análisis de Resultados con EN al día 8 – Segundo y Tercer Sistema

Observando únicamente las series de tiempo correspondientes a las cinco concentraciones, se puede apreciar que los valores del potencial electroquímico cambian conforme la concentración varía. A concentraciones más bajas el potencial electroquímico desarrollado adopta un carácter más positivo que el encontrado al 3% wt, mientras que los valores de corriente electroquímica se mantienen prácticamente constantes para todas las concentraciones.

Para analizar las gráficas desde el punto de vista mecanístico, es necesario identificar el tipo (s) de espectro obtenido; remitiéndose a la literatura se encuentra que Genescá et al.<sup>67</sup> han reportado los tres espectros correspondientes al mecanismo de ataque corrosivo para el sistema Fe-C (1010) al 3% de NaCl, espectros en donde se aprecia claramente la transición de un mecanismo a otro, siendo éstos de tipo *uniforme*, *mixto* o *picado*. Aún y cuando esta investigación sea de aluminio, los espectros anteriores sirven como referencia para caracterizar los eventos de corrosión para este material.

Como se puede apreciar en las Figura 3.9.1, la concentración más alta muestra un patrón característico del mecanismo de picado. Los transitorios eventuales o las oscilaciones regulares de picado, aunque son muy pequeñas siempre siguen un comportamiento característico tanto en corriente como en potencial. A partir de este comportamiento, se esperaría que el cálculo del índice de localización (LI) diera valores correspondientes a corrosión por picado ( $>0.1$ ).

Para el caso de 1% wt de NaCl, se puede apreciar que los transitorios de picado poseen una amplitud mucho menor que en el caso anterior; la periodicidad de estos eventos son más frecuentes a lo largo de todo el espectro. Para este caso se logran identificar procesos de picado y se esperaría que los valores calculados a partir del L.I. fuesen ligeramente más altos que en la concentración anterior. Los valores de potencial y corriente son muy similares al caso anterior.

La concentración de 0.1% wt muestra un cambio significativo en el comportamiento del potencial, los eventos identificables de picado muestran una mayor amplitud, con oscilaciones en el cambio del potencial más grandes. Sin embargo, el espectro de corriente no parece reflejar estos transitorios electroquímicos, ya que la tendencia general indica un incremento constante de la corriente.

Para el caso de 0.01% wt, se puede apreciar un mismo comportamiento tanto en el potencial como en la corriente obtenida. La serie de tiempo del potencial, indicaría un comportamiento de tipo mixto, mientras que la serie de tiempo de corriente lejos de mantenerse constante a lo largo de todo el ensayo parecería que esta respuesta es independiente del voltaje.

Para el último caso, 0.001% wt, se presenta una disminución de corriente en un orden de magnitud. En este caso sí existe un fuerte comportamiento de picado con una amplitud constante con una mediana velocidad de repetición. Nuevamente no existe una fuerte correlación entre el voltaje y la corriente. La corriente indica no registrar los transitorios de picado en este espectro.

Para el tercer sistema, se nota que desde un principio los resultados presentan una característica muy peculiar respecto al sistema anterior. La respuesta en corriente corresponde a cada oscilación que presenta el potencial en cada una de las concentraciones utilizadas. En el sistema anterior, la respuesta en corriente no precisamente corresponde a cada evento o transitorio del tipo o tipos de mecanismos involucrados en el proceso de corrosión.

Con estos resultados, se demuestra que el desarrollo de la técnica de ruido mediante dos electrodos *idénticos* es fundamental y válido.

Para obtener los datos de voltaje es correcto hacerlo con 1 solo electrodo de trabajo, sin embargo para registrar correctamente los valores de la corriente es necesario hacerlo con 2 electrodos idénticos, de otra forma la información obtenida carece de información cinética.

La concentración de 3% wt (Figura 3.9.6) presenta oscilaciones no periódicas y lejos de presentar un comportamiento característico de picado, más bien muestra un espectro muy particular de corrosión de tipo mixta.

La salida de corriente registrada es de llamar la atención, por que los valores obtenidos llegan a ser de 3 ordenes de magnitud más pequeños que para el sistema anterior (Figura 3.9.1). El potencial desarrollado también es similar en valor numérico al sistema electroquímico anterior; la disminución de la corriente podría indicar, que los eventos desarrollados en la superficie del ánodo son muy pequeños y están distribuidos a lo largo de toda la superficie del ánodo, exhibiendo mecanismos de picado muy pequeños.

Sin embargo, el caso de 1% wt de NaCl muestra el patrón característico de picado reportado en la literatura<sup>68</sup>, y de las cinco concentraciones empleadas en este tercer sistema, esta concentración exhibe un comportamiento estrictamente de picado.

Nuevamente la corriente de salida registrada llega a ser de dos a tres ordenes de magnitud más pequeña que la obtenida por los otros dos sistemas, mientras que el potencial electroquímico tiene valores muy similares que en el caso anterior.

La concentración intermedia (Figura 3.9.8) exhibe un comportamiento mixto y hasta inclusive podría presentar eventos de picado muy pequeños. La tendencia del potencial es volverse cada vez más anódico, mientras que los valores de la corriente oscilan alrededor de cero, estos transitorios de corriente ocurren tanto en el sentido catódico como en el anódico. Estos dos comportamientos indicarían una ligera pasivación o bien procesos de corrosión muy pequeños en la superficie del ánodo.

El penúltimo caso (Figura 3.9.9) presenta patrones característicos de picado, con un tiempo de relajación prolongado entre cada transiente. La analogía directa con la corriente no deja duda que la tendencia es de dirección anódica, lo cual corresponde en su totalidad con el potencial desarrollado.

Para el último caso, 0.001% wt, el comportamiento es totalmente de carácter mixto con tendencia anódica.

En el análisis anterior se ha demostrado que las mediciones de ruido electroquímico a partir de un solo electrodo de trabajo dan información importante acerca del proceso electroquímico, pero no permiten obtener información mecanística del sistema tal y como se hace con 2 electrodos de trabajo. El uso de 2 electrodos nominalmente idénticos deja abierta la posibilidad de estudios o modificaciones al sistema para la obtención de diferente información electroquímica, tal y como recientemente se ha venido realizando.<sup>69</sup>

La variación de la concentración iónica se refleja en los tipos de mecanismos desarrollados en la superficie del ánodo de Al-Zn-In.

### Análisis y Discusión de Resultados del sistema Al-Zn-In con Alambre de Pt como Contraelectrodo y sistema de 2 Electrodo Idénticos

En esta última sección de análisis, el objetivo es determinar el efecto que tiene el tiempo en la respuesta electroquímica de los dos sistemas ya estudiados. Para llevar a cabo tal finalidad, se han escogido los días 1, 8 y 15.

En la primera sección de este trabajo de investigación se han visto las diferencias electroquímicas entre los distintos arreglos experimentales, en la segunda parte se ha observado el efecto de las concentraciones para un día dado y finalmente en este apartado se registrará el efecto del tiempo en la respuesta electroquímica.

Nuevamente se presentarán los resultados de las técnicas de ruido e impedancia electroquímica; para tal propósito se han escogido las concentraciones extremas y la intermedia de la experimentación: 3, 0.1 y 0.001% wt para el caso de EIS, mientras que para EN se analizarán las 5 concentraciones.

#### 3.11. Resultados con EIS a los días 1, 8 y 15 con 3, 0.1 y 0.001 % wt: Segundo y Tercer Sistema

De la Figura 3.11.1 a la 3.11.6 se presentan los resultados de EIS tanto para el segundo sistema como para el tercer sistema.

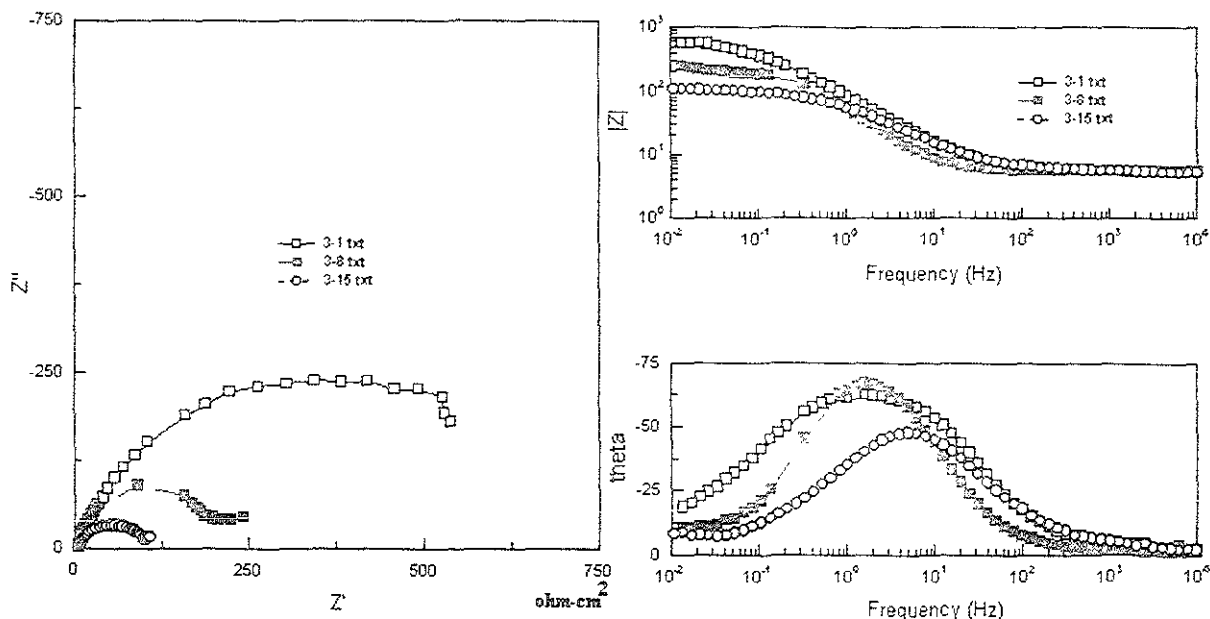


Figura 3.11.1. Resultados de EIS al 3% wt: Días 1, 8 y 15 – Segundo Sistema



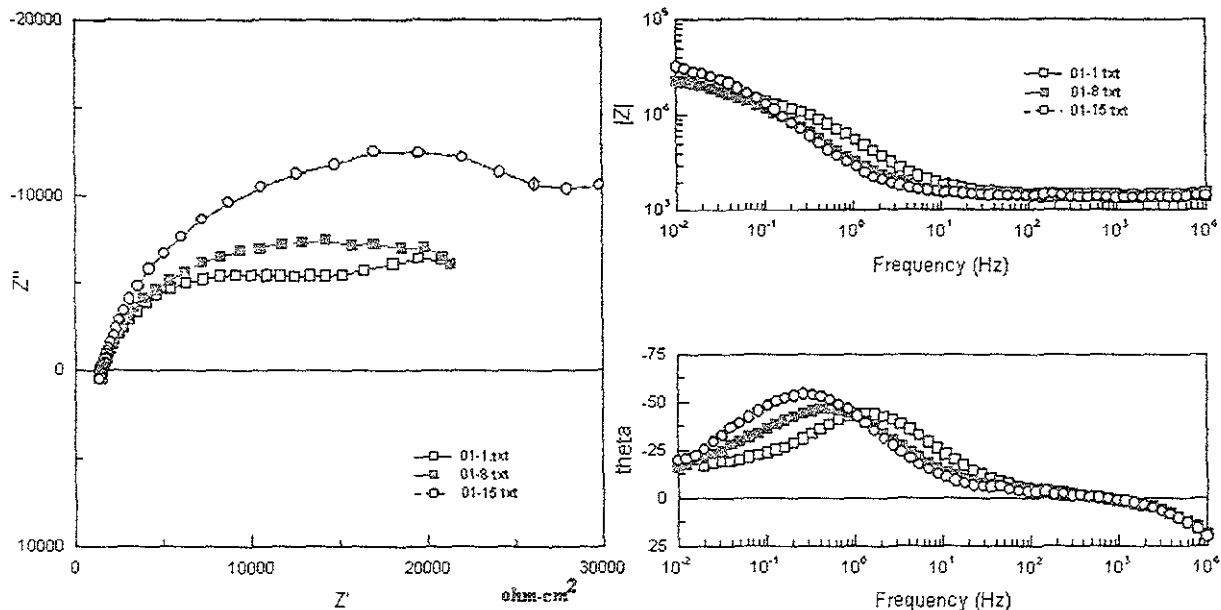


Figura 3.11.2. Resultados de EIS al 0.1 % wt: Días 1, 8 y 15 – Segundo Sistema

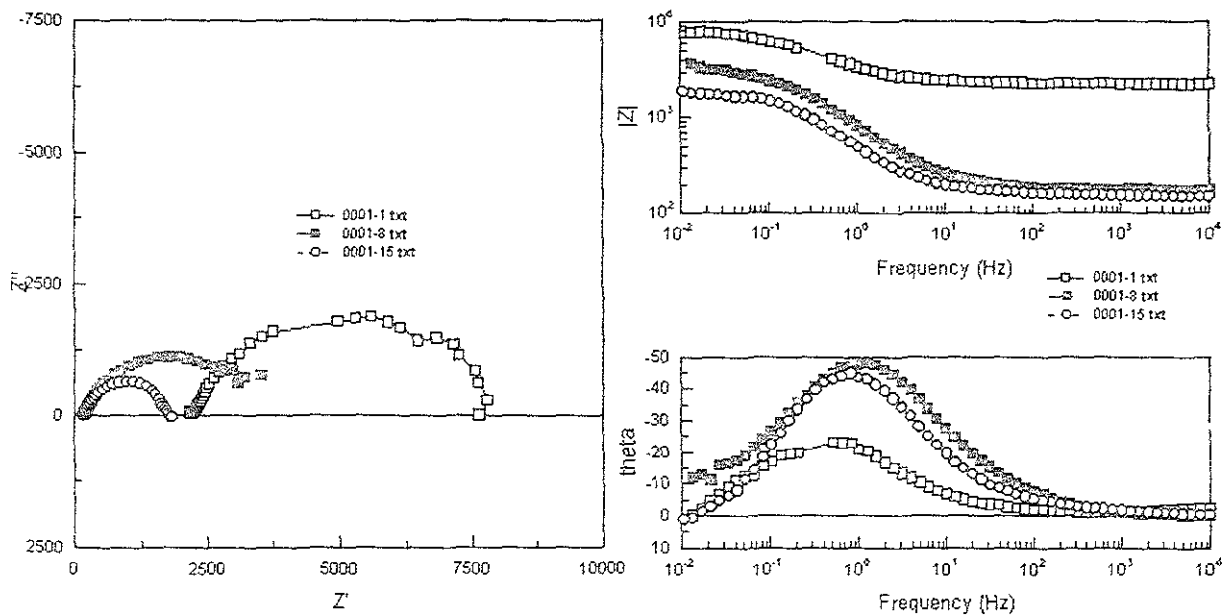


Figura 3.11.3. Resultados de EIS al 0.001 % wt: Días 1, 8 y 15 – Segundo Sistema

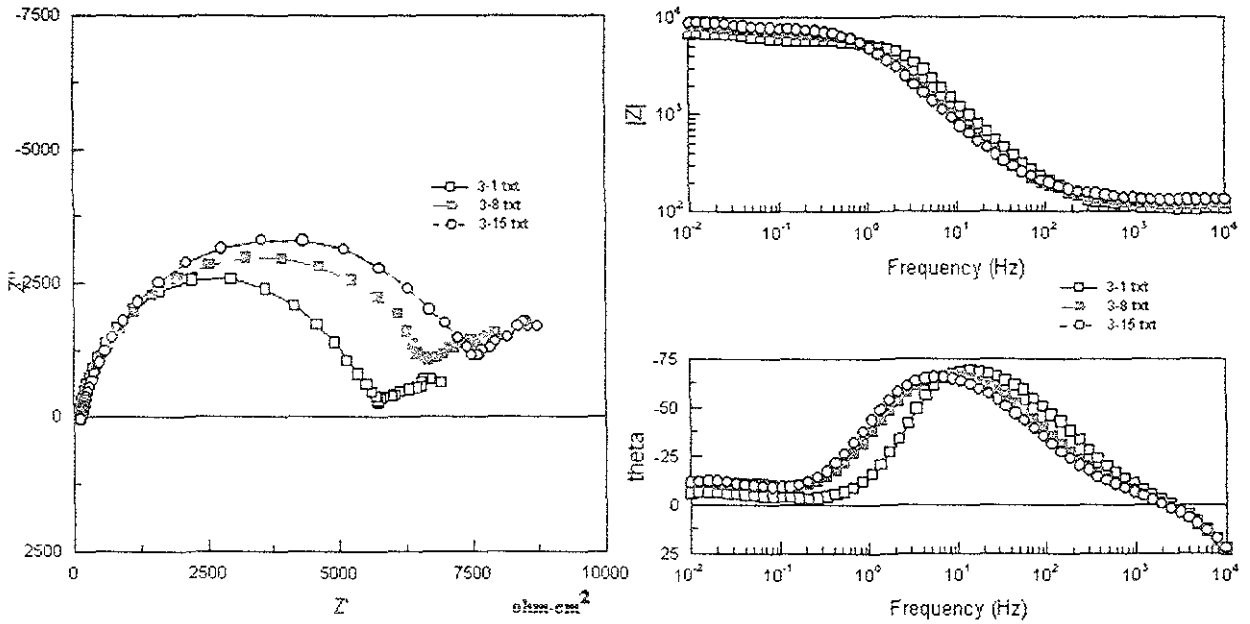


Figura 3.11.4. Resultados de EIS al 3 % wt: Días 1, 8 y 15 – Tercer Sistema

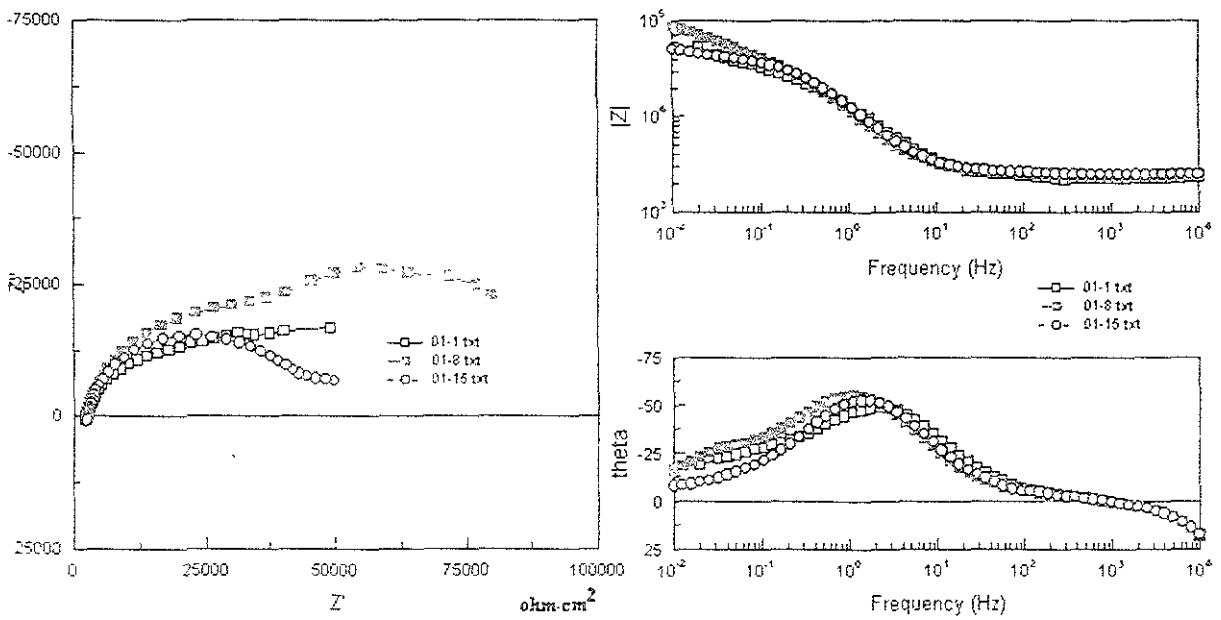


Figura 3.11.5. Resultados de EIS al 0.1 % wt: Días 1, 8 y 15 – Tercer Sistema



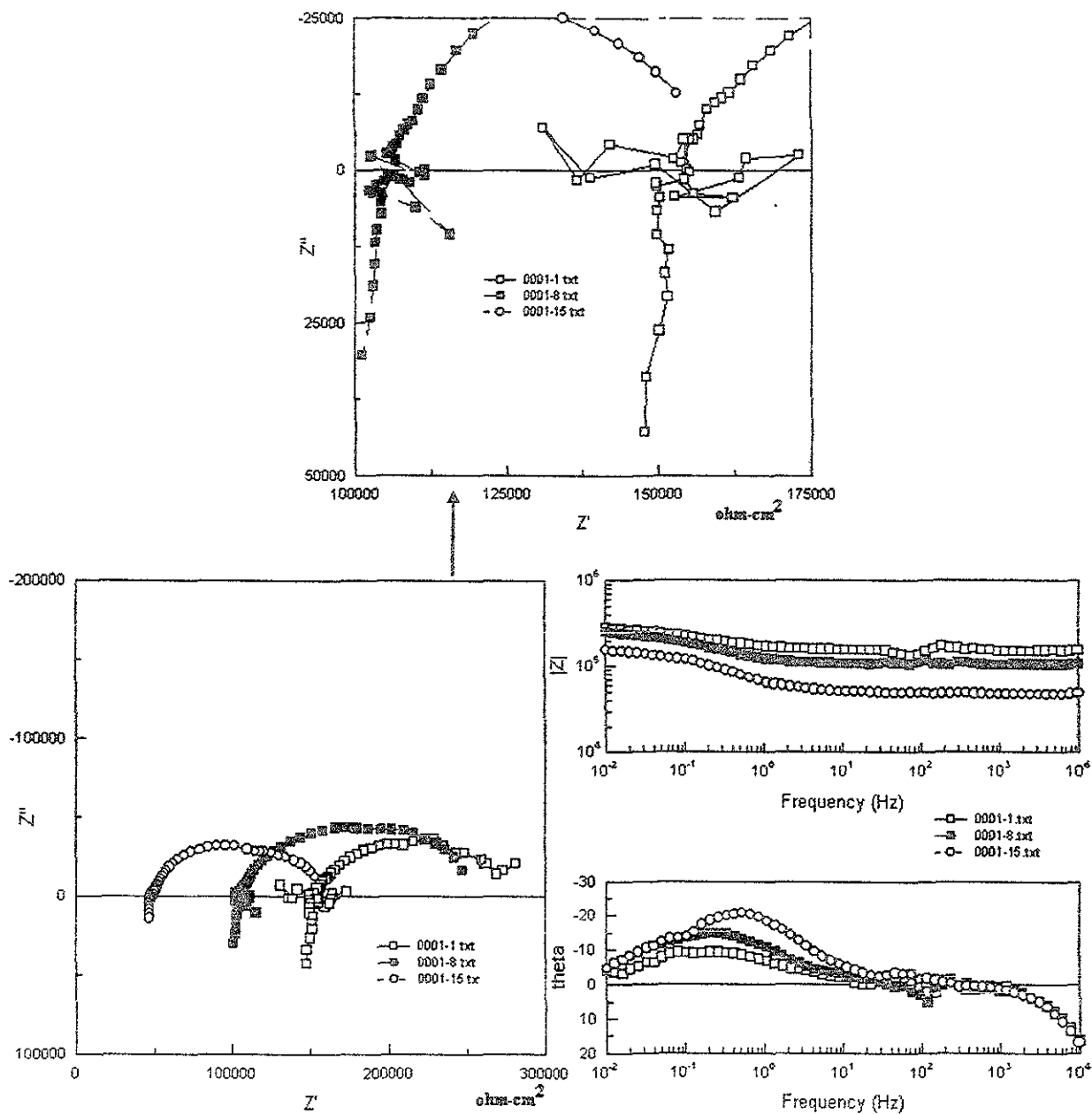


Figura.3.11.6. Resultados de EIS al 0.001 % wt: Días 1, 8 y 15 – Tercer Sistema

### 3.12 Análisis de Resultados con EIS a los días 1, 8 y 15 con 3, 0.1 y 0.001 % wt: Segundo y Tercer Sistema

Nuevamente se puede apreciar que de la Figura 3.11.1 a la 3.11.3 los resultados obtenidos para esta concentración indican la presencia clara de un solo semicírculo, la presencia de un proceso con una sola constante de tiempo (RC).

A lo largo de la literatura reportada<sup>70-72</sup>, los espectros de impedancia obtenidos con electrodos de aluminio puro, indican la presencia de al menos dos constantes de tiempo, una a altas y la otra a bajas frecuencias. Esta última asociada a los llamados “lazos” inductivos demuestran la adsorción de especies iónicas a lo largo de toda la superficie metálica, sin embargo cuando se trabajan electrodo aleados y básicamente aluminio con activadores como es el caso del indio<sup>73</sup>, la respuesta electroquímica se vuelve diferente. El mecanismo de activación, inhibe la formación de películas de óxido pasivantes que limiten la continua disolución del ánodo en condiciones agresivas, éste proceso se ve reflejado en EIS mediante prolongados semicírculos con carácter capacitivos e inductivos<sup>40</sup>, tal y como se muestran en estos resultados.

La estabilidad electroquímica de este segundo sistema para la concentración más alta es de llamar la atención, ya que el comportamiento es similar durante los quince días de prueba (excepto día 0), indicando que el proceso de activación se da a lo largo de todo el ensayo.

