

82



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

APLICACIÓN DE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA DETERMINAR LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN Y SU USO EN RECUBRIMIENTOS OBTENIDOS POR INMERSIÓN EN METAL FUNDIDO.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE: INGENIERO MECÁNICO ELECTRICISTA (ÁREA MECÁNICA)

P R E S E N T A N:

GUILLERMO VALENCIA RUIZ
JORGE PÉREZ ZÁRATE



294372

DIRECTOR DE TESIS
Dr. ARTURO BARBA PINGARRÓN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Durante una noche, en el momento más silencioso de la misma, estando yo acostado y en duermevela, mis siete personalidades sentáronse en rueda para hablar en susurros, en los siguientes términos:

Primera personalidad: -Aquí en este demente, he vivido durante todos estos años, sin hacer otra cosa que repetir sus penas durante el día y reavivar su aflicción, durante la noche. No puedo sufrir más mi sino, y me sublevo.

Segunda personalidad: -Hermana, tu sino es mejor que el mío, pues me atañe ser la personalidad alegre de este demente. Ríe cuando se siente alegre y canto en sus horas de felicidad, y con pies alados bailo sus más joviales pensamientos. Yo soy quien se subleva contra tan extenuante ser.

Tercera personalidad: -¿Y qué pensáis de mí, la personalidad agujijoneada por el amor, la forma ardiente de salvaje pasión y caprichoso deseos? Es la personalidad enferma de amor la que debe sublevarse contra este demente.

Cuarta personalidad: -Yo soy la más infortunada de todas vosotras, pues solamente me tocó el odio y los deseos destructivos. Yo, la personalidad tormentosa, la que nació en las sombrías cavernas del Averno, soy la que tiene más opción a sublevarse por servir a este demente.

Quinta personalidad: -No; soy yo, la personalidad de la imaginación, la que sufre hambre y sed, la condenada a vagar sin reposo en busca de lo ignorado y de lo increado..., soy yo, y no vosotras, quien tiene más derecho a sublevarse.

Sexta personalidad: -Y yo, la personalidad que trabaja, la agobiada trabajadora que con resignadas manos y mirada codiciosa va esculpiendo los días en representaciones y va dando a las nociones sin forma, perfiles nuevos y eternos...Soy yo, la aislada, la que más razones tiene para sublevarse contra este inquieto demente.

Séptima personalidad: -¡Qué raro que toda vosotras os sublevéis contra este hombre por gozar cada una de vosotras una comisión ordenada de antemano! ¡Ah! ¡Cómo desearía ser una de vosotras, una personalidad con un propósito y un sino definido! Pero no; no cuento con un propósito definido; soy la personalidad que no hace nada; la que se asienta en el silencioso y vacío espacio que no es espacio y en la época que no es época, mientras vosotras os anheláis recreándose en la vida. Referidme, hermanas, ¿quién debe rebelarse: vosotras o yo?

Al acabar de hablar la Séptima personalidad, las otras seis la miraron con sentimiento, pero no adujeron nada más; y al paso de la noche y hacerse más profunda, una tras otra se fueron a descansar, llenas de una nueva y feliz resignación.

Solo la Séptima personalidad se mantuvo despierta, mirando y observando a la Nada, que está al final de todas las cosas.

ÍNDICE

Prólogo.	1
Capítulo 1: Tipos de corrosión	
1.1 Definición de corrosión.	3
1.2 Diversos tipos de corrosión electroquímica.	4
1.2.1 Corrosión uniforme.	5
1.2.2 Corrosión galvánica.	5
1.2.3 Corrosión en grietas.	6
1.2.4 Corrosión por picadura.	6
1.2.5 Corrosión intergranular.	7
1.2.6 Corrosión por corrientes vagabundas.	8
1.2.7 Corrosión biológica.	8
1.2.8 Corrosión selectiva.	9
1.3 Corrosión bajo influencia simultánea de factores mecánicos.	9
1.3.1 Agrietamiento por corrosión bajo tensión.	10
1.3.2 Corrosión por fatiga.	10
1.3.3 Agrietamiento por hidrógeno.	11
1.3.4 Corrosión por erosión.	11
1.3.5 Corrosión por desgaste.	12
1.3.6 Daño por cavitación.	12
Capítulo 2: Algunos fundamentos de la termodinámica de la corrosión.	
2.1 Estructura de celda.	13
2.2 Energía libre de Gibbs.	14
2.2.1 Energía libre y constantes de equilibrio.	15
2.3 Reacciones redox.	16
2.3.1 Espontaneidad de las reacciones redox.	17
2.4 Ecuación de Nernst.	18
2.5 Corriente de intercambio.	19
2.6 Potencial estándar de electrodo.	20
2.6.1 Serie electromotriz.	21
2.7 Teoría del potencial mixto.	23

2.7.1 Reacción de reducción en la corrosión.	25
2.8 Celdas de concentración.	26
2.8.1 Pilas de corrosión.	26
2.8.2 Pilas de corrosión galvánica por heterogeneidades superficiales.	27
2.8.3 Pilas de corrosión por aireación diferencial.	28
Capítulo 3: Métodos para medir la velocidad de corrosión.	
3.1 Gravimetría.	29
3.2 Polarización.	30
3.2.1 Polarización por activación.	32
3.2.2 Polarización por concentración.	33
3.2.3 Polarización por resistencia.	34
3.3 Técnicas electroquímicas.	35
3.3.1 Aproximación de alto campo.	35
3.3.2 Aproximación de bajo campo.	38
3.4 Velocidad de corrosión.	41
3.5 Diseño de celda para electroquímica.	42
3.5.1 Electrodo de trabajo.	43
3.5.2 Electrodo auxiliar.	43
3.5.3 Electrodo de referencia.	44
3.5.4 Solución.	44
3.6 Técnicas electroquímicas usadas.	45
3.6.1 Técnicas potencioestáticas.	46
3.6.2 Técnicas potenciodinámicas.	46
3.7 Equipo de medición.	46
Capítulo 4: Desarrollo experimental.	
4.1 Aplicación de las técnicas electroquímicas en laboratorio.	49
4.1.1 Resistencia de polarización.	50
4.1.2 Extrapolación de Tafel.	51
4.2 Preparación de electrodos de trabajo.	52
4.3 Medio o electrolito.	53
4.4 Materiales empleados.	54

4.5 Desarrollo experimental.	55
4.5.1 Mecánica del experimento.	56
Capítulo 5: Resultados y Gráficas.	
5.1 Comportamiento del potencial respecto al tiempo.	57
5.1.1 Resultados.	57
5.1.2 Discusión.	59
5.2 Variación de la resistencia de polarización respecto al tiempo.	61
5.2.1 Resultados.	61
5.2.2 Discusión.	63
5.3 Acero 1018 en solución de sulfato de sodio.	64
5.3.1 Gráficas de polarización potencioestática.	64
5.3.2 Discusión.	65
5.4 Acero 1018 en cloruro de sodio.	66
5.4.1 Gráficas de polarización potencioestática.	66
5.4.2 Discusión.	67
5.5 Aluminizado en solución de sulfato de sodio.	68
5.5.1 Gráficas de polarización potencioestática.	68
5.5.2 Discusión.	69
5.6 Aluminizado en solución de cloruro de sodio.	70
5.6.1 Gráficas de polarización potencioestática.	70
5.6.2 Discusión.	71
5.7 Galvanizado en solución de sulfato de sodio.	72
5.7.1 Gráficas de polarización potencioestática.	72
5.7.2 Discusión.	73
5.8 Galvanizado en solución de cloruro de sodio.	74
5.8.1 Gráficas de polarización potencioestática.	75
5.8.2 Discusión.	75
5.9 Zinalquizado en solución de sulfato de sodio.	76
5.9.1 Gráficas de polarización potencioestática.	76
5.9.2 Discusión.	77
5.10 Zinalquizado en solución de cloruro de sodio.	78
5.10.1 Gráficas de polarización potencioestática.	78

5.10.2	Discusión.	79
5.11	Comparación de las probetas por posición.	80
5.11.1	Gráficas de comparación de las probetas por posición.	80
5.11.2	Discusión.	82
5.11.3	Gráficas de comparación de las probetas en cloruro de sodio.	83
5.11.4	Discusión.	84
5.12	Velocidad de corrosión.	86
5.12.1	Resultados.	86
5.12.2	Discusión.	91
Capítulo 6: Comentarios y discusiones.		
6.1	Métodos electroquímicos.	93
6.1.1	Método de extrapolación de Tafel.	93
6.1.2	Método de resistencia de polarización.	94
6.2	Uso del equipo.	95
6.3	Manejo de resultados.	96
6.4	Comparación entre recubrimientos.	97
6.5	Sugerencias globales.	97
Anexo. Manual de usuario: técnicas electroquímicas.		
I.	Métodos aplicados.	99
II.	Edición de un experimento.	100
II.1	Datos iniciales.	100
II.2	Parámetros de operación.	101
III.	Obtención de la velocidad de corrosión por el primer método de Stern.	103
III.1	Operaciones aplicadas por Voltmaster I.	104
Bibliografía.		107

PRÓLOGO.

La corrosión es un problema de gran relevancia económica e industrial. Los costos debido a pérdidas por corrosión se estiman alrededor del 3 al 5 por ciento del Producto Interno Bruto de un país industrializado (1). Estos valores incluyen solamente los costos ocasionados por medidas preventivas, de mantenimiento o por sustitución de piezas corroídas. Desde el punto de vista técnico es imposible evitar este fenómeno, debido a que es respuesta de los metales a una ley natural, imposición termodinámica. Sin embargo, los daños debidos a la corrosión pueden reducirse, e incluso evitarse.

El disponer de métodos rápidos y seguros para la medición de la velocidad de corrosión es de gran importancia, especialmente en lo que se refiere a la toma de decisiones ligada a aplicaciones prácticas. Los métodos analíticos directos como las medidas de pérdida de peso, requieren de tiempos relativamente largos. Además, estos métodos directos están en general restringidos a sistemas en los cuales no se forman capas adherentes de productos de corrosión.

Dada la naturaleza electroquímica de los procesos de corrosión, se han aplicado diferentes técnicas electroquímicas de medida con el objeto de determinar la velocidad de corrosión. Todos los métodos electroquímicos están basados en las leyes de Faraday que relacionan el flujo de masa por unidad de área y el tiempo con el flujo de corriente.

Las ventajas de los métodos electroquímicos residen en el tiempo de medida relativamente corto, alta fiabilidad y la posibilidad que ofrecen de controlar la corrosión de una manera continua. Por otra parte, la principal desventaja radica en la necesaria perturbación del sistema en corrosión, mediante un potencial externo impuesto, el cual puede conducir a cambios inevitables en la propiedades específicas del sistema como son: la estructura superficial, la rugosidad, la adsorción y absorción de hidrógeno, la formación de capas superficiales, los procesos de adsorción o absorción de inhibidores, reacciones redox superpuestas, etc. Además, todos los métodos electroquímicos son procedimientos de ajuste, los cuales presuponen un mayor o menor conocimiento de los mecanismos y cinética de las reacciones que tienen lugar en el sistema objeto de estudio.

Mientras las técnicas de corriente continua se han utilizado ampliamente en las mediciones de velocidad de corrosión, las técnicas de impedancia con corriente alterna han sido aplicadas sólo recientemente para este mismo propósito, y en la misma situación se encuentra la técnica de ruido electroquímico, donde las perturbaciones sobre el sistema a valorar son despreciables.

En el presente trabajo se presentan inicialmente los principios de la corrosión, así como formas en que se manifiesta y métodos para tener un cierto control sobre éstos para reducir sus efectos perjudiciales, seguido de una serie de fundamentos de electroquímica para comprender mejor las reacciones que ocurren en un sistema de este tipo. Continuando con una revisión de las técnicas de corriente continua que pueden utilizarse para determinar velocidades de corrosión, discutiéndose las ventajas y desventajas de los métodos de Extrapolación de Tafel y Resistencia de Polarización que son los utilizados en este trabajo, así como las formas de aplicar dichas técnicas en un laboratorio.

Se agrega al final un manual de usuario con las técnicas electroquímicas presentadas aquí, contando con el desglose de los parámetros necesarios para realizar tal fin.

El objetivo principal de este trabajo consiste en poner en funcionamiento y manejar un equipo especializado de electroquímica para implementar técnicas de este tipo para su uso en laboratorio y determinar la velocidad de corrosión de diversos sistemas. El segundo objetivo es aplicar las técnicas electroquímicas para la evaluación de recubrimientos obtenidos por inmersión en metales fundidos especialmente zinc (galvanizado), aluminio (aluminizado) y una aleación de zinc, aluminio y cobre (zinalquizado) a fin de valorar las posibilidades de aplicación de ellos, particularmente, del último, en zona costeras.

Además de los objetivos ya mencionados, se trata de conseguir cierto interés de los estudiantes de la carrera acerca de la corrosión, no solo sobre los aspectos termodinámicos y cinéticos de este fenómeno, sino también en el planteamiento nuevos sistemas de protección contra la corrosión o desarrollo de inhibidores o anticorrosivos antes de la fabricación de piezas o elementos de maquinas que, en su momento, puedan presentar algún tipo de corrosión o problemas con la corrosión (corrosión bajo tensión, por erosión, etc.).

CAPÍTULO 1:

TIPOS DE CORROSIÓN.

1.1 DEFINICIÓN DE CORROSIÓN.

Se entiende por corrosión a la reacción de un metal con el medio, generando como consecuencia su deterioro o destrucción. Debido a este fenómeno, el metal pierde su estado elemental y retorna al estado combinado de origen (formando minerales: óxidos, sulfuros, carbonatos, hidróxidos, etc.) donde los componentes químicos de los productos de corrosión tienen la misma composición química de los minerales. El término corrosión tiene diferentes definiciones para describir este fenómeno natural:

- Destrucción o deterioro de un material a causa de su reacción con el medio ambiente,
- Destrucción de materiales por otros medios distintos a los directamente mecánicos, y
- Proceso inverso de la metalurgia extractiva en virtud del cual los materiales metálicos tienden a volver al estado combinado en el que se encuentran de forma natural.

Pudiendo definirse como la alteración de los materiales provocada por el medio que los rodea.

La clasificación más usual de la corrosión es:

Corrosión húmeda: exposición del material a medios acuosos.

Corrosión seca: exposición del material a alta temperatura.

Otra diferencia notable entre la corrosión húmeda y la corrosión seca consiste en el mayor o menor grado de protección que aportan los productos de la corrosión. En la oxidación se forma una capa que por lo general establece una barrera de separación entre el metal y el medio corrosivo. En cambio, en la corrosión húmeda, los productos de la corrosión pasan al medio acuoso y aun cuando se forman compuestos insolubles, éstos pueden precipitarse a alguna distancia de la superficie metálica, aunque en el caso de cubrir la superficie del metal son mucho menos compactos y adherentes que las películas y capas producidas por oxidación. Esto quiere decir que, por lo general, los daños causados por la corrosión húmeda son superiores a los originados por la corrosión seca. Para que exista corrosión húmeda la condición indispensable es que el metal esté en contacto con un líquido o con una atmósfera húmeda (humedad relativa superior a 50%).

Un punto importante a tomar en cuenta es que el término corrosión se aplica al ataque electroquímico de los metales, por lo tanto, el enfoque que se toma es sobre la base de materiales metálicos primordialmente, ya que la corrosión se aplica específicamente a los ataques químicos y electroquímicos.

La corrosión metálica entonces, de acuerdo a la naturaleza del medio corrosivo, se denomina corrosión química, correspondiendo con la corrosión seca, y corrosión electroquímica correspondiendo con la corrosión húmeda. La corrosión electroquímica es un proceso espontáneo que supone la existencia de pilas galvánicas en la superficie del metal, produciéndose el deterioro en las zonas anódicas.

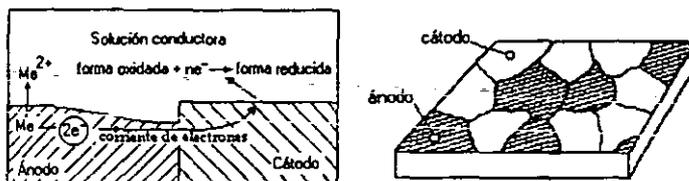


Fig. 1.1 a) y 1.1 b) Fenómeno de corrosión que se presenta en la superficie de un metal.

1.2 DIVERSOS TIPOS DE CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA.

Los fenómenos de corrosión pueden clasificarse de acuerdo con muy variados criterios como se muestra en la Tabla 1.1 Enseguida se revisan los tipos más comunes y se da una breve recomendación para su control.

Mecanismo	Medio Agresivo	Morfología	Acciones Físicas Simultáneas
- Oxidación directa (corrosión química o seca)	Atmosférica	Uniforme	Erosión-corrosión
- Corrosión húmeda (electroquímica)	De estructuras sumergidas	Galvánica	Corrosión bajo tensión
	De estructuras enterradas	Selectiva	Corrosión por cavitación
	Por gases calientes	Por picadura	Corrosión por frotamiento
	Por sales fundidas	Intergranular	Corrosión-fatiga
	Por agentes biológicos	Fisurante bajo tensión	Corrosión por corrientes vagabundas
	Por ácidos, etc.	Filiforme	
		Exfoliante	
		En resquicios, etc.	

TABLA 1.1 Clasificación de la corrosión bajo diferentes criterios.

1.2.1 CORROSIÓN UNIFORME.

Se manifiesta cuando el ataque se extiende casi por igual sobre toda la superficie expuesta de un metal. Este tipo de corrosión se puede clasificar dentro de las menos peligrosas ya que se puede determinar la velocidad de corrosión con ensayos sencillos y así determinar el tiempo de servicio útil de la pieza.

Los remedios contra la corrosión uniforme pueden consistir en: selección de un material más resistente al ataque del medio, uso de inhibidores, recubrimientos apropiados y protección catódica al metal.

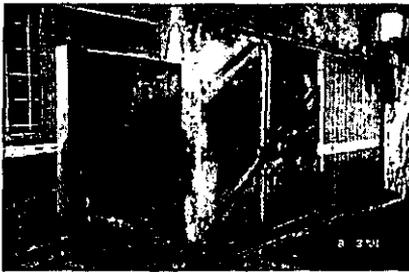


Fig. 1.2 Corrosión uniforme



Fig. 1.3 Corrosión galvánica

1.2.2 CORROSIÓN GALVÁNICA.

Este tipo de corrosión se origina cuando dos metales muy distantes entre sí en la serie galvánica¹ se ponen en contacto en el seno de un electrolito, creándose una diferencia de potencial en la pila, y estando la intensidad de corrosión relacionada directamente con la conductividad del medio corrosivo. El elemento más activo siempre se corroe, y de forma más intensa cuanto más distanciados se encuentren ambos metales en la serie galvánica.

Se precisa que una relación entre una área catódica grande y un área anódica pequeña es sumamente perjudicial, efecto de área. Una relación de esta índole dará lugar a una concentración del ataque en la zona anódica, mientras que en una relación contraria, el ataque se repartiría por una amplia zona y no revestiría gravedad.

¹ Explicada en el siguiente capítulo

Se recomienda que siempre que se unan dos metales de forma electroquímica distantes entre sí, debe evitarse que el metal más noble presente un área grande frente al metal que hace de ánodo. Cuando se acoplen dos metales distintos, éstos deberán separarse en cuanto sea posible, con un material aislante para impedir el contacto directo entre ambos.

1.2.3 CORROSIÓN EN GRIETAS.

Se presenta en las uniones de piezas metálicas entre sí o con un no metálico, siempre que en rendijas o resquicios (inferiores a 1 mm) se den condiciones de estancamiento de la solución, observándose un ataque corrosivo especialmente intenso cuando ésta contiene iones cloruro, Cl⁻.

Para prevenir este tipo de corrosión: conviene unir las placas con soldadura en lugar de tornillos o remaches, eliminar los sólidos en suspensión dentro del líquido y los depósitos superficiales diseñando recipientes para drenaje completo, evitar en el diseño de los recipientes en zonas de estancamiento, así como juntas no absorbentes.



Fig. 1.4 Corrosión en grietas.



Fig. 1.5 Corrosión por picadura.

1.2.4 CORROSIÓN POR PICADURA.

Este tipo de corrosión es frecuentemente difícil de descubrir dado el pequeño diámetro de las perforaciones, y por que las bocas de estas perforaciones están cubiertas no pocas veces con productos de corrosión. Es un tipo de ataque muy localizado y profundo que se manifiesta en forma de cavidad estrecha y profunda.

Inicialmente, el metal puede estar cubierto por una película pasivante, la cual debe sufrir localmente una rotura antes de que sea posible el crecimiento de una picadura. La iniciación puede ser debida a diferentes causas como heterogeneidades, daño mecánico, trabajo en frío del metal en una zona muy localizada, depósitos de suciedad, diferencias de composición en la solución, etc. Una vez rota la película se forma un elemento activo-pasivo, actuando como ánodo la zona del metal desnudo y como cátodo el metal pasivo, generándose una diferencia de potencial grande entre éstos. Se recomienda que si existe peligro de corrosión por picaduras, no deben utilizarse materiales propensos a ella.

Muy propensos a este tipo de ataque son los aceros inoxidable expuestos a soluciones aireadas que contienen iones cloruro o bromuro, debido a que la capa protectora (óxido de cromo) de potencial más noble, es perforado por los iones, dejando al descubierto el metal más electronegativo, con una desfavorable relación de áreas catódica-anódica.

1.2.5 CORROSIÓN INTERGRANULAR (INTERCRISTALINA)

Como la mayoría de los metales de uso práctico son policristalino, el ataque se presenta cuando el borde de grano es anódico respecto al grano, lo que representa otro tipo de corrosión muy localizada y catastrófica. En un metal, los bordes de grano son más propensos al ataque dado que los átomos metálicos están más débilmente empaquetados en la red cristalina, además de que las impurezas y segregaciones tienden a acumularse allí o puede darse un enriquecimiento o empobrecimiento de uno de los elementos aleantes. La pérdida total de peso del metal que sufre este tipo de ataque es pequeña, pero los granos pierden su adhesión y el metal se desintegra.

Especialmente susceptibles a este tipo de corrosión son los aceros inoxidable austeníticos tratados térmicamente de un modo inadecuado. El acero inoxidable, calentado en el margen de temperaturas de 500 a 750 °C, se sensibiliza a la corrosión debido a que las zonas contiguas a los bordes de grano se empobrecen en cromo. A estas temperaturas el carburo de cromo es insoluble en la solución sólida y precipita en los bordes de grano. Las zonas desprovistas de la concentración apropiada de cromo son atacadas por medios agresivos, mientras que los granos y el precipitado de carburo de cromo permanecen inalterados. Una causa muy parecida sucede en la corrosión inducida por la soldadura.

1.2.6 CORROSIÓN POR CORRIENTES VAGABUNDAS.

Corrientes vagabundas son aquellas corrientes eléctricas que circulan a través de un electrolito fuera de los circuitos previstos, y por lo general, una pequeña parte de la corriente principal. Pese a ello los efectos corrosivos pueden ser muy relevantes, dado que la corriente sigue recorridos de menor resistencia, tales como estructuras metálicas enterradas. La corrosión se produce en la zona donde la corriente fluye de la estructura que ha recorrido provocando una disolución anódica más intensa mientras más localizada se halle.

Una forma de prevención a este tipo de corrosión, es unir las estructuras eléctricamente, así la que se corroe se hace también catódica. Esta operación se conoce como drenaje.