En los últimos días del ensayo se registra una disminución no muy considerable en el diámetro del semicírculo del diagrama de Nyquist, seguramente atribuido a un cambio en el tipo de mecanismo en la superficie del ánodo.

El valor más resistivo ( $|Z|$ ) corresponde al día 1 con  $676.9 \text{ ohm-cm}^2$ , mientras que el día menos resistivo al día 15 con un valor de  $105.99 \text{ ohm-cm}^2$ , valores que teniendo el mismo orden de magnitud reflejan la estabilidad del sistema.

Para el caso de la concentración de 0.1% wt, se puede apreciar que en las curvas anteriores (Figura 3.11.2) los efectos inductivos asociados a bajas frecuencias ya no se presentan. Nuevamente se ve reflejado el uso de una solución más resistiva, el orden de magnitud de los valores de las resistencias de polarización se ven incrementado de  $1 \text{ E } 03$  a  $1 \text{ E } 04 \text{ ohm-cm}^2$ .

En todos los registros de EIS, el comportamiento del tamaño del diámetro del semicírculo se dio de forma salteada, i.e. de un día para otro la longitud del diámetro variaba respecto a lo obtenido por el día anterior, presentándose un incremento o decremento en los valores finales de resistencia a la transferencia de carga ( $R_T$ ).



Este comportamiento sugiere, que los productos de corrosión formados sobre la superficie del ánodo intervinieron directamente en las lecturas de EIS. Al formarse y al adherirse éstos a la superficie metálica, la  $R_p$  final del sistema electroquímico era mayor que la registrada únicamente para la intercara metal – solución.

El registro de los productos de corrosión en EIS mediante el espectro de Bode, con base a los resultados obtenidos, parecería estar directamente relacionado a la simetría del ángulo de fase.

Se observó que al obtener (capítulo 4) velocidades de corrosión más altas para un día dado a partir de los valores de  $R_p$  menores, el ángulo de fase presentaba una mayor simetría, lo cual podría corresponder al metal desnudo (ausente de productos de corrosión).

La técnica de ruido electroquímico mostrará que efectivamente los tipos de corrosión presentes en el sistema son variables a lo largo del ensayo, por lo que no resulta difícil indicar que las diferencias de estos espectros pueden estar asociados directamente a estos cambios electroquímicos superficiales.

Para la última concentración, 0.001% wt, existen muchas características que deben de mencionarse ya que por ser la concentración extrema surgen parámetros importantes

Por una parte, el uso del dispositivo eléctrico reportado en la literatura<sup>17</sup> (capacitor) abate todas las contribuciones e interacciones eléctricas presentes en el sistema. El semicírculo invertido que aparecía sin capacitor (Fig. 3.7.2) se elimina con el uso de éste, además este filtro reduce notablemente la resistencia de transferencia de carga, llegando a obtener valores de reactancia resistiva muy similares a los obtenidos para la concentración de 1% wt.

En algunos resultados se puede observar que prácticamente se obtiene un semicírculo cerrado en el diagrama de Nyquist, al igual que un diagrama completo para los espectros de Bode (bajas frecuencias), esto sugeriría probablemente la presencia de otro proceso (2da constante de tiempo) que quizás correspondería a la formación incipiente del “lazo” inductivo, sugerido por Macdonald<sup>70</sup> atribuido a la presencia de una sola superficie metálica cubierta de una capa de sal.

En estos resultados no se presentan variaciones en los valores del diámetro del diagrama de Nyquist, sino que se presentan prácticamente los mismos comportamientos a lo largo de todo el ensayo. Los días 0, 1 y 9 exhiben una pequeña tendencia a la formación del “lazo” inductivo reflejándose directamente en el espectro del ángulo de fase.

Y es precisamente también en este espectro de ángulo de fase donde se observan las propiedades electroquímicas del sistema; un sistema o un circuito completamente capacitor deberá tener un ángulo de fase de  $90^\circ$ , mientras que los sistemas pseudocapacitivos (CPE<sup>17,65,66</sup>) tendrán un valor de ángulo de fase cercano a cero, como es el caso de esta última concentración.

Para el caso de los resultados de EIS para el tercer sistema, más que un análisis se comentará y se observarán las características de los resultados obtenidos, ya que el análisis anterior también es aplicable a este último.



Es sorprendente la claridad y la limpieza de los diagramas obtenidos con este sistema, si en el caso del platino como contraelectrodo se hizo notar la estabilidad electroquímica del sistema, en este caso aparte de esa estabilidad es de llamar la atención la legibilidad de cada uno de los diagramas obtenidos.

En todos los espectros de EIS (3%, Figura 3.11.4) claramente se pueden apreciar dos constantes de tiempo, una a altas y otra a bajas frecuencias. El caso particular del día 7, a bajas frecuencias, (CD) se presenta el “lazo” inductivo que normalmente suele aparecerse al principio del ensayo y no en días intermedios de la experimentación; el resto de los espectros tal vez sugerirían la presencia de un posible un proceso difusivo (bajas frecuencias).

Para la concentración intermedia (Figura 3.11.5) se empiezan a registrar los cambios y las oscilaciones del sistema. En estos espectros se nota claramente el indicativo de dos procesos, pero a diferencia de los casos anteriores, no se presenta el “lazo” inductivo a bajas frecuencias, sino más bien un segundo proceso de polarización. Este comportamiento se refleja claramente en los espectros de Bode y más precisamente en el ángulo de fase. Hay que recordar que en esta nueva modalidad de arreglo electroquímico, tan solo se utilizaron las técnicas de ruido e impedancia; por tal motivo, en ningún momento se modificó drásticamente la superficie del ánodo como en los dos casos anteriores, favoreciendo de esta manera, a la formación de una capa *estable* de óxido de aluminio. Al parecer este óxido *pasivante* llega a registrarse en las lecturas de EIS en esta concentración, siendo el primer semicírculo (altas frecuencias) el asociado a los productos de corrosión, y el segundo (bajas frecuencias) al ánodo de Al-Zn-In.

Para la última concentración (Figura 3.11.6) también se presentan resultados interesantes. Por una parte, el semicírculo invertido a altas frecuencias no aparece en este caso, sino más bien se presenta una terrible dispersión de datos a altas frecuencias, alrededor de  $1 \times 10^3$  Hz. Curiosamente ésta no se presenta en  $1 \times 10^4$  Hz, valor de frecuencia donde empieza la prueba electroquímica.

Por otro lado, el valor de la resistencia a la polarización se registra del orden de  $1 \times 10^5$  ohm-cm<sup>2</sup>, reactancia resistiva extremadamente alta; este valor es el más alto de los tres sistemas utilizados para esta concentración, tal y como ya se ha mencionado en el apartado anterior (pág. 69).

### 3.13 Resultados con EN al 3, 1, 0.1, 0.01 y 0.001 % wt: Segundo y Tercer Sistema

En el apartado 3.9 ya se presentaron los espectros característicos de Ruido Electroquímico para un día dado en función de la concentración; para este análisis resulta innecesario volver a presentar éstos mismos espectros. Para llevar a cabo este análisis se mostrarán los cálculos realizados a partir de las series de tiempo para cada concentración. Básicamente el parámetro indicativo que relaciona el tipo (s) de mecanismo presente en el proceso de corrosión es el llamado *índice de localización - LI*.<sup>28,74</sup>

Como ya se ha descrito, el LI es un parámetro estadístico que mide la relación de los datos alrededor del valor de rms de la corriente. Este parámetro indica el mecanismo de corrosión presente en el sistema, para ello existe una equivalencia numérica<sup>74</sup> de acuerdo al tipo de ataque presentado. (Tabla 3.13.1)

Índice de Localización	Mecanismo Existente
0.001 – 0.01	C. General o Pasivación
0.01 – 0.1	C. Mixta
0.1 – 1	Picado

Tabla 3.13.1. Equivalencia numérica del Mecanismo de Corrosión asociado al LI

Los valores particulares de  $R_p$ , Varianza, LI,  $b_a$ ,  $b_c$ ,  $i_{corr}$  y  $V_{corr}$  para cada concentración están reportados en el apéndice correspondiente a ruido electroquímico. En esta sección únicamente se mostrarán los resultados del LI.

En la Figura 3.13.1 se presentan los resultados del índice de localización para las 5 concentraciones del segundo sistema.



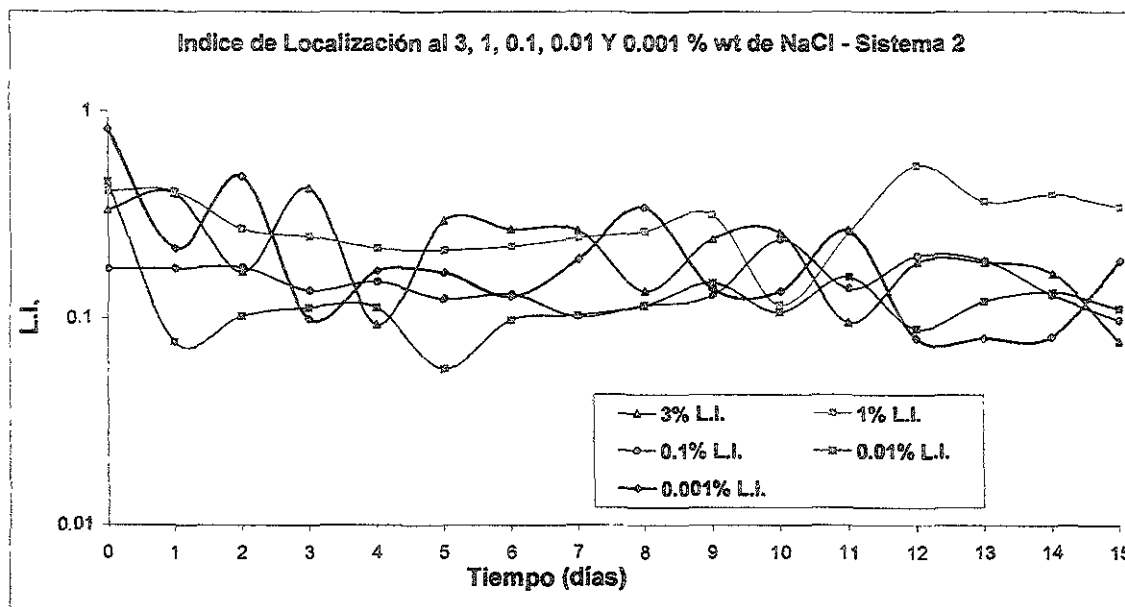


Figura 3.13.1 Índice de Localización para las 5 concentraciones – Segundo Sistema

Como se puede apreciar en la gráfica anterior, todas las concentraciones muestran que el mecanismo predominante de ataque fue el picado. Los casos de 0.01 y 0.001 % wt de NaCl, llegan a presentar corrosión de tipo mixta en los primeros (1 y 5) y últimos días de ensayo, respectivamente.

Al observar cuidadosamente todos los resultados se podrá apreciar que existe la tendencia general, de que a medida que las concentraciones disminuyen el índice de picado ligeramente va decreciendo, excepto para la concentración más baja, 0.001. Los valores altos de LI para esta última al no corresponder con el mecanismo asociado con la agresividad del medio, están atribuidos a la presencia de corrosión de tipo *crevice*.<sup>75</sup>

A partir del día 12, las 5 concentraciones muestran la tendencia de presentar cada vez un índice de picado menor, convirtiéndose generalmente al paso del tiempo, en un mecanismo de corrosión de tipo mixto. Estos resultados corresponden en su totalidad con el análisis que se hizo tan solo con las series de tiempo en el apartado anterior.

En la gráfica 3.13.2 se presentan también los cálculos del LI para el tercer sistema.

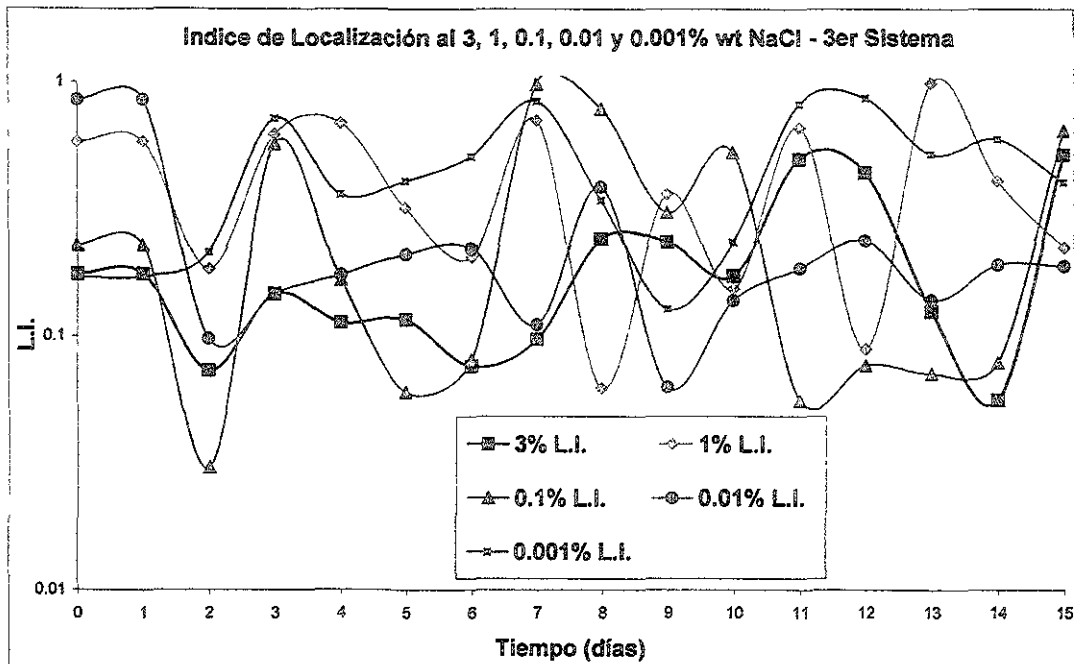


Figura 3.13.2. Índice de Localización para las 5 concentraciones – Tercer Sistema

Como se puede apreciar en la Figura anterior, la concentración más alta muestra el índice de picado más bajo, y como se verá en la sección de macroestructuras (Fotos 11-12), esto corresponde a la intensidad de corrosión presentada por las probetas. Aún y cuando en este caso fue la concentración más agresiva (3% wt), la intensidad de corrosión final se refleja en el ataque general de toda la superficie y el picado presentado llega a convertirse en un caso mixto de picado con corrosión uniforme, por ello los valores tan bajos de índice de picado.

Para los casos de 1% y 0.1 wt, el índice de picado se incrementó notablemente sobre todo en el segundo caso, llegando a dar valores casi unitarios de picado. En la sección de macroestructuras (Fotos 13-16) se puede apreciar que en las probetas de 0.1% wt, el picado desarrollado es gran intensidad y de forma muy localizada a lo largo de la superficie metálica, lo cual corresponde con los valores de los índices de picado tan altos.

La concentración de 0.01% wt (Fotos 17-18), presenta ya una mezcla de picado con corrosión mixta, no llega a comportarse como el caso de 3% wt pero sigue una tendencia parecida; al observar las apariencias finales, se podrá apreciar que la corrosión de la superficie metálica corresponde a este comportamiento.

La última y más baja concentración presenta valores de LI correspondientes a corrosión por picado, esto parecería ser algo contradictorio de acuerdo con el análisis llevado a cabo con las demás probetas, sin embargo no lo es, ya que al observar nuevamente las macroestructuras de estas piezas (Fotos 19-20), se apreciará que en los bordes de la superficie atacada llega a notarse una franja blanquecina situada donde ejerció presión el empaque (*O-ring*) sobre la superficie del ánodo. Este ataque tan localizado y característico pertenece a la corrosión de tipo *crevice*<sup>75</sup>; este comportamiento no se llega a reflejar directamente en la señal de ruido electroquímico, sin embargo se registra en los cálculos tan altos de índice de picado.

Como ya se ha mencionado, el uso de los electrodos idénticos provee una información acertada del sistema, sin embargo eso no significa que ambos electrodos de trabajo se comporten de la misma manera a lo largo de todo el ensayo. A continuación se presentan algunas características electroquímicas de los dos electrodos de trabajo, tales como conductividad iónica (mS), pH y  $E_{corr}$  para ambos ánodos. Los valores exactos para cada día y cada concentración se encuentran en el apéndice correspondiente de ruido electroquímico.

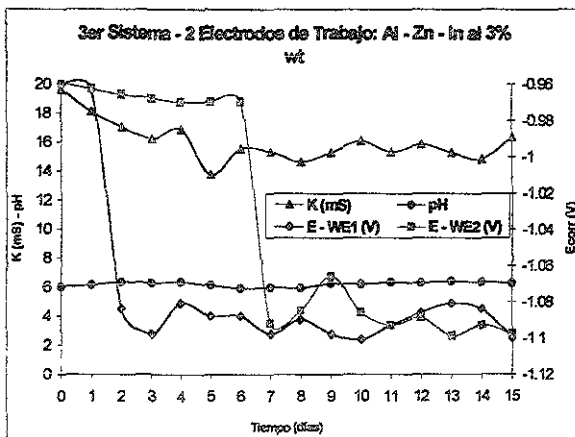


Figura 3.13.3 Propiedades Electroquímicas al 3% - 3er Sistema

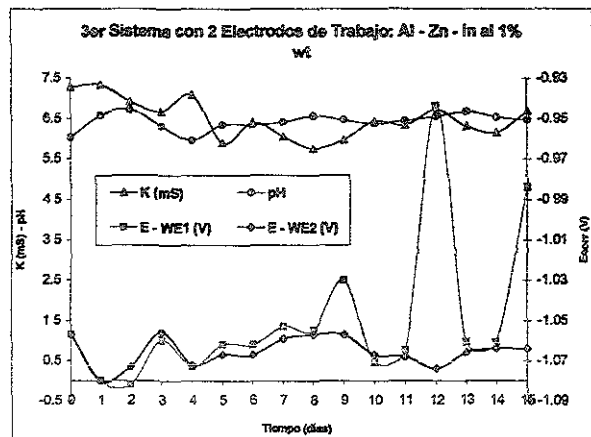
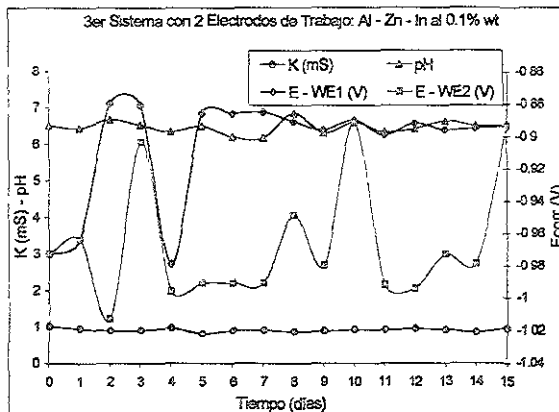
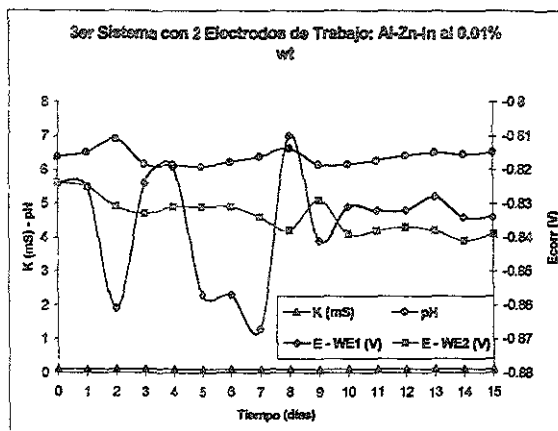


Figura 3.13.4 Propiedades Electroquímicas al 1% - 3er Sistema

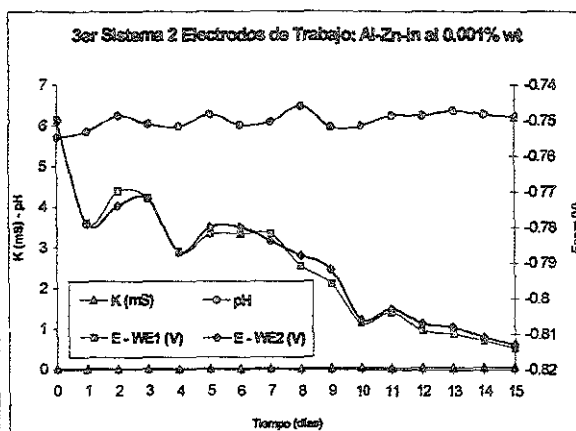


Figuras 3.13.5. Propiedades Electroquímicas al 0.1% - 3er Sistema





Figuras 3.13.6 Propiedades Electroquímicas al 0.01 % wt – 3er Sistema



Figuras 3.13.7 Propiedades Electroquímicas al 0.001 % wt – 3er Sistema

Como se puede apreciar en estas curvas el comportamiento desarrollado por los electrodos de trabajo ( $E_{corr}$ ) son muy similares excepto para las concentraciones de 0.1 y 0.01% wt; las otras tres concentraciones tuvieron tendencias muy parecidas, siendo la concentración más baja la que presenta comportamientos prácticamente idénticos, lo cual corrobora que se manejan electrodos nominalmente idénticos con propiedades electroquímicas similares más no iguales.

El comportamiento de los resultados de las conductividades fueron los esperados para cada concentración, mientras que los valores de pH resultan similares para las cinco concentraciones. Se hubiera esperado una mayor basicidad para la concentración más alta, sin embargo no fue así, seguramente la basicidad presentada para ésta se desarrollo de forma localizada (alcalinidad local).



---

## CAPÍTULO IV





### Análisis y Discusión de Resultados de los 3 sistemas Electroquímicos con las técnicas de $R_p$ , Extrapolación de Tafel, Ruido e Impedancia Electroquímica para los cálculos de velocidad de corrosión para el sistema Al-Zn-In en Cloruro de Sodio

En todos los resultados anteriores se han venido presentando diferencias, analogías y contradicciones de cada sistema utilizado mediante diferentes técnicas electroquímicas. En los apartados anteriores se han analizado mecanismos y comportamientos para cada caso, sin embargo, los valores genéricos comparables para todos estos sistemas son precisamente los de *resistencia a la polarización* ( $R_p$ ) y los de la *velocidad de corrosión* ( $V_{corr}$ ). Estos dos parámetros son inversamente proporcionales de acuerdo a la ecuación de Stern-Geary<sup>3,4,5</sup> previamente definida, por ello, la relación entre estos dos cálculos es directa.

En esta sección se presentarán los resultados tres sistemas electroquímicos, aún y cuando desde el primer apartado de análisis se descartó al primer sistema, como efectos comparativos resulta valioso incluir los resultados éste en los cálculos de  $V_{corr}$ .

De la Figura 4.1 a la 4.5 se presentan los resultados de la  $V_{corr}$  para el 1er sistema para las 5 concentraciones utilizadas.

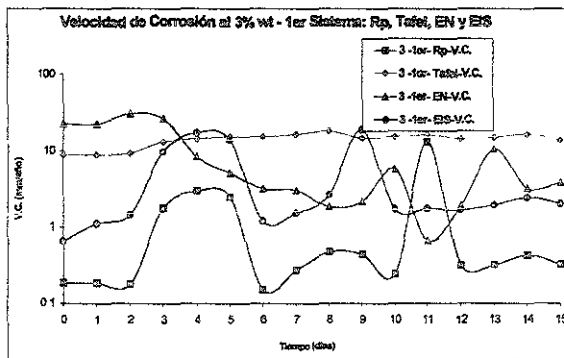


Figura 4.1.  $V_{corr}$  al 3% wt – 1er Sistema

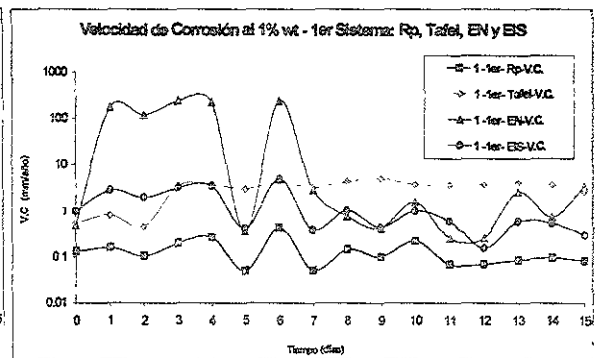


Figura 4.2.  $V_{corr}$  al 1% wt – 1er Sistema

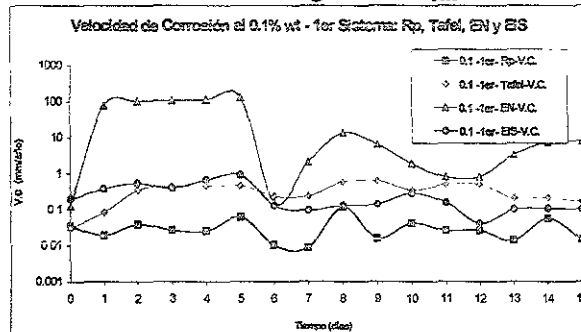


Figura 4.3.  $V_{corr}$  al 0.1% wt – 1er Sistema



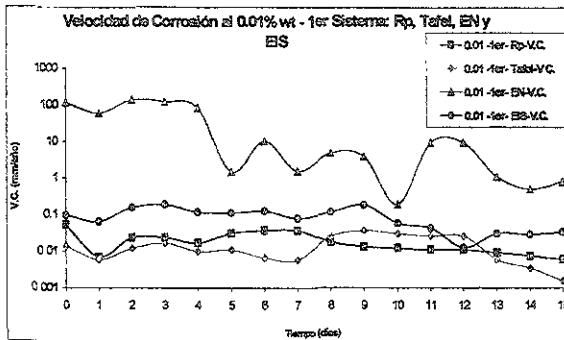


Figura 4.4.  $V_{corr}$  al 0.01% wt – 1er Sistema

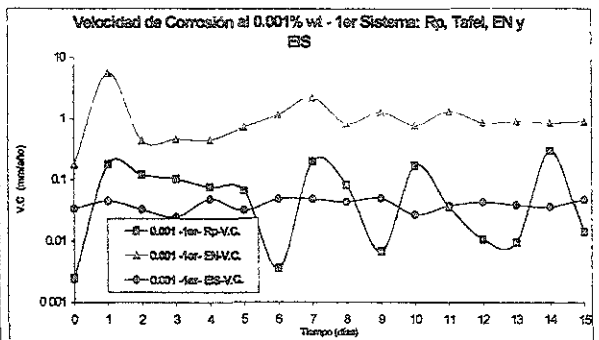


Figura 4.5.  $V_{corr}$  al 0.001% wt – 1er Sistema

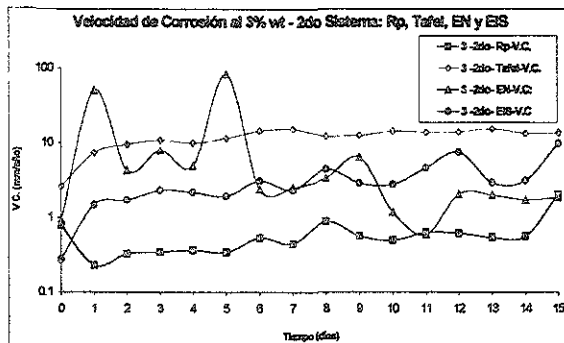


Figura 4.6.  $V_{corr}$  al 3 % wt – 2do Sistema

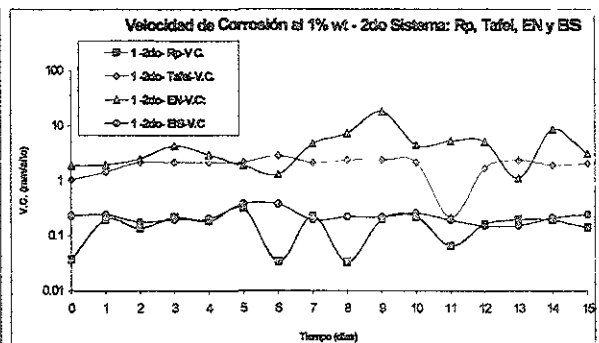


Figura 4.7.  $V_{corr}$  al 1 % wt – 2do Sistema

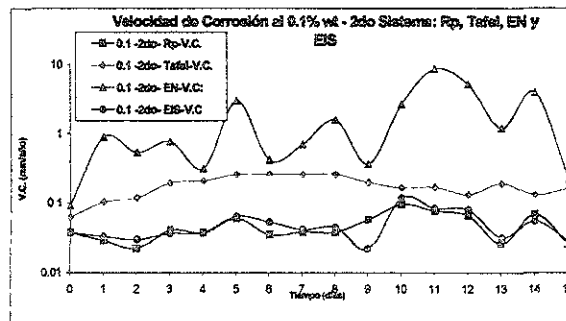


Figura 4.8.  $V_{corr}$  al 0.1 % wt – 2do Sistema

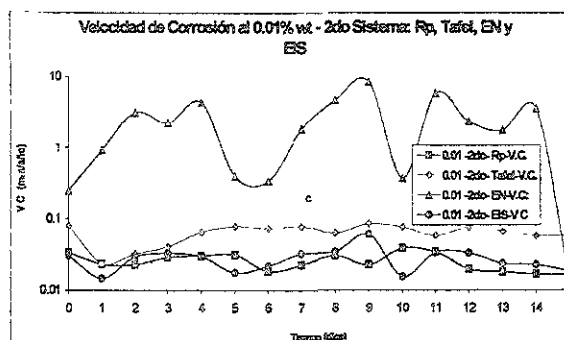


Figura 4.9.  $V_{corr}$  al 0.01 % wt – 2do Sistema

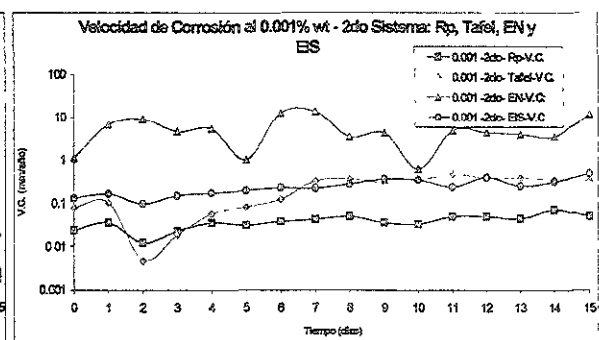


Figura 4.10.  $V_{corr}$  al 0.001 % wt – 2do Sistema



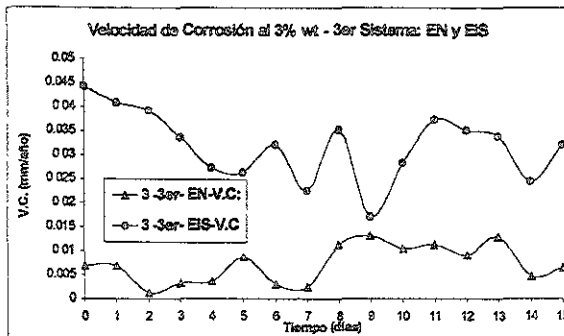


Figura 4.11.  $V_{corr}$  al 3 % wt – 3er Sistema

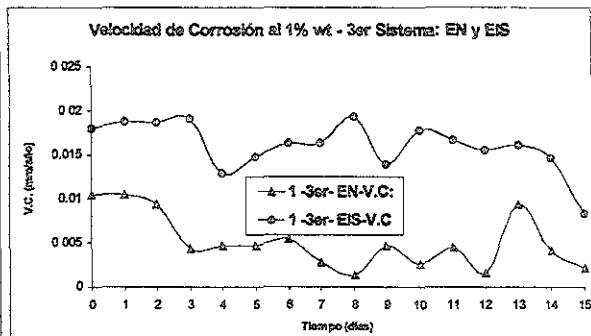


Figura 4.12.  $V_{corr}$  al 1 % wt – 3er Sistema

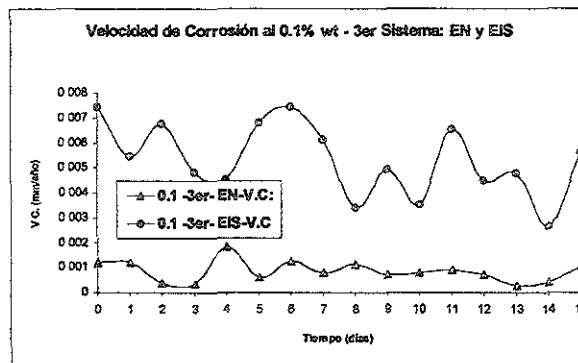


Figura 4.13.  $V_{corr}$  al 0.1 % wt – 3er Sistema

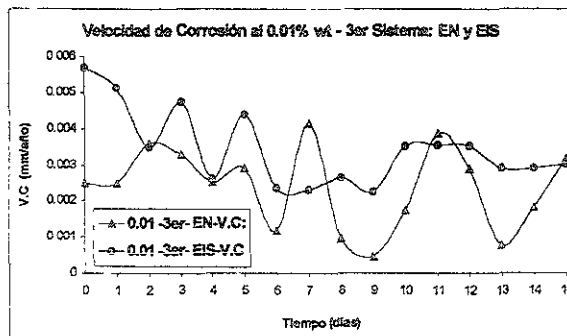


Figura 4.14.  $V_{corr}$  al 0.01 % wt – 3er Sistema

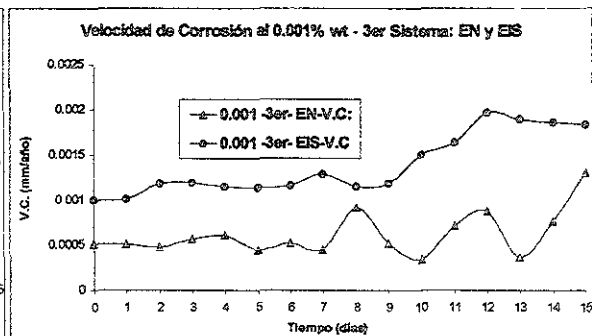


Figura 4.15.  $V_{corr}$  al 0.001 % wt – 3er Sistema

Como se pueden observar en las gráficas anteriores (4.1- 4.4), el efecto de la malla de acero inoxidable como contraelectrodo es de gran importancia en el sistema electroquímico. Los valores de la velocidad de corrosión para este sistema calculados a partir de las 4 técnicas varían notablemente, sobre todo con los resultados obtenidos con ruido electroquímico. En las otras 3 técnicas restantes se aprecia un comportamiento similar entre ellas y las variaciones en los valores calculados no exceden 1 orden de magnitud de diferencia, mientras que la desproporción con ruido electroquímico llega a ser hasta de 4 ordenes de magnitud por arriba de estos resultados.



La técnica de resistencia a la polarización exhibe un comportamiento uniforme para la mayoría de los casos, registrando los valores de velocidad de corrosión más bajos obtenidos a partir de las 4 técnicas.

Los resultados obtenidos a partir de estas tres técnicas coinciden bastantes bien con las hipótesis presentadas al principio de esta investigación; los valores de velocidad de corrosión coinciden entre sí y lejos de dar un número idéntico entre ellas, la aproximación que se obtiene, indica que el cálculo de resistencia a la polarización y/o velocidad de corrosión puede efectuarse con cualquiera de estas técnicas.

El caso especial de ruido electroquímico parecería indicar que a menor concentración mayor el registro de la resistencia a la solución<sup>76</sup> (caída óhmica), sin embargo, como también se puede observar en el 2do sistema, los valores obtenidos de velocidad de corrosión, también presentan para las cinco concentraciones, registros muy altos comparados con las otras técnicas, mientras que para el 3er sistema esta diferencia desaparece.

Estos resultados indican, que si para la misma concentración el 3er sistema no tiene diferencias en los valores obtenidos de  $V_{\text{corr}}$  comparado en este caso con EIS, y los otros dos si tienen esta diferencia, entonces el mecanismo predominante no es la caída óhmica de la solución, sino más bien es el arreglo experimental empleado. Se ha establecido, que el 3er arreglo experimental describe claramente los mecanismos de corrosión tanto en EIS como en EN, los cálculos derivados de estos resultados corresponden en su totalidad con la corrosión del ánodo. El uso de los otros dos sistemas tiene limitaciones sobre todo para el registro directo de la corriente, que como ya se ha mencionado, ésta debe de hacerse con 2 electrodos nominalmente idénticos, por lo tanto, los cálculos relacionados con esta variable podrían tener ciertas desviaciones al comportamiento original, tal parece ser la razón de las diferencias tan grandes en las velocidades de corrosión por esta técnica.

En los resultados del segundo sistema, como ya se mencionó, también exhibe un comportamiento similar al anterior, sin embargo esta diferencia disminuye notablemente. Existe un comportamiento semejante para las técnicas de  $R_p$  e EIS, mientras que para el caso de extrapolación de Tafel los valores de  $V_{\text{corr}}$  son muy cercanos a los  $R_p$  y a EIS.

Finalmente para el tercer sistema los resultados de velocidad de corrosión a partir de EIS y EN presentan una relación y una similitud asombrosa, indicando que con este arreglo las lecturas de ambas técnicas corresponden con los mecanismos identificados por ambas. Con base a lo anterior, tal parece que en función del arreglo experimental EN llegar a sobreestimar los valores reales del sistema cuando éste no es el adecuado.

Finalmente a modo de comparación, se presenta para 3 y 0.001% wt los resultados de la misma velocidad de corrosión para los tres sistemas electroquímicos.



Estos resultados tan solo muestran la diferencia cuando se utiliza cualquiera de los tres sistemas ya estudiados y la precaución con que se debe analizar los resultados para cada uno de ellos.

Curiosamente, el 2do sistema registra valores de velocidad de corrosión más altos para la concentración más pequeña tanto en EIS como en EN, mientras que el 3er sistema presenta los valores más bajos para todos ellos.

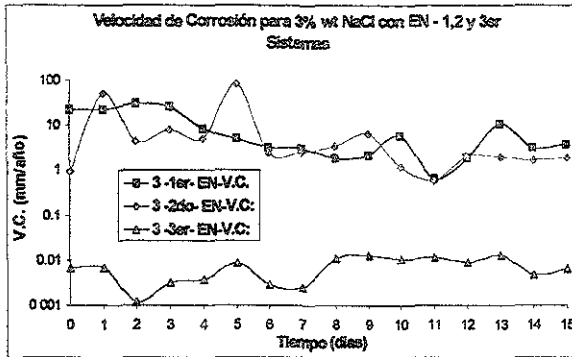


Figura 4.16.  $V_{corr}$  al 3 % wt – 1°, 2do y 3er Sistema mediante EN

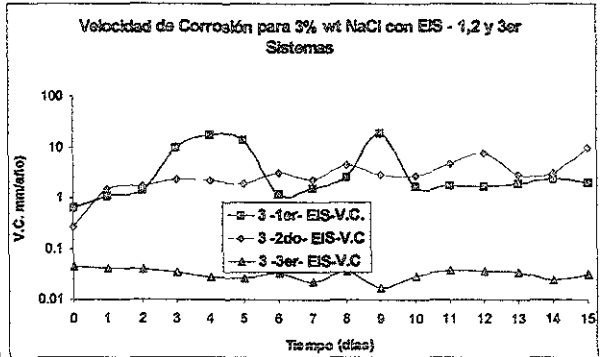


Figura 4.17.  $V_{corr}$  al 3 % wt – 1°, 2do y 3er Sistema mediante EIS

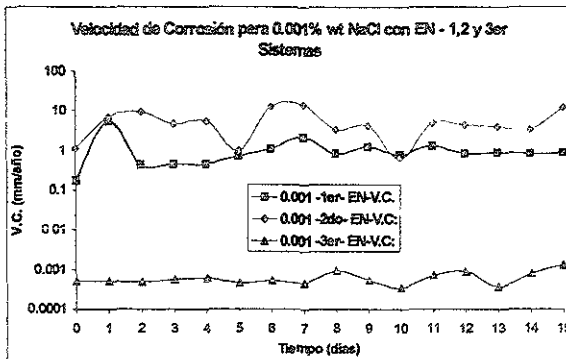


Figura 4.18.  $V_{corr}$  al 0.001 % wt – 1°, 2do y 3er Sistema mediante EN

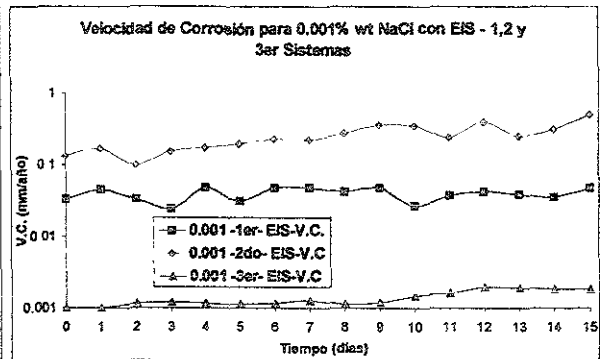


Figura 4.19.  $V_{corr}$  al 0.001 % wt – 1°, 2do y 3er Sistema mediante EIS



---

## CAPÍTULO V



## Fotos

En este apartado, se observa las apariencias finales de cada uno de los ánodos empleados en esta investigación, así como las soluciones remanentes para cada sistema utilizado. La secuencia señala que se ha venido presentando a lo largo de todo este trabajo, se empezará con el primer sistema, posteriormente con el segundo y finalmente con el tercer sistema electroquímico.