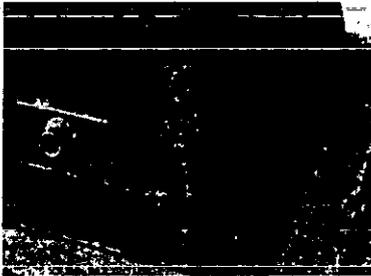


Fig. 1.6 Corrosión en un cordón de soldadura

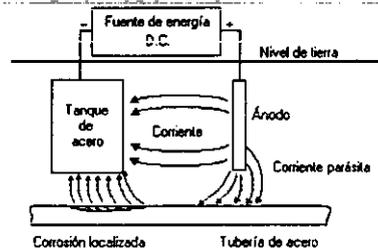


Fig. 1.7 Corrosión por corrientes vagabundas

1.2.7 CORROSIÓN BIOLÓGICA.

Microorganismos, como hongos y bacterias, crean condiciones que facilitan la corrosión electroquímica, particularmente en entornos acuosos donde estos organismos crecen sobre las superficies metálicas formando colonias discontinuas cuya presencia y subproductos del crecimiento de organismos (excreciones) modifican el entorno.

Esta actividad metabólica provoca el deterioro del metal: 1) produciendo un ambiente corrosivo, 2) creando celdas de concentración electrolítica en la superficie del metal, 3) modificando la resistencia de las películas superficiales, 4) influyendo sobre el nivel de reacción anódica o catódica y 5) modificando la composición del medio.

El crecimiento de las colonias propicia el desarrollo de celdas por concentración de oxígeno. Las áreas debajo de las colonias son anódicas, en tanto que las no afectadas son catódicas produciéndose perforaciones. Además, se reduce la tasa de difusión del oxígeno hacia el metal e incluso, si el oxígeno se llega a difundir en la colonia, los organismos tienden a consumirlo.

1.2.8 CORROSIÓN SELECTIVA.

Este tipo de corrosión se caracteriza por la eliminación preferencial de un elemento de una aleación sólida. Se presenta en aleaciones donde los elementos constituyentes difieren bastante entre sí en sus potenciales electroquímicos. El elemento más electronegativo se disuelve quedando una estructura esponjosa de malas propiedades mecánicas.



Fig. 1.8 Corrosión biológica

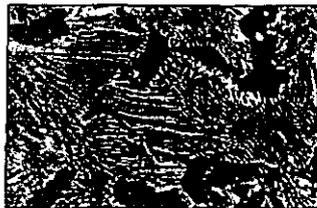


Fig. 1.9 Corrosión selectiva.
Ataque selectivo sobre la ferrita en un
acero hipoeutectoide.

1.3 CORROSIÓN BAJO INFLUENCIA SIMULTANEA DE FACTORES MECÁNICOS.

El deterioro provocado en un material metálico por un medio agresivo cuando el metal está sometido simultáneamente a un esfuerzo mecánico, por lo general, suele ser mucho más pronunciado y rápido que si sólo sufriera corrosión electroquímica o química. Según el tipo de sollicitación mecánica, el mecanismo de corrosión actúa y se propaga de manera distinta.

1.3.1 AGRIETAMIENTO POR CORROSIÓN BAJO TENSIÓN.

Este tipo de corrosión extremadamente localizado consiste en la formación de grietas profundas que se originan y propagan por un ataque electroquímico ayudado por una fuerza de tensión mecánica. Grietas muy finas se propagan a través del material finalizando en una fractura de la estructura, sin que se haya acercado normalmente el esfuerzo aplicado al esfuerzo permitido por diseño.

El hecho de que se produzcan las grietas dependerá de la intensidad del esfuerzo mecánico, de la temperatura, del tiempo, del estado superficial del metal, etc. Los esfuerzos pueden ser de cualquier origen: aplicados, residuales, térmicos o de soldadura.

Además de la composición del medio, la tensión ejerce una influencia decisiva sobre la aparición y el rápido progreso de las grietas. Cuanto mayor es la tensión aplicada al material, menor es el periodo de tiempo necesario para la ruptura del material. En cada caso de un metal en un medio corrosivo, se debe sobrepasar un valor determinado que puede ser alguna vez tan bajo como el 10% del límite elástico.

También, a medida que aumenta la temperatura se acorta el tiempo necesario para producir la fractura. En muchas de las aleaciones que pueden tensiofisurarse, se requiere de temperaturas superiores a los 100 °C para que se produzca la ruptura en un intervalo no demasiado largo. Esto no quiere decir que a temperaturas inferiores no se presenten grietas, pero el tiempo de incubación aumenta enormemente. Otro factor son las condiciones metalúrgicas como la orientación preferencial de los granos, composición y distribución de los precipitados, interacción entre las dislocaciones, existencia y distribución de fases, etc.

1.3.2 CORROSIÓN POR FATIGA.

La fatiga es la fractura de un material a través de un proceso de agrietamiento progresivo en el cual un cuerpo sometido a cargas fluctuantes o cíclicas desarrolla una grieta que crece paulatinamente hasta alcanzar un tamaño crítico, después del cual proviene la fractura en forma catastrófica.

La corrosión por fatiga depende también del medio corrosivo en el cual se expone el metal (contenido de oxígeno, temperatura, pH de la solución así como la composición de ésta) Las observaciones indican que la resistencia a la fatiga se reduce en la presencia de un medio corrosivo porque

se forman picaduras que actúan como concentradores de esfuerzos e inician la grieta. Como la corrosión es más intensa en la punta de la grieta, ésta sigue creciendo bajo efectos mecánicos y de corrosión.

1.3.3 AGRIETAMIENTO POR HIDRÓGENO.

Los metales se vuelven frágiles por que en algún momento de su existencia se desarrolla en su superficie una reacción de desprendimiento de hidrógeno, ya sea porque el metal se utilizó deliberadamente como electrodo fuente de electrones en una pila dedicada a la producción de sustancias, o porque partes del metal fueron zonas de fuente de electrones en procesos de corrosión.

En un metal que se corroe, la formación de átomos absorbidos sobre la superficie del metal es un proceso intermedio esencial en el desprendimiento de hidrógeno, siendo ésta la reacción de corrosión. Los átomos de hidrógeno absorbidos pueden experimentar desorción a través de una reacción de reducción, cuando las burbujas de hidrógeno se difunden por la disolución o se reúnen en forma de burbujas de hidrógeno gaseosas, y abandonan la superficie metálica.

Pero si se aleja de la superficie metálica hacia el interior, los átomos de hidrógeno pueden disolverse en el metal y convertirse en hidrógeno absorbido. Cuando un átomo de hidrógeno ocupa una posición intersticial, se produce cierto desplazamiento de los átomos en torno al átomo intersticial. De esta forma empieza a desarrollarse una presión que puede llegar a ser tan enorme que el metal llega a deformarse más allá de lo que corresponde a su límite elástico.

1.3.4 CORROSIÓN POR EROSIÓN.

La corrosión por erosión puede ser definida como la aceleración en la velocidad de ataque corrosivo al metal debido al movimiento relativo de un fluido corrosivo y una superficie del metal. El metal es removido de la superficie como iones en solución o como productos de la corrosión, los cuales son mecánicamente desprendidos de la superficie metálica. La corrosión erosión está caracterizada por la aparición en la superficie del metal de surcos, valles, hoyos, agujeros redondeados, las cuales generalmente se presentan en la dirección de avance del fluido corrosivo.

Muchos tipos de medios corrosivos pueden causar corrosión por erosión: gases, soluciones acuosas, sistemas orgánicos y metales líquidos por ejemplo. Los gases calientes pueden oxidar un metal y luego desprender la capa protectora de óxidos.

1.3.5 CORROSIÓN POR DESGASTE.

La corrosión por desgaste tiene lugar en las interfases entre materiales bajo carga (en servicio) sometidos a vibraciones y deslizamientos. La corrosión por desgaste aparece en forma de surcos rodeados de productos de corrosión. En el caso de la corrosión por desgaste de metales, se observa que los fragmentos de metal entre las superficies rozadas están oxidados y algunas capas de óxido se encuentran disgregadas por la acción del desgaste. Como resultado, se produce una acumulación de partículas de óxido que actúan como un abrasivo entre superficies con ajuste forzado, tales como la que se encuentran entre ejes y cojinetes. La corrosión por desgaste causa muchos deterioros debido a la destrucción de componentes metálicos y a la producción de óxidos, lo que puede llevar a una pérdida de tolerancia y a un aflojamiento de partes ajustadas a presión.

1.3.6 DAÑO POR CAVITACIÓN.

Este tipo de corrosión erosiva es causado por la formación e implosión de burbujas de aire, o cavidades llenas de vapor, en un líquido que se encuentra cerca de la superficie metálica. La cavitación ocurre en la superficie del metal donde el líquido fluye a gran velocidad y existen cambios de presión, tal y como se encuentran en impulsores de bomba y propulsores de barco. Con repetidas implosiones de burbujas de vapor, puede hacerse un daño considerable a la superficie del metal. Separando las películas superficiales y arrancando películas de metal de la superficie, la cavitación puede incrementar la velocidad de corrosión y originar desgastes superficiales.

Un daño por cavitación tiene un aspecto semejante a picaduras por corrosión, pero las zonas dañadas son más compactas y la superficie es más irregular en el caso de la cavitación. Este tipo de daños se atribuye parcialmente a efectos de desgaste mecánico. La corrosión interviene cuando el colapso de la burbuja destruye la película protectora.

CAPÍTULO 2:

ALGUNOS FUNDAMENTOS DE LA TERMODINÁMICA DE LA CORROSIÓN.

El estudio de los cambios energéticos asociados con las reacciones químicas cae dentro del dominio de la termodinámica, haciendo posible determinar las cantidades de energía encerradas en el sistema, e indicar si un proceso de corrosión puede ocurrir bajo ciertas condiciones.

Los metales en general, salvo los nobles, se encuentran en estado natural combinados con otros elementos químicos formando minerales, etc. Para obtener metales en estado puro se recurre a la extracción a partir de sus minerales, lo que en muchos casos requiere un gran aporte energético. La tendencia de los metales a volver a su estado natural de óxido metálico es más fuerte cuanto mayor es la energía necesaria para extraer el metal de sus minerales, dependiendo inevitablemente también del medio.

El conocimiento del potencial de electrodo tiene importancia relevante, ya que sirve para interpretar los mecanismos de corrosión electroquímica. Su medida permite establecer cuales son las regiones anódicas y catódicas en un sistema. La diferencia de potencial electroquímico es el origen de que unas regiones actúen anódicamente frente a otras que lo hacen catódicamente.

2.1 ESTRUCTURA DE CELDA.

Salvo excepciones, los procesos de corrosión tienen lugar en solución en presencia de una fase líquida y a través de la formación de iones metálicos, los cuales deben vencer una diferencia de potencial existente entre el estado previo en la red metálica, y el final en el seno de la solución, permaneciendo en el metal los electrones cedidos, figura 2.1.

La corrosión tiene lugar en una celda electroquímica, la cual se compone de dos electrodos y de dos conductores, iónico y eléctrico, que se conectan para formar un circuito completo a través del cual la carga puede moverse. La carga es llevada en parte por electrones del circuito y por iones en el electrolito, como se muestra en la figura 2.2, llevándose a cabo reacciones de oxidación y reducción de manera simultánea.

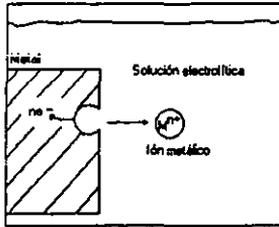


Fig. 2.1 Formación de un ión

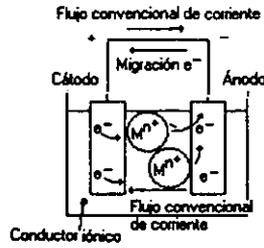


Fig. 2.2 Flujo de iones y electrones

Por definición, en una celda electroquímica, el electrodo en el cual ocurre la oxidación se llama ánodo y en el que ocurre la reducción cátodo. En condiciones normales, los electrones se transfieren directamente en la disolución desde el agente reductor hasta el oxidante. Así, al progresar la reacción se produce un flujo constante de electrones y por lo tanto se genera electricidad. La diferencia de potencial entre los electrodos se llama fuerza electromotriz o fem. Esta fuerza a su vez se conoce como voltaje o potencial de celda. Las semireacciones usan al propio metal como electrodos y como conductor del circuito externo. El conductor iónico normalmente es una película de solución acuosa en la superficie del metal.

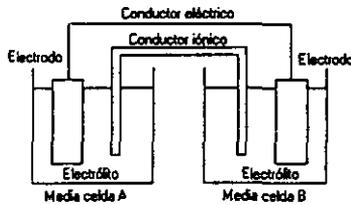


Fig. 2.3 Celda electroquímica

2.2 ENERGÍA LIBRE DE GIBBS.

Toda transformación química real que experimente un sistema deberá ser irreversible y, de acuerdo con los principios de la termodinámica a presión y temperatura constantes (condiciones usuales en los procesos de corrosión) la energía libre o potencial termodinámico del sistema disminuye, de modo que habrá equilibrio cuando la energía libre sea cero. La energía libre de Gibbs (G) o entalpía libre se define en términos de la entalpía (H), entropía (S) y temperatura (T) como sigue:

$$G = H - TS \quad \dots\dots\dots 2.1$$

El cambio de entropía

$$dH = dG + TdS \quad \dots\dots\dots 2.2$$

para cualquier proceso real que no es totalmente reversible es positivo, y dado que la temperatura absoluta siempre es positiva, el cambio de energía libre debe ser negativo en cualquier sistema que sufre un cambio espontáneo, relacionándose con el grado de espontaneidad del proceso que tiene lugar en un sistema. Como consecuencia, el signo de este valor puede usarse como un criterio de la dirección natural del proceso.

Cualquier proceso, en particular cualquier reacción química, debe entrar en una de tres categorías:

- $\Delta G < 0$, el metal es activo y puede haber corrosión. Es el caso más frecuente entre los metales de uso común. Termodinámicamente, el proceso realiza espontáneamente trabajo con su alrededor.
- Si $\Delta G < 0$, pero el metal en vez de presentar corrosión permanece aparentemente sin ser atacado, se dice que el metal está pasivado.
- $\Delta G = 0$ ó $\Delta G > 0$. El metal es indiferente a los agentes agresivos habituales, no siendo posible ninguna reacción de corrosión. Es el caso de los metales nobles. Si el cambio de energía libre del proceso es cero, entonces el sistema está en equilibrio. Si el cambio de energía libre es positivo, el proceso es no espontáneo, no ocurrirá bajo estas condiciones.

Por consiguiente, dG es la fuerza impulsora hacia el equilibrio y es la energía disponible para realizar trabajo. Una disminución de G representa la tendencia natural en un sistema a producirse. Sin embargo, esta energía es una función de estado (la temperatura es una variable de estado y la entropía es una función de estado) y no depende de la trayectoria que sigan los procesos, proporcionando solamente información de los valores iniciales y finales de energía, siendo necesario determinar la velocidad de corrosión mediante otro método.

2.2.1 ENERGÍA LIBRE Y CONSTANTES DE EQUILIBRIO.

Los cambios de energía libre en reacciones electroquímicas están relacionados al coeficiente de reacción, Q , por medio de la ecuación:

$$dG = dG^{\circ} + RT \ln Q \quad \dots\dots\dots 2.3$$

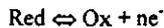
Siendo dG° la energía medida en el estado estándar (1 M, 25 °C) R la constante de los gases y T la temperatura absoluta. Tan pronto como empieza la reacción, la condición del estado normal ya no existe, ni para los productos ni para los reactivos, ya que ninguno permanece a la concentración de 1 M. Se utiliza dG para predecir la dirección de la reacción en condiciones diferentes del estado estándar.

Una condición de equilibrio químico es aquella en la cual las actividades de concentración de todas las especies involucradas están en equilibrio, por lo tanto, $Q = K$, donde K es la constante de equilibrio a presión constante, entonces no habrá fuerza neta que conduzca la reacción y por lo tanto será no espontánea, $dG = 0$, obteniéndose la relación:

$$dG^{\circ} = - RT \ln K \quad \dots\dots\dots 2.4$$

2.3 REACCIONES REDOX.

La corrosión metálica se debe a las reacciones de transferencia de carga en la interfase de un metal y el ambiente que lo rodea, tratándose de una reacción heterogénea sólido-líquido que transcurre por un mecanismo electrolítico. Una reacción de electrodo es de este tipo, pudiendo ser escrita en la siguiente forma general:



Tanto la oxidación como la reducción ocurren simultáneamente. No puede ocurrir una sin la otra; cada electrón cedido por una de las especies en el sistema es ganado por otra especie. Así, el sistema Redox puede consistir de:

- Un electrodo metálico sumergido en una solución que contiene iones del metal. La transferencia de carga tiene lugar en la forma de iones metálicos. En este caso Red (reducción) son los átomos metálicos en la superficie del electrodo y Ox (oxidación) los iones en la solución.
- Un electrodo conductor inerte en contacto con iones o moléculas en solución en un estado diferente de oxidación. La transferencia de carga se efectúa en la forma de electrones. A este tipo de electrodos se le conoce como un electrodo Redox.

2.3.1 ESPONTANEIDAD DE LAS REACCIONES REDOX.

Conocidos los potenciales estándar, se puede predecir el resultado de las reacciones redox en las mismas condiciones, lo siguiente es relacionar el potencial de celda con otras cantidades termodinámicas. Como se mencionó anteriormente, el decremento de energía libre en un proceso espontáneo es energía disponible para realizar trabajo, y a presión y temperaturas constantes, la máxima cantidad de trabajo que puede hacerse es:

$$dG = w_{\max} \quad \dots\dots\dots 2.5$$

En una celda electroquímica que opera reversiblemente no fluye corriente y por lo tanto el efecto Joule, I^2R , debe ser cero. Ningún cambio en la energía interna de la celda aparece como calor. Toda la energía química se convierte en energía eléctrica. Así, todo el trabajo realizado es entonces negativo. El trabajo eléctrico es el producto del movimiento de la carga en el tiempo a través de una diferencia de potencial. Si en una celda electroquímica la diferencia de potencial es E, y la carga es 1 mol de reacción en la que se transfieren n moles de electrones, entonces el trabajo eléctrico -w efectuado por la celda debe ser nFE. En esta relación, la constante de Faraday es necesaria para obtener coulombs.

$$-w = nFE \quad \dots\dots\dots 2.6$$

igualando la ecuación 2.5 con la 2.6

$$-dG = nFE \quad \dots\dots\dots 2.7$$

Bajo condiciones de estado normal, la energía libre estándar de la reacción de la celda se relaciona directamente con la diferencia potencial estándar a través de la celda, E° :

$$-dG^\circ = nFE^\circ \quad \dots\dots\dots 2.8$$

y como se vio anteriormente, está relacionada con su constante de equilibrio, entonces:

$$-nFE^\circ = -RT \ln K \quad \dots\dots\dots 2.9$$

despejando E

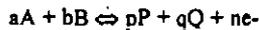
$$E^\circ = (RT/nF) \ln K \quad \dots\dots\dots 2.10$$

Usando los potenciales de electrodo individuales, y combinándolos algebraicamente se obtiene el potencial de la celda si la diferencia se toma de la manera usual:

$$dE = E(\text{cátodo}) - E(\text{ánodo})$$

2.4 ECUACIÓN DE NERNST.

Se mencionó que el cambio de energía libre en una reacción puede expresarse en función de la ley de acción de masas por la ecuación 2.3. Sustituyendo en ésta las ecuaciones 2.7 y 2.8 y considerando el sistema redox general:



se obtiene la ecuación de Nernst en función de la constante de equilibrio:

$$E = E^0 - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \frac{[P]^p [Q]^q}{[A]^a [B]^b} \quad \dots\dots\dots 2.11$$

Esta expresión representa el cambio de energía libre para la reacción en cuestión, donde R es la constante universal del gas, T es la temperatura absoluta, n es el número de carga de la reacción de electrodo (número de moles de electrones involucrados en la reacción), y F es la constante de Faraday. El valor de E en cada momento permite conocer en que sentido se desplazará una reacción redox cualquiera. En términos de corrosión, esto sirve para conocer en que condiciones tiene lugar la misma, y en cuales no existe riesgo. Una forma más básica de la ecuación de Nernst se escribe:

$$E = E^0 - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left[\frac{\text{RED}}{\text{OX}} \right] \quad \dots\dots\dots 2.12$$

El término RED representa las actividades químicas de todas las especies que aparecen en la reacción de reducción y el término OX las que aparecen en la de oxidación. En soluciones acuosas diluidas, el agua puede tratarse como un líquido puro dado que la cantidad de agua es mayor que cualquier otra. Para compuestos sólidos o líquidos puros, las actividades son constantes, así en la ecuación de Nernst su valor se considera uno.

Combinando las constantes a 25 °C y convirtiendo a logaritmo base 10, se consigue la forma más simple de la ecuación de Nernst para una reacción de electrodo:

$$E = E^0 - \left(\frac{0.05915}{n} \right) \log \left[\frac{\text{RED}}{\text{OX}} \right] \quad \dots\dots\dots 2.13$$

Alternativamente, la relación $dE_p = E(\text{cátodo} - \text{ánodo})$ puede usarse para combinar dos ecuaciones para las reacciones del electrodo en la ecuación de Nernst para una celda:

$$E = E^0 - \left(\frac{0.05915}{n} \right) \log \left[\frac{\text{productos}}{\text{reactivos}} \right]$$

Pueden aplicarse estas formas de la ecuación a los potenciales de electrodos individuales y a las diferencias de potencial de las celdas. En general, es más conveniente aplicar la ecuación de Nernst a un solo electrodo en cierto momento.

2.5 CORRIENTE DE INTERCAMBIO.

Cuando un metal se expone a una solución a temperatura ambiente tienden a disolverse. Muy cerca de la superficie metálica se forma una capa hidratada acompañada de un cambio de energía libre negativo.

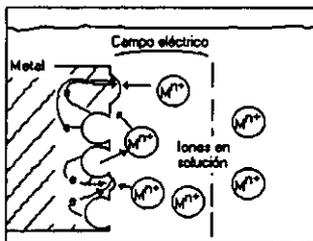


Fig. 2.4 Doble capa eléctrica.

Teóricamente, el metal no se disuelve a medida que evoluciona una reacción, ya que la reacción de oxidación ocurre de manera limitada, generándose una oposición al paso de más cationes en la solución. Dado que son partículas cargadas y junto a los electrones que permanecen en el metal, se establece un

potencial eléctrico, específico para cada sistema. El arreglo de cargas en la interfase es lo que se conoce como doble capa eléctrica.

La disolución continua solo hasta el punto donde el trabajo eléctrico realizado al mismo tiempo que los iones cruzan la doble capa eléctrica se balancea por la liberación de energía libre química que acompaña a la disolución, hallándose el electrodo en equilibrio con sus iones:



La reacción procedería a igual velocidad en los dos sentidos, proporcional a una cierta densidad de corriente denominada de intercambio, i_0 :

$$i_a = |i_c| = i_0$$

donde no intervienen elementos mecánicos, el equilibrio puede desarrollarse sobre un soporte inerte, con velocidades de oxidación y reducción equivalentes, es decir, deben ocurrir al mismo tiempo y a la misma velocidad global para evitar una concentración de carga eléctrica en el metal. La siguiente relación es conocida como de equilibrio termodinámico, no existe flujo de electrones medible, ni transformación química neta.

$$V_{\text{oxid}} = V_{\text{red.}} = i_0/nF$$

2.6 POTENCIAL ESTÁNDAR DE ELECTRODO.

Dado que la actividad para las sustancias puras es uno, aplicando la ecuación 2.14 a la 2.12 se obtiene una relación que describe la variación del potencial de electrodo en función de la actividad de sus iones en solución, y de manera más práctica, en función de sus concentraciones:

$$E = E^0 + \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln [\text{Me}^{n+}] \quad \dots\dots\dots 2.15$$

en equilibrio $dG = 0$, además $n \neq 0$ y $F \neq 0$, por lo tanto:

$$E^0 = - \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln [\text{Me}^{n+}] \quad \dots\dots\dots 2.16$$

En cada sistema se determina un valor que depende de la naturaleza de los electrodos, de la concentración de iones y de la temperatura. De esta última ecuación se puede determinar que,

- si la concentración de cationes es baja, el valor de E° es alto, correspondiendo a metales nobles,
- si la concentración de cationes es alta, el valor de E° es bajo, correspondiendo a metales activos.