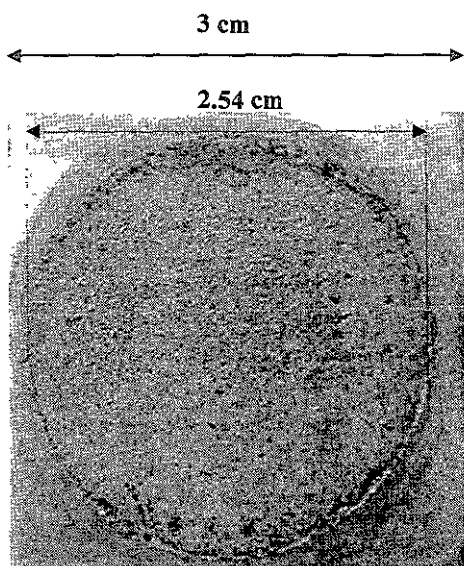


Foto 1. Anodo con 3% wt NaCl –1er Sistema

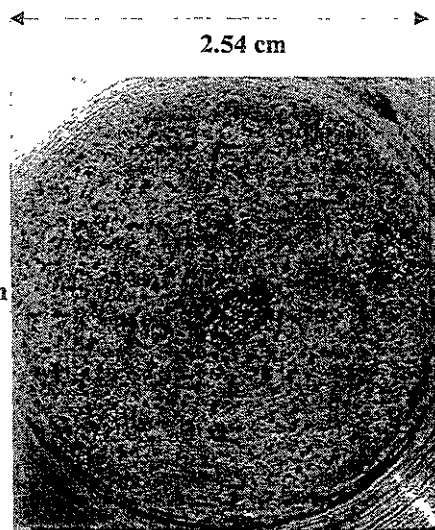


Foto 2. Anodo con 1% wt NaCl –1er Sistema

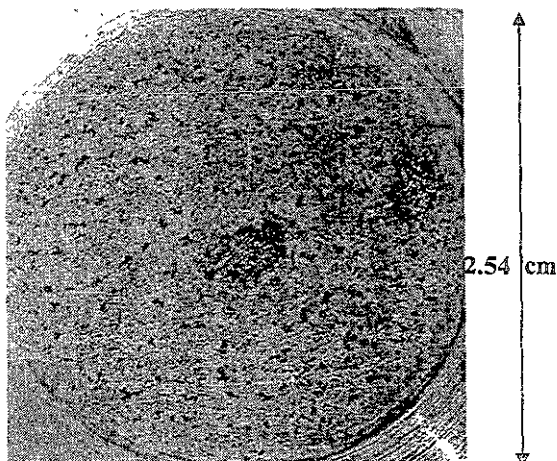


Foto 3. Anodo con 0.1% wt NaCl –1er Sistema

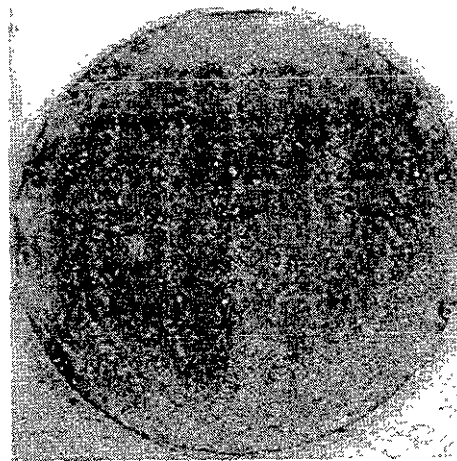


Foto 4. Anodo con 0.01% wt NaCl –1er Sistema

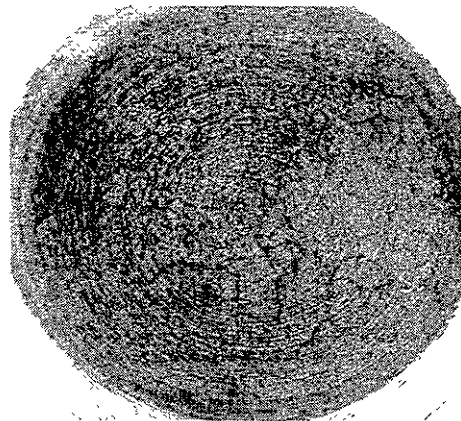


Foto 5. Anodo con 0.001% wt NaCl –1er Sistema

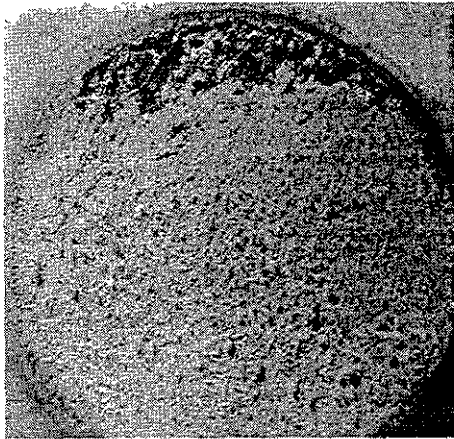


Foto 6. Anodo con 3% wt NaCl –2do Sistema

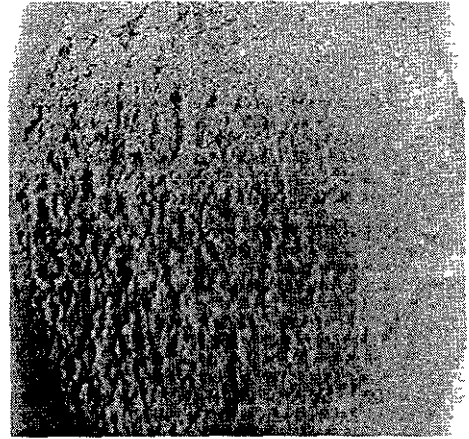


Foto 7. Anodo con 1% wt NaCl –2do Sistema

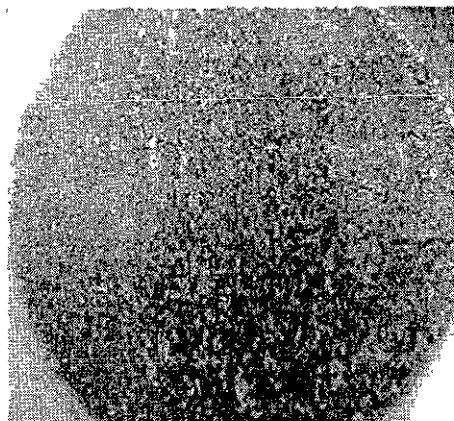


Foto 8. Anodo con 0.1% wt NaCl –2do Sistema

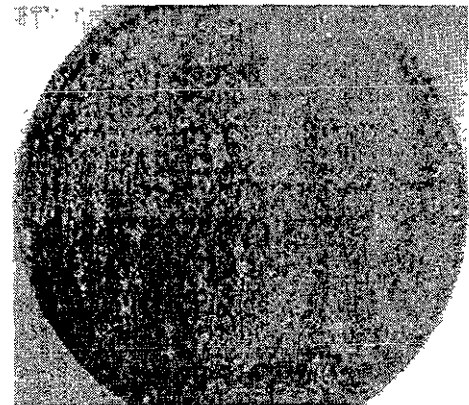


Foto 9. Anodo con 0.01% wt NaCl –2do Sistema



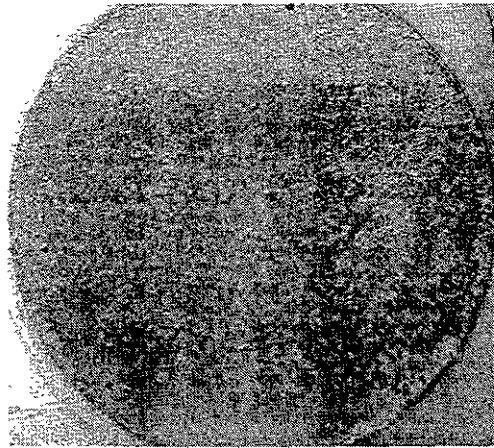


Foto 10. Anodo con 0.001% wt NaCl –2do Sistema



Foto 11. 1er Anodo con 3 % wt NaCl –3er Sistema

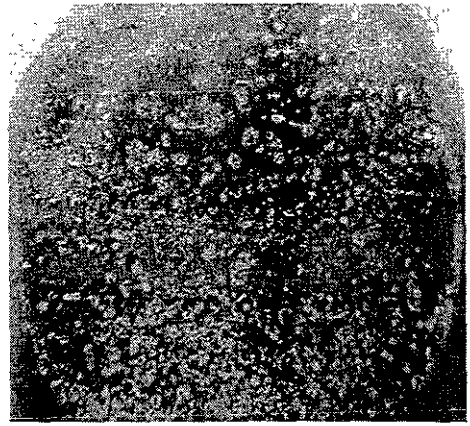


Foto 12. 2do Anodo con 3 % wt NaCl –3er Sistema

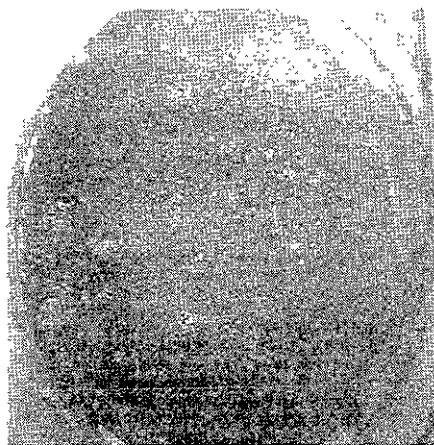


Foto 13. 1er Anodo con 1 % wt NaCl –3er Sistema

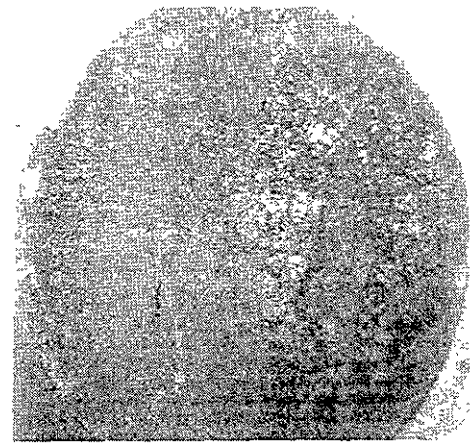


Foto 14. 2do Anodo con 1 % wt NaCl  
3er Sistema

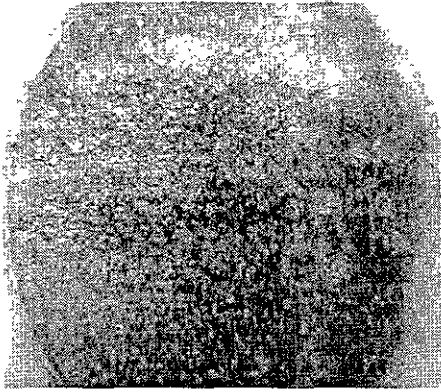


Foto 15. 1er Anodo con 0.1 % wt NaCl –3er Sistema

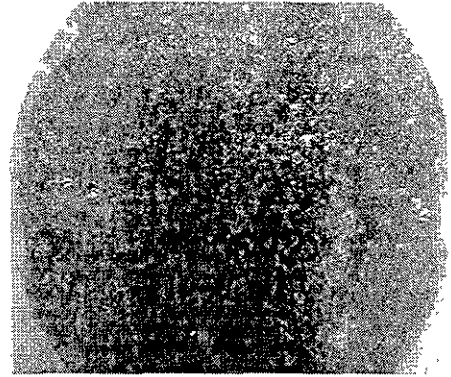


Foto 16. 2do Anodo con 0.1 % wt NaCl –3er Sistema

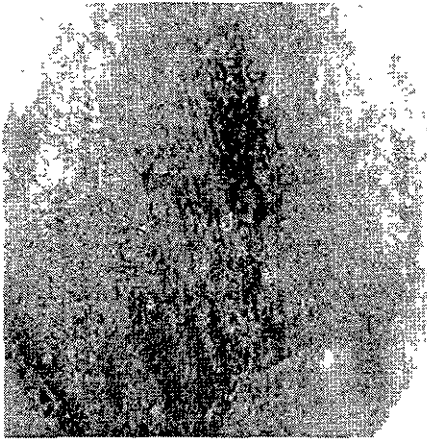


Foto 17. 1er Anodo al 0.01 % wt NaCl –3er Sistema

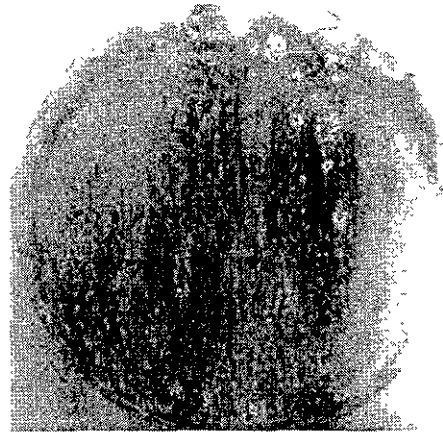


Foto 18. 2do Anodo al 0.01 % wt NaCl –3er Sistema



Foto 19. 1er Anodo al 0.001 % wt NaCl –3er Sistema



Foto 20. 2do Anodo al 0.001 % wt NaCl –3er Sistema



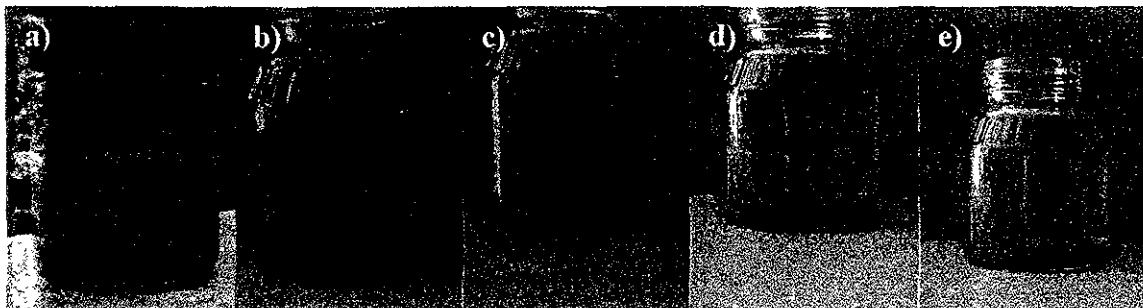


Foto 21. Soluciones remanentes al final del ensayo electroquímico – 1er Sistema:  
a) 3%, b) 1%, c) 0.1%, d) 0.01% v e) 0.001%

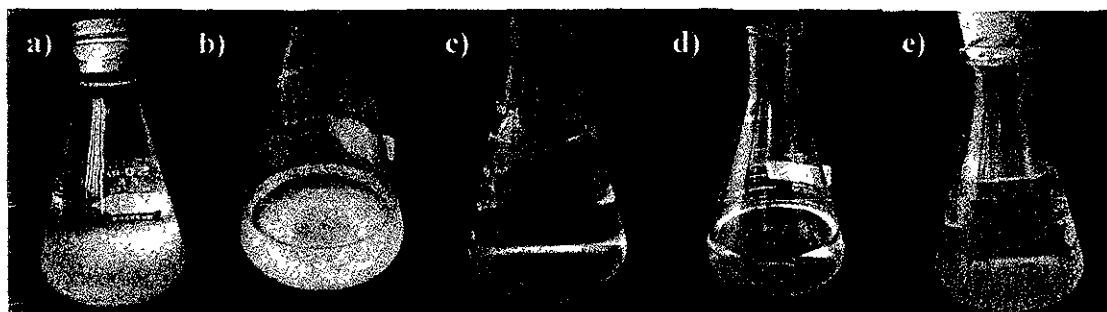


Foto 22. Soluciones remanentes al final del ensayo electroquímico – 2do Sistema:  
a) 3%, b) 1%, c) 0.1%, d) 0.01% v e) 0.001%

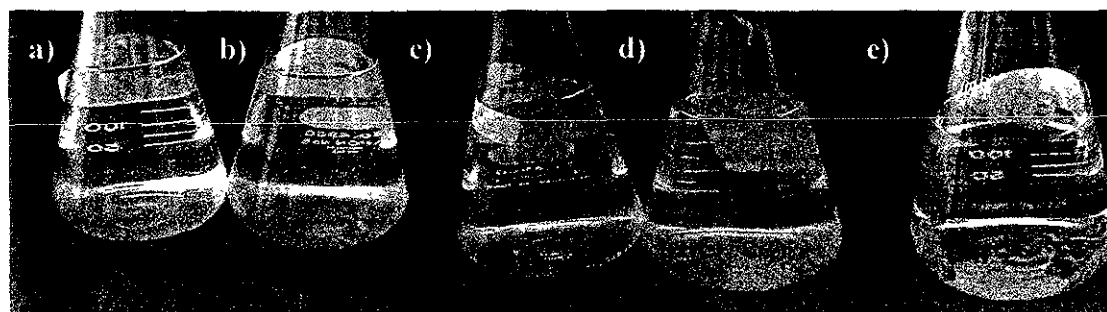


Foto 23. Soluciones remanentes al final del ensayo electroquímico – 3er Sistema:  
a) 3%, b) 1%, c) 0.1%, d) 0.01% v e) 0.001%

---

## CAPÍTULO VI



## VI. Conclusiones

Basándose en los objetivos iniciales de este trabajo de investigación resulta conveniente establecer por apartados separados, las diferentes conclusiones generadas en esta investigación.

### Arreglo Electrónico

1. La disolución del hierro del acero inoxidable en NaCl, modifica y altera la superficie del ánodo Al-Zn-In, cambiando a su vez los mecanismos de disolución de éste.
2. El uso de la malla de acero inoxidable como contraelectrodo no es adecuado para ensayos electroquímicos en medio clorurados, siendo recomendable el uso de un material inerte, como el Platino.
3. La caracterización de los mecanismos del ánodo Al-Zn-In mediante curvas de polarización con platino resulta ser el arreglo más conveniente.
4. El uso de los electrodos nominalmente idénticos resulta ser el arreglo experimental más adecuado en la caracterización de los mecanismos del ánodo Al-Zn-In mediante ruido e impedancia electroquímica.
5. Los valores de la resistencia a la polarización y/o velocidad de corrosión se sobrestiman cuando se utiliza un arreglo de tres electrodos, especialmente en ruido electroquímico.

### Efecto de la concentración

1. A medida que la concentración disminuyó, los mecanismos de corrosión del ánodo Al-Zn-In se modificaron, presentando corrosión por picado y de tipo mixta/uniforme para las concentraciones alta y baja, respectivamente.
2. Conforme la concentración disminuyó, el carácter resistivo del sistema se hizo más patente, registrando valores de resistencia a la polarización mayores.
3. Al disminuir la concentración, los efectos inductivos a alta frecuencia – *artifacts* – se hacen más patentes en el primer y en el tercer sistema en el caso de EIS, por lo que la técnica de Ruido Electroquímico resultó ser más conveniente para analizar los mecanismos de corrosión del ánodo.
4. El uso de concentraciones elevadas como es el caso de 3% wt NaCl, no resulta indispensable para caracterizar a este ánodo de Al-Zn-In. El empleo de concentraciones menores, como 1% wt NaCl, resulta ser adecuado para el estudio de este material.

### Efecto del Tiempo

1. A medida que transcurrió el tiempo de inmersión, los mecanismos de corrosión del ánodo, para las cinco concentraciones, se vuelven de naturaleza mixta.
2. El mecanismo de activación del indio fue de menor eficiencia a lo esperado para un buen ánodo de sacrificio, favoreciendo el mecanismo de pasivación en la superficie del ánodo.
3. El ánodo de Al-Zn-In utilizado, perteneciente a la marca registrada “Galvalum III”, presenta propiedades activacionales pobres comparadas con lo reportado en la literatura, lo que indica que este material no cumple con las condiciones requeridas como ánodo de sacrificio para protección catódica.



---

## CAPÍTULO VII



## Referencias Bibliográficas

1. *Standard Practice for Conventions Applicable o Electrochemical Measurements in Corrosion Testing*. ASTM G3 – 89 Philadelphia, Pennsylvania.
2. Mendoza A. J, Genescá J. *Termodinámica y Cinética de los Procesos de Corrosión*. Facultad de Química. UNAM (1997).
3. Stern, M, Geary L. J. *Electrochem. Soc*, 102(1955), p. 609
4. Stern, M, Geary L. J. *Electrochem. Soc*, 109(1955), p. 56
5. Stern, M. *A Method for Determining Corrosion Rates from Linear Polarization Data*. *Corrosion*. 19(1958), p. 60.
6. *Standard Practice for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements*, ASTM G59-87 Philadelphia, Pennsylvania.
7. Mansfeld. F. *Tafel Slopes and Corrosion Rates from Polarization Resistance*. *Corrosion* 29(1973): p. 397.
8. Graver. R, Moreland P.J.Y, Pini G. *A Literature Review of Polarization Resistance Constant (B) values for the Measurement of Corrosion Rate*": Houston, TX. NACE-1982.
9. Mansfeld F. Kendig M. W. Lorenz W.J. *Corrosion* 37(1981); p. 545.
10. Mansfeld F. Kendig M. W. Lorenz W.J. *Corrosion* 32(1976); p. 143.
11. Mansfeld. F. *Polarization Resistance Measurements – Today's Status*. (Boston Massachusetts, NACE 1985).
12. Wagner C., Traud W. *Zhurnal Elektrochemie*. 44(1938), p. 391.
13. Siebert O. W. *Application of the Rapid-Scan Potentiodynamic Polarization Technique for Corrosion Studies*. (Boston Massachusetts, NACE 1985).
14. *Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements*, ASTM G5 – 87 Philadelphia, Pennsylvania.
15. Macdonald D. D. *Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy in Electrochemistry and Corrosion Science*. p. 516-525 (1991).
16. Hladky K., Callow L.M., Dawson J.L. *Corrosion Rates from Impedance Measurements: An Introduction*. *Corrosion* 15 (1980).
17. Cottis R. Turgoose Stephen. *Electrochemical Impedance and Noise*. *Corrosion Testing Made Easy*. NACE 1999.
18. Bondi, H., Bonnor, B. W., Lyttleton, R. A., Whitrow, G. J. *El Origen del Universo*. Fondo de Cultura Económica, México, 2000
19. Hawking, S. W. *Historia del Tiempo. Del Big Bang a los Agujeros Negros*. Drakontos, Crítica Barcelona, 1988.
20. Rodríguez, L. F. *Un Universo en Expansión*. La Ciencia para Todos 1. Fondo de Cultura Económica, México, 1999.
21. Kearns, J. R., Scully. J. R. *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*. ASTM STP 1277, Philadelphia, Pennsylvania 1996
22. Iverson W. P. J. *Electrochem. Soc*, 115, 6 (1968): p. 617
23. Dawson, L., D. *Electrochemical Noise Measurement: The Definitive In-Situ Technique for Corrosion Applications?*, *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*. ASTM STP 1277 p. 3 –35. Philadelphia, Pennsylvania 1996.



24. Roberge, P. R, *Quantifying the Stochastic Behavior of Electrochemical Noise Measurement During the Corrosion of Aluminum*, Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications. ASTM STP 1277 p. 3 –35. Philadelphia, Pennsylvania 1996.
25. Benish L. M., Sikora J, Shaw B, Sikora E. *A New Electrochemical Noise Technique for Monitoring the Localized Corrosion of 304 Satinless Steel in Chloride Containing Solutions*. (San Diego, Cal. NACE 1998 paper 370).
26. Ansari A. M.S, Cottis R. A. *Long Term Monitoring of Electrochemical Noise*. Proceedings of the 13<sup>th</sup> International Congress on Metallic Corrosion, paper 212. Australasian Corrosion Association, Clayton, Australia, 1996.
27. Uruchurtu J. Ph, D Thesis (Manchester, England, University of Manchester, 1984).
28. Eden. D. A. *Electrochemical Noise – The First Two Decades*. (San Diego, Cal. NACE 1998, paper 386).
29. Halford D. *A General Model for  $f^{\alpha}$  Spectral Density Random Noise with Spectral Reference to Flicker Noise 1/f*. Proceedings of the IEEE. 56(1968).
30. Munger C. G. *Corrosion Prevention by Protective Coatings*. An official NACE publication, Houston, TX. 1984
31. ASM Handbook, Ninth Edition, Metals Handbook Vol. 13 Corrosion.
32. Pourbaix M. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon Press, CEBELCOR, Brussels, 1996.
33. *Control of External Corrosion on Underground or Submerged Metallic Piping Systems*, Nace RP-01-69, National Association of Corrosion Engineers
34. DNV Recommended Practice RP B401 (1993). *Cathodic Protection Design*, DET NORSKE VERITAS Industry AS, Houik 1993.
35. *Standard Test Method Impressed Current Laboratory Testing of Aluminum Alloy Anodes*, NACE Standard TM0190-98. NACE International, Houston, 1998.
36. *Standard Specification for Substitute Ocean Water*, ASTM D1141-75.
37. Schrieber, C.F. y Reding, J.T, *Field Testing a New Aluminum Anode Al-Hg-An Galvanic Anode for Sea Water Applications*, Materials Protection, Vol. 6 (5), 1967.
38. Reding, J. T., Newport, J. J. Materials Protection, Vol. 5 (12), 1966, p. 15
39. Sakano, T., Toda, K., Hanada, M., *Tests on the Effects of Indium for High Performance Aluminum Anodes*, Materials Protection, Vol. 6 (5), 1967, p. 45
40. Uruchurtu J. *Electrochemical Investigations of the Activation Mechanism of Aluminum*. Corrosion 47(1991): p. 472.
41. Suárez Mario. *Evaluación Electroquímica de Anodos de Sacrificio de Aluminio*. Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM. 2000.
42. Lemieux, E., Hartt, H. W., Lucas, K. E., *A Critical Review of Aluminum Anode Activation, Dissolution Mechanisms, and Performance* (Houston TX: NACE, 2001).
43. Zavála A., *Evaluación Electroquímica de Anodos Galvánicos de Aluminio Mediante el Procedimiento NACE TM 0190*, Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, 2001
44. Murray, J. N., Hays, R. A., Hack, H. P., Bieberich, E. B, *Testing of Indium Activated, Aluminum Alloys for Consumables Anodes in Cathodic Protection Applications*, 9<sup>th</sup> Internaval Corrosion Conference, Monterey, CA, April, 1992.
45. Castellan G. W. *Fisicoquímica*, segunda edición. Addison-Wesley Iberoamericana
46. Uruchurtu J. *Electrochemical Investigations of the Activation Mechanism of Aluminum*. Corrosion 47(1991): p. 472.





47. Schrieber, C. F., Murray, R. W., *Effect of Hostile Marine Environments on the Al-Zn-In-Si Sacrificial Anode*, Materials Performance, Vol. 27 (7), 1988
48. Haney, E. G., Kurr, G. W., *Seawater Testing of Aluminum Alloy Anodes Containing Zinc, Indium and Cadmium*, NACE Northeast Regional Meeting, Hartford, CT, October 1975
49. Wolfson, S. L., *Operating Performance of Aluminum Anodes – Results from Laboratory and Fields Tests*, Materials Performance, Vol. 33 (2), 1994.
50. Smith, S. N., Reding, J. T., Riley, R. L., *Development of a Broad Application Saline Water Aluminum Anode – Galvalum III*, Materials Performance. Vol. 17 (3), 1978, p. 30
51. Espelid, B., Schei, B., Syderberger, T., *Characterization of Sacrificial Anode Materials Through Laboratory testing*. (Corrosion96, NACE, 1996, paper # 551)
52. Townley, D. T., Chevron Research and Technology Company, P.O. Box 446, LaHabra, CA, 90633. Unpublished Research (Ref. 42).
53. Goolsby, A. D., Shell Development Company, 333 Highway 6 South, Houston, Tx 77082. Unpublished Research (Ref. 52).
54. Hartt, W. H., Chen, S., Wang, W., *Steel Polarization and Cathodic Protection Design Parameters for Deep water petroleum production Structures*, Final Joint Industry Project report submitted to membership by Florida Atlantic University, June 24, 1996.
55. Kiefer, J. H., Thomason, W. H., Alansari, A. G., Materials Performance, Vol. 38. No. 8, 1999, p. 24
56. Galvale, J. R., *Transport Processes and the Mechanism of Pitting of Metals*, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 123, april, 1976, p. 464-474.
57. Galvele, J. R., *transport Processes in Pasivation Breakdown – II. Full Hydrolysis of the Metal Ions*, Corrosion Science, Vol. 21, No. 8, 1981, 9. 551-579.
58. Pickering, H. W., Frankenthal, R. P., Journal of the Electrochemical Society, Vol. 119, 1972, p. 1297.
59. Sato, F., Newman, R.C., *Mechanism of Activation of Aluminum by Low Melting Point Elements: Part I – Effects of Zinc on Activation of Aluminum in Metastable Pitting*, Corrosion, Vol. 54, No. 12, 1998, p. 955 – 963.
60. Sato, F., Newman, R.C., *Mechanism of Activation of Aluminum by Low Melting Point Elements: Part 2 – Effects of Zinc on Activation of Aluminum Pitting*, Corrosion, Vol. 55, No. 1, 1999, p. 3 – 9.
61. Venugopal, A., Angal, R. D., Raja, V. S., *Effect of Grain Boundary Corrosion on Impedance Characteristics of an Aluminum-Zinc-Indium Alloy in 3.5 % Sodium Chloride Solution*, Corrosion, Vol. 52 (2), 1996, p. 138 – 142
62. Reboul, M. C., Gimenez, PH, Rameau, J. J., *A Proposed Activation Mechanism for Al Anodes*, Corrosion, V. 40 (7), 1984, p. 366.
63. Lin, J. C., Shih, H. C., *Improvement of the Current Efficiency of an Al-Zn-In Anode by Heat Treatment*, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 134 (4), 1987, p.817 – 823.
64. Reboul, M. C., Delatte, M. C., *Activation Mechanism for Sacrificial Al-Zn-Hg Anodes*, Materials Performance, Vol. 19 (5), 1980, p. 35.
65. Brug G.J. Van den Eeden, Sluyters-Rehbach M. Sluyters J.H. Journal of Electroanalytical Chemical 176, 275 (1984).
66. Boukamp, A. B. *Equivalent Circuit, Users Manual. University of Twente, 1988.*



67. Hernandez M. A. Rodríguez F.J, Genescá J., García E., Boerio F.J. *Oscillation and Chaos in Pitting Corrosion of Steel*. (San Antonio TX: NACE, 1999, paper 197).
68. Uruchurtu J. Monitoreo de Anodos de Sacrificio por medio del Ruido Electroquímico. *Rev. Iber. Corros. Y Pro.* XVIII(1987): p. 326
69. Aballe A., Bautista A., Bertocci U., Huet F. *Measurements of the Noise Resistance for Corrosion Applications*. *Corrosion* 57 (2001): pp. 35
70. Macdonald, D. D. *J. ECS* 125(1978): p. 2063.
71. Bessone, J. B. Asociacion Brasileira de Corrosao (ABRACO) Seminario Nacional de Corrosao (Río de Janeiro, Brazil: ABRACO, 1986): p. 163
72. Reboul M. C., Gimenez P.H, Rameau J.J. *Corrosion* 40(1984): p. 366
73. Bessone B. J. *Aluminum Sacrificial Anodes. Roles of Alloying Elements in Their Activation Process. Indium Case*.
74. Mansfeld F., Sun, Z., *Localization Index Obtained from Electrochemical Noise Analysis*, *Corrosion Science*, Vol. 55 (10) 1999. p. 915
75. Torres, V., Ramírez. R., Rodríguez. F., Hernández. M., Genescá J., Esteban. M., *Aplicación de la técnica de Ruido Electroquímico en Atmósferas Marinas Simulada*. Para su presentación en el XVI Congreso de la SME, Mayo 2001 Querétaro, Qro. México.
76. Cottis R.A, Turgoose S, Mendoza-Flores J. *The Effects of Solution Resistance on Electrochemical Noise Resistance Measurements: A theoretical Analysis*. ASTM Symposium. Montreal (1994).