De la ecuación 2.15 y tomando en cuenta los comentarios anteriores, si se aplica exteriormente un potencial diferente a E , el sistema evolucionará hasta alcanzar el potencial impuesto, por lo tanto:

- si $E_{\text{aplicado}} > E$, E aumenta siendo necesario que la concentración Me^{n+} aumente, desplazando el sistema hacia la oxidación,
- si $E_{\text{aplicado}} < E$, E disminuye siendo necesario que la concentración Me^{n+} disminuya, desplazando el sistema hacia la reducción.

Cualquier desviación de las condiciones de equilibrio, imponiendo potenciales mayores o menores que el de equilibrio, desplaza el potencial del electrodo, y modifica las magnitudes de velocidades anódicas y catódicas, produciendo un flujo de electrones y obteniendo corrientes medibles en oxidación y reducción.

2.6.1 SERIE ELECTROMOTRIZ.

El voltaje de celda medido se relaciona directamente con la reacción redox por medio de la suma de los voltajes medida en cada electrodo. Conocido un voltaje se puede conocer el otro mediante sustracción.

$$E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{oxidación}} + E^\circ_{\text{reducción}}$$

Pueden obtenerse tablas de potenciales de electrodo estándar si cualquier electrodo, operado bajo condiciones estándar, se designa como electrodo de referencia contra el cual los demás se compararán, asignándole arbitrariamente un potencial de cero en condiciones estándar (1 atm, 1 M y 25 °C). Se ha acordado seleccionar universalmente al elemento más simple, hidrógeno. Este electrodo se llama Electrodo Normal de Hidrógeno, abreviado ENH.

El proceso que se lleva a cabo en el electrodo, consiste en burbujear hidrógeno gaseoso en una disolución de ácido clorhídrico a 25 °C. En el interior se encuentra una placa de platino, la cual tiene dos funciones: primero, proporciona una superficie en la que puede llevarse a cabo la disociación de las moléculas de hidrógeno; segundo, sirve como un conductor eléctrico para el circuito externo.

Una reacción de reducción en un electrodo en estas condiciones, tiene un potencial que se llama potencial estándar de reducción. Por definición, el potencial de reducción del hidrógeno es cero:

$$E^{\circ}_{\text{reducción H}} = 0$$

y por lo tanto:

$$E^{\circ}_{\text{celda}} = E^{\circ}_{\text{oxidación metal}}$$

Se puede evaluar el potencial estándar de reducción al invertir la semireacción de oxidación. El resultado corresponde al patrón general: cuando se invierte una reacción de semicelda, E° cambia de signo. Así, conocido el signo de la fem, se puede predecir la espontaneidad de una reacción redox. Dependiendo de las condiciones, cualquier electrodo puede actuar como ánodo o cátodo:

$$E^{\circ}_{\text{oxidación H}} = 0$$

De igual manera:

$$E_{\text{celda}} = E^{\circ}_{\text{reducción metal}}$$

En muchas medidas potenciales prácticas, el ENH no puede usarse debido a que el hidrógeno reacciona con otras sustancias en la celda o porque éstas reaccionan con la superficie catalizadora de electrodo de platino en la que el potencial H^+/H_2 se establece, además de ser frágil y sensible a la contaminación. Se emplean entonces electrodos alternativos cuyos potenciales son conocidos con respecto al ENH. Dos de los electrodos que normalmente se usan para este propósito son:

- El electrodo de plata-cloruro de plata, Ag/AgCl, con un $E^{\circ} = 0.2221$ V, La concentración del cloruro es 1.0 molar, y
- El Electrodo de Calomel Saturado (ECS) con un $E^{\circ} = 0.244$ V. El ECS esta basado en mercurio en equilibrio con Hg^{2+} , y determinada la actividad por Hg_2Cl_2 (calomelanos). La solución no sólo se satura con Hg_2Cl_2 sino también con KCl, siendo la concentración de saturación arriba de 1.0 M. Como consecuencia, el potencial del ECS de referencia, siendo $E^{\circ} = 0.2680$ V con lo cual difiere significativamente.

SERIE DE POTENCIAL ELECTROQUÍMICO ESTÁNDAR		
	Reacción de actividad unitaria	Potencial de electrodo vs. Electrodo normal de H, E° (V)
Noble o catódico	$2F = F_2 + 2e^-$	+2.870
	$2SO_4^{2-} = S_2O_8^{2-} + 2e^-$	+2.010
↑	$Co^{2+} = Co^{3+} + e^-$	+1.810
	$Au^+ = Au^{2+} + e^-$	+1.690
	$Ce^{3+} = Ce^{4+} + e^-$	+1.610
	$Mn^{2+} + 4H_2O = MnO_4 + 8H^+ + 5e^-$	+1.510
	$Au = Au^{3+} + 3e^-$	+1.498
	$2Cl^- = Cl_2 + 2e^-$	+1.359
	$Tl^+ = Tl^{2+} + 2e^-$	+1.250
	$Mn^{2+} + 2H_2O = MnO_2 + 4H^+ + 2e^-$	+1.230
	$2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e^-$	+1.229
	$Pt = Pt^{2+} + 2e^-$	+1.200
	$2Br^- = Br_2 + 2e^-$	+1.065
	$Pd = Pd^{2+} + 2e^-$	+0.987
	$Ag = Ag^+ + e^-$	+0.799
	$2Hg = Hg_2^{2+} + 2e^-$	+0.788
	$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-$	+0.771
	$H_2O_2 = O_2 + 2H^+ + 2e^-$	+0.682
	$2I^- = I_2 + 2e^-$	+0.536
	$Cu = Cu^+ + e^-$	+0.521
	$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$	+0.401
	$Cu = Cu^{2+} + 2e^-$	+0.337
	$Sn^{2+} = Sn^{4+} + 2e^-$	+0.150
	$2H + 2e^- = H_2$	0.000
	$Pb = Pb^{2+} + 2e^-$	-0.126
	$Sn = Sn^{2+} + 2e^-$	-0.136
	$Ni = Ni^{2+} + 2e^-$	-0.250
	$V = V^{2+} + 3e^-$	-0.256
	$Co = Co^{2+} + 2e^-$	-0.275
	$Tl = Tl^+ + e^-$	-0.336
	$Cd = Cd^{2+} + 2e^-$	-0.403
	$Fe = Fe^{2+} + 2e^-$	-0.440
	$Cr = Cr^{3+} + 3e^-$	-0.744
	$Zn = Zn^{2+} + 2e^-$	-0.763
	$V = V^{3+} + 2e^-$	-1.186
	$Al = Al^{3+} + 3e^-$	-1.662
↓	$Mg = Mg^{2+} + 2e^-$	-2.363
	$Na = Na^+ + e^-$	-2.714
	$K = K^+ + e^-$	-2.925
Activo o anódico	$Li = Li^+ + e^-$	-3.045

Tabla 2.1 Serie Electromotriz

2.7 TEORÍA DEL POTENCIAL MIXTO.

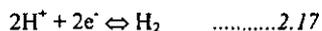
El tratamiento del comportamiento de la corrosión de metales y aleaciones, el cual se basa en el concepto de la teoría del potencial mixto propuesto por Wagner y Traud en 1938, postula que la reacción neta de corrosión es el resultado de dos o más reacciones electroquímicas independientes entre sí. Esta

teoría asume que las reacciones anódicas y catódicas ocurren en cualquier sitio de la superficie en constante cambio, con una distribución estadística de posición y tiempo de las reacciones individuales.

Para que exista una transformación electroquímica neta, es decir, para que se produzca una reacción, se necesita combinar dos semielementos para formar una pila. Cada uno de ellos será sede de una reacción parcial (semirreacción) y de la intensidad de la pila, una medida de la magnitud de la transformación. Las hipótesis para representar la teoría de potencial mixto se pueden resumir de la forma siguiente:

- Cualquier reacción electroquímica puede dividirse en dos o más reacciones parciales de oxidación y de reducción, y no puede existir acumulación de cargas.
- Durante la corrosión de una probeta metálica aislada, las velocidades totales de oxidación y reducción deben ser equivalentes.

Un material metálico es un conglomerado de unidades estructurales o granos metálicos, con retículos cristalinos con diferentes orientaciones y parámetros dimensionales y superficies de contacto entre ellos de características especiales. Tal situación fuerza una distribución de energías heterogénea que se traduce en diferentes potenciales electroquímicos entre las unidades estructurales y de éstas con relación a los bordes de grano, origen de las pilas locales de corrosión que hacen prácticamente imposible el equilibrio termodinámico. Por otra parte, la presencia de electrones y oxígeno disuelto, en mayor o menor concentración, está asegurada en los electrolitos naturales, de forma que sobre la superficie metálica tendrán lugar los procesos catódicos expresados en los equilibrios



que forzarán el desplazamiento del equilibrio en dirección de la oxidación metálica, siempre que en la pila formada el potencial estándar de éste sea inferior al de los anteriores.

La inevitable heterogeneidad del metal hará desempeñar a unas unidades estructurales el papel de ánodos y a otras el de cátodos, papeles normalmente intercambiables con el desarrollo del fenómeno de corrosión, de forma que frecuentemente se produce una penetración uniforme de la misma.

2.7.1 REACCIÓN DE REDUCCIÓN EN LA CORROSIÓN.

Un aspecto importante de la corrosión de los metales es el concerniente a la reacción de reducción necesaria para completar el circuito de la corrosión. Al consumirse los electrones que se transfieren al metal a consecuencia de la reacción de disolución del metal, la reacción de reducción del metal puede ser cualquier reacción que tenga un potencial más positivo que el potencial de equilibrio de la reacción de disolución del metal, siendo una reacción del tipo:



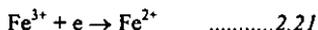
donde A es una especie receptora de electrones presentes en el electrolito que se encuentran en contacto con el metal que sufre la corrosión. En los electrolitos acuosos, los receptores de electrones inevitablemente presentes son los cationes H_3O^+ y el oxígeno disuelto, siendo las reacciones de reducción correspondientes:



o bien:



El electrolito también puede contener especies como los iones Fe^{3+} , en cuyo caso cabe que se desarrollen reacciones adicionales de reducción del tipo:



Si son posibles varias reacciones de reducción, donde sus potenciales de equilibrio son positivos respecto al potencial de equilibrio de disociación del metal, se adopta preferentemente la que es causa de la máxima corriente de corrosión, cuando se producen varias reacciones paralelas, la que proporciona la máxima corriente correspondiente al potencial dado controla la corriente.

Este punto se pone de manifiesto claramente por el aumento de velocidad de corrosión del hierro en una disolución oxigenada, regida por la reducción de oxígeno (ecuación 2.19), en comparación con la que se observa en un medio desoxigenado, regida por la reducción del hidrógeno (ecuación 2.18). Cuanto más alta sea la presión del oxígeno en la fase gaseosa, más alta será la velocidad de corrosión, dado que la solubilidad del oxígeno en el electrolito es proporcional a la presión.

En resumen, para que ocurra la disolución de un metal activo no es esencial que se produzca el depósito de un metal noble en la celda como reacción de reducción. Incluso, si la solución acuosa del electroíto no contuviera cationes, pero estuviera formada por una película de humedad iónicamente conductora, se podrían desarrollar otras reacciones de reducción, por ejemplo, desprendimiento de hidrógeno o reducción de oxígeno, y mientras estas reacciones tengan lugar continuará la disolución del metal activo.

2.8 CELDAS DE CONCENTRACIÓN

La celda galvánica opera bajo el principio de que la oxidación y la reducción de dos materiales distintos pueden llevarse a cabo simultáneamente y en forma separada, con la transferencia de electrones a través de un conductor externo que une las dos celdas con disolución. Ahora es vista en forma de pila para describir diferentes tipos de corrosión desde el punto de vista electroquímico.

2.8.1 PILAS DE CORROSIÓN.

Las pilas responsables de la corrosión húmeda son pilas galvánicas o de concentración, o una combinación de ambas. Sólo en el ánodo o en las zonas anódicas se da la corrosión, que consiste fundamentalmente en el paso del metal a la forma iónica:



En el cátodo o en la zona catódica el metal no se deteriora produciéndose en cambio una reducción del metal:



Causas de la Formación de Pilas de Corrosión.

Las pilas de corrosión se deben a diferencias de concentración, ya sea de: oxígeno (pilas de aireación diferencial), de iones H^{+} (variación del pH del medio), o de sales disueltas. En la corrosión

metálica en los medios naturales (corrosión atmosférica, corrosión marina y corrosión de suelos) la aireación diferencial juega un papel decisivo, mientras que en las industrias químicas las variaciones del pH o el gradiente de concentración de sales disueltas pueden ser las causas del ataque. El campo más importante lo constituyen las pilas de corrosión galvánica producidas por heterogeneidades superficiales.

Pueden citarse como causa de un orden más directamente cristalográfico:

- La anisotropía de los granos cristalinos: las diferentes caras que asoman a la superficie poseen potenciales diferentes,
- Los bordes de grano: por su configuración cristalina menos ordenada y por las segregaciones de impurezas o aleantes,
- Las dislocaciones que salen a la superficie: tienen una estructura menos compacta y por tanto más atacable que el resto de la red metálica, y
- Las zonas deformadas en frío: por presentar una red cristalina muy desorganizada suelen actuar de ánodos frente al resto de la superficie metálica,
- Otra causa son las discontinuidades o poros que se presentan en las películas de óxidos, hidróxidos o sales que se forman durante el proceso de corrosión. Generalmente los óxidos tienen un potencial más positivo que el metal puro y, cuando presentan poros aceleran la corrosión de una manera semejante a como lo hace un metal más noble que el metal base.

Conviene citar algunas causas externas que puedan ocasionar un ataque corrosivo, incluso en el caso de que el metal y el medio líquido sean perfectamente homogéneos, como son las diferencias de temperatura (las regiones más calientes actúan de ánodos) o campos eléctricos originados por corrientes parásitas (que pueden causar efectos desastrosos en estructuras enterradas, ductos, etc.) o el movimiento del medio líquido (que por lo general acaba por dar lugar a gradientes de concentración).

2.8.2 PILAS DE CORROSIÓN GALVÁNICA POR HETEROGENEIDADES SUPERFICIALES.

Aún cuando la concentración de oxígeno sea idéntica en todas las zonas de una disolución, el metal puede sufrir corrosión si en la superficie metálica se pueden distinguir regiones con distintos potenciales electroquímicos. Toda la superficie metálica se transforma entonces en una especie de mosaico de pequeñas pilas, que pueden ser visibles incluso a simple vista o por uso de microscopio.

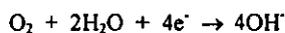
Las heterogeneidades superficiales pueden ser tales que las zonas anódicas conservan a lo largo del proceso de corrosión un potencial más negativo que el resto de la superficie, dándose entonces una corrosión localizada. Pero puede suceder también que durante el ataque corrosivo las zonas anódicas adquieran un potencial más positivo con formación de una capa de óxido pudiendo invertirse la polaridad de las zonas superficiales (a lo cual ayudará la disminución de concentración de O_2 en las zonas catódicas), haciendo ahora de cátodo las partes que antes hacían de ánodo. El resultado es entonces una corrosión que se extiende a toda la superficie.

2.8.3 PILAS DE CORROSIÓN POR AIREACIÓN DIFERENCIAL.

Un caso típico de pila de concentración se presenta cuando se vierte sobre una superficie de hierro una gota de solución salina, las zonas cercanas al borde de la gota son de más fácil acceso al oxígeno que la zona central, donde el oxígeno debe atravesar una capa mayor de agua (el O_2 se difunde lentamente a través del agua). Debido a ello, la superficie metálica contigua al borde de la gota hará de cátodo (mayor concentración de oxígeno) permaneciendo inalterada, mientras que la zona central hará de ánodo (menor concentración de O_2). En la zona central, la reacción de corrosión es:



Los electrones liberados se dirigen a través del retículo metálico hacia los bordes de la gota y reducen al O_2 a OH^{-} :



Los iones hidróxido (OH^{-}) producidos en la región catódica difunden hacia el centro de la gota y los iones Fe^{2+} originados en la zona central migran hacia los bordes. Al encontrarse, se precipita $Fe(OH)_2$. El hidróxido ferroso es blanco, pero al poco tiempo de producirse, empieza a observarse diversos colores que tienden al pardo rojizo, característico del $Fe(OH)_3$ (hidróxido férrico).

Así, en un metal las zonas aireadas permanecerán inalteradas y las zonas con acceso difícil de oxígeno se corroerán.

CAPÍTULO 3:

MÉTODOS PARA MEDIR LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN.

Los experimentos fundamentados en métodos electroquímicos para obtener la velocidad de corrosión están basados en una perturbación al sistema en estudio y en la medición de la respuesta obtenida por dichas perturbaciones, diferenciándose por sus características operacionales. La estimación de estas características, con el fin de obtener una información específica, permite seleccionar el método electroquímico más conveniente para justificar la cinética de una reacción determinada.

El trazo de una curva potencial-corriente en condiciones estacionarias no permite establecer una descripción detallada de la relación espacio-tiempo de los fenómenos que tienen lugar en la interfase metal-medio. Esta técnica permite únicamente acceder a la etapa más lenta que limita la velocidad del proceso.

Sin embargo, las mediciones de potencial-corriente bajo condiciones cuidadosamente controladas pueden proporcionar información sobre: velocidad de corrosión, películas y recubrimientos, tendencia a la pasividad, picadura y otros datos importantes.

3.1 GRAVIMETRÍA.

Históricamente, la medición de la pérdida de peso de un material en contacto con una disolución corrosiva fue la primera manera de tener una evaluación cuantitativa del proceso de corrosión. Después, se relacionó la cantidad de material ($m_i - m_f$ en g) disuelta por corrosión en un tiempo dado (t en años), con la densidad (ρ en g/mm^3) y área del material (A en mm^2) en cuestión para poder calcular la pérdida de espesor del material por unidad de tiempo de la siguiente manera.

$$V_{\text{corr}} = \frac{m_i - m_f}{\rho A t} \left(\frac{\text{mm}}{\text{año}} \right) \dots\dots\dots 3.1$$

Existen otras unidades de penetración de ataque conocidas, mpy (milipulgada por año), o μpa (micras por año) Es de tomar en cuenta que las unidades de penetración o tiempo, suponen que la

corrosión es uniforme. Esto trae como consecuencia, que si la corrosión no es uniforme, por ejemplo por picaduras donde se ataca una pequeña zona del material, las velocidades de corrosión reportadas serán más bajas a las que en realidad se observen dentro de la picadura y, por lo tanto, la falla por picadura se dará antes del plazo marcado para la corrosión uniforme. Hay que recalcar que por este método se puede evaluar la velocidad de disolución del metal en un medio dado, pero no proporciona idea alguna sobre el mecanismo corrosivo ni es posible hacer predicciones acerca de materiales nuevos.

Otra de las limitaciones prácticas de este método es que su sensibilidad está limitada a la sensibilidad de la balanza por lo que los ensayos realizados son siempre con condiciones de ataque muy severos (que no siempre representan las condiciones reales de corrosión) y son siempre destructivos. Por último, es importante remarcar que los valores de corrosión obtenidos por este método son valores promedio y ninguno tiene acceso a conocer los cambios de la velocidad de corrosión en cada momento, perdiendo valiosa información sobre la cinética misma del proceso de corrosión.

3.2 POLARIZACIÓN.

De la definición de corriente de intercambio, en ausencia de influencia externa y en virtud de la electroneutralidad en el equilibrio, la intensidad del proceso anódico y del proceso catódico son iguales a la intensidad de corrosión, $i_0 = i_{corr}$, magnitud eléctrica que se usa como medida de la velocidad de corrosión. El metal se corroe a un potencial característico de su naturaleza y la del medio conocido como potencial de corrosión, E_{corr} , llamado también potencial de reposo, mixto, característico o natural.

Cuando se rompe el equilibrio por una perturbación al sistema, es decir, si mediante una fuente de poder se modifica el potencial eléctrico a un cierto valor respecto al de corrosión, se obtiene una intensidad externa global:

$$i_T = i_0 - |i_c| \quad \dots\dots\dots 3.2$$

forzando al sistema a alcanzar el potencial aplicado, $E_{aplicado}$, Esta fuerza se conoce como polarización y la diferencia de potencial lograda, sobrepotencial, esta definida como:

$$\eta = E_{aplicado} - E_{corr} \quad \dots\dots\dots 3.3$$

Las velocidades de reacción en las reacciones electroquímicas, se encuentran limitadas por una barrera de potencial que separa el estado inicial del final. En estas reacciones electroquímicas se puede modificar tal barrera, la velocidad del proceso por tanto, mediante variaciones del potencial de electrodo, es decir, polarizando.

En valores de las barreras de potencial intervienen varios componentes individuales, los más significativos de los cuales, en corrosión, son:

- Polarización de activación, η_a .
- Polarización de concentración, η_c .
- Polarización de resistencia, η_r .

Los distintos tipos de polarización condicionan las etapas parciales del proceso de corrosión. En toda reacción de corrosión intervienen un cierto número de etapas en serie, la más lenta controla la velocidad del proceso global.

1. Generación de cationes y electrones en la interfase metal-medio en las áreas anódicas de las pilas locales
2. Adsorción y disociación de moléculas de oxígeno, seguida de una ionización mediante los electrones liberados en las áreas catódicas, en un medio neutro o alcalino
3. Transporte de productos de reacción, Me^{n+} y OH^- hacia la solución y de los reactantes en sentido contrario, a través de la capa de tránsito y difusión que rodea al electrodo.

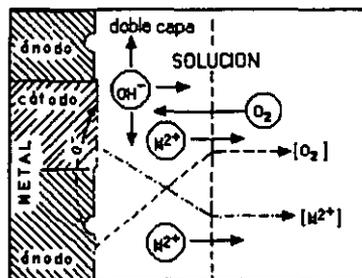


Fig. 3.1 Representación esquemática de las etapas parciales que intervienen en un proceso de corrosión.

Aun cuando intervengan en el proceso de corrosión las etapas parciales señaladas y distintos tipos de polarización, es muy frecuente, sin embargo, que en el desplazamiento del potencial de electrodo con

respecto a su valor de reposo, predomine normalmente el efecto de un tipo de polarización sobre otros, pudiendo despreciarse los demás.

3.2.1 POLARIZACIÓN POR ACTIVACIÓN.

La polarización por activación se refiere a un proceso electroquímico controlado por transferencia de carga. Cuando el proceso de transporte opere con velocidades relativamente altas con respecto a la reacción de transferencia de carga, se rige por las etapas de reacción en la interfase metal-electrolito.

La transferencia de carga a través de una superficie electrizada consiste esencialmente en el intercambio de electrones entre el electrodo y las partículas situadas en el lado de la interfase formada por la disolución. La transferencia de carga a través de una superficie electrizada implica que se produzcan transformaciones electroquímicas.

Si el proceso de transferencia no es muy rápido, la concentración de las especies reactivas será la misma en el electrodo que en el seno de la solución. La relación entre i_0 y $E_{aplicado}$ se encuentra en la ecuación de Butler y Volmer, que constituye la ecuación fundamental de la cinética electroquímica para transferencia de carga en electrodos, ya que expresa la velocidad de reacción de transferencia eléctrica bajo la influencia de un campo eléctrico.

$$i = i_0 e^{\left(\frac{\alpha_a \eta F}{RT}\right)} - i_0 e^{\left(\frac{-\alpha_c \eta F}{RT}\right)} \dots\dots\dots 3.4$$

donde i es la corriente neta, i_0 es la corriente de intercambio, η es el sobrepotencial, α es el coeficiente de simetría, R la constante de los gases, T representa la temperatura absoluta y F la constante de Faraday. Esta ecuación se representa en una gráfica de potencial-corriente la cual se conoce como curva de polarización. Esta expresión tiene dos casos límite: el primero cuando el sobrepotencial η es numéricamente pequeño se llama aproximación de bajo campo; y el segundo caso límite cuando η es elevado constituye la aproximación de alto campo, que se verán más adelante.

3.2.2 POLARIZACIÓN POR CONCENTRACIÓN.

Se refiere a reacciones electroquímicas controladas por difusión de reactivos en el electrolito. Predomina generalmente cuando la concentración de las especies reducibles es pequeña. Este tipo de control es muy común en medios neutros y en especial en corrosión atmosférica por la difusión del oxígeno a través de la película húmeda, controlando el proceso.

Cuando el transporte de alguna partícula a través de la capa de tránsito es la etapa que controla el fenómeno de corrosión, el límite se suele establecer en la reacción catódica de reducción. Las razones son varias:

- En las semireacciones catódicas difunden oxígeno hasta el metal, o hidrógeno hacia la solución, en forma de moléculas, sin carga eléctrica.
- En la semireacción anódica se producen y difunden cationes menos voluminosos y con una oferta prácticamente ilimitada, mientras no se consuma metal.
- El movimiento de las partículas con cargas se acelera por efecto del campo eléctrico.

Como consecuencia, pueden ignorarse los procesos de difusión durante la mayoría de las semireacciones anódicas de disolución metálica.

Cuanto mayor es la intensidad de la corriente, más pequeña es la concentración del catión en la superficie del electrodo, aproximándose a cero. La polarización por concentración infinita está próxima y la correspondiente densidad de corriente que produce este límite más bajo del valor de los iones se denomina densidad de corriente límite, que puede valorarse por la expresión:

$$i_L = \frac{DnFC}{\delta} \quad \dots\dots\dots 3.5$$

donde D es el coeficiente de difusión de la partícula, δ es el espesor de la capa de tránsito, C es la concentración de iones en la masa de la solución, n es el número de valencia y F la constante de Faraday. La polarización de concentración, a diferencia de la de activación, es muy sensible a la agitación del medio, porque al aumentar ésta se reduce δ . En caso de existir solo polarización de concentración, su valor vendría dado por la expresión:

$$\eta_c = \left(\frac{2.303RT}{nF} \right) \log \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad \dots\dots\dots 3.6.$$

La polarización catódica η_c , no se hace aparente hasta que la densidad neta de corriente se aproxima hasta i_L . Entonces se dispara η_c hasta que el valor alcanza un valor suficientemente negativo para que se produzca una nueva reacción en el electrodo o tienda a infinito. En la práctica, la polarización nunca alcanza valor infinito en lugar de esto se establece otra reacción del electrodo a un potencial algo más alto que el correspondiente a la primera reacción. Para soluciones ácidas, el control por difusión conducirá a ataques mucho mayores aún, debido a que al ser el volumen del hidrógeno mucho menor que el de oxígeno, difundirá a una velocidad sensiblemente más rápida que éste.

3.2.3 POLARIZACIÓN POR RESISTENCIA.

Cuando un metal se recubre de capas de productos de corrosión poco conductoras, o si la resistividad del electrolito en la vecindad del electrodo es elevada, tiene lugar un desplazamiento apreciable del potencial, tanto más importante cuanto mayor sea la corriente, por efecto de la caída óhmica entre la superficie metálica y el electrodo de referencia. El término IR falsea las lecturas de potencial, aunque la caída de tensión en el seno del electrolito puede minimizarse conectando un puente salino, utilizado para evitar la contaminación del electrolito durante la medida del potencial, con una sonda Luggin y presionando el extremo capilar de la misma contra la superficie del electrodo. La polarización óhmica se incrementa linealmente con la densidad de corriente. En casos extremos, de formación de películas de óxidos aislantes, la polarización de resistencia puede elevarse a varias decenas o centenares de voltios.

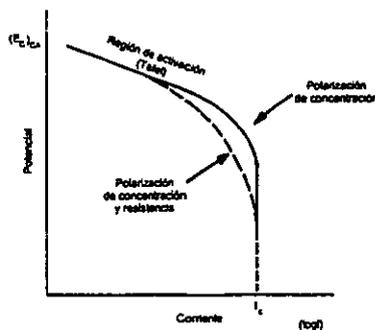


Fig. 3.2 Aparición de polarización en la zona catódica.

3.3 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.

Dado que en el equilibrio no se puede medir la velocidad de corrosión de forma directa, se tiene que utilizar la ecuación de Butler y Volmer. Retomando la polarización por activación, se definirán ahora los conceptos de potencial de alto y bajo campo, aplicados a las técnicas de extrapolación de Tafel y resistencia de polarización respectivamente.

3.3.1 APROXIMACIÓN DE ALTO CAMPO.

Para valores de sobrepotencial elevados comparados con la situación de equilibrio, la ecuación de Butler-Volmer puede ser simplificada por aproximación. Para sobrepotenciales muy positivos, o muy negativos, la contribución de la reacción catódica y anódica parcial, puede ser despreciada esto es respectivamente:

$$e^{\left(\frac{\alpha_a \eta F}{RT}\right)} \rightarrow 0, \quad e^{\left(\frac{-\alpha_c \eta F}{RT}\right)} \rightarrow 0$$

para $\eta > \pm 100$ mV, se tiene:

$$i = i_0 e^{\left(\frac{\alpha_n F \eta}{RT}\right)} \quad \dots\dots\dots 3.7$$

$$\ln i = \ln i_0 + \frac{\alpha_n F \eta}{RT}$$

por el cambio de ln a log:

$$\eta = \frac{2.303RT}{\alpha_n F} \log \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad \dots\dots\dots 3.8$$

tomando $\beta = \frac{2.303RT}{\alpha_n F}$ y sustituyendo:

$$\eta = \beta \log \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad \text{ó} \quad \eta = \beta (\log i - \log i_{\text{corr}}) \quad \dots\dots\dots 3.9$$

La ecuación anterior corresponde a la forma general $y = bx + a$. Entonces, una representación gráfica $\log i - E$ debe ser una línea recta de pendiente b y ordenada en el origen a . Estas ecuaciones en forma general se consideran análogas a:

$$\eta = a \pm \beta \log i_x$$

y se conoce como ecuación de Tafel, donde η es la polarización, i_x la densidad de corriente anódica o catódica, a la constante de Tafel y β la pendiente de Tafel. Experimentalmente, el flujo de corriente varía linealmente con la magnitud de la desviación que tiene el potencial de equilibrio.

Método de Extrapolación de Tafel

Las pendientes de Tafel anódica y catódica, β_a y β_c , pueden determinarse por extrapolación, de las ramas anódica y catódica de la representación gráfica E vs. $\log i$. Por lo general, se expresan en unidades de mV/década. Las rectas de Tafel permiten determinar la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} , en el potencial de corrosión, E_{corr} .

Al incrementar la desviación en la dirección anódica, se estimula la velocidad de disolución del metal. Se aprecia también, la conducta que sucedería en el caso de que el metal se desvíe del equilibrio, pero ahora en dirección negativa o catódica.

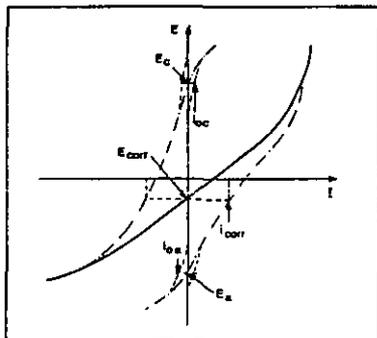


Fig. 3.3 Diagrama de polarización de un electrodo mixto en el que ambas reacciones parciales muestran polarización por transferencia de carga

Para una mejor apreciación de la figura anterior se utilizan los diagramas de Evans. La intersección de las pendientes de Tafel corresponde con un punto en el eje de potencial el cual es el potencial de corrosión E_{corr} , y en el eje de la corriente la denominada corriente de corrosión i_{corr} . Este método se conoce también como método de intersección.

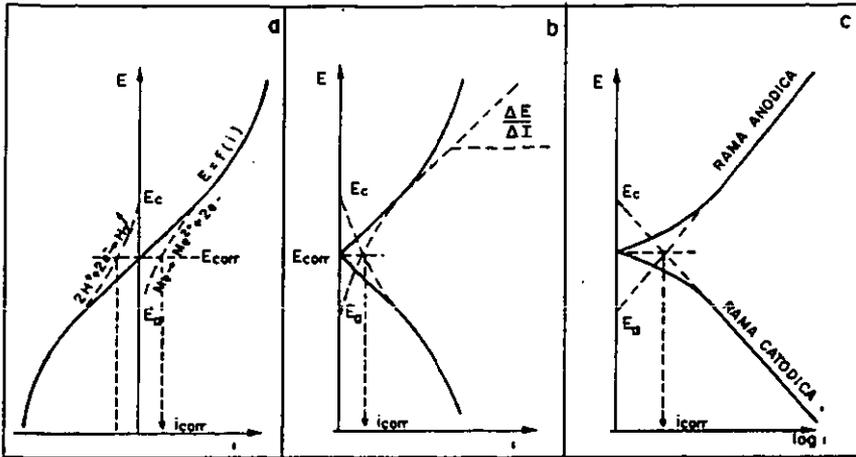


Fig. 3.4 Representación de las curvas potencial corriente para fenómenos de corrosión en los que sólo participan factores de polarización de activación. a) Curva experimental en trazo continuo. En trazos discontinuos, las curvas correspondientes a los procesos anódico y catódico. b) Forma de trazar el diagrama de Evans en coordenadas normales. c) Diagrama de Evans en coordenadas semilogarítmicas (E - log i)

Validez y utilidad de la extrapolación de Tafel

Las curvas de polarización pueden obtenerse en estado estacionario o no estacionario, en condiciones galvanostáticas o potentiostáticas, polarizando el electrodo hasta $\eta \gg RT/F$. Debido precisamente a esta elevada polarización aplicada al electrodo de trabajo, es posible que puedan tener lugar cambios irreversibles.

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 ácidas débiles, neutras o alcalinas, la densidad de corriente de corrosión viene determinada por el proceso de reducción del oxígeno, el cual está controlado por difusión.

$$i_{\text{corr}} = i_{\text{anódica}} (E = E_{\text{corr}}) = i_1 \text{ O}_2$$

donde i_1 es la densidad de corriente límite de difusión para la reducción del oxígeno. Bajo estas condiciones, se forman sobre la superficie del metal capas voluminosas y porosas de productos de

corrosión. De aquí que la velocidad de corrosión deba ser fuertemente dependiente del tiempo y de las condiciones hidrodinámicas. En este caso, la comparación entre los resultados analíticos y electroquímicos resulta ciertamente difícil. Para sobrepotenciales mayores a 300 mV pueden encontrarse desviaciones de la conducta de Tafel, no siendo lineal, por lo que el límite de aplicación del método cae dentro de este rango.

3.3.2 APROXIMACIÓN DE BAJO CAMPO.

Para el caso límite $\eta \rightarrow 0$, sin embargo, para aplicaciones prácticas un valor bajo de sobrepotencial se toma normalmente el valor $|\eta| < 0.05$ V, la ecuación de Butler-Volmer se puede simplificar entonces a:

$$i = i_0 \frac{nF\eta}{RT} \quad \text{y} \quad \eta = \frac{iRT}{i_0 nF}$$

Así, para sobrepotenciales pequeños la curva se puede considerar lineal. La pendiente de la curva de polarización ($\Delta\eta/\Delta i$) tiene dimensiones de resistencia eléctrica y se conoce como resistencia de polarización, R_p , representa la resistencia de la transferencia de carga. Un valor de i_0 grande significa un valor de resistencia de transferencia de carga pequeño y una velocidad de reacción grande o viceversa.

$$R_p = \frac{RT}{i_0 nF} \quad \dots\dots\dots 3.10$$

Resistencia de polarización.

La resistencia de polarización se define como la tangente a la curva de polarización en el potencial de corrosión, E_{corr} . En el caso de una reacción sencilla controlada por transferencia de carga, la i_{corr} está relacionada con R_p por la ecuación de Stern y Geary.

$$i_{\text{corr}} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)R_p} \quad \dots\dots\dots 3.11$$

donde β_a y β_c , son las pendientes de Tafel de las reacciones anódica y catódica.

La determinación de la R_p se lleva a cabo en las proximidades del E_{corr} , generalmente ± 25 mV, de preferencia con un barrido potenciodinámico. Para una determinación cuantitativa de la i_{corr} de acuerdo a las ecuaciones anteriores, R_p y β deben ser determinadas simultáneamente. Asimismo, debe hacerse notar que las medidas experimentales de R_p contienen contribuciones de resistencias óhmicas tales como: la capa de electrolito entre el sistema de medición y el material, capas superficiales, hilos eléctricos, etc. El error debido a la no-compensación de estas resistencias puede ser considerable, con la consiguiente evaluación de velocidades de corrosión por defecto.

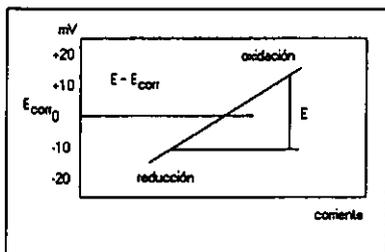


Fig. 3.5 Comportamiento de la resistencia de polarización cerca del potencial de corrosión

La evaluación de la i_{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 incluye los fenómenos dependientes del tiempo y del potencial, así como los procesos superpuestos.

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 en corrosión y la absorción de H_2 en el seno del mismo, pueden dar lugar a efectos de histéresis en las curvas de polarización, afectando entonces los valores medidos en la R_p .
- Las medidas de la R_p están también influenciadas por la adsorción de los productos intermedios de la reacción formados en el proceso de disolución anódica. El grado de protección de estos es dependiente de diferentes parámetros específicos del sistema como son: potencial, pH, estructura superficial, tiempo de polarización, etc.
- En presencia de inhibidores, se puede obtener un comportamiento de polarización irreversible del sistema en corrosión, debido a los procesos redox y de adsorción y absorción.

Validez y utilidad de las medidas de la R_p .

En la ecuación $i_{\text{corr}} = \beta/R_p$ donde $R_p = (dE/di)|_{i=0}$, el valor de β varía con el contenido del inhibidor, precisamente el parámetro que se desea controlar. Entonces el método de determinación de la velocidad de corrosión es tanto más útil en cuanto las condiciones, bajo las cuales el factor β permanece constante, son más diversas. Para establecer los casos donde los métodos de medida de la R_p son aplicables en la determinación de la velocidad de corrosión, es necesario precisar los siguientes parámetros:

- 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 del electrolito.

Los casos en los cuales el método es más útil, son aquellos en los cuales un mismo valor de β permanece válido para una gran variedad de valores de un máximo de estos parámetros.

Si el proceso catódico está controlado por difusión, alcanzando una intensidad límite o que el proceso anódico se vea influenciado por un proceso de pasivación, entonces las pendientes de Tafel se hacen infinitas, resultando la ecuación:

$$i_{\text{corr}} = \frac{\beta_a}{2.303R_p}, \quad i_{\text{corr}} = \frac{\beta_c}{2.303R_p} \quad \dots\dots\dots 3.12 \text{ y } 3.13$$

permitiendo utilizar el método de R_p cuando el de intersección no resulta aplicable.

Para metales desnudos en electrolito acuoso, las pendientes de Tafel toman el valor entre 60 y 120 mV, por lo que si no se conocen sus valores reales, se puede utilizar una aproximación tomando en las pendientes el valor de 120 mV para ambas.

$$i_{\text{corr}} = \frac{0.026}{R_p} \quad \dots\dots\dots 3.14$$

3.4 VELOCIDAD DE CORROSIÓN.

Conocida la i_{corr} , se puede calcular la velocidad de corrosión de acuerdo con la Ley de Faraday:

$$Q = \frac{nFW}{M} \text{ (C)} \quad \dots\dots\dots 3.15$$

donde Q es la carga en Coulombs, n es el número de electrones involucrados en la reacción, F la constante de Faraday, W la masa de las especies electroactivas y M el peso molecular de las especies. De la ecuación 4.15 despejando W:

$$W = \frac{QM}{nF} \quad \dots\dots\dots 3.16$$

La relación M/n es conocida como peso equivalente, PE, y $Q = It$, carga por tiempo. Dividiendo a W por el tiempo, se encuentra una relación que proporciona información acerca de la pérdida de peso por unidad de tiempo que sufre un metal:

$$\frac{W}{t} = \frac{IPE}{F} \left[\frac{\text{gr metal}}{s} \right] \quad \dots\dots\dots 3.17$$

La cual se considera como la velocidad de corrosión del metal. Las unidades manejadas proveen solamente información de pérdida de peso. Para expresar las unidades de manera que se obtenga información de penetración, se divide la ecuación 3.17 por el área del metal con lo que se obtiene densidad de corriente, y se realizan las siguientes conversiones:

$$V_{corr} = i_{corr} \left[\frac{A}{cm^2} \right] M \left[\frac{xgrmetal}{1mol} \right] \frac{1}{n} \left[\frac{1mol}{1eq} \right] \left[\frac{1 \text{ cm}^3}{\rho \text{ grmetal}} \right] \left[\frac{10mm}{1cm} \right] \left[\frac{3600s}{1hr} \right] \left[\frac{24hr}{1dia} \right] \left[\frac{365dias}{1año} \right]$$

$$V_{corr} = 3268 i_{corr} \frac{PE}{\rho} \left[\frac{mm}{año} \right] \quad \dots\dots\dots 3.18$$

Ecuación que da la velocidad de corrosión en mm por año. Convirtiendo centímetros a milipulgadas obtenemos:

$$V_{corr} = 0.128 i_{corr} \frac{PE}{\rho} \left[\frac{mpy}{año} \right] \quad \dots\dots\dots 3.19$$

para cualquiera de las dos ecuaciones, las unidades manejadas son:

$PE = \text{peso equivalente de la especie que se corroe en g (Masa atómica / valencia)}$

$\rho = \text{densidad en g/cm}^3$

$i_{\text{corr}} = \text{densidad de corriente de corrosión en A/cm}^2$

y mpy significa milipulgadas por año

3.5 DISEÑO DE CELDA PARA ELECTROQUÍMICA.

Una celda electroquímica típica consiste de tres electrodos (electrodo de trabajo, auxiliar o contraelectrodo y de referencia) junto con características para el control de flujo de solución y el estado de aeración.

Debe recordarse que una semicelda contiene solamente un electrodo, que es el punto donde la conducción cambia de iónico a eléctrico. Una reacción de semicelda ideal no puede contener un conductor eléctrico explícitamente, pero una semicelda física real correspondiente a esa reacción si debe contenerlo para hacer contacto eléctrico externo. El conductor eléctrico puede ser una parte activa de la reacción electroquímica o puede ser un conductor inerte que no toma parte activa en la reacción del electrodo. En soluciones acuosas, el platino es generalmente empleado como electrodo inerte. En casos donde el platino no puede emplearse, se usan otros materiales como carbono o tungsteno. Es necesario asegurar que el material del electrodo inerte sea verdaderamente inerte, en el sentido que no reaccione, química o electroquímicamente, bajo las condiciones que se impondrán durante su uso.

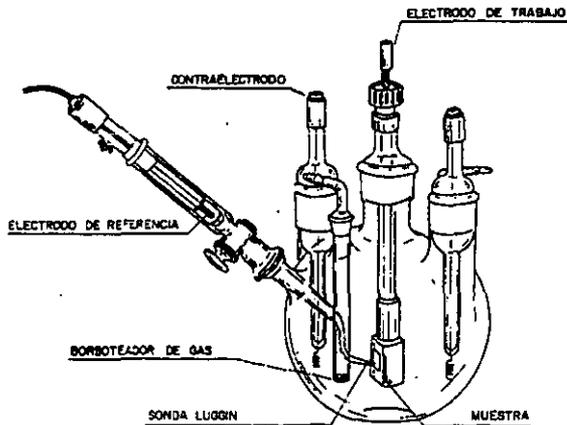


Fig. 3.6 Celda para ensayos electroquímicos.

3.5.1 ELECTRODO DE TRABAJO.

El primer paso en la preparación de un electrodo de trabajo es la caracterización del material en términos de su composición química y metalúrgica. El espécimen debe ser montado entonces de alguna forma para exponerlo a la solución. Cualquiera que sea el método, es importante asegurar una sólida conexión eléctrica con el espécimen, preferentemente por soldadura o atornillado. El punto de conexión y el alambre de conducción deben estar aislados de la solución. Esto presenta un número de problemas, incluyendo la presencia de gas de la solución o grietas entre la interfase del sistema de montaje y el espécimen. Las grietas son particularmente dañinas en materiales pasivos, donde se puede encontrar un gran error en la lectura de densidad de corriente observada.

El tratamiento de la superficie de espécimen es también importante. Este debe ser reproducible y relevante a la aplicación de interés, regularmente estas dos condiciones son incompatibles. Las condiciones típicas de superficie abarca: limpieza y pulido. Los bordes ofrecerán diferente conducta a la de la superficie y debe evitarse de ser posible (a menos que se desee estudiar la conducta del borde).

Las reacciones electroquímicas son muy sensibles a la contaminación, por lo que es importante limpiar el espécimen antes del experimento, particularmente para remover grasa. Sin embargo, debe tomarse cuidado de no contaminar la superficie con especies extraídas del material de montaje. El material para limpiar la superficie debe, así mismo, estar libre de otros materiales para no introducir concentraciones e impurezas.

3.5.2 ELECTRODO AUXILIAR.

El contraelectrodo o electrodo auxiliar debe ser inerte en las condiciones bajo las cuales será expuesto a fin de evitar contaminar la solución. Típicamente son usados platino o grafito. Es conveniente especificar que el contraelectrodo debe tener un área mayor comparado con el electrodo de trabajo, pero no es necesario en muchos casos, ya que el requerimiento fundamental es que sea capaz de pasar suficiente corriente a la solución sin necesidad de producir un excesivo voltaje de celda, o crear una distribución de corriente no uniforme en el electrodo de trabajo.

3.5.3 ELECTRODO DE REFERENCIA.

El Electrodo de Calomei Saturado (ECS) es el más comúnmente usado en estudios de corrosión. El electrodo de plata-cloruro de plata es más conveniente por tamaño, pero es muy sensible a los cloruros. Muchos sistemas de corrosión utilizan el electrodo Hg/Hg₂SO₄ para obviar esta contaminación. Además, en algunos países, legislaciones recientes en el transporte por aire de objetos conteniendo mercurio metálico han conseguido cambiar el ECS por el de Ag/AgCl.