---

## APÉNDICE A



## Resistencia a la Polarización

## A.1. 1er Sistema Electroquímico - 3% wt NaCl

Día	E (potencial)	I (corriente)	Rp = V/A ( $\Omega$ )	K (mS)	pH	T ( $^{\circ}$ C)
0	$E_C = -1.119$ V	$I_C = -23$ $\mu$ A	Rp = 698.08	27.85	6.46	23
	$E_{corr} = -1.099$ V	$I_{corr} = 0$				
1	$E_A = -1.079$ V	$I_A = 34.3$ $\mu$ A	Rp = 963.85	28.24	5.9	22
	$E_C = -1.134$ V	$I_C = -17.2$ $\mu$ A				
2	$E_{corr} = -1.114$ V	$I_{corr} = 0$	Rp = 1028.27	27.93	5.61	21
	$E_A = -1.094$ V	$I_A = 24.3$ $\mu$ A				
3	$E_C = -1.137$ V	$I_C = -19.4$ $\mu$ A	Rp = 110.8	27.39	5.6	21
	$E_{corr} = -1.117$ V	$I_{corr} = 0$				
4	$E_A = -1.097$ V	$I_A = 19.5$ $\mu$ A	Rp = 69.43	29.85	5.48	21
	$E_C = -1.338$ V	$I_C = -185.5$ $\mu$ A				
5	$E_{corr} = -1.318$ V	$I_{corr} = 0$	Rp = 89.58	31.74	5.42	21
	$E_A = -1.298$ V	$I_A = 175.39$ $\mu$ A				
6	$E_C = -1.371$ V	$I_C = -289$ $\mu$ A	Rp = 1472.75	32.25	5.37	21
	$E_{corr} = -1.351$ V	$I_{corr} = 0$				
7	$E_A = -1.331$ V	$I_A = 287.1$ $\mu$ A	Rp = 817.99	33.33	5.39	21
	$E_C = -1.354$ V	$I_C = -232.7$ $\mu$ A				
8	$E_{corr} = -1.334$ V	$I_{corr} = 0$	Rp = 479.17	29.41	6.79	21
	$E_A = -1.314$ V	$I_A = 213.71$ $\mu$ A				
9	$E_C = -1.105$ V	$I_C = -9.96$ $\mu$ A	Rp = 504.79	28.81	5.7	21
	$E_{corr} = -1.085$ V	$I_{corr} = 0$				
10	$E_A = -1.065$ V	$I_A = 17.2$ $\mu$ A	Rp = 952.38	29.85	6.3	21
	$E_C = -1.143$ V	$I_C = -19.8$ $\mu$ A				
11	$E_{corr} = -1.123$ V	$I_{corr} = 0$	Rp = 17.87	33.89	8.63	22
	$E_A = -1.103$ V	$I_A = 29.1$ $\mu$ A				
12	$E_C = -1.229$ V	$I_C = -8.63$ $\mu$ A	Rp = 707.96	32.46	5.55	21
	$E_{corr} = -1.209$ V	$I_{corr} = 0$				
13	$E_A = -1.189$ V	$I_A = 74.83$ $\mu$ A	Rp = 707.96	32.46	6.71	21
	$E_C = -1.126$ V	$I_C = -27.64$ $\mu$ A				
14	$E_{corr} = -1.106$ V	$I_{corr} = 0$	Rp = 589.97	35.33	6.43	22
	$E_A = -1.086$ V	$I_A = 51.58$ $\mu$ A				
15	$E_C = -1.128$ V	$I_C = -9.2$ $\mu$ A	Rp = 671.14	32.67	6.5	22
	$E_{corr} = -1.108$ V	$I_{corr} = 0$				
16	$E_A = -1.088$ V	$I_A = 32.8$ $\mu$ A	Rp = 671.14	32.67	6.5	22
	$E_C = -1.120$ V	$I_C = -122.9$ $\mu$ A				
17	$E_{corr} = -1.100$ V	$I_{corr} = 0$	Rp = 671.14	32.67	6.5	22
	$E_A = -1.080$ V	$I_A = 100.7$ $\mu$ A				
18	$E_C = -1.120$ V	$I_C = -21.4$ $\mu$ A	Rp = 671.14	32.67	6.5	22
	$E_{corr} = -1.100$ V	$I_{corr} = 0$				
19	$E_A = -1.080$ V	$I_A = 35.1$ $\mu$ A	Rp = 671.14	32.67	6.5	22
	$E_C = -1.120$ V	$I_C = -21.4$ $\mu$ A				
20	$E_{corr} = -1.100$ V	$I_{corr} = 0$	Rp = 671.14	32.67	6.5	22
	$E_A = -1.080$ V	$I_A = 35.1$ $\mu$ A				
21	$E_C = -1.120$ V	$I_C = -24.3$ $\mu$ A	Rp = 671.14	32.67	6.5	22
	$E_{corr} = -1.100$ V	$I_{corr} = 0$				
22	$E_A = -1.080$ V	$I_A = 43.5$ $\mu$ A	Rp = 671.14	32.67	6.5	22
	$E_C = -1.119$ V	$I_C = -23.8$ $\mu$ A				
23	$E_{corr} = -1.099$ V	$I_{corr} = 0$	Rp = 671.14	32.67	6.5	22
	$E_A = -1.079$ V	$I_A = 35.8$ $\mu$ A				

### A.2. 1er Sistema Electroquímico – 1% wt NaCl

Día	E (potencial)	I (corriente)	Rp = V/A	K (mS)	pH	T (°C)
0	$E_C = -1.235 \text{ V}$	$I_C = -13.3 \mu\text{A}$	Rp = 892.85	13.69	6	21
	$E_{\text{corr}} = -1.215 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_A = -1.195 \text{ V}$	$I_A = 31.5 \mu\text{A}$				
1	$E_C = -1.286 \text{ V}$	$I_C = -26 \mu\text{A}$	Rp = 945.62	13.63	6	20
	$E_{\text{corr}} = -1.266 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_A = -1.246 \text{ V}$	$I_A = 16 \mu\text{A}$				
2	$E_C = -1.284 \text{ V}$	$I_C = -23 \mu\text{A}$	Rp = 1104.97	14.47	6	21
	$E_{\text{corr}} = -1.264 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_A = -1.268 \text{ V}$	$I_A = 13.2 \mu\text{A}$				
3	$E_C = -1.268 \text{ V}$	$I_C = -28.8 \mu\text{A}$	Rp = 1023.01	13.99	6	20
	$E_{\text{corr}} = -1.248 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_A = -1.228 \text{ V}$	$I_A = 10.3 \mu\text{A}$				
4	$E_C = -1.266 \text{ V}$	$I_C = -39.7 \mu\text{A}$	Rp = 782.77	13.82	6	20
	$E_{\text{corr}} = -1.246 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_A = -1.226 \text{ V}$	$I_A = 11.4 \mu\text{A}$				
5	$E_C = -1.060 \text{ V}$	$I_C = -3.2 \mu\text{A}$	Rp = 4040.4	13.93	6	19
	$E_{\text{corr}} = -1.040 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_A = -1.020 \text{ V}$	$I_A = 6.7 \mu\text{A}$				
6	$E_C = -1.264 \text{ V}$	$I_C = -59.2 \mu\text{A}$	Rp = 494.437	13.52	6	20
	$E_{\text{corr}} = -1.244 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_A = -1.224 \text{ V}$	$I_A = 21.7 \mu\text{A}$				
7	$E_C = -1.064 \text{ V}$	$I_C = -3.4 \mu\text{A}$	Rp = 3703.7	13.99	6	21
	$E_{\text{corr}} = -1.044 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_A = -1.024 \text{ V}$	$I_A = 7.4 \mu\text{A}$				
8	$E_C = -1.098 \text{ V}$	$I_C = -12.4 \mu\text{A}$	Rp = 1379.31	13.85	6	20
	$E_{\text{corr}} = -1.078 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_A = -1.058 \text{ V}$	$I_A = 16.6 \mu\text{A}$				
9	$E_C = -1.068 \text{ V}$	$I_C = -7.01 \mu\text{A}$	Rp = 2195.6	13.79	6	20
	$E_{\text{corr}} = -1.048 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_A = -1.028 \text{ V}$	$I_A = 8.4 \mu\text{A}$				
10	$E_C = -1.098 \text{ V}$	$I_C = -10.4 \mu\text{A}$	Rp = 928.78	13.42	6	20
	$E_{\text{corr}} = -1.078 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_A = -1.058 \text{ V}$	$I_A = 25.9 \mu\text{A}$				
11	$E_C = -1.044 \text{ V}$	$I_C = -4.54 \mu\text{A}$	Rp = 3109.52	14.09	6	20
	$E_{\text{corr}} = -1.024 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_A = -1.004 \text{ V}$	$I_A = 6.06 \mu\text{A}$				
13	$E_C = -1.079 \text{ V}$	$I_C = -4.29 \mu\text{A}$	Rp = 2592.8	13.12	6	20
	$E_{\text{corr}} = -1.059 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_A = -1.039 \text{ V}$	$I_A = 9.45 \mu\text{A}$				
14	$E_C = -1.062 \text{ V}$	$I_C = -5.17 \mu\text{A}$	Rp = 2189.11	13.09	6	19
	$E_{\text{corr}} = -1.042 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_A = -1.022 \text{ V}$	$I_A = 10.93 \mu\text{A}$				
15	$E_C = -0.995 \text{ V}$	$I_C = -3.19 \mu\text{A}$	Rp = 2355.14	14.11	6	20
	$E_{\text{corr}} = -0.975 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_A = -0.955 \text{ V}$	$I_A = 11.16 \mu\text{A}$				



### A.3. 1er Sistema Electroquímico – 0.1% wt NaCl

Día	E (potencial)	I (corriente)	Rp = V/A	K (mS)	pH	T (°C)
0	$E_C = -1.009 \text{ V}$	$I_C = -0.3 \mu\text{A}$	$R_p = 2919.7$	2.11	6	20
	$E_{\text{corr}} = -0.989 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
1	$E_A = -0.969$	$I_A = 13.4 \mu\text{A}$	$R_p = 7407.40$	2.1	5	19
	$E_C = -1.143 \text{ V}$	$I_C = -3.3 \mu\text{A}$				
2	$E_{\text{corr}} = -1.123 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$	$R_p = 4819.27$	2.2	5	20
	$E_A = -1.103 \text{ V}$	$I_A = 2.1 \mu\text{A}$				
3	$E_C = -1.177 \text{ V}$	$I_C = -7.1 \mu\text{A}$	$R_p = 7503.5$	2.13	5	19
	$E_{\text{corr}} = -1.137 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
4	$E_A = -1.130 \text{ V}$	$I_A = 3 \mu\text{A}$	$R_p = 8256.9$	2.16	5	20
	$E_C = -1.114 \text{ V}$	$I_C = -2.8 \mu\text{A}$				
5	$E_{\text{corr}} = -1.094 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$	$R_p = 3361.34$	2.09	5	19
	$E_A = -1.074 \text{ V}$	$I_A = 2 \mu\text{A}$				
6	$E_C = -1.184 \text{ V}$	$I_C = -11.5 \mu\text{A}$	$R_p = 17293$	2.15	5	19
	$E_{\text{corr}} = -1.164 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
7	$E_A = -0.954 \text{ V}$	$I_A = 1 \mu\text{A}$	$R_p = 19934$	2.28	5	22
	$E_C = -0.96 \text{ V}$	$I_C = -1.1 \mu\text{A}$				
8	$E_{\text{corr}} = -0.94 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$	$R_p = 1951.55$	2.14	5	19
	$E_A = -0.92 \text{ V}$	$I_A = 0.9 \mu\text{A}$				
9	$E_C = -1.208 \text{ V}$	$I_C = -6.68 \mu\text{A}$	$R_p = 14110.2$	2.21	5	20
	$E_{\text{corr}} = -1.188 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
10	$E_A = -1.168 \text{ V}$	$I_A = 10.89 \mu\text{A}$	$R_p = 4722.47$	2.18	5	20
	$E_C = -0.989 \text{ V}$	$I_C = -0.21 \mu\text{A}$				
11	$E_{\text{corr}} = -0.969 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$	$R_p = 8056.78$	2.24	5	19
	$E_A = -0.949 \text{ V}$	$I_A = 2.28 \mu\text{A}$				
13	$E_C = -1.050 \text{ V}$	$I_C = -2.40 \mu\text{A}$	$R_p = 12238.7$	2.44	5	19
	$E_{\text{corr}} = -1.030 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
14	$E_A = -1.010 \text{ V}$	$I_A = 5.02 \mu\text{A}$	$R_p = 3054.29$	2.4	5	19
	$E_C = -0.998 \text{ V}$	$I_C = -1.35 \mu\text{A}$				
15	$E_{\text{corr}} = -0.978 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$	$R_p = 11394.9$	2.27	5	18
	$E_A = -0.958 \text{ V}$	$I_A = 2.79 \mu\text{A}$				
	$E_C = -0.956 \text{ V}$	$I_C = -0.33 \mu\text{A}$				
	$E_{\text{corr}} = -0.936 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_A = -0.916 \text{ V}$	$I_A = 2.48 \mu\text{A}$				
	$E_C = -1.091 \text{ V}$	$I_C = -4.88 \mu\text{A}$				
	$E_{\text{corr}} = -1.071 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_A = -1.051 \text{ V}$	$I_A = 6.53 \mu\text{A}$				
	$E_C = -0.958 \text{ V}$	$I_C = -0.084 \mu\text{A}$				
	$E_{\text{corr}} = -0.938 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_A = -0.918 \text{ V}$	$I_A = 2.89 \mu\text{A}$				



## A.4. 1er Sistema Electroquímico – 0.01% wt NaCl

Día	E (potencial)	I (corriente)	Rp = V/A	K (mS)	pH	T (°C)
0	$E_C = -0.854 \text{ V}$	$I_C = -5.3 \mu\text{A}$	Rp = 2816.9	0.25	6	20
	$E_{\text{corr}} = -0.834 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
1	$E_A = -0.814 \text{ V}$	$I_A = 8.9 \mu\text{A}$	Rp = 15384.6	0.26	5	19
	$E_C = -0.937 \text{ V}$	$I_C = -2.8 \mu\text{A}$				
2	$E_{\text{corr}} = -0.917 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$	Rp = 9302.32	0.29	5	20
	$E_A = -0.897 \text{ V}$	$I_A = -0.2 \mu\text{A}$				
3	$E_C = -0.916 \text{ V}$	$I_C = -3.3 \mu\text{A}$	Rp = 9523.8	0.29	5	19
	$E_{\text{corr}} = -0.896 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
4	$E_A = -0.876 \text{ V}$	$I_A = 1.0 \mu\text{A}$	Rp = 9756.09	0.29	5	20
	$E_C = -0.988 \text{ V}$	$I_C = -2.8 \mu\text{A}$				
5	$E_{\text{corr}} = -0.968 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$	Rp = 5882.35	0.29	5	19
	$E_A = -0.948 \text{ V}$	$I_A = 1.4 \mu\text{A}$				
6	$E_C = -0.892 \text{ V}$	$I_C = -3.0 \mu\text{A}$	Rp = 3883.49	0.31	5	19
	$E_{\text{corr}} = -0.872 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
7	$E_A = -0.852 \text{ V}$	$I_A = 1.1 \mu\text{A}$	Rp = 3305.78	0.32	5	22
	$E_C = -0.876 \text{ V}$	$I_C = -2.5 \mu\text{A}$				
8	$E_{\text{corr}} = -0.856 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$	Rp = 9663.73	0.32	5	20
	$E_A = -0.836 \text{ V}$	$I_A = 4.3 \mu\text{A}$				
9	$E_C = -0.866 \text{ V}$	$I_C = -3 \mu\text{A}$	Rp = 14110.0	0.26	5	20
	$E_{\text{corr}} = -0.846 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
10	$E_A = -0.826 \text{ V}$	$I_A = 7.3 \mu\text{A}$	Rp = 16304.1	0.30	5	20
	$E_C = -0.862 \text{ V}$	$I_C = -2.3 \mu\text{A}$				
11	$E_{\text{corr}} = -0.842 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$	Rp = 17474.5	0.31	5	19
	$E_A = -0.822 \text{ V}$	$I_A = 9.8 \mu\text{A}$				
13	$E_C = -0.905 \text{ V}$	$I_C = -0.883 \mu\text{A}$	Rp = 17428.8	0.32	5	18
	$E_{\text{corr}} = -0.885 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
14	$E_A = -0.865 \text{ V}$	$I_A = 2.509 \mu\text{A}$	Rp = 16279.9	0.38	5	18
	$E_C = -0.855 \text{ V}$	$I_C = -0.219 \mu\text{A}$				
15	$E_{\text{corr}} = -0.835 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$	Rp = 15520.9	0.39	5	18
	$E_A = -0.815 \text{ V}$	$I_A = 2.28 \mu\text{A}$				
15	$E_C = -0.883 \text{ V}$	$I_C = -0.692 \mu\text{A}$	Rp = 15520.9	0.39	5	18
	$E_{\text{corr}} = -0.863 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
15	$E_A = -0.833 \text{ V}$	$I_A = 1.46 \mu\text{A}$	Rp = 15520.9	0.39	5	18
	$E_C = -0.874 \text{ V}$	$I_C = -0.475 \mu\text{A}$				
15	$E_{\text{corr}} = -0.854 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$	Rp = 15520.9	0.39	5	18
	$E_A = -0.834 \text{ V}$	$I_A = 1.564 \mu\text{A}$				
15	$E_C = -0.873 \text{ V}$	$I_C = -0.342 \mu\text{A}$	Rp = 15520.9	0.39	5	18
	$E_{\text{corr}} = -0.853 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
15	$E_A = -0.833 \text{ V}$	$I_A = 1.712 \mu\text{A}$	Rp = 15520.9	0.39	5	18
	$E_C = -0.867 \text{ V}$	$I_C = -0.580 \mu\text{A}$				
15	$E_{\text{corr}} = -0.847 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$	Rp = 15520.9	0.39	5	18
	$E_A = -0.827 \text{ V}$	$I_A = 1.599 \mu\text{A}$				
15	$E_C = -0.860 \text{ V}$	$I_C = -0.777 \mu\text{A}$	Rp = 15520.9	0.39	5	18
	$E_{\text{corr}} = -0.840 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
15	$E_A = -0.820 \text{ V}$	$I_A = 1.403 \mu\text{A}$				



## A.5. 1er Sistema Electroquímico – 0.001% wt NaCl

Día	E (potencial)	I (corriente)	Rp = V/A	K (mS)	pH	T (°C)
0	$E_C = -0.785 \text{ V}$	$I_C = -1.064 \mu\text{A}$	Rp = 22802.3	0.34	5.3	20
	$E_{\text{corr}} = -0.765 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_A = -0.745 \text{ V}$	$I_A = -0.697 \mu\text{A}$				
1	$E_C = -0.806 \text{ V}$	$I_C = -62.7 \mu\text{A}$	Rp = 315.77	0.34	5.8	21
	$E_{\text{corr}} = -0.786 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_A = -0.766 \text{ V}$	$I_A = -49.5 \mu\text{A}$				
2	$E_C = -0.792 \text{ V}$	$I_C = -29.47 \mu\text{A}$	Rp = 315.77	0.34	5.1	20
	$E_{\text{corr}} = -0.772 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_A = -0.752 \text{ V}$	$I_A = -38.71 \mu\text{A}$				
3	$E_C = -0.819 \text{ V}$	$I_C = -34.31 \mu\text{A}$	Rp = 544.54	0.33	6.2	22
	$E_{\text{corr}} = -0.799 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_A = -0.779 \text{ V}$	$I_A = -24.26 \mu\text{A}$				
4	$E_C = -0.773 \text{ V}$	$I_C = 14.42 \mu\text{A}$	Rp = 745.85	0.34	5.8	22
	$E_{\text{corr}} = -0.753 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_A = -0.733 \text{ V}$	$I_A = -30.26 \mu\text{A}$				
5	$E_C = -0.786 \text{ V}$	$I_C = -0.959 \mu\text{A}$	Rp = 854.47	0.29	5.3	22
	$E_{\text{corr}} = -0.766 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_A = -0.746 \text{ V}$	$I_A = -36.68 \mu\text{A}$				
6	$E_C = -0.798 \text{ V}$	$I_C = -39.27 \mu\text{A}$	Rp = 15929.6	0.23	5.1	21
	$E_{\text{corr}} = -0.778 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_A = -0.758 \text{ V}$	$I_A = -41.34 \mu\text{A}$				
7	$E_C = -0.801 \text{ V}$	$I_C = -76.96 \mu\text{A}$	Rp = 287.148	0.14	5.5	19
	$E_{\text{corr}} = -0.781 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_A = -0.761 \text{ V}$	$I_A = -25.7 \mu\text{A}$				
8	$E_C = -0.799 \text{ V}$	$I_C = 16.88 \mu\text{A}$	Rp = 694.34	0.16	5.7	20
	$E_{\text{corr}} = -0.779 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_A = -0.759 \text{ V}$	$I_A = -31.66 \mu\text{A}$				
9	$E_C = -0.824 \text{ V}$	$I_C = 42.01 \mu\text{A}$	Rp = 8492.07	0.13	5.9	20
	$E_{\text{corr}} = -0.804 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_A = -0.784 \text{ V}$	$I_A = -45.92 \mu\text{A}$				
10	$E_C = -0.823 \text{ V}$	$I_C = 40.52 \mu\text{A}$	Rp = 333.817	0.35	6.2	22
	$E_{\text{corr}} = -0.803 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_A = -0.783 \text{ V}$	$I_A = -64.47 \mu\text{A}$				
11	$E_C = -0.826 \text{ V}$	$I_C = 9.616 \mu\text{A}$	Rp = 1578.37	1.4	6.23	22
	$E_{\text{corr}} = -0.806 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_A = -0.786 \text{ V}$	$I_A = -9.69 \mu\text{A}$				
12	$E_C = -0.819 \text{ V}$	$I_C = 4.599 \mu\text{A}$	Rp = 5319.2	0.56	5.98	23
	$E_{\text{corr}} = -0.799 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_A = -0.779 \text{ V}$	$I_A = 12.01 \mu\text{A}$				
13	$E_C = -0.830 \text{ V}$	$I_C = 27.62 \mu\text{A}$	Rp = 5924.6	0.98	5.62	22
	$E_{\text{corr}} = -0.810 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_A = -0.790 \text{ V}$	$I_A = -19.73 \mu\text{A}$				
14	$E_C = -0.819 \text{ V}$	$I_C = -95.06 \mu\text{A}$	Rp = 191.675	0.52	5.4	23
	$E_{\text{corr}} = -0.799 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_A = -0.779 \text{ V}$	$I_A = -57.37 \mu\text{A}$				
15	$E_C = -0.818 \text{ V}$	$I_C = -27.75 \mu\text{A}$	Rp = 191.675	0.48	5.2	22
	$E_{\text{corr}} = -0.798 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_A = -0.778 \text{ V}$	$I_A = -19.99 \mu\text{A}$				





## A.6. 2do Sistema Electroquímico – 3% wt NaCl

Día	E (potencial)	I (corriente)	Rp = V/A ( $\Omega$ )	K (mS)	pH	T ( $^{\circ}$ C)
0	$E_C = -1.091$ V	$I_C = -0.4619$ mA	Rp = 60.23	60.7	4.55	24
	$E_{corr} = -1.071$ V	$I_{corr} = 0$				
	$E_A = -1.051$ V	$I_A = -0.2022$ mA				
1	$E_C = -1.098$ V	$I_C = -0.019$ mA	Rp = 725.44	58.3	5.16	23
	$E_{corr} = -1.078$ V	$I_{corr} = 0$				
	$E_A = -1.058$ V	$I_A = -0.00274$ mA				
2	$E_C = -1.146$ V	$I_C = -0.0293$ mA	Rp = 571.2	52.9	8.59	24
	$E_{corr} = -1.126$ V	$I_{corr} = 0$				
	$E_A = -1.106$ V	$I_A = -0.0357$ mA				
3	$E_C = -1.122$ V	$I_C = -0.0288$ mA	Rp = 568.89	62.5	7.01	23
	$E_{corr} = -1.102$ V	$I_{corr} = 0$				
	$E_A = -1.082$ V	$I_A = -0.0351$ mA				
4	$E_C = -1.107$ V	$I_C = -0.0269$ mA	Rp = 491.15	57.5	8.08	23
	$E_{corr} = -1.087$ V	$I_{corr} = 0$				
	$E_A = -1.067$ V	$I_A = -0.0435$ mA				
5	$E_C = -1.136$ V	$I_C = -0.032$ mA	Rp = 521.2	45.4	7.9	22
	$E_{corr} = -1.116$ V	$I_{corr} = 0$				
	$E_A = -1.096$ V	$I_A = -0.0368$ mA				
6	$E_C = -1.161$ V	$I_C = -0.041$ mA	Rp = 394.19	35.2	8.76	21
	$E_{corr} = -1.141$ V	$I_{corr} = 0$				
	$E_A = -1.121$ V	$I_A = -0.0494$ mA				
7	$E_C = -1.140$ V	$I_C = -0.034$ mA	Rp = 476.1	64.7	8.58	22
	$E_{corr} = -1.120$ V	$I_{corr} = 0$				
	$E_A = -1.100$ V	$I_A = -0.042$ mA				
8	$E_C = -1.114$ V	$I_C = -0.052$ mA	Rp = 244.75	44.5	6.9	22
	$E_{corr} = -1.094$ V	$I_{corr} = 0$				
	$E_A = -1.074$ V	$I_A = -0.096$ mA				
9	$E_C = -1.124$ V	$I_C = -0.037$ mA	Rp = 347.082	33.8	9.27	22
	$E_{corr} = -1.104$ V	$I_{corr} = 0$				
	$E_A = -1.084$ V	$I_A = -0.068$ mA				
10	$E_C = -1.129$ V	$I_C = -0.033$ mA	Rp = 425.69	55.6	9.26	22
	$E_{corr} = -1.109$ V	$I_{corr} = 0$				
	$E_A = -1.089$ V	$I_A = -0.052$ mA				
11	$E_C = -1.122$ V	$I_C = -9.1E-4$ mA	Rp = 32415.3	1.943	7.89	23
	$E_{corr} = -1.102$ V	$I_{corr} = 0$				
	$E_A = -1.082$ V	$I_A = -1.8E-4$ mA				
12	$E_C = -1.120$ V	$I_C = -0.035$ mA	Rp = 330.16	27.85	8.3	23
	$E_{corr} = -1.100$ V	$I_{corr} = 0$				
	$E_A = -1.080$ V	$I_A = -0.075$ mA				
13	$E_C = -1.132$ V	$I_C = -0.037$ mA	Rp = 366.35	58.2	9.25	23
	$E_{corr} = -1.112$ V	$I_{corr} = 0$				
	$E_A = -1.092$ V	$I_A = -0.0611$ mA				
14	$E_C = -1.156$ V	$I_C = -0.043$ mA	Rp = 360.49	64.2	10.69	22
	$E_{corr} = -1.136$ V	$I_{corr} = 0$				
	$E_A = -1.116$ V	$I_A = -0.0585$ mA				
15	$E_C = -1.256$ V	$I_C = -0.175$ mA	Rp = 104.01	60.2	8.83	23
	$E_{corr} = -1.236$ V	$I_{corr} = 0$				
	$E_A = -1.216$ V	$I_A = -0.1683$ mA				



### A.7. 2do Sistema Electroquímico – 1% wt NaCl

Día	E (potencial)	I (corriente)	Rp=V/A	K (mS)	pH	T (°C)
0	$E_A = -1020.5 \text{ V}$	$I_A = 3.3 \text{ E-3 mA}$	Rp = 3447.96	8.83	9.621	20
	$E_{\text{corr}} = -1040.5 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_C = -1060.5 \text{ V}$	$I_C = 3.13 \text{ E-3 mA}$				
1	$E_A = -1044.4 \text{ V}$	$I_A = 2.91 \text{ E-2 mA}$	Rp = 668.53	9.5	9.2	19
	$E_{\text{corr}} = -1064.4 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_C = -1084.4 \text{ V}$	$I_C = 2.42 \text{ E-2 mA}$				
2	$E_A = -1022.9 \text{ V}$	$I_A = 1.73 \text{ E-2 mA}$	Rp = 1278.29	8.63	7.12	19
	$E_{\text{corr}} = -1042.9 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_C = -1062.9 \text{ V}$	$I_C = 1.08 \text{ E-3 mA}$				
3	$E_A = -1052.9 \text{ V}$	$I_A = 2.85 \text{ E-2 mA}$	Rp = 761.03	9.77	7	19
	$E_{\text{corr}} = -1072.9 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_C = -1092.9 \text{ V}$	$I_C = 2 \text{ E-2 mA}$				
4	$E_A = -1044.7 \text{ V}$	$I_A = 2.3 \text{ E-2 mA}$	Rp = 914.16	8.82	7.44	19
	$E_{\text{corr}} = -1064.7 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_C = -1084.7 \text{ V}$	$I_C = 1.71 \text{ E-2 mA}$				
5	$E_A = -1072.2 \text{ V}$	$I_A = 4.32 \text{ E-2 mA}$	Rp = 513.375	9.5	8.10	19
	$E_{\text{corr}} = -1092.2 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_C = -1102.2 \text{ V}$	$I_C = 2.9 \text{ E-2 mA}$				
6	$E_A = -1064.2 \text{ V}$	$I_A = 1.51 \text{ E-3 mA}$	Rp = 5818.60	8.10	8.84	19
	$E_{\text{corr}} = -1084.2 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_C = -1104.2 \text{ V}$	$I_C = 5.35 \text{ E-3 mA}$				
7	$E_A = -1061.5 \text{ V}$	$I_A = 2.96 \text{ E-2 mA}$	Rp = 686.33	8.49	8.39	19
	$E_{\text{corr}} = -1081.5 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_C = -1101.5 \text{ V}$	$I_C = 2.11 \text{ E-2 mA}$				
8	$E_A = -1062 \text{ V}$	$I_A = 5.46 \text{ E-3 mA}$	Rp = 5087.81	7.68	8.42	19
	$E_{\text{corr}} = -1082 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_C = -1102 \text{ V}$	$I_C = 1.36 \text{ E-3 mA}$				
9	$E_A = -1060.3 \text{ V}$	$I_A = 2.39 \text{ E-2 mA}$	Rp = 831.14	7.42	7.69	19
	$E_{\text{corr}} = -1080.3 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_C = -1100.3 \text{ V}$	$I_C = 1.82 \text{ E-2 mA}$				
10	$E_A = -1101.8 \text{ V}$	$I_A = 2.93 \text{ E-2 mA}$	Rp = 740.72	8.13	7.88	19
	$E_{\text{corr}} = -1121.8 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_C = -1141.8 \text{ V}$	$I_C = 1.99 \text{ E-2 mA}$				
11	$E_A = -1069.3 \text{ V}$	$I_A = 1.3 \text{ E-2 mA}$	Rp = 2363.22	8.2	8.3	19
	$E_{\text{corr}} = -1089.3 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_C = -1119.3 \text{ V}$	$I_C = 2.64 \text{ E-3 mA}$				
12	$E_A = -1066 \text{ V}$	$I_A = 2.47 \text{ E-2 mA}$	Rp = 872.413	7.93	8.2	19
	$E_{\text{corr}} = -1086 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_C = -1106 \text{ V}$	$I_C = 1.59 \text{ E-2 mA}$				
13	$E_A = -1060.9 \text{ V}$	$I_A = 2.64 \text{ E-2 mA}$	Rp = 830.383	8.01	8.22	19
	$E_{\text{corr}} = -1080.9 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_C = -1100 \text{ V}$	$I_C = 1.69 \text{ E-2 mA}$				
14	$E_A = -1063.4 \text{ V}$	$I_A = 2.72 \text{ E-2 mA}$	Rp = 797.736	7.82	8.27	20
	$E_{\text{corr}} = -1083.4 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_C = -1103.4 \text{ V}$	$I_C = 1.83 \text{ E-2 mA}$				
15	$E_A = -1075.3 \text{ V}$	$I_A = 1.04 \text{ E-2 mA}$	Rp = 1157.91	7.18	7.25	20
	$E_{\text{corr}} = -1095.3 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_C = -1115.3 \text{ V}$	$I_C = 1.17 \text{ E-2 mA}$				



### A.8. 2do Sistema Electroquímico – 0.1% wt NaCl

Día	E (potencial)	I (corriente)	Rp = V/A	K (mS)	pH	T (°C)
0	$E_A = -980.4 \text{ V}$	$I_A = 6.83 \text{ E-3 mA}$	Rp = 3404.83	0.912	6.24	20
	$E_{\text{corr}} = -1000.4 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_C = -1020.4 \text{ V}$	$I_C = 3.64 \text{ E-3 mA}$				
1	$E_A = -914.1 \text{ V}$	$I_A = 4.72 \text{ E-3 mA}$	Rp = 4908.97	0.882	6.15	19
	$E_{\text{corr}} = -934.1 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_C = -954.1 \text{ V}$	$I_C = 2.03 \text{ E-3 mA}$				
2	$E_A = -945.2 \text{ V}$	$I_A = 3 \text{ E-3 mA}$	Rp = 6595.78	0.933	6.55	19
	$E_{\text{corr}} = -965.2 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_C = -985.2 \text{ V}$	$I_C = 2.35 \text{ E-3 mA}$				
3	$E_A = -953.9 \text{ V}$	$I_A = 4.81 \text{ E-3 mA}$	Rp = 4550.14	1.053	6.16	19
	$E_{\text{corr}} = -973.9 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_C = -993.9 \text{ V}$	$I_C = 3.19 \text{ E-3 mA}$				
4	$E_A = -927.6 \text{ V}$	$I_A = 5.17 \text{ E-3 mA}$	Rp = 4991.63	0.964	6.33	19
	$E_{\text{corr}} = -947.6 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_C = -967.6 \text{ V}$	$I_C = 1.74 \text{ E-3 mA}$				
5	$E_A = -968 \text{ V}$	$I_A = 6.46 \text{ E-3 mA}$	Rp = 3219.92	0.967	6.63	19
	$E_{\text{corr}} = -988 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_C = -1008 \text{ V}$	$I_C = 4.68 \text{ E-3 mA}$				
6	$E_A = -929.5 \text{ V}$	$I_A = 4.6 \text{ E-3 mA}$	Rp = 5501.49	0.941	6.55	19
	$E_{\text{corr}} = -949.5 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_C = -969.5 \text{ V}$	$I_C = 2.08 \text{ E-3 mA}$				
7	$E_A = -975.5 \text{ V}$	$I_A = 3.75 \text{ E-3 mA}$	Rp = 5142.26	1.029	6.59	19
	$E_{\text{corr}} = -995.5 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_C = -1115.5 \text{ V}$	$I_C = 3.44 \text{ E-3 mA}$				
8	$E_A = -977.9 \text{ V}$	$I_A = 5.46 \text{ E-3 mA}$	Rp = 5087.81	0.964	6.54	19
	$E_{\text{corr}} = -997.9 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_C = -1017.9 \text{ V}$	$I_C = 1.36 \text{ E-3 mA}$				
9	$E_A = -864.7 \text{ V}$	$I_A = 8.56 \text{ E-3 mA}$	Rp = 3129.96	0.887	6.51	19
	$E_{\text{corr}} = -884.7 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_C = -907.4 \text{ V}$	$I_C = 3.17 \text{ E-3 mA}$				
10	$E_A = -874.6 \text{ V}$	$I_A = 1.75 \text{ E-2 mA}$	Rp = 1859.38	0.973	7.08	19
	$E_{\text{corr}} = -894.6 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_C = -914.6 \text{ V}$	$I_C = 2.33 \text{ E-3 mA}$				
11	$E_A = -871.3 \text{ V}$	$I_A = 1.3 \text{ E-2 mA}$	Rp = 2363.22	0.945	7.02	19
	$E_{\text{corr}} = -891.3 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_C = -911.3 \text{ V}$	$I_C = 2.64 \text{ E-3 mA}$				
12	$E_A = -876.6 \text{ V}$	$I_A = 1.3 \text{ E-2 mA}$	Rp = 2483.35	1.056	6.53	19
	$E_{\text{corr}} = -896.6 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_C = -916.6 \text{ V}$	$I_C = 1.71 \text{ E-3 mA}$				
13	$E_A = -958 \text{ V}$	$I_A = 2.61 \text{ E-3 mA}$	Rp = 7078.84	0.989	6.5	19
	$E_{\text{corr}} = -978.6 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_C = -998.6 \text{ V}$	$I_C = 2.48 \text{ E-3 mA}$				
14	$E_A = -878.1 \text{ V}$	$I_A = 1.34 \text{ E-2 mA}$	Rp = 2378.64	0.944	6.49	20
	$E_{\text{corr}} = -898.1 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_C = -918.1 \text{ V}$	$I_C = 1.68 \text{ E-3 mA}$				
15	$E_A = -966.1 \text{ V}$	$I_A = 3.38 \text{ E-3 mA}$	Rp = 7082.05	0.997	6.96	20
	$E_{\text{corr}} = -986.1 \text{ V}$	$I_{\text{corr}} = 0$				
	$E_C = -1006.1 \text{ V}$	$I_C = 1.54 \text{ E-3 mA}$				



## A.9. 2do Sistema Electroquímico – 0.01% wt NaCl

Día	$E_c$ (potencial)	$I_c$ (corriente)	$R_p = V/A$	$K$ (mS)	pH	$T$ (°C)
0	$E_A = -831.2$ V	$I_A = 2.81$ E-3 mA	$R_p = 5955.06$	0.13	6.41	20
	$E_{corr} = -851.2$ V	$I_{corr} = 0$				
	$E_C = -871.2$ V	$I_C = 3.23$ E-3 mA				
1	$E_A = -819.4$ V	$I_A = 5.35$ E-3 mA	$R_p = 6706.64$	0.145	6.37	19
	$E_{corr} = -839.4$ V	$I_{corr} = 0$				
	$E_C = -859.4$ V	$I_C = 1.37$ E-4 mA				
2	$E_A = -832.5$ V	$I_A = 3.31$ E-3 mA	$R_p = 7225.88$	0.205	6.5	19
	$E_{corr} = -852.5$ V	$I_{corr} = 0$				
	$E_C = -872.5$ V	$I_C = 1.56$ E-3 mA				
3	$E_A = -824.1$ V	$I_A = 3.35$ E-3 mA	$R_p = 5845.51$	0.293	6.58	19
	$E_{corr} = -844.1$ V	$I_{corr} = 0$				
	$E_C = -864.1$ V	$I_C = 2.37$ E-3 mA				
4	$E_A = -822.78$ V	$I_A = 3.74$ E-3 mA	$R_p = 6102.39$	0.23	6.17	19
	$E_{corr} = -842.78$ V	$I_{corr} = 0$				
	$E_C = -862.78$ V	$I_C = 2.5$ E-3 mA				
5	$E_A = -825.4$ V	$I_A = 3.21$ E-3 mA	$R_p = 6155.39$	0.238	6.47	19
	$E_{corr} = -845.4$ V	$I_{corr} = 0$				
	$E_C = -865.4$ V	$I_C = 2.26$ E-3 mA				
6	$E_A = -870.8$ V	$I_A = 2.26$ E-3 mA	$R_p = 9854.46$	0.224	6.41	19
	$E_{corr} = -890.8$ V	$I_{corr} = 0$				
	$E_C = -910.8$ V	$I_C = 1.39$ E-3 mA				
7	$E_A = -843.4$ V	$I_A = 2.85$ E-3 mA	$R_p = 8192.77$	0.251	6.59	19
	$E_{corr} = -863.4$ V	$I_{corr} = 0$				
	$E_C = -883.4$ V	$I_C = 1.3$ E-3 mA				
8	$E_A = -832.7$ V	$I_A = 4.47$ E-3 mA	$R_p = 5885.94$	0.243	6.97	19
	$E_{corr} = -852.7$ V	$I_{corr} = 0$				
	$E_C = -872.7$ V	$I_C = 1.67$ E-3 mA				
9	$E_A = -911.8$ V	$I_A = 2.46$ E-3 mA	$R_p = 8441.59$	0.292	6.47	19
	$E_{corr} = -931.8$ V	$I_{corr} = 0$				
	$E_C = -951.8$ V	$I_C = 1.75$ E-3 mA				
10	$E_A = -837$ V	$I_A = 4.95$ E-3 mA	$R_p = 4673.42$	0.332	7.02	19
	$E_{corr} = -857$ V	$I_{corr} = 0$				
	$E_C = -877$ V	$I_C = 2.41$ E-3 mA				
11	$E_A = -836.1$ V	$I_A = 5.68$ E-3 mA	$R_p = 5103.33$	0.282	7.18	19
	$E_{corr} = -856.1$ V	$I_{corr} = 0$				
	$E_C = -876.1$ V	$I_C = 1.47$ E-3 mA				
12	$E_A = -850.07$ V	$I_A = 2.98$ E-3 mA	$R_p = 9239.87$	0.332	6.13	19
	$E_{corr} = -870.07$ V	$I_{corr} = 0$				
	$E_C = -890.07$ V	$I_C = 9.61$ E-4 mA				
13	$E_A = -851.7$ V	$I_A = 2.71$ E-3 mA	$R_p = 9533.94$	0.302	6.52	19
	$E_{corr} = -871.7$ V	$I_{corr} = 0$				
	$E_C = -891.7$ V	$I_C = 1.07$ E-3 mA				
14	$E_A = -893$ V	$I_A = 2.65$ E-3 mA	$R_p = 9685.51$	0.321	6.15	20
	$E_{corr} = -913$ V	$I_{corr} = 0$				
	$E_C = -933$ V	$I_C = 1.07$ E-3 mA				
15	$E_A = -852.9$ V	$I_A = 2.58$ E-3 mA	$R_p = 9985.44$	0.328	6.46	20
	$E_{corr} = -872.9$ V	$I_{corr} = 0$				
	$E_C = -892.9$ V	$I_C = 8.14$ E-4 mA				



### A.10. 2do Sistema Electroquímico – 0.001% wt NaCl

Día	E (potencial)	I (corriente)	Rp = V/A	K (mS)	pH	T (°C)
0	$E_C = -0.817 \text{ V}$	$I_C = -1.74 \text{ E-3 mA}$	Rp = 11032.1	0.1187	6.78	23
	$E_{corr} = -0.797 \text{ V}$	$I_{corr} = 0$				
1	$E_A = -0.777 \text{ V}$	$I_A = 1.56 \text{ E-3 mA}$	Rp = 7313.17	0.16	6.44	23
	$E_C = -0.833 \text{ V}$	$I_C = -2.62 \text{ E-3 mA}$				
2	$E_{corr} = -0.813 \text{ V}$	$I_{corr} = 0$	Rp = 10018.64	0.261	5.76	22
	$E_A = -0.793 \text{ V}$	$I_A = 2.33 \text{ E-3 mA}$				
3	$E_C = -0.834 \text{ V}$	$I_C = -1.73 \text{ E-3 mA}$	Rp = 6912.53	0.288	6.72	23
	$E_{corr} = -0.814 \text{ V}$	$I_{corr} = 0$				
4	$E_A = -0.794 \text{ V}$	$I_A = 1.96 \text{ E-3 mA}$	Rp = 5828.14	0.494	6.62	22
	$E_C = -0.843 \text{ V}$	$I_C = -2.088 \text{ E-3 mA}$				
5	$E_{corr} = -0.823 \text{ V}$	$I_{corr} = 0$	Rp = 6394.8	0.396	5.96	22
	$E_A = -0.803 \text{ V}$	$I_A = 2.83 \text{ E-3 mA}$				
6	$E_C = -0.842 \text{ V}$	$I_C = -1.97 \text{ E-3 mA}$	Rp = 6230.026	1.962	6.92	21
	$E_{corr} = -0.822 \text{ V}$	$I_{corr} = 0$				
7	$E_A = -0.802 \text{ V}$	$I_A = 3.91 \text{ E-3 mA}$	Rp = 4471.56	1.775	6.39	22
	$E_C = -0.873 \text{ V}$	$I_C = -2.18 \text{ E-3 mA}$				
8	$E_{corr} = -0.853 \text{ V}$	$I_{corr} = 0$	Rp = 3921.86	1.614	7.02	22
	$E_A = -0.833 \text{ V}$	$I_A = 3.3 \text{ E-3 mA}$				
9	$E_C = -0.860 \text{ V}$	$I_C = -1.56 \text{ E-3 mA}$	Rp = 4800.85	1.986	6.92	22
	$E_{corr} = -0.840 \text{ V}$	$I_{corr} = 0$				
10	$E_A = -0.820 \text{ V}$	$I_A = 4.08 \text{ E-3 mA}$	Rp = 5362.12	2.06	7	22
	$E_C = -0.904 \text{ V}$	$I_C = -2.56 \text{ E-3 mA}$				
11	$E_{corr} = -0.884 \text{ V}$	$I_{corr} = 0$	Rp = 4059.94	43.6	8.79	22
	$E_A = -0.864 \text{ V}$	$I_A = 5.35 \text{ E-3 mA}$				
12	$E_C = -1.042 \text{ V}$	$I_C = -3.96 \text{ E-3 mA}$	Rp = 5319.2	2.8	7.3	22
	$E_{corr} = -1.022 \text{ V}$	$I_{corr} = 0$				
13	$E_A = -1.002 \text{ V}$	$I_A = 5.4 \text{ E-3 mA}$	Rp = 4151.28	1.79	7.34	22
	$E_C = -0.909 \text{ V}$	$I_C = -2.25 \text{ E-3 mA}$				
14	$E_{corr} = -0.889 \text{ V}$	$I_{corr} = 0$	Rp = 2570.05	1.804	7.88	22
	$E_A = -0.869 \text{ V}$	$I_A = 5.24 \text{ E-3 mA}$				
15	$E_C = -0.961 \text{ V}$	$I_C = -1.89 \text{ E-3 mA}$	Rp = 3573.65	1.787	8	22
	$E_{corr} = -0.941 \text{ V}$	$I_{corr} = 0$				
16	$E_A = -0.921 \text{ V}$	$I_A = 4.85 \text{ E-3 mA}$	Rp = 4151.28	1.79	7.34	22
	$E_C = -1.022 \text{ V}$	$I_C = -3.64 \text{ E-3 mA}$				
17	$E_{corr} = -1.002 \text{ V}$	$I_{corr} = 0$	Rp = 5319.2	2.8	7.3	22
	$E_A = -0.982 \text{ V}$	$I_A = 5.41 \text{ E-3 mA}$				
18	$E_C = -0.819 \text{ V}$	$I_C = 4.599 \text{ mA}$	Rp = 4151.28	1.79	7.34	22
	$E_{corr} = -0.799 \text{ V}$	$I_{corr} = 0$				
19	$E_A = -0.779 \text{ V}$	$I_A = 12.01 \text{ mA}$	Rp = 2570.05	1.804	7.88	22
	$E_C = -0.906 \text{ V}$	$I_C = -2.38 \text{ E-3 mA}$				
20	$E_{corr} = -0.886 \text{ V}$	$I_{corr} = 0$	Rp = 3573.65	1.787	8	22
	$E_A = -0.866 \text{ V}$	$I_A = 6.34 \text{ E-3 mA}$				
21	$E_C = -0.922 \text{ V}$	$I_C = -1.93 \text{ E-3 mA}$	Rp = 4151.28	1.79	7.34	22
	$E_{corr} = -0.902 \text{ V}$	$I_{corr} = 0$				
22	$E_A = -0.882 \text{ V}$	$I_A = 1.25 \text{ E-2 mA}$	Rp = 5319.2	2.8	7.3	22
	$E_C = -0.911 \text{ V}$	$I_C = -2.09 \text{ E-3 mA}$				
23	$E_{corr} = -0.891 \text{ V}$	$I_{corr} = 0$	Rp = 4151.28	1.79	7.34	22
	$E_A = -0.871 \text{ V}$	$I_A = 7.67 \text{ E-3 mA}$				



En los apartados anteriores de la  $R_p$ , se presentaron todos los resultados correspondientes a cada día de la experimentación, como:  $E_{corr}$ ,  $E_{catódico}$ ,  $E_{anódico}$ ,  $I_{catódica}$ ,  $I_{anódica}$ ,  $R_p$ , pH, K y T, sin embargo en este caso no será necesario poner todas esas variables de nuevo, tan solo se presentarán los valores de la resistencia a la polarización, velocidad de corrosión y  $E_{corr}$  para los dos sistemas anteriores.

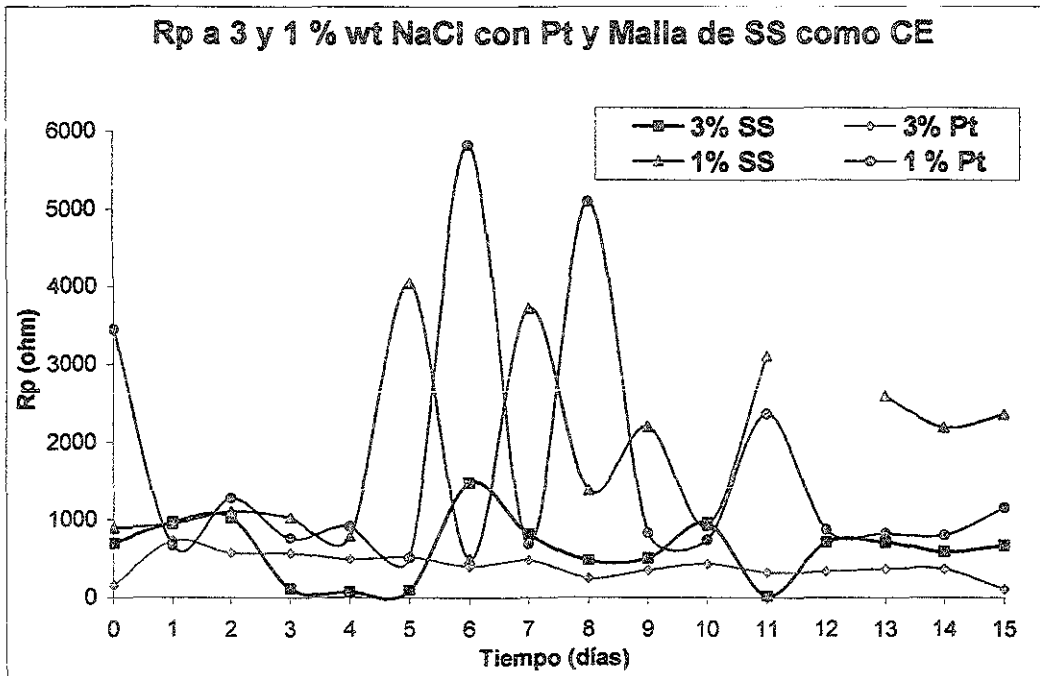


Figura A.1. Resultados de  $R_p$  al 3 y 1 % wt – Primer y Segundo Sistema

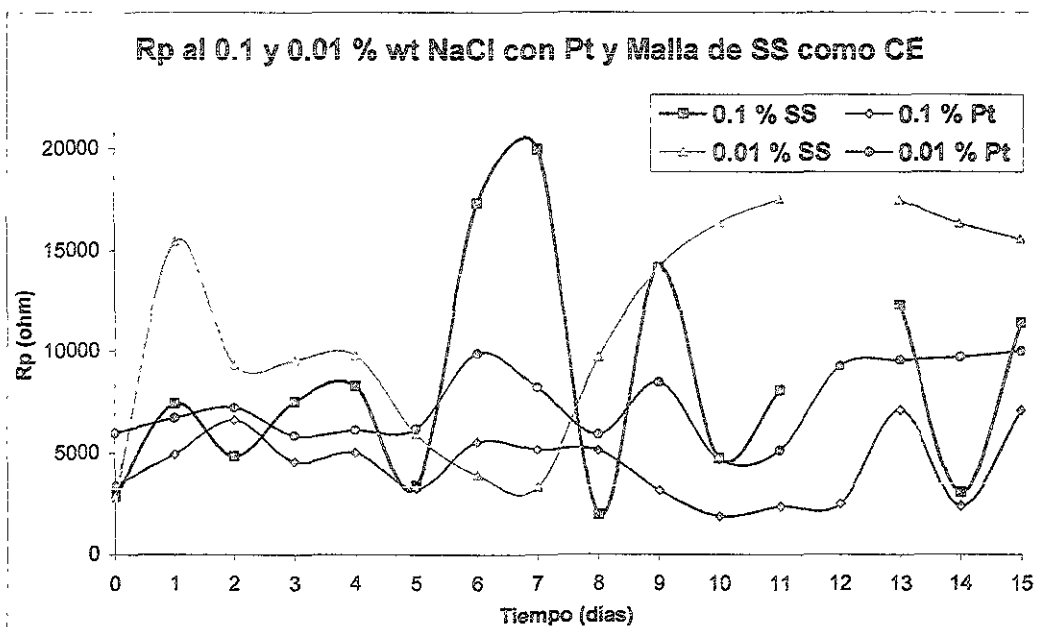


Figura A.2. Resultados de  $R_p$  al 0.1 y 0.01 % wt – Primer y Segundo Sistema

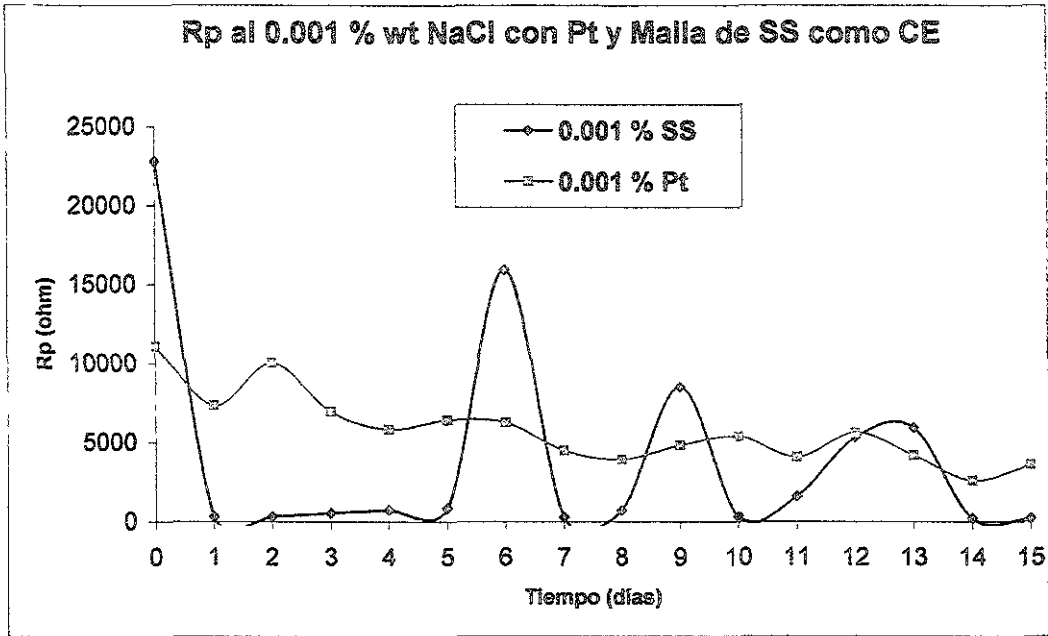


Figura A.1. Resultados de Rp al 0.001 % wt - Primer y Segundo Sistema

---

## APÉNDICE B





## Espectroscopia de Impedancia Faradaica - EIS

### B.1 1er Sistema Electroquímico: 3 – 0.001% wt NaCl

A continuación se presentan las velocidades de corrosión (mm/año) para cada concentración, calculadas a partir de los valores de Rp de la técnica de impedancia.