Algunas condiciones que debe presentar una media celda para considerarla electrodo de referencia son:

- Potencial estable (La concentración permanece constante saturando la solución del electrodo)
- Reversible ($2e^- + Hg_2Cl_2 \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$),
- No polarizable,
- Fácil manejo,
- Económico, y
- Con un comportamiento conocido con respecto a la temperatura.

Una sonda o capilar de *Luggin* (ver Fig. 3.6) se usa para proteger la medición del potencial de la caída potencial en la solución, tal que el potencial sea medido efectivamente en la punta del capilar. Esto permite, por consiguiente, estar cerca del electrodo de trabajo pero no tan cerca como tapar ciertas partes del área del flujo de corriente (lo ideal es aproximadamente 3 veces el diámetro del capilar).

3.5.4 SOLUCIÓN.

Composición de la solución.

La composición de la solución, incluyendo aeración y pH, debe ser bien definida y controlada. Similarmente, la temperatura de la solución debe ser controlada, o al menos medida, como el cambio de reacción. Las reacciones electroquímicas son, típicamente, muy dependientes de la temperatura.

Flujo de la Solución.

Para sistemas que pueden estar sujetos a control por transporte de masa, es importante controlar el flujo que pasa de la solución al electrodo. Varios métodos son válidos para conseguir esto. Para sistemas con solamente una moderada tendencia al control por transporte de masa, puede ser suficiente simplemente agitar la solución o confiar en la agitación del burbujeo del gas usado para controlar la concentración de oxígeno en la solución. Estos métodos darán generalmente un transporte de masa pero las condiciones exactas serán difíciles de definir y reproducir. Como métodos para proveer condiciones adecuadas en las condiciones de flujo se utilizan: Electrodo de disco rotatorio (RDE), Electrodo de cilindro rotatorio y Canales de flujo.

3.6 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS UTILIZADAS.

3.6.1 TÉCNICAS POTENCIOSTÁTICAS.

En estas técnicas se trabaja con los tres electrodos ya mencionadas: electrodo de trabajo (T), contraelectrodo (C) y electrodo de referencia (R) de la siguiente forma: el electrodo sujeto a estudio es el de trabajo, el proceso electrolítico tiene lugar entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. El electrodo de referencia no interviene en dicho proceso, en este caso solo controla a cada momento la diferencia de potencial entre los electrodos T y R. Dicho control se efectúa mediante un aparato electrónico llamado potenciostato cuya descripción se dará más adelante.

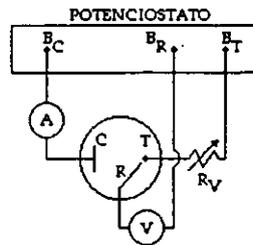


Fig. 3.7 Conexiones de electrodos a potenciostato.

Puesto que el potencial del electrodo de referencia, E_R , es fijo, queda establecido automáticamente el del electrodo de trabajo, E_T . Esto establece el valor de I_T , que al ser igual que I_C asegura asimismo E_C . De esta forma queda definido el voltaje de celda $dV = E_T - E_C$. Este voltaje carece de importancia y

normalmente se desconoce. A la inversa, el hecho de conocer en todo momento el valor de E_T y I_T permite el trazado de la curva del comportamiento de T, la cual es la curva de polarización del electrodo de trabajo.

La reacción del sistema frente a esta diferencia de potencial se puede observar midiendo la intensidad de corriente que corresponde a cada valor de E_{aplicado} una vez alcanzadas las condiciones de equilibrio, es decir, existe una estabilización en la intensidad de corriente. Si se aplican potenciales sucesivamente crecientes en uno u otro sentido y se anotan los valores de la intensidad en condiciones de equilibrio, se obtiene por puntos la llamada curva de polarización potencioestática, la cual relaciona i_{corr} con E en condiciones estacionarias, situándose los puntos del sistema en estudio en un diagrama $\log i, E$.

3.6.2 TÉCNICAS POTENCIODINÁMICAS.

Si el potencial se aplica a una velocidad de barrido establecida sin esperar a que la superficie se recupere, variación constante o gradualmente con el tiempo, y se va registrando la intensidad instantánea, se obtienen las curvas de polarización potenciodinámicas, en condiciones no estacionarias. Con todo, si la variación del potencial con el tiempo es muy lenta, se pueden obtener curvas de polarización en condiciones cuasi-estacionarias, prácticamente equivalentes a las potencioestáticas. De forma análoga al caso anterior, se pueden situar en un diagrama $\log i, E$ los puntos obtenidos. Por medio de esta técnica, las superficies se corroen más rápidamente.

Velocidad de barrido en técnicas potenciodinámicas [mV/s] ([mV/min])	
1.8 - 1.0 (110 - 60)	Buena pero elevada
1.0 - 0.1 (60 - 6)	Recomendable
menores a 0.1 (6)	Usada para casos específicos

Tabla 3.1 Velocidades utilizadas en la práctica.

3.7 EQUIPO DE MEDICIÓN.

En la figura 3.8 queda esquematizado un circuito potencioestático de tres electrodos; los bloques incluidos dentro del cuadro punteado constituyen el potencioestado propiamente dicho. La parte comprendida entre los bornes B_C y B_T constituye el circuito de electrólisis, que se cierra en el exterior

entre los electrodos T y C. La fuente de alimentación (FA) es la que suministra la energía necesaria para llevar a cabo el proceso electrolítico.

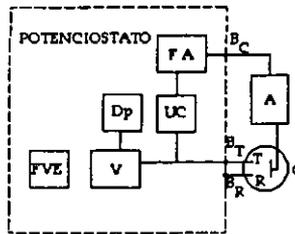


Fig. 3.8 Esquema de potencióstato de tres electrodos.

La parte más importante del potencióstato la constituye la unidad de control del potencial (UC) intercalada en el circuito de electrólisis. Mediante el aparato de medida (V) el potencióstato controla constantemente la diferencia de potencial entre los electrodos T y R y la compara con la diferencia de potencial (d. d. p.) seleccionada a voluntad desde el exterior. Esto exige tener un voltaje de referencia: una fuente de voltaje estabilizado (FVE) Si en la práctica $E_T - E_R$ se aparta del valor E seleccionado previamente, un sensor o dispositivo (Dp) actúa sobre la unidad de control del potencial; esto provoca una corrección de las condiciones de electrólisis hasta lograr que $E_T - E_R$ sea igual a E.

Las siguientes características técnicas de un potencióstato son fundamentales:

- Señal de compensación:** mínimo valor de $dE = E - (E_T - E_R)$ necesario para hacer actuar el dispositivo y la unidad de control. En los potencióstatos para utilización en laboratorio este valor es normalmente inferior a 1 mV.
- Tiempo necesario de respuesta del aparato:** tiempo necesario para que se restablezcan las condiciones de equilibrio ($dE = 0$) En los potencióstatos de laboratorio normalmente este tiempo es del orden de unos pocos μseg .
- Potencial:** cada aparato tiene especificados los valores máximos de la intensidad utilizables para diferentes potenciales de salida. Por arriba de dichos valores, el aparato va sobrecargado y el control del potencial $E_T - E_R$ se pierde. Los potencióstatos de laboratorio, por lo general, pueden soportar cargas del orden de 25 a 100 W.

CAPÍTULO 4:

DESARROLLO EXPERIMENTAL.

Para mostrar el uso y aplicación de las técnicas electroquímicas para determinar la velocidad de corrosión, se llevaron a cabo una serie de experimentos sobre probetas de acero de bajo carbono desnudo a las cuales se les aplicó las técnicas electroquímicas descritas en este texto. Se realizaron también experimentos en tres distintos recubrimientos sobre el mismo material base. Los recubrimientos utilizados fueron zinalco*, aluminio y zinc obtenidos mediante inmersión en metal fundido y con un laminado en caliente para los casos de aluminio y zinalco. Para todos estos revestimientos se llevo a cabo el seguimiento de su conducta durante 3 días. Esto con los fines de poner a punto el equipo de medición, como primer objetivo, y hacer una comparación de la velocidad de corrosión que experimentan las distintas superficies al mismo medio, como segundo objetivo.

Para realizar lo anterior, se montaron 3 muestras de cada material dentro de una celda electroquímica, debido principalmente al tamaño de las celdas. Además, el uso de esta cantidad de probetas sirve para obtener un comportamiento estadístico de la relación velocidad de corrosión contra tiempo, o para observar variaciones del mismo sistema en el medio. A dos probetas se les aplicó sobrepotenciales de bajo y alto campo, y a la tercer probeta se le aplicó solamente potenciales de bajo campo, para no perturbar su superficie en exceso, durante el tiempo de experimentación.

4.1 APLICACIÓN DE LAS TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS EN LABORATORIO.

Antes de la aplicación de perturbación al sistema lo primero que se obtiene es el valor de equilibrio termodinámico del electrodo de trabajo (recubrimiento) en el medio. Para la medición del potencial de reposo se dejó estabilizar al sistema durante 1 hora, según norma ASTM G5-87. Éste se considera estable cuando no existe una variación apreciable del mismo con respecto al tiempo. Después de la hora considerada, el tiempo de medición de dicho potencial fue de hasta 10 minutos como máximo, permitiendo un lapso menor cuando la variación de voltaje fuera prácticamente de cero.

* Zinalco.— Designación de un grupo de aleaciones Zn-Al con pequeñas adiciones de Cu, desarrollado en la UNAM.

Una vez conocida la teoría electroquímica en que se basan las técnicas de extrapolación de Tafel y resistencia de polarización, se describen enseguida los pasos tradicionales a seguir para implementar su uso en el desarrollo de un experimento.

4.1.1 RESISTENCIA DE POLARIZACIÓN.

Para encontrar la resistencia de polarización que presenta la superficie de un material al ataque del medio que lo rodea, se aplican sobrepotenciales de polarización de las dos siguientes formas:

- a) Potenciostática. Conocido también como el método de los 3 puntos. Para cada potencial aplicado se permite la estabilización del sistema antes de aplicar un siguiente paso de potencial:
- Se mide el potencial de reposo, E_{rep} , hasta que sea estable,
 - Se aplica un potencial de polarización catódico de $\eta = -20$ mV, y se espera a que el flujo de corriente se estabilice,
 - Conseguido lo anterior, se invierte el sentido del potencial y se aplican escalones de 5 mV hasta llegar a un valor de potencial de polarización anódico de $\eta = 20$ mV, Si los puntos obtenidos no son colineales, entonces se toman solamente los puntos extremos.

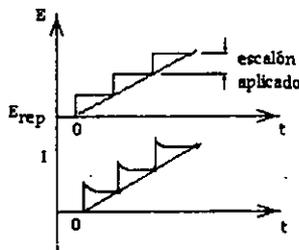


Fig. 4.1 Técnica potenciostática donde se unen los puntos de reposo.

- b) Potenciodinámica. Para esta técnica se cuenta con una velocidad de barrido constante, en mV/s, con lo que no se permite la estabilización del sistema y se toman lecturas del sistema inestable.
- Se establece una velocidad de barrido [se recomienda entre 0.1 a 1 (mV/s)].

- A partir de E_{rep} se hace el barrido con un potencial de polarización de $\eta = \pm 20$ mV, el cual comienza en dirección catódica hasta el potencial indicado, regresa y termina en la zona anódica.

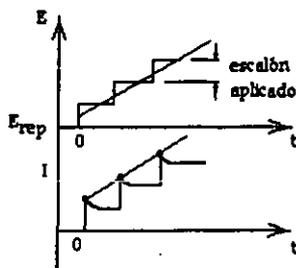


Fig. 4.2. Técnica potenciodinámica donde se unen los puntos de excitación.

4.1.2 EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL.

Para esta técnica se aplican los sobrepotenciales de polarización prácticamente de la misma forma que para el método de resistencia de polarización, existiendo la variante en la técnica potencioestática para la polarización catódica, la cual puede ser en pasos o directa hasta el valor de $\eta = -300$ mV.

- Se mide el potencial de reposo, E_{rep} , hasta su estabilización,
- Se polariza hacia la parte catódica en cualquiera de las siguientes maneras;
 - a) Llevar potencial de electrodo hasta $\eta = -300$ mV durante 5 minutos y regresar al potencial inicial.
 - b) Llevar potencial de electrodo hasta $\eta = -300$ mV en etapas, con incrementos de voltaje entre 10 y 20 mV, y regresar de igual forma al potencial inicial.
- A partir del potencial de reposo se aplican escalones de potencial de 10 a 20 mV en la dirección anódica hasta $\eta = 300$ mV.
- Con los datos obtenidos en las lecturas, se traza la curva de polarización respectiva y se encuentra la zona rectilínea debido al fenómeno activacional, tanto en la rama catódica como en la anódica, si es que existe. Dicha zona debe ser rectilínea en al menos una década.

Para la técnica potenciodinámica se sigue el mismo procedimiento que para obtener R_p , pero manejando valores límite de potencial de polarización de ± 300 mV pudiendo iniciar inmediatamente la polarización desde el valor de $E_{\text{polarización}} = E_{\text{eq}} - 300$ mV.

La utilidad de la polarización catódica consiste en que al aplicar un potencial de protección para el electrodo a valorar, se eliminan impurezas superficiales en el mismo o se eliminan productos de corrosión que se hayan creado, con lo que al aplicar el potencial anódico el comportamiento obtenido es el real del área del material expuesta. Además, en caso de aplicar en primera instancia la polarización anódica, la superficie del electrodo se corroe, creando una capa que imposibilita mediciones subsiguientes correctas.

4.2 PREPARACIÓN DE ELECTRODOS DE TRABAJO.

Dado que en las ecuaciones presentadas en el capítulo anterior se maneja densidad de corriente en lugar de corriente, el valor del área expuesta al medio es un factor importante que se debe conocer para la obtención de los resultados finales, por lo que el manejo y preparación de las distintas probetas se realizó de la siguiente manera:

- Para el acero 1018 y acero galvanizado dado que ambos se encuentran en forma de lámina comercial calibre 20, las piezas se obtuvieron por medio de corte con cizalla, contando cada una con un área aproximada a 1 cm^2 . Para el acero zinalquizado y aluminizado dado que los recubrimientos son experimentales, el material base sobre el que se aplicaron fue solera de $1/8''$, el corte del material se realizó mediante arco con segueta a muy baja velocidad de corte, con el cuidado de no dañar las probetas evitando calentar demasiado estas y/o desprender el recubrimiento.
- Las imperfecciones mayores a consecuencia del corte o la suciedad que tengan las probetas en los costados se eliminan por medio de una lija nueva (sin usar) del número 600. De contener la lija material distinto al que deseamos analizar puede existir incrustación en el material a valorar, creándose pares galvánicos que pueden alterar los resultados finales y obtenerse un valor erróneo. Otro factor de importancia para llevar a cabo el lijado de los bordes es que debido a la

deformación en frío por el método utilizado éstos contienen esfuerzos o mayor energía concentrada, favoreciéndose en esta zona un ataque corrosivo.

- Obtenida la forma básica, el siguiente paso es el montaje en resina. La resina para el montaje de las probetas debe ser no conductora y adherente para evitar fugas de corriente eléctrica y filtración del medio en la unión con el metal. Para esto se utilizó resina fenólica Buehler 850.
- Para conseguir el contacto eléctrico entre el borne respectivo del equipo y el electrodo, en el área posterior de la probeta se realizó un barrenado por donde introducir un conductor eléctrico. Otra opción es dejar completamente descubierta la parte posterior. En cualquiera de los dos casos se procuró no dañar la superficie a valorar.
- Una vez montado el electrodo en resina, se marcó la probeta en la parte posterior por medio de un rayado para identificar a la misma con el fin de no revolver materiales y conocer las características de probeta en cualquier momento. Cada probeta antes de ser puesta en su lugar en la celda debió ser limpiada como se explica en el desarrollo experimental. Así, de acuerdo a la forma de celda electroquímica diseñada, solamente se necesita conocer el área de un costado de la probeta.

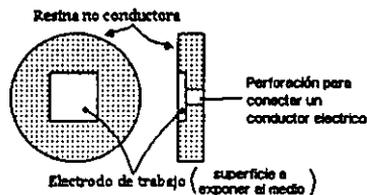


Fig. 4.3 Montaje de electrodo de trabajo.

4.3 MEDIO O ELECTROLITO.

Los medios seleccionados para valuar el comportamiento de los diferentes materiales frente a la corrosión fueron soluciones de NaCl y Na₂SO₄ en agua, ambos preparados al 3% en peso debido principalmente a que:

- La concentración de 3% en peso de cloruro de sodio simula condiciones de un medio como lo es el agua de mar,

- La concentración de iones cloruro en este medio corresponde con este porcentaje siendo el elemento primordial en el fenómeno de corrosión marina,
- Una concentración de NaCl alta implica un mayor nivel de solubilidad del O_2 , y con esto más difusión en el medio,
- Existe alta conductividad,
- El anión Cl^- puede romper películas pasivas generando fenómenos de corrosión por picadura,
- La intensidad de corriente residual de pasivación en aleaciones pasivables aumenta por los aniones Cl^- , por lo tanto, aumenta la velocidad de corrosión generalizada.

Siendo el agua de mar un medio tan agresivo se dan los siguientes tipos de corrosión:

- generalizada con bajos niveles de control anódico y catódico y de resistencia,
- aireación diferencial más intensa cuando aparecen incrustaciones,
- galvánica por la alta conductividad,
- picadura por presencia de cloruros,
- además de la posibilidad de los fenómenos de corrosión-erosión, bajo tensión, fatiga y microbiológica.

La solución de sulfato de sodio se utiliza principalmente como una comparación con la solución de NaCl, ya que es un electrolito con características de alta conductividad.

4.4 MATERIALES EMPLEADOS.

Equipo. El equipo de aplicación específica conectado a computadora personal, para este caso el equipo fue el Potenciostato PGP20i de Radiometer Copenhagen

Electrodos.

Auxiliar: Electrodo de grafito para soldar el cual es lo suficientemente puro para fines prácticos en la realización de experimentos electroquímicos.

De referencia: Electrodo de calomel saturado, XR-100 de Radiometer Copenhagen

De trabajo: (Porcentaje de elementos, PE: Peso Específico y ρ : densidad del material a valorar)

a) Acero 1018 (lámina), 0.18 C, 0.7, 0.05 S, 0.04 P, Mn. PE= 27.923 (g), $\rho = 7.86$ (g/cm³)

b) Acero 1018 aluminizado, 99 Al. PE = 8.993 (g), $\rho = 2.7$ (g/cm³)

- c) Acero 1018 galvanizado comercial, 98.5 Zn., 1.4 Pb, 0.2 Cd. PE = 32.685 (g), $\rho = 7.14$ (g/cm³)
d) Acero 1018 zinalquizado. 75 Zn, 22 Al, 3 Cu. PE = 27.299 (g), $\rho = 5.4$ (g/cm³)

- Medio.* a) Solución de sulfato de Sodio 3% en peso en agua destilada.
b) Solución de cloruro de Sodio 3% en peso en agua destilada.

Características del medio. Para condiciones de estancamiento se mantuvo el flujo estacionario. La temperatura a la que se realizaron los experimentos fue la ambiente manteniéndose en un valor constante de 18° C. El medio de mantuvo sin deaerear, el deaereado puede realizarse burbujeando nitrógeno sobre la superficie del metal. El pH de la solución fue de aproximadamente 6.9 por lo que se consideró neutro.

Características de la probeta: Para materiales recubiertos por inmersión la porosidad se considera inexistente; espesor del acero galvanizado 20 μm , espesor para aluminizado y zinalquizado 200 μm evaluados mediante su observación en microscopio metalográfico.



Fig. 4.4 Conexión de elementos para el desarrollo de experimentos.

4.5 DESARROLLO EXPERIMENTAL.

Cada probeta se colocó sistemáticamente en la celda según el signo de identificación, correspondiendo las primeras 3 probetas a la solución de sulfato de sodio y las restantes a la de cloruro. De colocar una probeta en un lugar diferente al indicado, el área involucrada puede ser significativamente diferente a la correspondiente dando densidades de corriente mayores o menores con lo que varía la velocidad de corrosión.

El área expuesta de cada probeta se limpió con papel lija número 600, seguido de un enjuagado con agua destilada antes de montarla en su posición seleccionada en la celda. Para el caso del acero

galvanizado debido a que el espesor de recubrimiento es apenas de 20 μm , se realizó solamente un desengrase con jabón y agua destilada. Así mismo, la celda o recipiente se enjuagó con agua destilada antes de llenarla con los electrolitos. Una vez montada completamente una celda, el sistema se dejó reposar 1 hora antes de comenzar las mediciones (norma ASTM G 5-87).

4.5.1 MECÁNICA DEL EXPERIMENTO.

La mecánica elegida y aplicada en los experimentos fue como se enumera a continuación:

Para cada celda en lo particular, se aplican los siguientes primeros tres pasos a las 3 probetas:

- medición de E_{rep} de la probeta i durante 10 minutos o menos si el mismo es estable ($i = 1$ a 3).
- aplicación de la técnica de R_p con velocidad de barrido de 30 mV/min y con límite de potencial de polarización de $\eta = \pm 20$ mV a la probeta i .
- antes de aplicar la técnica voltamétrica, se permite la estabilización del sistema pasando a la siguiente probeta.

Aplicar los siguientes pasos solamente a las primeras 2 probetas:

- debido a que el sistema se puede hallar todavía inestable como consecuencia de aplicar polarización de bajo campo, se mide el E_{rep} de la probeta j para conocer los límites de la polarización de alto campo ($j = 1$ a 2).
- conocido el potencial de reposo, se aplica la técnica de voltametría estacionaria con los límites de polarización de $E_{polarización} = E_{rep} \pm 300$ mV a la probeta j , con pasos de $\eta = 20$ mV.

Al pasar de una celda a otra, es decir, al retirar el electrodo de referencia para valorar otra probeta, se lavó éste siempre con suficiente agua destilada para evitar contaminar la otra solución.

CAPÍTULO 5:

RESULTADOS Y GRÁFICAS.

Dado que la presentación de gráficas con los valores del comportamiento de potenciales de reposo, resistencia de polarización y velocidades de corrosión, de probeta a probeta y día por día se consideran inútiles se presentarán sus valores finales y resultados en tablas y gráficas en forma comparativa entre las probetas de los diferentes recubrimientos.

Para las curvas voltamétricas obtenidas al tratar los valores obtenidos de los experimentos, y usadas para describir el comportamiento cada probeta con el tiempo, se presentan también gráficas comparativas donde se sobrepone las cuatro probetas con los diferentes recubrimientos empleados.

También se presentan los resultados de una cuarta probeta, para cada material involucrado, valorada solamente en cloruro de sodio. Dicha probeta se realizó conforme a la rutina establecida en el capítulo anterior para confirmar la conducta obtenida durante los ensayos previos de cada metal. Las probetas para acero 1018 y acero galvanizado fueron preparadas con las mismas características a sus antecesoras y para las probetas de aluminizado y zincado, las muestras se emplearon sin aplicarles el laminado.

Se reportan al final los valores obtenidos directamente de los experimentos como los resultados después de aplicar el primer método de Stern para obtener la velocidad de corrosión. Se presentan estos resultados de velocidad de corrosión obtenidos mediante las diferentes formas ya expuestas en este trabajo y mediante el uso del software "Voltmaster 1" cuya descripción se dará en un apartado posterior.