Tiempo	3 SS - V.C.	1 SS - V.C.	0.1 SS - V.C.	0.01 SS - V.C.	0.001 SS - V.C.
0	0.652137088	0.989828022	0.1975406	0.096547723	0.0334656
1	1.103976272	2.777708575	0.3699491	0.064104297	0.0448151
2	1.444658939	1.929636552	0.5379409	0.156637297	0.0326504
3	9.715504846	3.136298226	0.3863456	0.190951558	0.024623
4	17.2387101	3.447160914	0.8615973	0.12056677	0.0477286
5	13.85707292	0.420976817	0.9137955	0.112719793	0.0313524
6	1.19312038	4.850154838	0.1285811	0.12726279	0.0477221
7	1.523576433	0.389572349	0.0953403	0.079669097	0.0477728
8	2.631422432	1.019611448	0.1302738	0.117237849	0.0426158
9	18.90078615	0.434480704	0.1408349	0.182884242	0.0484767
10	1.712380168	0.984488488	0.2824415	0.058647209	0.0264584
11	1.751823954	0.59281253	0.1573278	0.042884132	0.0370163
12	1.674359213	0.154445297	0.0417777	0.012685218	0.0427571
13	1.933730291	0.581413269	0.1022153	0.030796235	0.0383949
14	2.424241986	0.534217483	0.108216	0.028886893	0.0355465
15	2.022072592	0.298334953	0.1049919	0.033878462	0.0477189

Tabla B.1 Velocidades de Corrosión, mm/año, para las 5 concentraciones – 1er Sistema

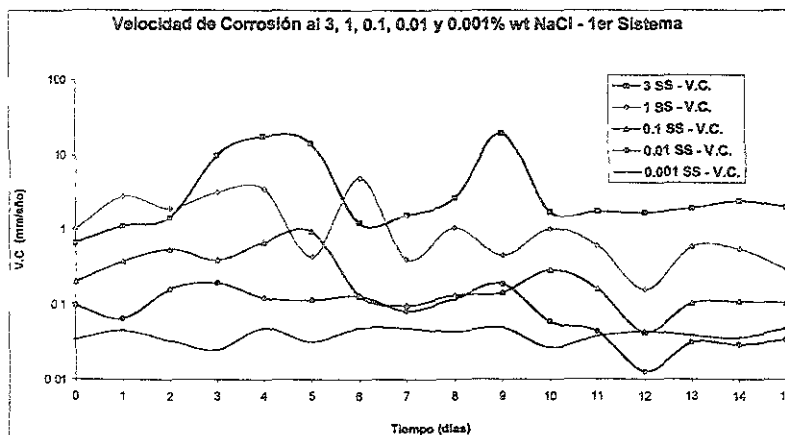


Figura B.1. Velocidades de Corrosión, mm/año, para las 5 concentraciones – 1er Sistema



**B.2. 2do Sistema Electroquímico: 3 – 0.001% wt NaCl**

Tiempo	3 - Pt - V.C.	1 - Pt - V.C.	0.1 - Pt - V.C.	0.01 - Pt - V.C.	0.001 - Pt - V.C.
0	0.270294	0.23194464	0.0378502	0.0306026	0.1334236
1	1.4702282	0.24225139	0.0330509	0.0146244	0.1667933
2	1.6937658	0.17792327	0.0299428	0.0292549	0.0996247
3	2.3011345	0.20063601	0.0366428	0.0329452	0.1525255
4	2.1671013	0.20466234	0.0378879	0.029669	0.1748479
5	1.9306326	0.38106112	0.0646713	0.0175811	0.1968004
6	3.0729663	0.36870147	0.0532646	0.0217489	0.2266511
7	2.3166981	0.19451077	0.0416611	0.0325254	0.2201814
8	4.408617	0.22184437	0.0448312	0.0345394	0.2762075
9	2.8662735	0.219626	0.0219713	0.0600264	0.3668715
10	2.7572063	0.25618536	0.1191423	0.0155111	0.3515605
11	4.5800506	0.19196484	0.0842912	0.0338135	0.2414751
12	7.4682655	0.15012166	0.0803332	0.0329773	0.4007277
13	2.906468	0.15236667	0.0319168	0.0236372	0.2484749
14	3.0945143	0.21288594	0.0545972	0.0226295	0.3110765
15	9.798442	0.24550691	0.0283483	0.018481	0.5014128

Tabla B.2. Velocidades de Corrosión al 3, 1, 0.1, 0.01 y 0.001% wt para el 2do Sistema

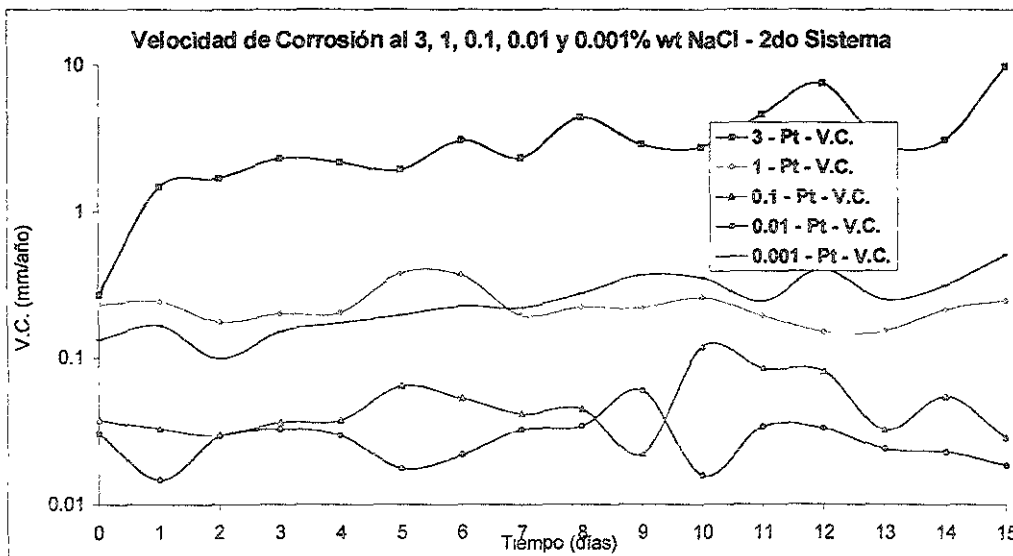


Figura B.2 Velocidades de Corrosión al 3, 1, 0.1, 0.01 y 0.001% wt para el 2do Sistema

### B.3. 3er Sistema Electroquímico: 3 – 0.001% wt NaCl

A continuación se presentan los resultados calculados de la velocidad de corrosión para este sistema.

Tiempo	3 -2WE - V.C.	1 -2WE - V.C.	0.1 -2WE - V.C.	0.01 -2WE - V.C.	0.001 -2WE - V.C.
0	0.0441702	0.0180435	0.0074496	0.0056774	0.0010008
1	0.0407026	0.0187944	0.0054646	0.0051277	0.0010063
2	0.0392461	0.0186278	0.0067844	0.0034784	0.0011771
3	0.0335385	0.0191239	0.0048247	0.0047382	0.0011962
4	0.0271759	0.0128743	0.0045195	0.0026265	0.0011493
5	0.0261776	0.0148284	0.0068065	0.0043885	0.0011434
6	0.0320258	0.0163651	0.0074272	0.0023513	0.0011582
7	0.0223067	0.0162787	0.0061439	0.0022923	0.0012863
8	0.0351326	0.0192996	0.0034117	0.0026345	0.0011468
9	0.0169927	0.0138507	0.0049168	0.0022494	0.0011857
10	0.0281301	0.0177677	0.0034986	0.003517	0.0015033
11	0.0372257	0.0167123	0.0065445	0.0035537	0.0016361
12	0.0351	0.0155028	0.0044905	0.0035083	0.0019674
13	0.0338689	0.0160821	0.0047874	0.0029024	0.001889
14	0.0244111	0.014681	0.0026625	0.0029171	0.0018625
15	0.0319091	0.0083169	0.0056381	0.0030183	0.0018452

Tabla B.3. Velocidades de Corrosión para las 5 concentraciones – 3er Sistema

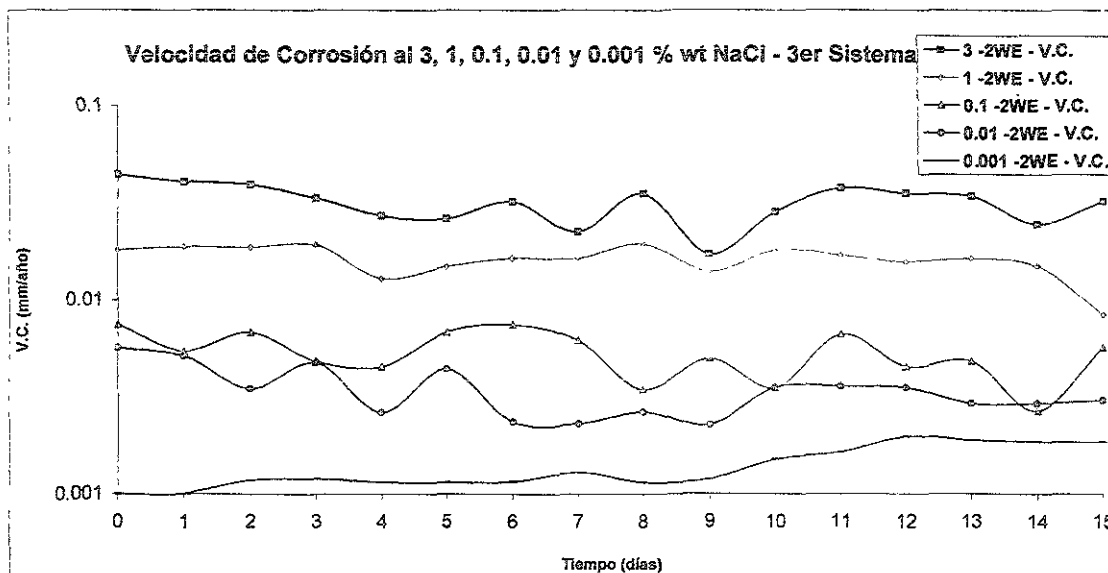


Figura B.3. Velocidades de Corrosión para las 5 concentraciones – 3er Sistema

## Ruido Electroquímico - EN

### C.1. 1er Sistema Electroquímico: 3 – 0.001% wt NaCl

A continuación se presentan los datos electroquímicos para cada concentración de este primer sistema

Día	Rp(StdDevV/Std Dev) – ohm	Varianza (I)	L.I. (I)	Ba (V/dec)	Bc (V/dec)	icorr (A)	Vcorr (mm/año)
0	2.30E+02	9.39E-04	2.90E-01	0.00E+00	0	0	0
1	7.94E+00	6.01E-04	2.40E-01	3.80E-01	0.3796	0.010375862	22.29124424
2	6.01E+00	3.96E-04	1.96E-01	3.95E-01	0.3952	0.014275063	30.66819038
3	7.46E+00	7.14E-04	3.20E-01	4.21E-01	0.4214	0.01225687	26.33235319
4	2.47E+01	5.24E-04	2.70E-01	4.43E-01	0.4432	0.003897727	8.373779417
5	4.35E+01	5.44E-04	3.27E-01	4.75E-01	0.4753	0.002373398	5.098949422
6	6.92E+01	5.76E-04	2.86E-01	4.72E-01	0.4722	0.001480588	3.180859122
7	7.33E+01	7.48E-04	3.74E-01	4.76E-01	0.4762	0.001411251	3.031895565
8	1.22E+02	2.54E-04	1.28E-01	4.85E-01	0.4852	0.000861218	1.850219122
9	1.02E+02	2.93E-04	1.79E-01	4.72E-01	0.472	0.001002217	2.153138616
10	4.01E+01	7.73E-04	3.91E-01	4.90E-01	0.49	0.002654733	5.70336289
11	3.52E+02	1.48E-04	9.87E-02	4.99E-01	0.4987	0.000307963	0.661620843
12	1.16E+02	2.63E-04	1.87E-01	4.70E-01	0.4703	0.000877783	1.885807545
13	2.16E+01	5.58E-04	3.02E-01	4.83E-01	0.4825	0.00485341	10.42694407
14	7.84E+01	3.97E-04	2.62E-01	5.38E-01	0.5375	0.001488037	3.196862454
15	5.62E+01	6.06E-04	3.47E-01	4.59E-01	0.4593	0.001773067	3.809212517

Tabla C.1.1 Datos estadísticos de ruido electroquímico al 3% wt de NaCl – Sistema 1

Día	Rp(StdDevV/Std Dev)	Varianza (I)	L.I. (I)	Ba (V/dec)	Bc (V/dec)	icorr (A)	Vcorr (mm/año)
0	2.43E+02	6.37E-04	9.33E-02	2.39E-01	0.2674	0.000225827	0.485161147
1	8.79E-01	1.00E-02	1.77E-02	4.15E-01	0.2697	0.08068493	173.3414916
2	9.83E-01	1.08E-02	1.75E-02	2.90E-01	0.2159	0.05462899	117.3635594
3	8.60E-01	1.13E-02	1.83E-02	4.38E-01	0.4378	0.110585916	237.5800241
4	9.34E-01	1.00E-02	1.72E-02	4.41E-01	0.4412	0.10261142	220.4478164
5	5.46E+02	1.19E-04	3.09E-02	4.32E-01	0.4317	0.00017172	0.368919602
6	8.75E-01	1.20E-02	1.92E-02	4.50E-01	0.4498	0.111626005	239.8145258
7	6.60E+01	1.99E-04	3.99E-02	4.04E-01	0.4036	0.001327229	2.851385879
8	2.63E+02	9.60E-04	1.04E-01	4.30E-01	0.4303	0.000354642	0.761903385
9	5.34E+02	1.30E-04	3.22E-02	4.74E-01	0.4743	0.000192769	0.414139759
10	1.33E+02	3.16E-04	5.51E-02	4.40E-01	0.4398	0.000716643	1.539618714
11	8.43E+02	2.36E-04	4.15E-02	4.61E-01	0.4606	0.000118615	0.254830218
12	8.70E+01	3.73E-04	6.20E-02	0.00E+00	0	0	0
13	8.70E+01	3.73E-04	6.20E-02	4.70E-01	0.4698	0.001172139	2.518194655
14	2.86E+02	2.47E-04	4.87E-02	4.48E-01	0.4476	0.000340033	0.730517803
15	58.40031012	1.73E-04	4.17E-02	0.4152	0.4152	0.001543541	3.316105678

Tabla C.1.2. Datos estadísticos de ruido electroquímico al 1% wt de NaCl – Sistema 1



Día	Rp(StdDevV/StdDevI)	Varianza (I)	L.I. (I)	Ba (V/dec)	Bc (V/dec)	icorr (A)	Vcorr (mm/año)
0	8.02E+02	7.50E-04	1.00E-01	1.87E-01	0.255	5.8357E-05	0.125372726
1	1.82E+00	1.19E-03	3.40E-02	2.94E-01	0.3115	0.036085104	77.52433777
2	1.81E+00	8.53E-04	2.77E-02	4.01E-01	0.4011	0.048034761	103.1966823
3	1.88E+00	6.67E-04	2.39E-02	4.30E-01	0.4296	0.049553582	106.4596812
4	1.85E+00	6.87E-04	2.44E-02	4.46E-01	0.4456	0.052335305	112.4358646
5	1.61E+00	3.28E-03	6.16E-02	4.44E-01	0.4441	0.059875039	128.6340416
6	1.17E+03	2.39E-04	4.18E-02	3.86E-01	0.3857	7.16046E-05	0.15383362
7	8.44E+01	4.63E-04	6.81E-02	3.72E-01	0.3717	0.000956266	2.054418658
8	1.71E+01	4.05E-04	5.98E-02	4.91E-01	0.4909	0.006232983	13.39078437
9	3.46E+01	8.54E-04	1.01E-01	4.73E-01	0.4729	0.002965666	6.371362909
10	1.04E+02	8.27E-04	1.03E-01	4.22E-01	0.4223	0.000878611	1.887587012
11	2.57E+02	1.06E-03	1.38E-01	4.52E-01	0.4519	0.00038157	0.819754806
12	5.15E+01	1.64E-03	1.65E-01	0.00E+00	0	#DIV/0!	#DIV/0!
13	5.15E+01	1.64E-03	1.65E-01	3.72E-01	0.372	0.001567097	3.366711434
14	23.60754119	1.10E-03	1.30E-01	0.3717	0.3717	0.003418361	7.343920648
15	20.81138439	1.14E-03	1.30E-01	0.3639	0.3639	0.003796271	8.155812925

Tabla C.1.3 Datos estadísticos de ruido electroquímico al 0.1% wt de NaCl – Sistema 1

Día	Rp(StdDevW/StdDevI)	Varianza (I)	L.I. (I)	Ba (V/dec)	Bc (V/dec)	icorr (A)	Vcorr (mm/año)
0	4.22E+00	5.71E-03	2.04E-01	2.30E-01	0.5085	0.053641809	115.2427256
1	3.90E+00	3.01E-03	1.44E-01	1.84E-01	0.3032	0.027676362	59.45920577
2	3.37E+00	9.59E-04	6.05E-02	6.18E-01	0.3758	0.063171681	135.7164656
3	1.91E+00	6.47E-04	4.98E-02	6.47E-01	0.3947	0.05819316	125.0207335
4	2.30E+00	5.44E-04	4.60E-02	3.60E-01	0.3517	0.039943857	85.81438575
5	4.40E+02	6.13E-05	2.19E-02	4.39E-01	0.3612	0.000709485	1.524239031
6	2.22E+02	1.87E-04	3.47E-02	3.04E-01	0.3293	0.004836777	10.39121172
7	3.27E+02	1.08E-03	1.17E-01	2.25E-01	0.3246	0.000729303	1.566815455
8	3.25E+02	1.18E-04	3.03E-02	3.72E-01	0.3723	0.00225288	4.840031711
9	2.58E+02	1.48E-04	3.38E-02	4.02E-01	0.4022	0.001782047	3.828505829
10	8.95E+02	8.79E-05	2.70E-02	4.22E-01	0.422	8.72803E-05	0.187510844
11	2.66E+02	5.14E-04	7.23E-02	4.09E-01	0.4089	0.004324346	9.290317389
12	2.53E+02	1.33E-04	3.45E-02	0.00E+00	0	#DIV/0!	#DIV/0!
13	2.53E+02	1.33E-04	3.45E-02	0.377	0.3161	0.000509474	1.09454122
14	3.15E+02	1.26E-04	3.35E-02	0.2461	0.2845	0.000231573	0.497505483
15	4.85E+02	9.62E-05	2.88E-02	0.227	0.1812	0.000374046	0.803591618

Tabla C.1.4. Datos estadísticos de ruido electroquímico al 0.01% wt de NaCl – Sistema 1



Día	Rp(StdDevV/StdDevI)	Varianza (I)	L.I. (I)	Ba (V/dec)	Bc (V/dec)	icorr (A)	Vcorr (mm/año)
0	3.21E+02	9.45E-05	2.19E-02	1.20E-01	0.12	8.12645E-05	0.17458655
1	1.02E+01	1.11E-03	1.00E-01	1.20E-01	0.12	0.002555092	5.489296066
2	1.29E+02	1.27E-03	1.22E-01	1.20E-01	0.12	0.000201251	0.432362484
3	1.22E+02	6.90E-04	9.38E-02	1.20E-01	0.12	0.000213346	0.458347865
4	1.26E+02	7.56E-04	9.32E-02	1.20E-01	0.12	0.000206005	0.4425756
5	7.88E+01	8.50E-04	1.02E-01	1.20E-01	0.12	0.000330776	0.7106318
6	4.97E+01	1.11E-03	1.19E-01	1.20E-01	0.12	0.000524408	1.126626059
7	2.63E+01	9.66E-04	1.15E-01	1.20E-01	0.12	0.000991758	2.130667602
8	6.88E+01	7.03E-04	9.62E-02	1.20E-01	0.12	0.000378616	0.813408155
9	4.55E+01	6.22E-04	9.98E-02	1.20E-01	0.12	0.000572333	1.22958536
10	7.32E+01	6.66E-04	9.93E-02	1.20E-01	0.12	0.000356119	0.765077607
11	4.38E+01	3.77E-04	6.94E-02	1.20E-01	0.12	0.000594966	1.278209224
12	66.24479736	7.34E-04	1.06E-01	0.12	0.12	0.000393283	0.844920098
13	62.70328	5.93E-04	9.33E-02	0.12	0.12	0.000415496	0.892641672

Tabla C.1.5. Datos estadísticos de ruido electroquímico al 0.001% wt de NaCl – Sistema 1



### C.2. 2do Sistema Electroquímico: 3 – 0.001% wt NaCl

Día	Rp(StdDevV/StdDevI)	Varianza (I)	L.I. (I)	Ba (V/dec)	Bc (V/dec)	icorr (A)	Vcorr (mm/año)
0	133.1354605	0.000639362	0.3319495	0.2584	0.2584	0.0004214	0.905284189
1	3.260183301	0.00059681	0.400569	0.3531	0.3531	0.0235143	50.51750227
2	43.25200305	0.000273896	0.1670675	0.3937	0.3937	0.0019762	4.245661451
3	24.6062638	0.000816456	0.4249827	0.4154	0.4154	0.0036652	7.874209895
4	36.30068973	0.00013319	0.0927803	0.3822	0.3822	0.0022859	4.910910016
5	2.165271518	0.000502253	0.2958145	0.38	0.38	0.038102	81.8572978
6	88.1083982	0.000475288	0.2681182	0.4491	0.4491	0.0011066	2.377452889
7	85.48540042	0.000499827	0.2641599	0.4544	0.4544	0.001154	2.479319768
8	64.45545386	0.00023937	0.1356359	0.4589	0.4589	0.0015457	3.320814048
9	30.49526104	0.000517453	0.2409792	0.4154	0.4154	0.0029574	6.353606407
10	179.2028626	0.000547148	0.2584758	0.4462	0.4462	0.0005406	1.161370509
11	348.98482	0.000157985	0.0951596	0.4332	0.4332	0.0002695	0.578986026
12	98.46172042	0.000687022	0.1861971	0.4332	0.4332	0.0009552	2.052141007
13	98.46172042	0.000687022	0.1861971	0.4182	0.4182	0.0009221	1.981083493
14	117.8910238	0.00059858	0.1638347	0.428	0.428	0.0007882	1.693359624
15	113.1002595	0.000241141	0.0773237	0.4461	0.4461	0.0008563	1.839732974

Tabla C.2.1. Datos estadísticos de ruido electroquímico al 3% wt de NaCl – Sistema 2