5.1 COMPORTAMIENTO DEL POTENCIAL DE REPOSO RESPECTO AL TIEMPO.

5.1.1 RESULTADOS.

Se presentan a continuación los valores de potencial de reposo obtenidos durante los tres días que duraron los experimentos propuestos en la metodología, más el de la cuarta probeta. Se reúnen en cada tabla los valores de potencial para cada material inmerso en cada medio seleccionado, de manera que se observe la variación de dichos valores de probeta a probeta y de cada una contra el tiempo. Debe

recordarse que los potenciales se midieron mediante el uso de un electrodo de calomel saturado. ECS, como electrodo de referencia, el cual tiene un potencial de +244 mV respecto al electrodo de hidrógeno.

En las gráficas 1 a 7 se confrontan probeta a probeta los valores de E_{rep} de los diferentes materiales involucrados en función del tiempo de exposición. Esto con el fin de hacer una comparación de forma termodinámica de los recubrimientos con respecto al material base, acero 1018.

E_{rep} [mV] **Sulfato de Sodio**
Acero 1018

día	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3
1	-744	-752	-757
2	-760	-761	-767
3	-768	-774	-751
4	-765	-759	-749

Aluminizado

día	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3
1	-810	-730	-768
2	-704	-690	-706
3	-719	-654	-671
4	-694	-671	-688

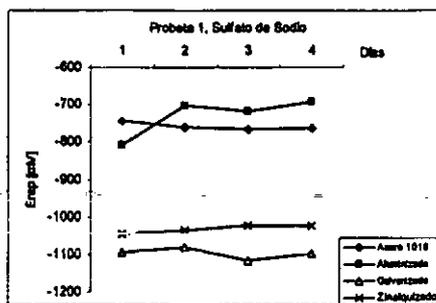
Galvanizado

día	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3
1	-1093	-1090	-1069
2	-1081	-1080	-1071
3	-1118	-1114	-1069
4	-1098	-1098	-1103

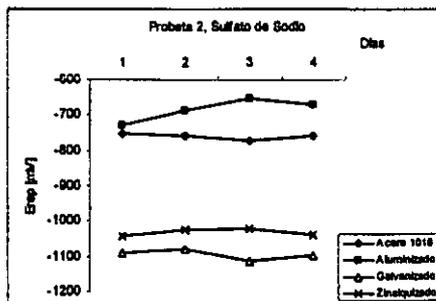
Zinalquizado

día	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3
1	-1045	-1042	-1050
2	-1036	-1027	-1039
3	-1024	-1023	-1036
4	-1022	-1039	-1039

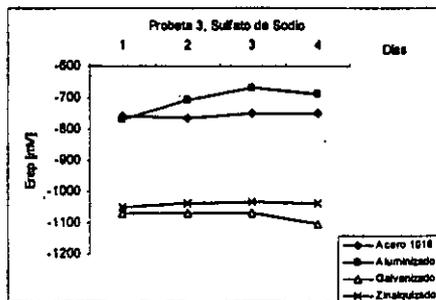
Tabla 1. Potencial de equilibrio para los diferentes materiales manejados inmersos en sulfato de sodio como electrolito y usando un electrodo de calomel saturado como electrodo de referencia.



Gráfica 1. Potencial de reposo contra el tiempo de probeta 1 en sulfato de sodio



Gráfica 2. Potencial de reposo contra el tiempo de probeta 2 en sulfato de sodio.



Gráfica 3. Potencial de reposo contra el tiempo de probeta 3 en sulfato de sodio

Erep mV ECS Cloruro de sodio
Acero 1018

día	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3	Probeta 4
1	-766	-749	-678	-684
2	-785	-754	-696	-771
3	-778	-753	-724	-773
4	-780	-754	-726	*

Aluminizado

día	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3	Probeta 4
1	-1039	-1036	-1042	-985
2	-954	-953	-959	-977
3	-956	-957	-957	-975
4	-952	-953	-956	*

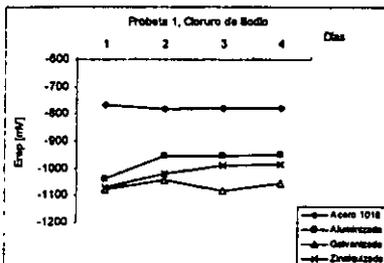
Galvanizado

día	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3	Probeta 4
1	-1080	-1080	-1068	-1057
2	-1043	-1042	-1035	-1099
3	-1083	-1078	-1030	-1075
4	-1057	-1057	-1057	*

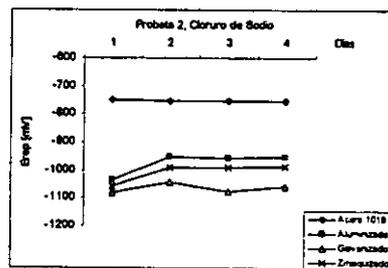
Zinalquizado

día	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3	Probeta 4
1	-1072	-1058	-1051	-1088
2	-1022	-990	-1040	-1050
3	-988	-990	-1052	-1041
4	-984	-987	-1060	*

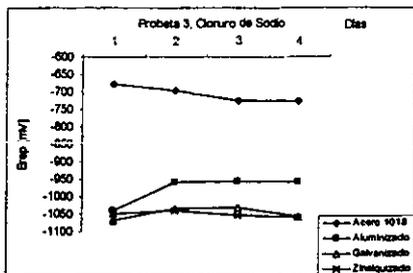
Tabla 2. Potencial de equilibrio para los diferentes materiales manejados inmersos en cloruro de sodio como electrolito y usando un electrodo de calomel saturado como electrodo de referencia.



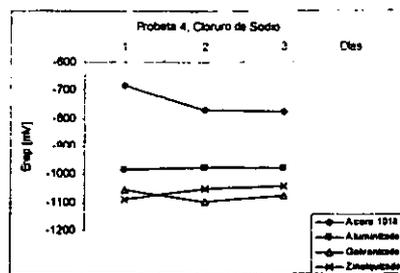
Gráfica 4. Potencial de reposo contra el tiempo de probeta 1 en cloruro de sodio.



Gráfica 5. Potencial de reposo contra el tiempo de probeta 2 en cloruro de sodio.



Gráfica 6. Potencial de reposo contra el tiempo de probeta 3 en cloruro de sodio.



Gráfica 7. Potencial de reposo contra el tiempo de probeta 4 en cloruro de sodio.

5.1.2 DISCUSIÓN.

De los valores y gráficas anteriores en sulfato de sodio, se puede observar un comportamiento más catódico en el aluminizado respecto a los otros dos recubrimientos, los potenciales son más nobles de lo esperado lo que sugiere un efecto del electrolito o bien que los productos de corrosión son de naturaleza protectora. Con los potenciales de zinalquizado y galvanizado se encuentran que ambos, al contrario del aluminizado, protegerían al acero ya que son más activos. Se observa también la tendencia a disminuir del valor de potencial para aluminizado y zinalquizado, es decir se vuelven ligeramente más nobles con el tiempo, situación contraria a la que se presenta para el 1018 y galvanizado.

Para el caso del cloruro de sodio, se nota en todos los casos, que para el acero 1018 se encuentra el menor potencial comparado los recubrimientos de aluminio, zinc y zinalco, denotando, en principio, que cada material utilizado como recubrimiento debe ser capaz, en teoría, de proporcionar protección catódica al acero. La termodinámica marca que al existir dos materiales en contacto, el que se corroe es aquel con potencial más negativo en el sistema. Entonces, desde este punto de vista, se puede decir que cualquiera de estos recubrimientos seleccionado deberá proteger al 1018 de la corrosión en un medio acuoso de tipo marino, ya que es más anódico respecto a éste.

También, se observa la disminución del potencial del acero, lo que indica que se vuelve más activo conforme transcurre el tiempo. Caso contrario se observa con el aluminizado y el galvanizado para los cuales su potencial tiende a ser más positivo, manifestando que conforme transcurre el tiempo el material se vuelve más noble respecto a su potencial del primer día.

5.2 VARIACIÓN DE LA RESISTENCIA DE POLARIZACIÓN RESPECTO AL TIEMPO.

5.2.1 RESULTADOS.

Se presentan a continuación los valores de resistencia de polarización obtenidos por medio de la aplicación de polarización de bajo campo, tomados durante los tres días que duraron los experimentos propuestos en la metodología, más el de la cuarta probeta. Se reúnen en cada tabla los valores de resistencia de polarización para cada material inmerso en cada medio seleccionado, de manera que se observe la variación dichos valores de probeta a probeta y de cada una contra el tiempo.

En las gráficas se comparan probeta a probeta los valores de los diferentes materiales involucrados en función del tiempo de exposición en cada electrolito seleccionado. Esto con el fin de hacer una comparación de los valores respectivos del comportamiento de los recubrimientos con respecto al material base, acero 1018.

R_p kohm cm^2 Sulfato de Sodio
Acero 1018

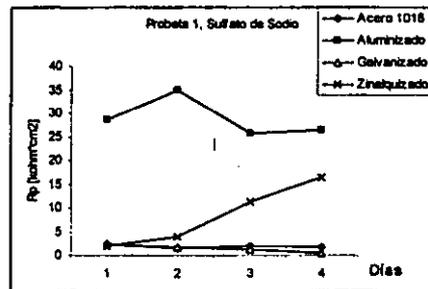
Día	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3
1	2.373	1.807	2.082
2	1.499	1.936	2.408
3	2.065	1.909	2.242
4	1.814	2.080	1.696

Aluminizado

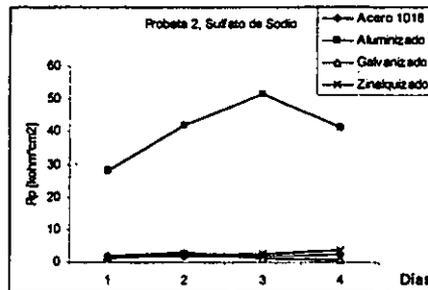
Día	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3
1	28.600	27.910	49.460
2	34.930	42.020	39.800
3	25.700	51.570	32.310
4	26.320	41.100	28.990

Galvanizado

Día	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3
1	2.299	1.928	1.432
2	1.823	2.868	2.009
3	1.106	1.088	1.198
4	0.571	0.541	1.101



Gráfica 8. Resistencia de polarización contra el tiempo de probeta 1 en sulfato de sodio.



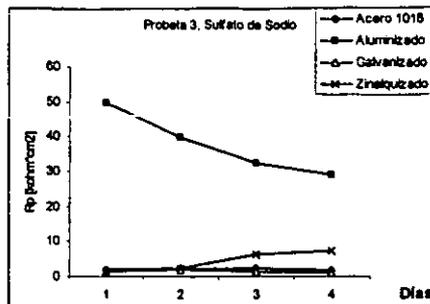
Gráfica 9. Resistencia de polarización contra el tiempo de probeta 2 en sulfato de sodio.

continuación

Rp kohm cm² Sulfato de Sodio
Zinalquizado

Día	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3
1	1.878	1.231	1.411
2	4.007	2.571	2.373
3	11.300	2.600	6.078
4	16.260	3.700	7.245

Tabla 3. Resistencia de polarización para los diferentes materiales manejados inmersos en sulfato de sodio como electrolito.



Gráfica 10. Resistencia de polarización contra el tiempo de probeta 3 en sulfato de sodio.

Rp kohm cm² Cloruro de Sodio
Acero 1018

día	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3	Probeta 4
1	4.502	1.590	1.270	3.105
2	3.790	1.658	0.961	1.768
3	2.439	1.881	0.997	1.901
4	1.496	1.421	0.826	*

Aluminizado

día	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3	Probeta 4
1	1.117	1.369	1.233	3.988
2	1.463	1.219	1.508	1.003
3	1.510	1.029	1.382	1.997
4	1.089	1.176	1.904	*

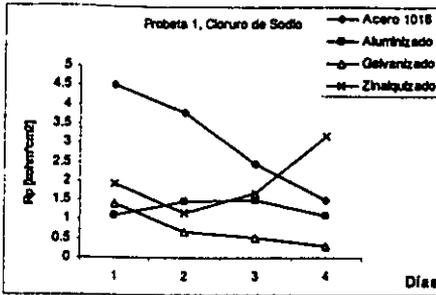
Galvanizado

día	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3	Probeta 4
1	1.423	1.346	1.432	2.512
2	0.670	1.085	1.231	0.835
3	0.530	0.408	1.094	0.412
4	0.315	0.369	0.732	*

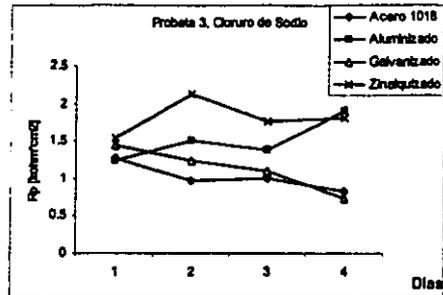
Zinalquizado

día	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3	Probeta 4
1	1.926	2.321	1.540	0.758
2	1.154	1.310	2.127	0.397
3	1.692	1.739	1.754	0.299
4	3.188	2.145	1.796	*

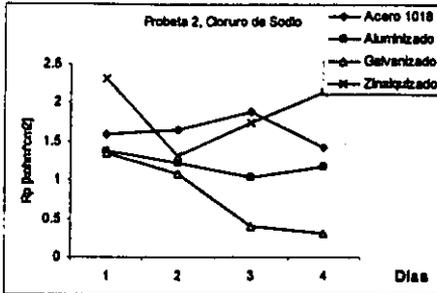
Tabla 4. Resistencia de polarización para los diferentes materiales manejados inmersos en cloruro de sodio como electrolito.



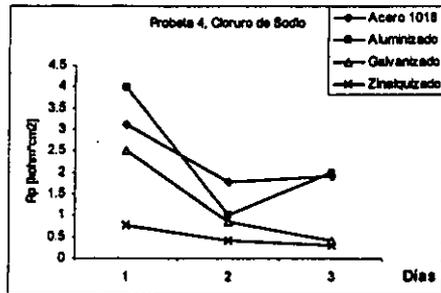
Gráfica 11. Resistencia de polarización contra el tiempo de probeta 1 en cloruro de sodio.



Gráfica 12. Resistencia de polarización contra el tiempo de probeta 3 en cloruro de sodio.



Gráfica 13. Resistencia de polarización contra el tiempo de probeta 2 en cloruro de sodio.



Gráfica 14. Resistencia de polarización contra el tiempo de probeta 4 en cloruro de sodio.

5.2.2 DISCUSIÓN.

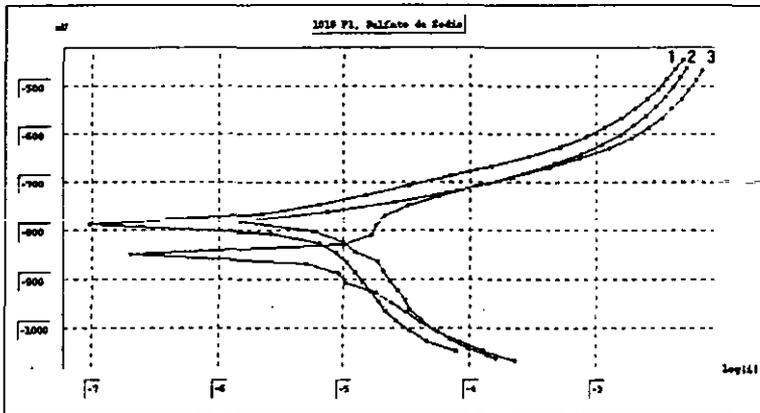
En teoría, los valores de resistencia de polarización deben ser mayores cuando la superficie metálica cuenta con un recubrimiento o productos de corrosión. Siempre que los productos de corrosión fuesen porosos y/o presenten agrietamiento, la respuesta de R_p se esperaría de valor menor o igual al obtenido al del primer día en el inicio de los experimentos.

Para sulfato de sodio, se observa un valor alto de R_p para el aluminizado con tendencia a un valor de $30 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ y para el zinalquizado la R_p aumenta con el tiempo, con lo que se puede afirmar la existencia de una capa protectora en la superficie de cada material conforme pasa el tiempo. En los casos del 1018 y del galvanizado, sus valores de R_p se mantienen más o menos constantes o tienden a disminuir con el tiempo, lo que al contrario del aluminizado y zinalquizado indica que los materiales mantienen un comportamiento estable o se desintegran con mayor rapidez conforme pasa el tiempo.

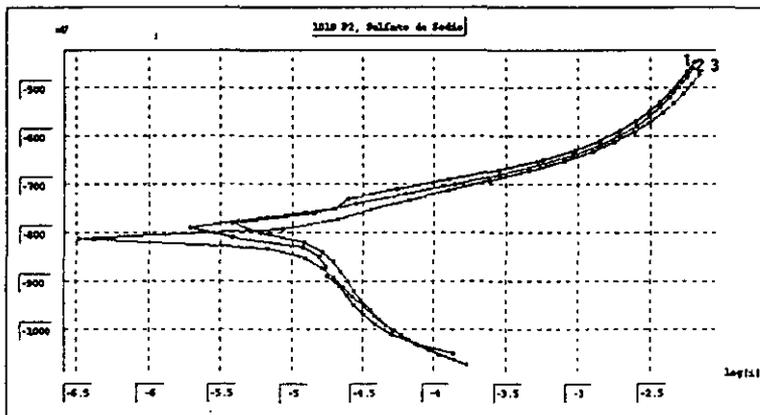
Para el caso del cloruro de sodio, se observa el mismo comportamiento excepto que los valores de R_p para aluminizado ya no son tan elevados debido a la mayor agresividad del medio.

5.3 ACERO 1018 EN SOLUCIÓN DE SULFATO DE SODIO.

5.3.1 GRÁFICAS DE POLARIZACIÓN POTENCIOSTÁTICA.



Gráfica 15. Probeta 1, acero 1018 en sulfato de sodio, los números indican los días



Gráfica 16. Probeta 2, acero 1018 en sulfato de sodio, los números indican los días

5.3.2 DISCUSIÓN.

Cuando se sobreponen curvas potencioestáticas en un diagrama de polarización, y se encuentra que para un mismo potencial la intensidad de corriente disminuye, es decir, el valor de la densidad de corriente se desplaza hacia la izquierda (i_{corr} menores), se dice que el sistema es más polarizable. Así, cuanto más polarizable sea un sistema respecto a otro, menor densidad de corriente presenta y, por lo tanto, también menor velocidad de corrosión. En primer caso que se presenta en el diagrama de Evans, acero 1018 en sulfato de sodio, la curva del día 1 presenta menor densidad de corriente con respecto a las curvas de los días 2 y 3, esto significa que el material se despolariza, indicando que el acero 1018 presenta disolución, en forma de iones Fe^{2+} , en este medio. Por consiguiente, el metal manifiesta una tendencia a incrementar su velocidad de corrosión al transcurrir el tiempo como se verá más adelante.

En las curvas de los días 1 y 2 dados sus aspectos, se puede interpretar una formación de productos de corrosión. En la curva del día 3 los productos de corrosión modifican la curva anódica alrededor de potencial -800 mV.

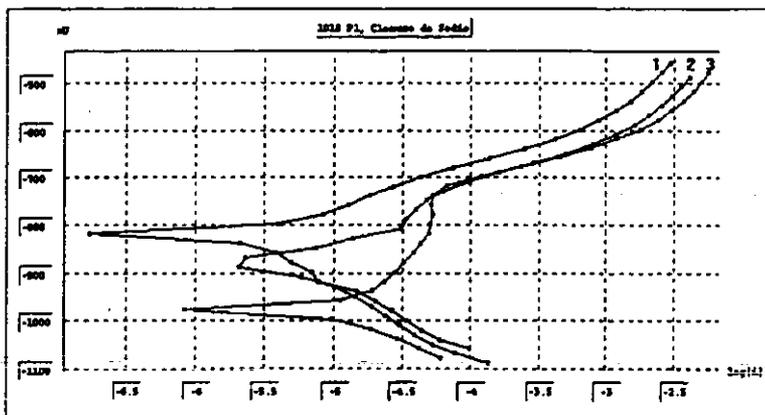
En la probeta 2 se observa el mismo comportamiento de la probeta 1. Las curvas presentan una despolarización (los valores de densidad de corriente desplazan las curvas hacia la derecha el diagrama de polarización) y por consiguiente, su velocidad de corrosión no tiende a disminuir. Se encuentra que la densidad de corriente aumenta con el tiempo, y en base a la gráfica, se interpreta que se forma una capa de óxido desde el primer día sobre la superficie del material, capa que no protege al material base puesto que es porosa y poca adherente.

Para este sistema, en las tres curvas conseguidas se puede determinar que la conducta de los electrodos se presenta polarización por activación, por lo que es factible obtener la velocidad de corrosión mediante la densidad de corriente, la cual, como ya se señaló en el capítulo 4, se encuentra por medio de la intersección de las rectas de Tafel en un diagrama semilogarítmico, siendo la ecuación general:

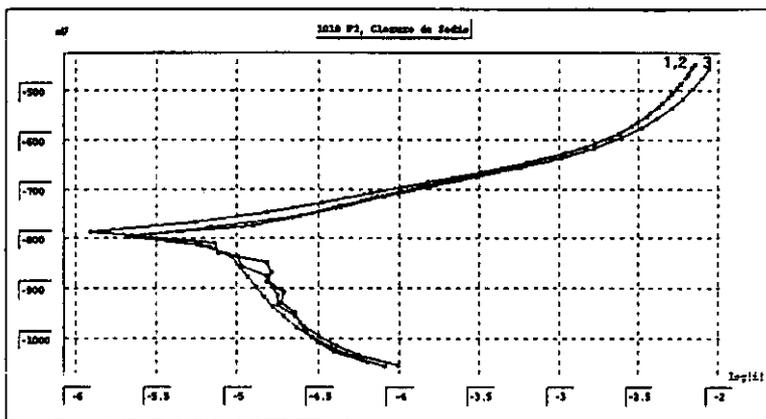
$$\eta = a + b \log i$$

5.4 ACERO 1018 EN SOLUCIÓN DE CLORURO DE SODIO.

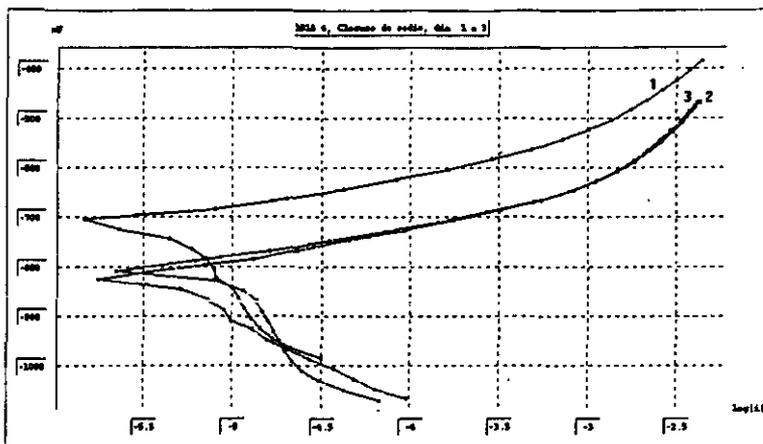
5.4.1 GRÁFICAS DE POLARIZACIÓN POTENCIOSTÁTICA.



Gráfica 17. Probeta 1, acero 1018 en cloruro de sodio, los números indican los días



Gráfica 18. Probeta 2, acero 1018 en cloruro de sodio, los números indican los días



Gráfica 19. Probeta 4, acero 1018 en cloruro de sodio, los números indican los días

5.4.2. DISCUSIÓN.

En la gráfica de la probeta 1 se observa que en las tres curvas se encuentra valores de potenciales de corriente de intercambio un poco diferentes, esto se debe a que en el medio hay aniones que se combinan con los cationes metálicos productos de la corrosión, capaces de formar complejos estables (productos de la corrosión). Si se considera que E° es constante, entonces, dicho potencial para la reacción anódica definida por la ecuación de Nernst disminuirá al disminuir $\log Me^{n+}$ en la solución:

$$E = E^\circ + 0.0295 \log Me^{n+}$$

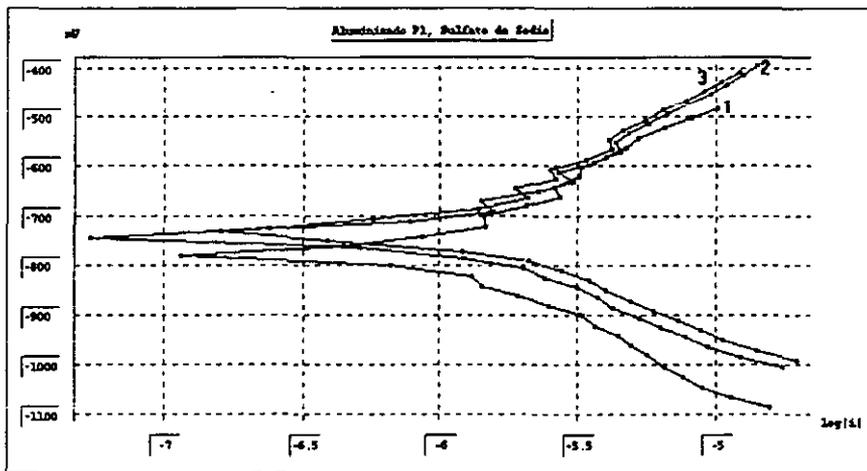
En la curva del día 3 se encuentra una pequeña tendencia del material hacia la pasivación, por un potencial de -920 mV aproximadamente, lo cual puede deberse a la presencia de una pequeña capa medianamente protectora (en muchas ocasiones microcapas de óxido), misma que pudo ser eliminada debido a un aumento de la corriente a causa la polarización que se le aplicó. Esta capa no es característica de los metales que exhiben un comportamiento activo-pasivo, por lo tanto, dicha película protectora no presenta las características de tales metales. Para que una película brinde una protección eficaz se requiere que ésta sea soluble en el reactivo, continua, impermeable, adherente y tenaz, cualidades que no cumple en este caso la del material en estudio.

Tomando como referencia un mismo potencial en la zona anódica de -600 mV para las tres curvas correspondientes a los días 1, 2 y 3, se aprecia que la superficie del metal presenta una tendencia hacia la despolarización, en otras palabras, se exhibe una mayor velocidad a la corrosión en este medio conforme transcurre el tiempo, lo cual es de esperarse del acero al carbono.

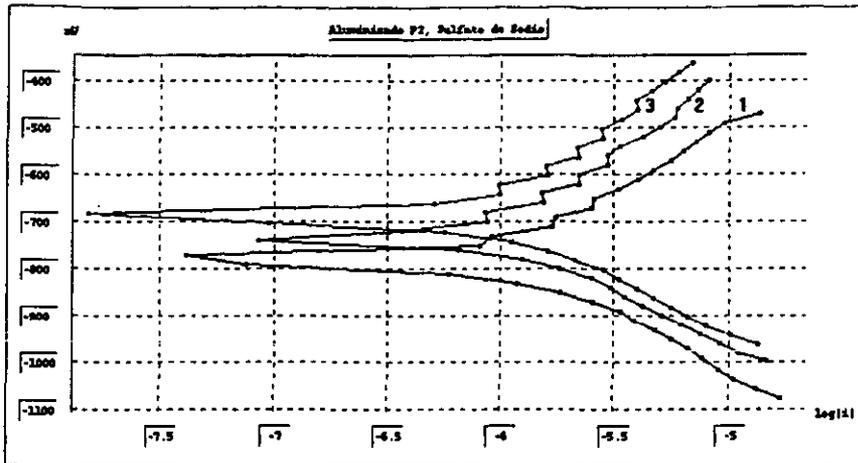
Para corroborar los resultados obtenidos se realizó una segunda corrida de experimentos en cloruro de sodio. Se utilizó en este caso una solera de acero de $1/8"$ de espesor, la cual es de las mismas características de las empleadas para los recubrimientos de zinc y aluminio. El comportamiento de la solera en cloruro de sodio fue muy similar a los obtenidos para la lámina de acero 1018, el acero presenta una desintegración del material con el transcurso de los días.

5.5 ALUMINIZADO EN SOLUCIÓN DE SULFATO DE SODIO.

5.5.1 GRÁFICAS DE POLARIZACIÓN POTENCIOSTÁTICA.



Gráfica 20. Probeta I, aluminizado en sulfato de sodio, los números indican los días



Gráfica 21 Probeta 2, aluminizado en sulfato de sodio, los números indican los días

5.5.2 DISCUSIÓN.

Si se toman valores de potencial de una tabla de potencial estándar, o según la ecuación de Gibbs, el aluminio es termodinámicamente más activo que el acero, por lo que es de suponer que éste se disolvería en la solución. Sin embargo, hay que tener presente que la termodinámica de la corrosión no considera que este material forma una capa protectora de productos de corrosión (característica que sí se observa en la cinética de la corrosión), que la protege del medio, inclusive puede detener el proceso de corrosión lo cual depende del medio en que cualquier material se encuentre.

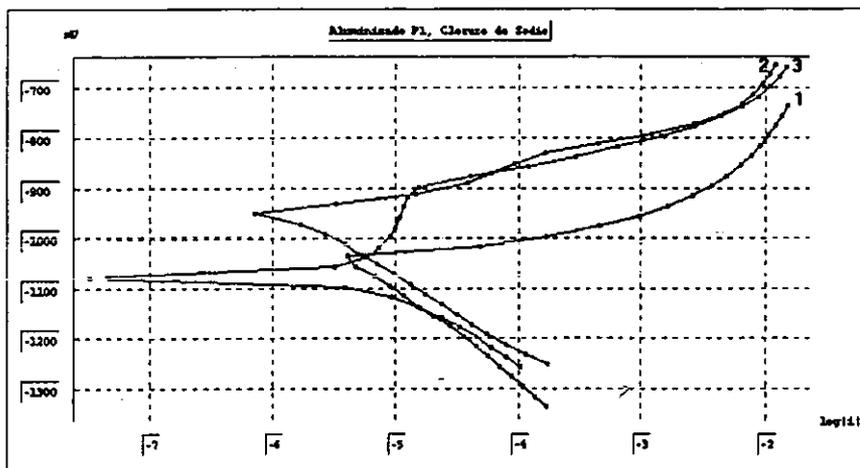
El comportamiento de la probeta 1 en sulfato de sodio es contrario al del acero, ya que conforme transcurre el tiempo este recubrimiento presenta una polarización, esto es, la curva del día 1 exhibe una densidad de corriente mayor con respecto al día 2, y asimismo, el día 2 una mayor con respecto al día 3, lo que es de esperarse conociendo la tendencia protectora de la capa de óxido del aluminio.

En la rama anódica se observa un comportamiento en forma de escalonamiento, fenómeno que puede deberse a la formación de películas protectoras en la superficie del material, y ruptura de las mismas por el aumento de corriente, las cuales de no romperse darían como resultado la pasivación del recubrimiento.

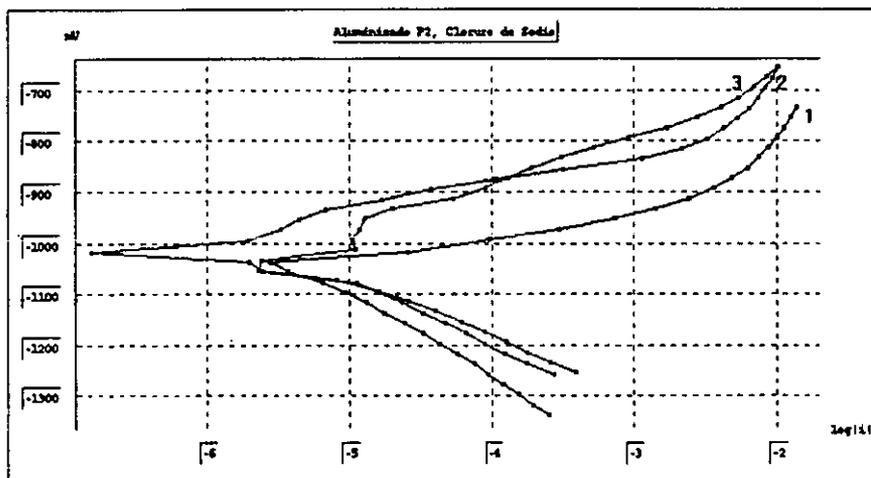
Comparando la probeta 2, se muestra una mejor visualización del comportamiento hacia la disminución de la velocidad de corrosión, no se logra apreciar una curvatura notable en la rama anódica que indique una formación total de película protectora.

5.6 ALUMINIZADO EN SOLUCIÓN DE CLORURO DE SODIO.

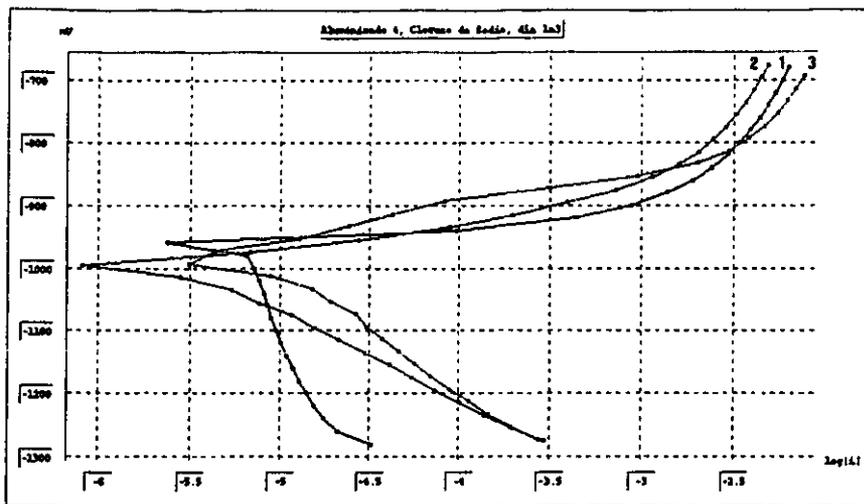
5.6.1 GRÁFICAS DE POLARIZACIÓN POTENCIOSTÁTICA.



Gráfica 22. Probeta 1, aluminizado en cloruro de sodio, los números indican los días



Gráfica 23. Probeta 2, aluminizado en cloruro de sodio, los números indican los días



Gráfica 24. Probeta 4, aluminizado en cloruro de sodio, los números indican los días

5.6.2 DISCUSIÓN.

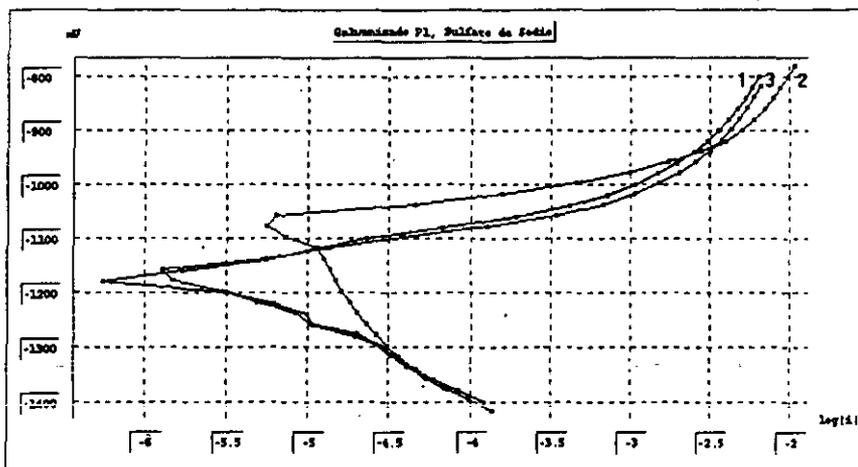
Al igual que en el acero, la velocidad de disolución del aluminizado es más rápida en este medio que en sulfato de sodio. Como se puede apreciar para la probeta 1, existe una curvatura la cual indica que el recubrimiento puede estarse pasivando. En la curva del día 2 la curvatura que se encuentra se debe a un fenómeno de pseudopasivación, el cual es más notable en la curva del día 3. La probeta número 2 en general presentó el mismo comportamiento que la probeta 1.

El potencial de corriente cero de las probetas de aluminizado en sulfato de sodio y las que se encuentran en cloruro de sodio parten de valores distintos, esto se debe a que cada sistema, metal-solución, mantiene un equilibrio eléctrico, esto es, la transferencia neta de sustancias para la velocidad de reacción de reducción y oxidación, depende del medio. La densidad de corriente es mayor en esta solución que en sulfato de sodio, misma que influye en los resultados de la velocidad de corrosión.

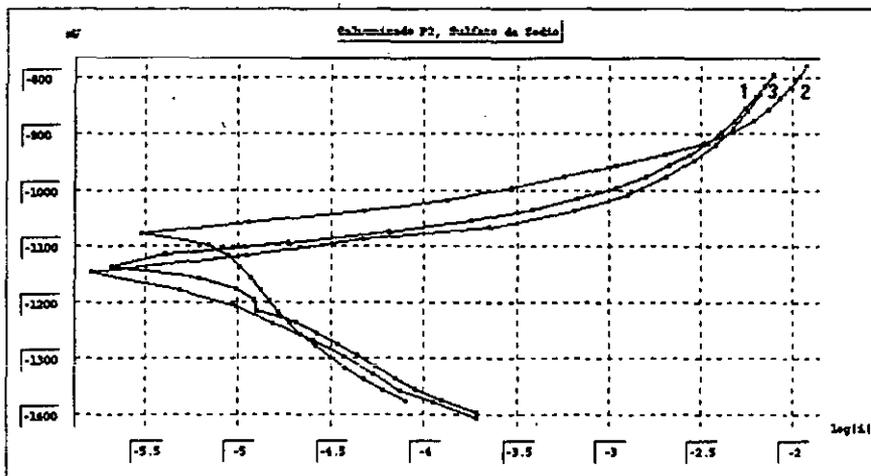
En la realización de los experimentos de la cuarta probeta, se presenta una muestra sin laminar como ya se mencionó, pudiendo observar que el aluminizado presenta el mismo comportamiento termodinámico y cinético: los potenciales de corrosión son próximos a los de las probetas laminadas, y la conducta del recubrimiento es la de polarizarse con el tiempo.

5.7 GALVANIZADO EN SOLUCIÓN DE SULFATO DE SODIO.

5.7.1 GRÁFICAS DE POLARIZACIÓN POTENCIOSTÁTICA.



Gráfica 25. Probeta 1, galvanizado en sulfato de sodio, los números indican los días



Gráfica 26. Probeta 2, galvanizado en sulfato de sodio, los números indican los días

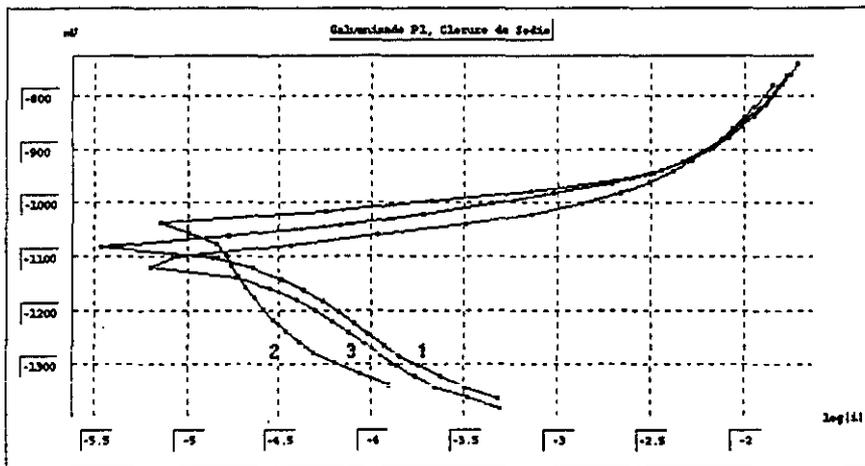
5.7.2 DISCUSIÓN.

El comportamiento del galvanizado en esta solución es muy inestable. La curva del día 2 muestra una polarización con respecto al día 1, y la curva del día 3 presenta una des polarización con respecto al mismo día, debido probablemente a que al realizar el barrido catódico al tercer día se elimina o fractura parte de la capa de recubrimiento de zinc ya que ésta es demasiado delgada (aproximadamente 20 micras de espesor), ocasionando el comportamiento observado en la zona anódica, con lo cual se estarían realizando mediciones sobre el material base, manteniendo cierta incertidumbre en los resultados obtenidos. Esto es consecuencia de la técnica aplicada, debido a que los métodos de polarización de alto campo son una técnica destructiva ya que se desintegra parte o totalidad de la superficie del material.

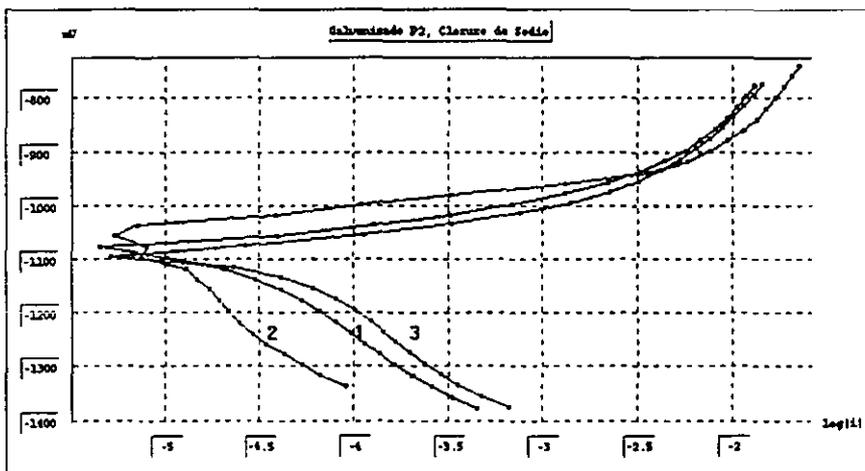
Se consideró una valuación de porosidad en el recubrimiento. Se realizó la limpieza de probetas de galvanizado por medio de un lijado suave mediante un papel de lija del 600, para posteriormente sumergirlas durante un minuto en solución de sulfato de cobre, esto con el fin de que los iones cobre presentes en la solución se depositaran en los posibles poros de la probeta galvanizada, y de esa manera comprobar si este recubrimiento presenta porosidad, la inspección de los resultados es visual. Los resultados de la inspección realizados son que el galvanizado presenta una gran porosidad, misma que nos ocasiona variación en las curvas y resultados obtenidos, ya que al presentar las probetas una superficie expuesta a la solución con 2 metales distintos, los potenciales y densidades de corriente tienden a discrepar como en el caso de la probeta 2, la cual presenta un comportamiento también muy irregular.

5.8 GALVANIZADO EN SOLUCIÓN DE CLORURO DE SODIO.

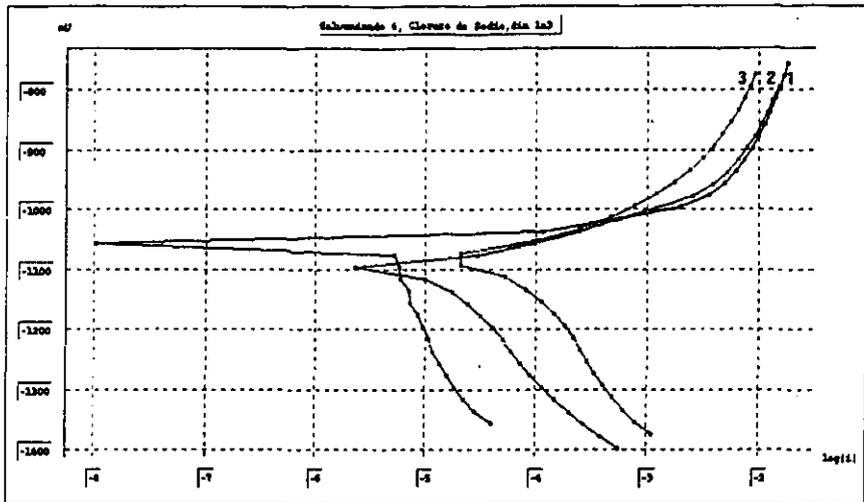
5.8.1 GRÁFICAS DE POLARIZACIÓN POTENCIOSTÁTICA.



Gráfica 27. Probeta 1, galvanizado en cloruro de sodio, los números indican los días



Gráfica 28. Probeta 2, galvanizado en cloruro de sodio, los números indican los días



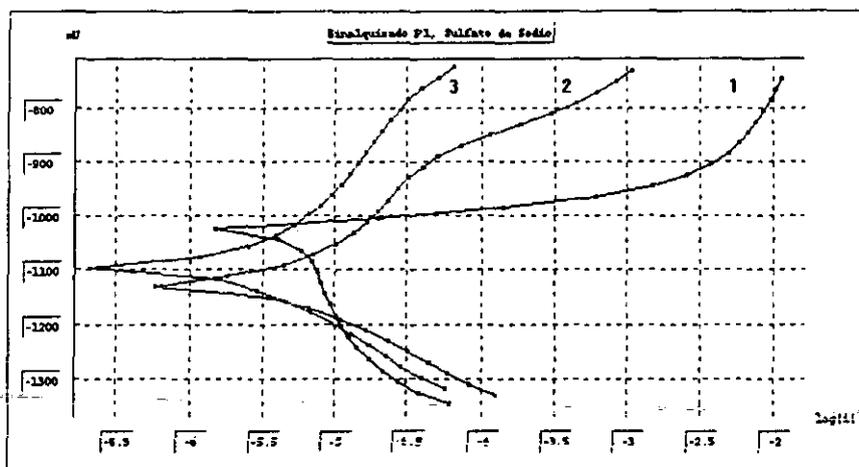
Gráfica 29. Probeta 4, galvanizado en cloruro de sodio, los números indican los días

5.8.2 DISCUSIÓN.

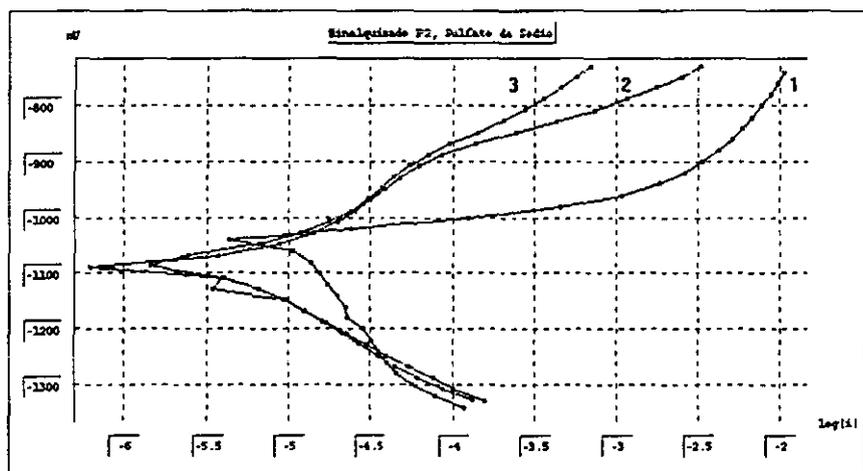
El galvanizado revela una desintegración del recubrimiento a medida que se realiza la polarización anódica. Al igual que el galvanizado en sulfato de sodio, éste recubrimiento es inestable en cloruro de sodio. Tanto la probeta 1 como la 2 presentaron variación en la relación potencial-corriente en los diagramas de polarización obtenidos, esta variación consiste en que un día, la relación de valores se haya un día más noble y al día siguiente más activa, sin manifestar polarización o despolarización claramente.