Día	Rp(StdDevV/StdDevI)	Varianza (I)	L.I. (I)	Ba (V/dec)	Bc (V/dec)	icorr (A)	Vcorr (mm/año)
0	67.57117286	0.000692358	0.4087391	0.2723	0.2723	0.0008749	1.879629943
1	67.57117286	0.000692358	0.4087391	0.2844	0.2844	0.0009138	1.963153712
2	70.46296296	0.000461906	0.2690862	0.3767	0.3767	0.0011607	2.493566126
3	38.29175708	0.000455323	0.2468378	0.3538	0.3538	0.002006	4.309617283
4	57.27087102	0.000324814	0.2168285	0.3609	0.3609	0.0013681	2.939268528
5	85.34072301	0.000393923	0.2124488	0.3438	0.3438	0.0008746	1.879038702
6	150.8413355	0.000369159	0.2213137	0.4214	0.4214	0.0006065	1.303047757
7	32.97601192	0.000421694	0.2437442	0.3336	0.3336	0.0021964	4.718609973
8	23.52035266	0.000372668	0.2615906	0.3621	0.3621	0.0033424	7.180767516
9	9.213283676	0.00055705	0.314286	0.354	0.354	0.0083419	17.92152612
10	36.76403559	0.000214787	0.1154278	0.3519	0.3519	0.0020781	4.464596965
11	29.15277417	0.00034222	0.2584518	0.3286	0.3286	0.0024472	5.257434144
12	27.51796632	0.000578831	0.5457489	0.3026	0.3026	0.0023874	5.129071575
13	148.3575017	0.000534969	0.3650418	0.3552	0.3552	0.0005198	1.116733685
14	18.09000798	0.000584784	0.392785	0.3323	0.3323	0.0039881	8.567966377
15	52.69600108	0.000491997	0.343391	0.3495	0.3495	0.0014399	3.093539683

Tabla C.2.2. Datos estadísticos de ruido electroquímico al 1% wt de NaCl – Sistema 2



Día	Rp(StdDevV/StdDev)	Varianza (I)	L.I. (I)	Ba (V/dec)	Bc (V/dec)	icorr (A)	Vcorr (mm/año)
0	1404.034893	0.000296863	0.1719856	0.2745	0.2745	4.245E-05	0.091190714
1	158.5950847	0.000370874	0.1736468	0.3044	0.3044	0.0004167	0.895243334
2	277.5083228	0.000428329	0.1754652	0.316	0.316	0.0002472	0.531125607
3	240.504517	0.000300104	0.1360076	0.3986	0.3986	0.0003598	0.773036905
4	598.2995846	0.000309609	0.1493736	0.4002	0.4002	0.0001452	0.311992787
5	64.91327601	0.000246104	0.1237218	0.413	0.413	0.0013813	2.967581773
6	467.085133	0.00021342	0.1299731	0.4157	0.4157	0.0001932	0.415116648
7	285.1583501	0.000126216	0.101288	0.4265	0.4265	0.0003247	0.697620305
8	124.6335147	0.000159434	0.1152282	0.4202	0.4202	0.000732	1.572560549
9	495.745212	0.000164314	0.1282429	0.3885	0.3885	0.0001701	0.36552633
10	67.01203504	0.000370004	0.2386557	0.3829	0.3829	0.0012405	2.665132039
11	21.53347954	0.000159519	0.1387809	0.3946	0.3946	0.00039785	8.547301812
12	31.92199622	0.00023094	0.2000173	0.3517	0.3517	0.002392	5.138880245
13	154.3186227	0.00027384	0.1887216	0.3947	0.3947	0.0005553	1.192984933
14	41.67423324	0.000113186	0.1292613	0.3525	0.3525	0.0018364	3.945278575
15	807.198378	7.45872E-05	0.0973354	0.3801	0.3801	0.0001022	0.219636118

Tabla C.2.3. Datos estadísticos de ruido electroquímico al 0.1% wt de NaCl – Sistema 2

Día	Rp(StdDevV/StdDev)	Varianza (I)	L.I. (I)	Ba (V/dec)	Bc (V/dec)	icorr (A)	Vcorr (mm/año)
0	822.2797127	0.000670706	0.4534917	0.4323	0.4323	0.0001141	0.245217709
1	172.5778055	0.000115242	0.0768675	0.3337	0.3337	0.0004198	0.901898023
2	52.73192807	0.000180505	0.102093	0.351	0.351	0.0014451	3.104699961
3	76.67707076	0.000220045	0.1124626	0.3632	0.3632	0.0010284	2.209360051
4	42.48333712	0.000210491	0.1119488	0.3956	0.3956	0.0020217	4.343340022
5	490.3426244	6.90169E-05	0.0571033	0.413	0.413	0.0001829	0.392858881
6	541.0701811	0.000137785	0.0975639	0.3858	0.3858	0.0001548	0.332578978
7	105.7566875	0.000143374	0.1030592	0.3954	0.3954	0.0008117	1.743873573
8	38.47810588	0.000181301	0.1149127	0.3825	0.3825	0.0021582	4.636645844
9	22.60303617	0.000235368	0.1478442	0.4065	0.4065	0.00039045	8.388415627
10	489.4051981	0.000135196	0.1065335	0.3859	0.3859	0.0001712	0.36778361
11	30.17751519	0.000217837	0.1578889	0.372	0.372	0.0026763	5.749705932
12	79.37821321	7.78787E-05	0.0889627	0.3892	0.3892	0.0010645	2.286955339
13	99.29425392	0.000146083	0.1204752	0.3663	0.3663	0.0008009	1.72067549
14	45.30218774	0.000144298	0.1327317	0.3485	0.3485	0.0016702	3.588143287
15	11534.67974	0.000115341	0.1111669	0.3533	0.3533	6.65E-06	0.014286448

Tabla C.2.4. Datos estadísticos de ruido electroquímico al 0.01% wt de NaCl – Sistema 2





Día	Rp(StdDevV/StdDevI)	Varianza (I)	L.I. (I)	Ba (V/dec)	Bc (V/dec)	icorr (A)	Vcorr (mm/año)
0	226.0968503	0.000848889	0.8134259	0.5438	0.5438	0.0005222	1.121839847
1	37.17253382	0.000352996	0.2175051	0.54	0.54	0.0031539	6.775756107
2	13.07366529	0.000737334	0.4815131	0.2531	0.2531	0.0042031	9.029858684
3	32.67563105	0.00018079	0.099318	0.327	0.327	0.0021727	4.66777528
4	37.201761	0.000274946	0.1686422	0.4293	0.4293	0.0025054	5.38249408
5	199.5550375	0.000318415	0.1653564	0.4277	0.4277	0.0004653	0.999683964
6	18.99489016	0.000178137	0.1267081	0.5088	0.5088	0.0058155	12.49385573
7	14.07198631	0.000454692	0.192694	0.4092	0.4092	0.0063133	13.56333198
8	57.37367737	0.000725494	0.3438416	0.4222	0.4222	0.0015976	3.432351153
9	41.02599086	0.000260012	0.1379943	0.3735	0.3735	0.0019765	4.24636868
10	291.6386158	0.000297918	0.1351935	0.3868	0.3868	0.000288	0.618625201
11	41.95073908	0.000579062	0.262261	0.4392	0.4392	0.002273	4.883249178
12	47.05564495	0.00020253	0.079949	0.4392	0.4392	0.0020264	4.353482187
13	47.05564495	0.00020253	0.079949	0.3958	0.3958	0.0018262	3.923288365
14	53.08243583	0.000220425	0.0813572	0.3898	0.3898	0.0015943	3.425130808
15	14.88798279	0.000836089	0.1905311	0.3902	0.3902	0.0056902	12.2246822

Tabla C.2.5. Datos estadísticos de ruido electroquímico al 0.001% wt de NaCl – Sistema 2

### C.3. 3er Sistema Electroquímico: 3 – 0.001% wt NaCl

Día	Rp(StdDevV/StdDevI)	Varianza (I)	L.I. (I)	icorr (A)	Vcorr (mm/año)
0	8317.941931	3.6536E-07	0.1745755	3.126E-06	0.006715333
1	8317.941931	3.6536E-07	0.1745755	3.126E-06	0.006715333
2	47718.3572	3.69439E-08	0.0726694	5.449E-07	0.001170572
3	17991.19933	1.36375E-07	0.1459138	1.445E-06	0.003104726
4	15195.56271	6.77295E-08	0.1126965	1.711E-06	0.003675925
5	6459.90994	6.51082E-08	0.1154963	4.025E-06	0.008646831
6	19215.99974	3.38203E-08	0.0758496	1.353E-06	0.002906836
7	22912.31184	3.33267E-08	0.0966481	1.135E-06	0.002437892
8	4981.022721	3.80133E-08	0.2408223	5.22E-06	0.011214113
9	4310.274096	2.9616E-08	0.2334937	6.032E-06	0.012959211
10	5326.206109	1.25279E-07	0.172065	4.882E-06	0.010487343
11	4979.343687	9.79166E-09	0.4950468	5.222E-06	0.011217894
12	6197.533598	3.59743E-08	0.4383503	4.195E-06	0.0090129
13	4395.224569	1.13787E-08	0.1243143	5.916E-06	0.012708737
14	11971.4959	6.33099E-09	0.055734	2.172E-06	0.004665896
15	8793.549194	1.0794E-08	0.5164323	2.957E-06	0.006352128

Tabla C.3.1. Datos estadísticos de ruido electroquímico al 3% wt de NaCl – Sistema 3



Día	Rp(StdDevV/StdDevI)	Varianza (I)	L.I. (I)	Icorr (A)	Vcorr (mm/año)
0	5329.216464	2.65123E-08	0.5790636	4.879E-06	0.010481419
1	5329.216464	2.65123E-08	0.5790636	4.879E-06	0.010481419
2	5958.777366	1.03659E-08	0.1825616	4.363E-06	0.009374029
3	12865.15796	1.90804E-08	0.619828	2.021E-06	0.004341785
4	11954.09163	9.49917E-09	0.6846919	2.175E-06	0.004672689
5	11888.2936	1.00563E-07	0.3184702	2.187E-06	0.004698551
6	10317.90918	7.92889E-09	0.2039587	2.52E-06	0.00541367
7	20134.59348	5.78412E-08	0.7023701	1.291E-06	0.002774218
8	40816.42857	5.77664E-09	0.062063	6.37E-07	0.001368511
9	11895.69482	1.84452E-08	0.3599689	2.186E-06	0.004695628
10	21784.93241	1.59743E-07	0.1526232	1.193E-06	0.002564054
11	12669.15658	9.91437E-08	0.6576715	2.052E-06	0.00408956
12	35741.17455	7.91393E-08	0.0885336	7.275E-07	0.00156284
13	5981.820673	1.73029E-07	0.9878154	4.347E-06	0.009337918
14	13587.97584	1.08764E-08	0.4066051	1.913E-06	0.004110822
15	25909.78701	4.53163E-08	0.2228673	1.003E-06	0.002155855

Tabla C.3.2. Datos estadísticos de ruido electroquímico al 1% wt de NaCl – Sistema 3

Día	Rp(StdDevV/StdDevI)	Varianza (I)	L.I. (I)	Icorr (A)	Vcorr (mm/año)
0	46314.08944	4.83164E-08	0.2263363	5.614E-07	0.001206064
1	46314.08944	4.83164E-08	0.2263363	5.614E-07	0.001206064
2	143996.2994	2.09048E-09	0.0301752	1.806E-07	0.000387911
3	164906.8606	8.1135E-10	0.5677506	1.577E-07	0.000338723
4	30295.83139	1.53251E-09	0.1660605	8.582E-07	0.001843744
5	92291.98725	3.14518E-09	0.0597508	2.817E-07	0.000605229
6	45102.78387	5.01733E-09	0.080575	5.765E-07	0.001238455
7	71350.65359	1.81694E-08	0.9762758	3.644E-07	0.000782863
8	49151.42454	6.87888E-09	0.7796233	5.29E-07	0.001136442
9	80305.17322	1.88151E-08	0.3052544	3.238E-07	0.000695569
10	70185.56053	1.18251E-07	0.5262913	3.704E-07	0.000795858
11	61876.90786	1.21036E-09	0.0553374	4.202E-07	0.000902724
12	78617.67094	1.58204E-09	0.0762254	3.307E-07	0.000710499
13	203104.7423	2.03041E-09	0.0708381	1.28E-07	0.000275019
14	138241.6811	6.86561E-10	0.078212	1.881E-07	0.000404059
15	53509.07779	2.93804E-09	0.6413722	4.859E-07	0.001043893

Tabla C.3.3. Datos estadísticos de ruido electroquímico al 0.1% wt de NaCl – Sistema 3



Día	Rp(StdDevV/StdDevI)	Varianza (I)	L.I. (I)	icorr (A)	Vcorr (mm/año)
0	22509.37406	8.76772E-09	0.8462914	1.155E-06	0.002481533
1	22509.37406	8.76772E-09	0.8462914	1.155E-06	0.002481533
2	15583.15633	2.19944E-10	0.0972328	1.668E-06	0.003584495
3	17090.6473	1.11599E-09	0.1459831	1.521E-06	0.003268323
4	22314.19129	9.80848E-10	0.1733349	1.166E-06	0.002503239
5	19239.75691	5.85455E-09	0.2089946	1.351E-06	0.002903246
6	48399.6264	3.85616E-09	0.220185	5.372E-07	0.001154095
7	13488.90183	6.28365E-10	0.1104015	1.928E-06	0.004141016
8	58900.51501	3.74583E-09	0.3846169	4.414E-07	0.000948341
9	122287.1691	2.58065E-10	0.0627754	2.126E-07	0.000456775
10	31893.7829	5.06723E-10	0.1373502	8.152E-07	0.001751368
11	14477.42727	3.45543E-10	0.1839053	1.796E-06	0.003858265
12	19432.63286	1.89921E-10	0.2359397	1.338E-06	0.00287443
13	72357.82024	4.42101E-10	0.1377779	3.593E-07	0.000771966
14	30462.48207	3.23403E-10	0.1901911	8.535E-07	0.001833657
15	17587.70837	2.32544E-10	0.1877277	1.478E-06	0.003175954

Tabla C.3.4. Datos estadísticos de ruido electroquímico al 0.01% wt de NaCl – Sistema 3

Día	Rp(StdDevV/StdDevI)	Varianza (I)	L.I. (I)	icorr (A)	Vcorr (mm/año)
0	109937.9503	1.44291E-11	0.1706576	2.365E-07	0.000508084
1	109937.9503	1.44291E-11	0.1706576	2.365E-07	0.000508084
2	117894.5692	6.95672E-12	0.2127172	2.205E-07	0.000473794
3	99700.22309	1.00818E-10	0.7167504	2.608E-07	0.000560257
4	92687.1809	2.95419E-11	0.3594898	2.805E-07	0.000602648
5	124026.0617	2.38965E-11	0.4059412	2.096E-07	0.000450371
6	107981.639	1.59634E-11	0.5088916	2.408E-07	0.000517289
7	125280.0315	5.1406E-11	0.8355989	2.075E-07	0.000445863
8	61324.47085	2.51895E-11	0.3412866	4.24E-07	0.000910856
9	106080.4894	5.06021E-12	0.1273702	2.451E-07	0.00052656
10	163501.3826	1.47787E-11	0.2327198	1.59E-07	0.000341635
11	77851.68626	1.32908E-11	0.8149344	3.34E-07	0.000717489
12	64206.01602	9.85221E-11	0.8601343	4.049E-07	0.000869977
13	154739.4314	2.18196E-11	0.518516	1.68E-07	0.000360979
14	72449.5295	1.41917E-10	0.5923132	3.589E-07	0.000770988
15	42661.44325	6.39979E-11	0.4013902	6.094E-07	0.001309326

Tabla C.3.5. Datos estadísticos de ruido electroquímico al 0.001% wt de NaCl – Sistema 3

Finalmente se presentarán los valores experimentales de potencial, conductividad iónica y pH de este mismo tercer sistema (las gráficas de estos datos se encuentran en el apartado C.3 en las tablas C.3.6 – C.3.10).



Día	Potencial (V)		K (mS)	pH
	Electrodo de Trabajo 1	Electrodo de Trabajo 2		
0	-0.96	-0.96	19.62	5.99
1	-0.963	-0.963	18.08	6.13
2	-1.084	-0.966	17.03	6.33
3	-1.098	-0.968	16.2	6.26
4	-1.081	-0.97	16.86	6.34
5	-1.081	-0.97	13.73	6.11
6	-1.088	-0.97	15.53	5.9
7	-1.098	-1.092	15.31	5.98
8	-1.090	-1.085	14.61	5.93
9	-1.098	-1.066	15.3	6.24
10	-1.101	-1.086	16.07	6.19
11	-1.093	-1.093	15.32	6.33
12	-1.086	-1.089	15.84	6.3
13	-1.081	-1.099	15.27	6.4
14	-1.084	-1.093	14.81	6.34
15	-1.1	-1.098	16.33	6.3

Tabla 3.3.6. Datos experimentales al 3% wt NaCl

Día	Potencial (V)		K (mS)	pH
	Electrodo de Trabajo 1	Electrodo de Trabajo 2		
0	-1.057	-1.057	7.27	6.03
1	-1.080	-1.080	7.33	6.57
2	-1.082	-1.073	6.91	6.72
3	-1.060	-1.056	6.66	6.31
4	-1.073	-1.072	7.08	5.96
5	-1.073	-1.072	5.89	6.34
6	-1.062	-1.067	6.4	6.34
7	-1.053	-1.059	6.05	6.41
8	-1.055	-1.057	5.75	6.56
9	-1.030	-1.057	5.97	6.46
10	-1.071	-1.067	6.43	6.37
11	-1.065	-1.068	6.33	6.44
12	-0.944	-1.074	6.71	6.55
13	-1.061	-1.066	6.3	6.67
14	-1.061	-1.064	6.15	6.53
15	-0.984	-1.064	6.68	6.47

Tabla 3.3.7. Datos experimentales al 1% wt NaCl

Día	Potencial (V)		K (mS)	pH
	Electrodo de Trabajo 1	Electrodo de Trabajo 2		
0	-0.973	-0.973	1.002	6.5
1	-0.964	-0.964	0.937	6.42
2	-0.880	-1.013	0.883	6.64
3	-0.881	-0.904	0.893	6.52
4	-0.979	-0.996	0.951	5.96
5	-0.979	-0.996	0.796	6.34
6	-0.886	-0.991	0.883	6.34
7	-0.885	-0.991	0.886	6.41
8	-0.891	-0.949	0.858	6.56
9	-0.896	-0.980	0.878	6.46
10	-0.650	-0.892	0.911	6.37
11	-0.899	-0.992	0.903	6.44
12	-0.892	-0.994	0.939	6.55
13	-0.896	-0.973	0.902	6.67
14	-0.895	-0.979	0.836	6.53
15	-0.894	-0.894	0.938	6.47

Tabla 3.3.8. Datos experimentales al 0.1% wt NaCl



Día	Potencial (V)		K (mS)	pH
	Electrodo de Trabajo 1	Electrodo de Trabajo 2		
0	-0.824	-0.824	0.1028	6.38
1	-0.825	-0.825	0.1111	6.52
2	-0.861	-0.831	0.1002	6.9
3	-0.824	-0.833	0.1041	6.17
4	-0.819	-0.831	0.1085	6.15
5	-0.819	-0.831	0.099	6.1
6	-0.857	-0.831	0.0975	6.23
7	-0.867	-0.834	0.1043	6.4
8	-0.810	-0.838	0.102	6.63
9	-0.841	-0.829	0.1018	6.16
10	-0.831	-0.839	0.1075	6.16
11	-0.832	-0.838	0.1059	6.28
12	-0.832	-0.837	0.108	6.42
13	-0.828	-0.838	0.1063	6.51
14	-0.834	-0.841	0.1051	6.45
15	-0.834	-0.839	0.1152	6.52

Tabla 3.3.9. Datos experimentales al 0.01% wt NaCl

Día	Potencial (V)		K (mS)	pH
	Electrodo de Trabajo 1	Electrodo de Trabajo 2		
0	-0.75	-0.75	0.01951	6.38
1	-0.779	-0.779	0.01848	6.52
2	-0.77	-0.774	0.01944	6.9
3	-0.772	-0.772	0.0206	6.17
4	-0.787	-0.787	0.0217	6.15
5	-0.787	-0.787	0.0212	6.1
6	-0.782	-0.78	0.0229	6.23
7	-0.782	-0.784	0.0248	6.4
8	-0.791	-0.788	0.0265	6.63
9	-0.796	-0.792	0.0266	6.16
10	-0.807	-0.806	0.0433	6.16
11	-0.804	-0.803	0.0432	6.28
12	-0.809	-0.807	0.0526	6.42
13	-0.810	-0.808	0.052	6.51
14	-0.812	-0.811	0.0517	6.45
15	-0.814	-0.813	0.0555	6.52

Tabla 3.3.10. Datos experimentales al 0.001% wt NaCl



## Contenido del Disco Compacto – CD

El disco compacto anexo en este trabajo contiene toda la información generada en esta investigación.

La forma en como se despliega esta información se presenta en la Figura D.1

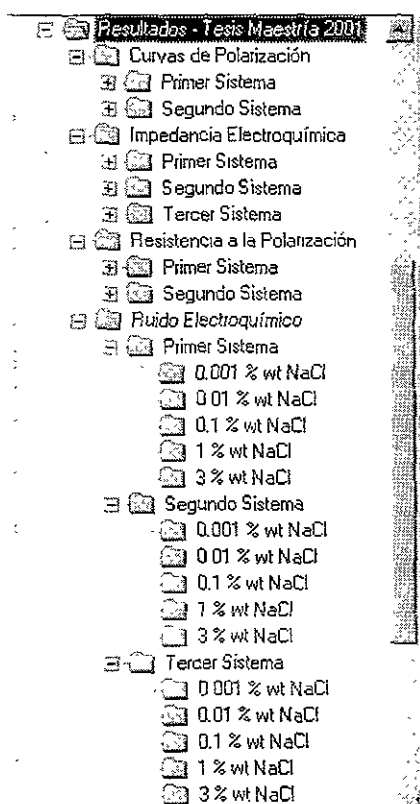


Figura D.1. Representación de la información contenido en el CD

Todos los resultados de esta edición electrónica contienen etiquetas en el archivo de lectura que identifican la información presentada, excepto a aquellos que corresponden a los resultados de la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica. Los archivos de lectura de esta última aparecen como se muestra en la Figura D.2

Res: C:\Resultados - Tesis Maestría 2001\Impedancia Electroquímica\Segundo Sistema\2.1 % wt NaCl01-2.txt

0.01	24257.97744	-5602.230479	24342.24	13.45176453
2.26E-02	23480.04462	-6629.297428	24398.14	15.76794567
2.60E-02	22676.82585	-7292.570629	24811.05	17.68100479
0.0201875	22029.62212	-7511.222132	23274.14	18.62977287
2.55E-02	21663.08546	-7794.464118	22084.31	20.66732055
3.22E-02	20889.73323	-7926.145248	20460.47	22.7382437
4.08E-02	17339.7071	-7941.952966	19071.97	24.6087613
5.15E-02	15900.69077	-8768.212126	17830.86	26.90583766
6.51E-02	14462.9433	-7731.595539	16399.83	28.10505389
0.23E-02	13133.91014	-7364.225588	15120.26	29.1702178
0.1030798	12635.09665	-6977.23229	13911.34	30.10260349
0.3314147	10998.12273	-6738.614641	12898.37	31.49602352
0.2550282	10658.48771	-6551.866949	12004.18	33.07938389
0.2099104	9114.820072	-6409.21817	11242.67	35.1291221
0.2552948	8139.082997	-6169.874731	10213.33	37.16412421
0.3252924	7137.495158	-5787.206905	9188.881	39.03571898
0.4237587	6156.013527	-5337.662956	8147.82	40.9273979
0.5255667	5265.654946	-4902.268125	7212.53	42.84389556
0.676878	4326.595763	-4425.155086	6330.253	44.35078087
0.8554672	3884.535592	-3925.428704	5522.562	45.30007123
1.081121	3175.091451	-3432.800178	4825.423	45.49637494
1.366448	2176.212303	-2964.278761	4207.711	44.88690507
1.726982	2647.155152	-2523.841834	3659.593	43.5203255
2.162645	2398.199108	-2121.504173	3201.962	41.49808969
2.758322	2201.0369	-1777.609231	2829.215	39.92515871
3.456365	2052.129469	-1485.828387	2533.518	38.90795664
4.406237	1932.00582	-1239.569268	2295.523	32.68621471
5.566814	1840.340842	-2033.366027	2110.816	29.31455677
7.036136	1767.762235	-860.9568922	1968.274	25.9675541

Figura D.2 Resultados de EIS en el software Adobe Acrobat

La primera columna corresponde a los valores de frecuencia ( $f$ , Hz), la segunda a los de Impedancia Real ( $Z'$ , ohm-cm<sup>2</sup>), la tercera a los de Impedancia Imaginaria ( $Z''$ , ohm-cm<sup>2</sup>), la cuarta a los del módulo de impedancia ( $|Z|$ , ohm-cm<sup>2</sup>) y la quinta a los correspondientes a ángulo de fase ( $\theta$ , ° radianes).

El espacio utilizado por este disco compacto es de 19, 282, 717 bytes y puede ser leído en versiones de Windows 95 y superiores.

Como se observa en la Figura D.2, el formato de todos los archivos corresponde al software comercial de marca registrada *Adobe Acrobat* versión 4.0. Todos los archivos están protegidos con clave personal para evitar el uso indebido de los mismos, por lo que el usuario solo tendrá acceso de lectura. El Imprimir, modificar o copiar no está permitido en este formato.

Para todas aquellas personas debidamente acreditadas que con fines académicos y de investigación deseen el acceso libre de estos archivos o bien los originales de los mismos, contactar al Departamento de Metalurgia del Edificio D de la Facultad de Química, UNAM (CU) con las siguientes personas:

1. Dr. Juan Genescá Llongueras: [genesca@servidor.unam.mx](mailto:genesca@servidor.unam.mx)
2. M. en C. Miguel Angel Hernández Gallegos: [hdz4@prodigy.net.mx](mailto:hdz4@prodigy.net.mx)

O bien a los teléfonos: 5622 52 25, 5622 52 34, 5622 52 37.