5.9 ZINALQUIZADO EN SOLUCIÓN DE SULFATO DE SODIO.

5.9.1 GRÁFICAS DE POLARIZACIÓN POTENCIOSTÁTICA.



Gráfica 30. Probeta 1, zinalquizado en sulfato de sodio, los números indican los días



Gráfica 31. Probeta 2, zinalquizado en sulfato de sodio, los números indican los días

5.9.2 DISCUSIÓN.

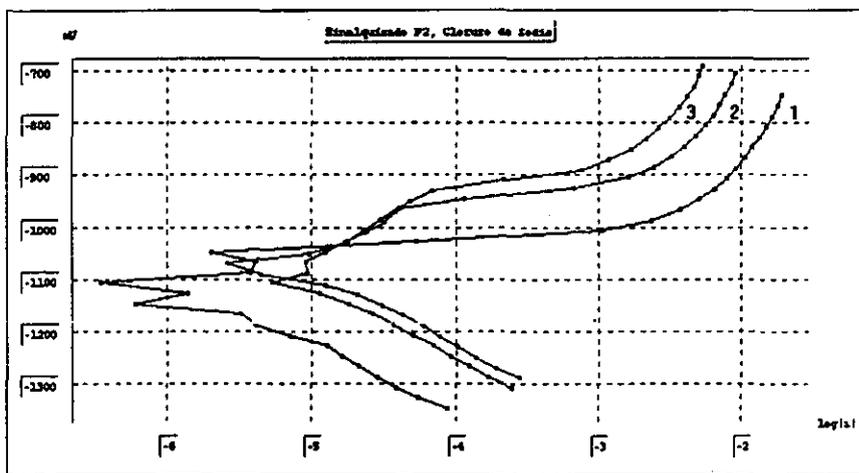
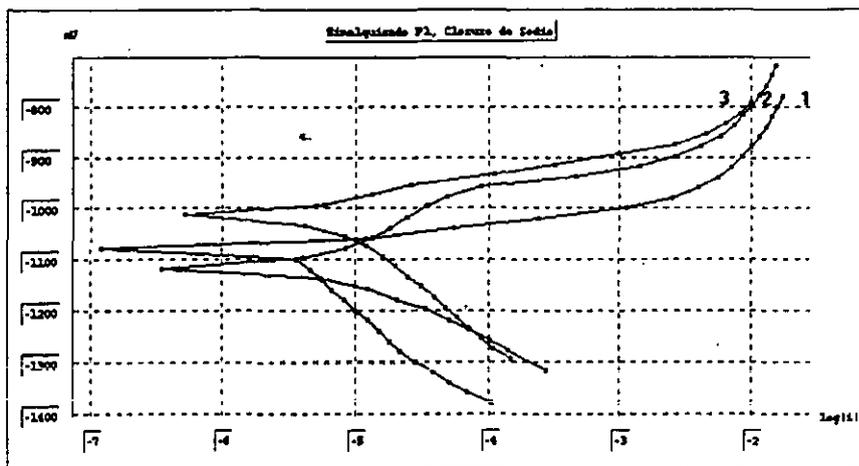
El comportamiento del zinalquizado presenta aparentemente en la curva del día 1 al final de la zona anódica una tendencia a la pasivación, en tanto que en las curvas de los días 2 y 3 muestran claramente una pseudopasivación, formada probablemente por productos de corrosión poco adherentes a la superficie del zinalco, los cuales pudieron precipitar en la solución y permitir que la corriente continuara creciendo en esta rama.

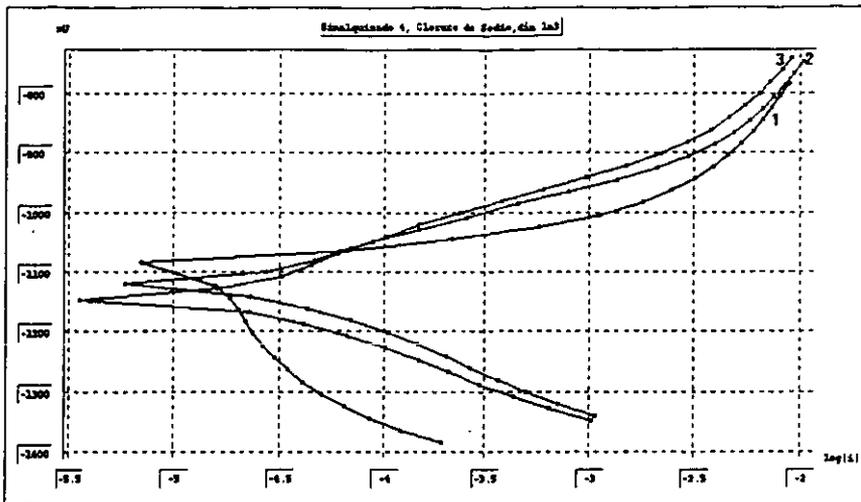
La curva potencioestática del día 3 muestra un valor de una densidad de corriente de intercambio menor con respecto a la curva de los días 1 y 2, lo que indica que esta curva está más polarizada que las curvas de los días anteriores, y por consecuencia, se puede decir que la velocidad de corrosión del material zinalquizado inmerso en sulfato de sodio es menor con el transcurso del tiempo.

El comportamiento de la probeta 2 es similar al de la probeta 1. En la curva del primer día el material se va disolviendo uniformemente en la solución conforme vamos polarizando. En la curva de los días 2 y 3 toma otra forma la curva (pseudopasivación), esto se puede deber a la formación de una película protectora que, como ya se mencionó anteriormente, lo que logra es disminuir la velocidad de corrosión, sin que detenga en su totalidad la corrosión. No se presenta una zona en la gráfica donde el recubrimiento se encuentre en estado pasivo, al menos dentro de un sobrepotencial anódico de 300 mV.

5.10 ZINALQUIZADO EN SOLUCIÓN DE CLORURO DE SODIO.

5.10.1 GRÁFICAS DE POLARIZACIÓN POTENCIOSTÁTICA.





Gráfica 34. Probeta 4, zinalquizado en cloruro de sodio, los números indican los días

5.10.2 DISCUSIÓN.

Se ha podido apreciar en las gráficas que la solución de cloruro de sodio es más agresiva con estos recubrimientos comparado con la solución de sulfato de sodio. En el transcurso de los experimentos, las probetas que permanecieron sumergidas en la solución de cloruro de sodio presentan mayor corrosión. La velocidad de corrosión de los recubrimientos es mayor en la solución de cloruro de sodio que en sulfato de sodio, aquí cabe hacer mención a los iones cloro presentes en la solución de cloruro de sodio son los causantes de destruir la capa protectora que se va formando en la superficie del metal. Estos iones, conocidos habitualmente como aniones agresivos, son capaces de romper localmente películas pasivas en zonas en que ésta presenta alguna irregularidad o defecto estructural gracias a su gran elasticidad, lo que les permite deformarse y penetrar a través de la red reticular de óxido que constituye la capa protectora, lo que impide un crecimiento coherente de esta capa pasiva en esa región. Se observa también como las curvas de los días 2 y 3 reducen su i_{corr} con respecto al día 1. Así, el material presenta una disminución de la velocidad de corrosión.

Las probetas con recubrimiento de zinc y aluminio fueron laminadas para obtener una superficie mas regular, obteniéndose los resultados ya mencionados y que se observan en las gráficas. Para la probeta 4 en la segunda realización de los experimentos se utilizaron probetas sin laminar, solamente se prepararon como se describe en el capítulo 5, obteniendo al parecer un comportamiento similar en los

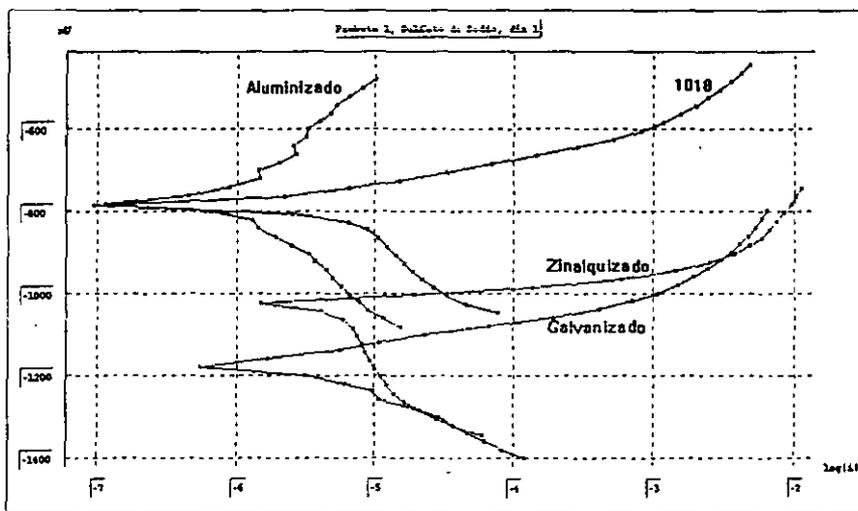
resultados, su potencial de reposo oscila por los -1100 mV al igual que las probetas laminadas, y su conducta a través del tiempo implica una disminución de la velocidad de corrosión en ambos medios.

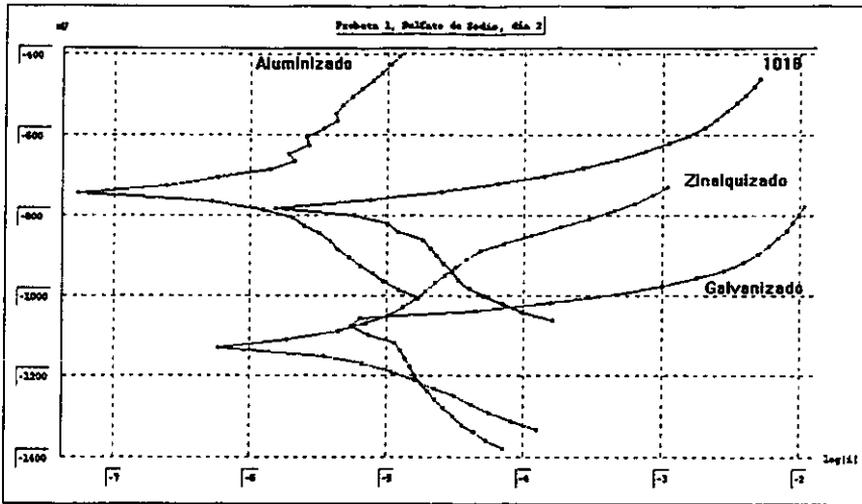
El comportamiento de la probeta 2 es semejante al de la probeta uno, presenta una disminución de la densidad de corriente con el aumento del tiempo.

5.11 COMPARACIÓN DE LAS PROBETAS POR POSICIÓN

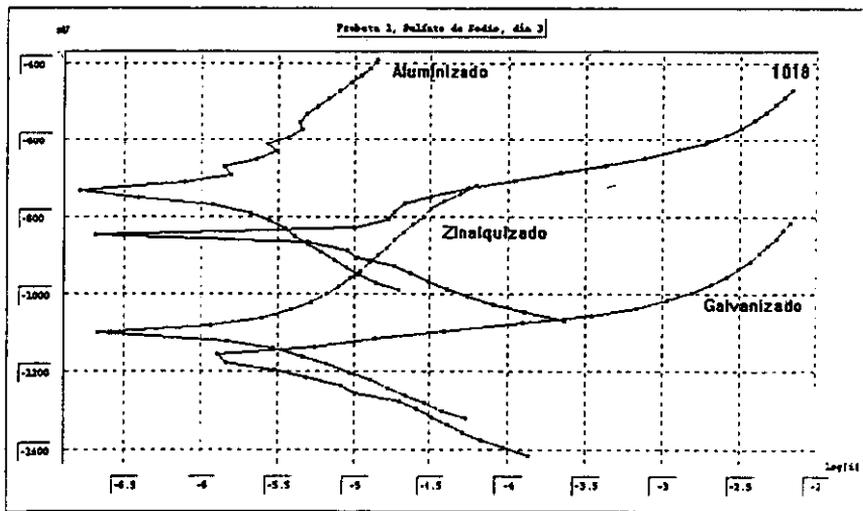
Se presenta enseguida una comparación, en un diagrama semilogarítmico, entre la probeta 1 de acero 1018 con respecto a las tres probetas 1 recubiertas en su respectivo medio. Lo mismo para las probetas 2 y 3. Esto con el fin de observar el comportamiento termodinámico y cinético de cada probeta con las demás y dar un comentario acerca de cual probeta presenta mejor conducta cinética.

5.11.1 GRÁFICAS DE COMPARACIÓN DE LAS PROBETAS EN SULFATO DE SODIO.





Gráfica 36. Probeta número 1 en sulfato de sodio, día 2



Gráfica 37. Probeta número 1 en sulfato de sodio, día 3

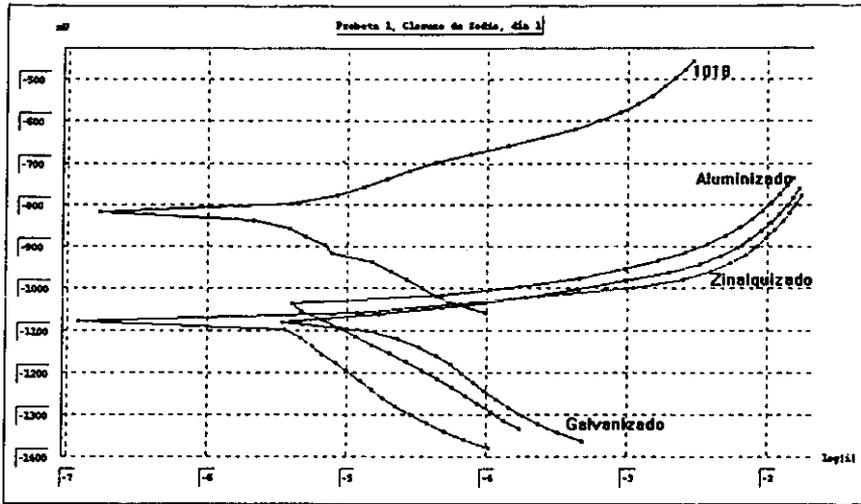
5.11.2 DISCUSIÓN.

En las probetas número 1 en solución de sulfato de sodio, el aluminio y el acero 1018 presentan mismo potencial de corrosión lo cual no es de esperarse ya que según la serie estándar de potenciales, al aluminio le corresponde un valor menor que el acero, con respecto al electrodo normal de hidrógeno (los potenciales obtenidos en los experimentos son con un ECS, el cual tiene un potencial de +244 mV con respecto al electrodo de hidrógeno). La densidad de corriente del aluminizado es menor en general que la del acero, siendo la que presenta menor velocidad de corrosión de los cuatro materiales en este medio como se verá adelante. El zinalco presenta un potencial de reposo mayor (más noble) que el galvanizado, y su densidad de corriente es mayor, por lo que el primer día el zinalco exhibe una corrosión más acelerada que los otros 3 materiales.

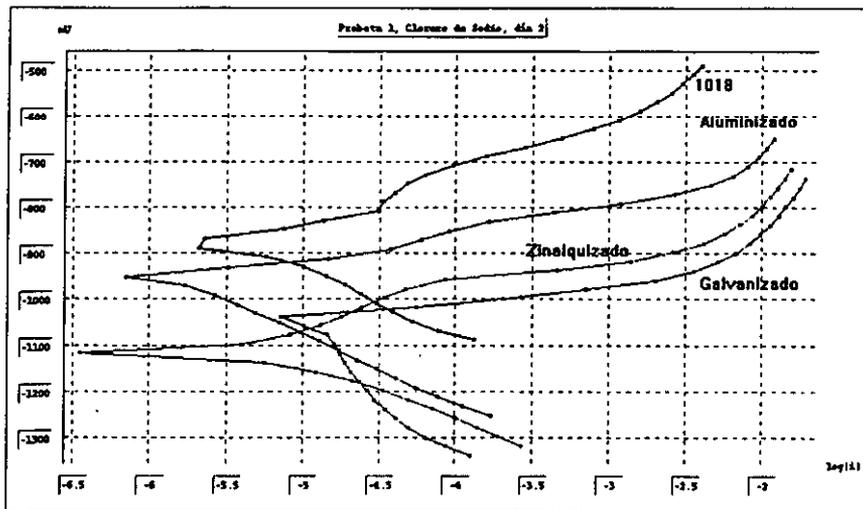
En el día 2 los potenciales de reposo de los metales han sufrido cambios naturales. Para el aluminizado es más noble (catódico) permaneciendo de igual manera comparado contra los otros materiales. Para el zinalquizado ocurre también una disminución de potencial, además de presentar una densidad de corriente menor que se refleja en la disminución de la velocidad de corrosión. El acero se desplazó hacia potenciales más activos presentando una desintegración del material, y permaneció estable el galvanizado.

En el día 3 el aluminio permanece con la misma conducta sin alteración por ataque del electrolito. El acero presenta un comportamiento más anódico (los productos de la corrosión son muy notables en la celda electrolítica así como en el electrolito) esa capa de óxido como ya mencionamos protegen al material sin corroer, aunque esta capa no sea del todo protectora si reduce la formación de iones Fe^{2+} . La densidad de corriente del zinalco disminuye debido tal vez a productos de corrosión depositados sobre su superficie. El galvanizado presenta una despolarización ya que su comportamiento es más anódico y su densidad de corriente aumenta, aumentando la velocidad de corrosión en este medio.

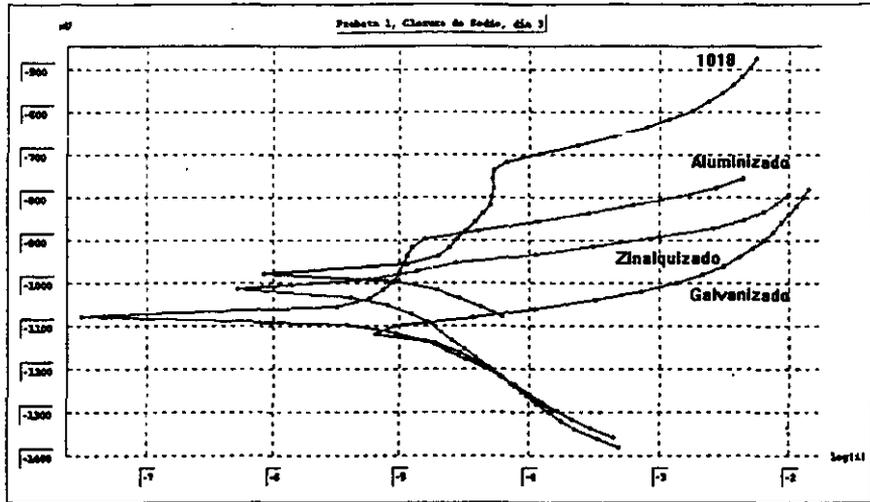
5.11.3 GRÁFICAS DE COMPARACIÓN DE LAS PROBETAS EN CLORURO DE SODIO.



Gráfica 38. Probetas número 1 en cloruro de sodio, día 1



Gráfica 39. Probetas número 1 en cloruro de sodio, día 2



Gráfica 40. Probetas número 1 en cloruro de sodio, día 3

5.11.4 DISCUSIÓN.

En la gráfica el potencial de equilibrio del acero 1018 es más catódico con respecto a los recubrimientos de aluminizado, galvanizado y zinalquizado. Esto es normal si tomamos en cuenta la tabla de potencial estándar, en la que el acero se encuentra ubicada en potenciales más nobles con respecto a los otros 3 recubrimientos utilizados

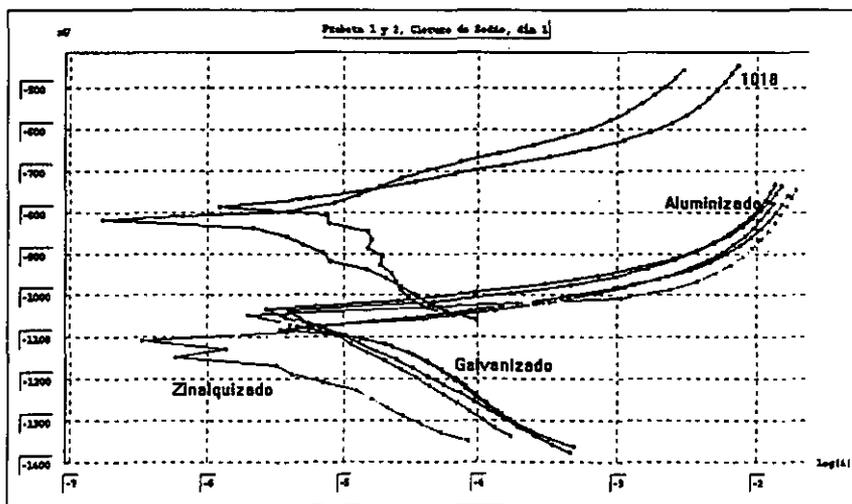
En la gráfica del día 2, el potencial de equilibrio del acero se ha vuelto más activo, y también su densidad de corriente ha aumentado lo que indica que el acero se corroe más rápido que el día anterior. Aunque la curva del acero presente formación de posibles capas de óxido, estas no son capaces de proteger al material del medio. En el caso del aluminio en el que su potencial equilibrio se vuelve más positivo (más catódico) así como se halla la disminución de la densidad de corriente, aquí tal vez sí se puede hablar de micropelículas protectoras de óxido de aluminio mismas que permiten que el material se comporte de esta forma.

El recubrimiento de zinalco presenta una variación anódica con respecto al día anterior y con respecto al galvanizado, sin embargo, presenta una tendencia a la pasivación que permite establecer la existencia de una capa protectora que consigue disminuir la densidad de corriente, y por ende su

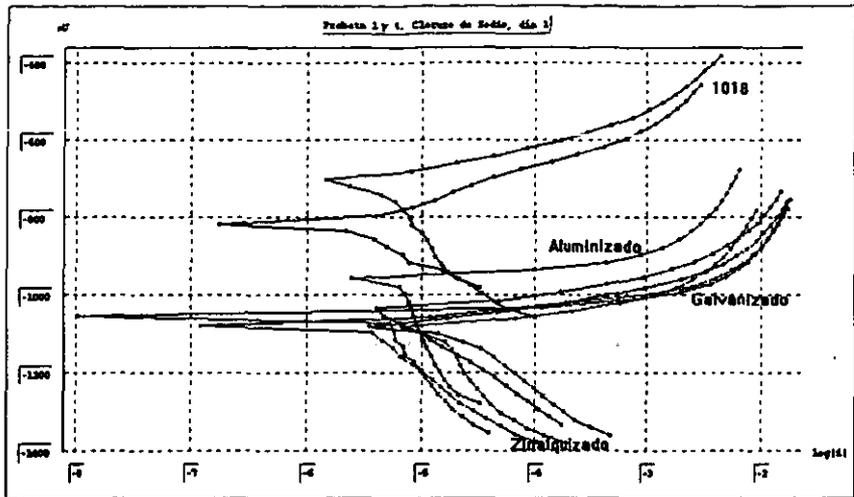
velocidad de corrosión. El galvanizado presenta un pequeño incremento de la densidad de corriente, con lo cual, como en el caso del zinalco, incrementa su velocidad de corrosión.

Para el día 3 se observa que el potencial de equilibrio del acero es aún más anódico, la densidad de corriente no ha variado mucho, y además la formación de productos de corrosión sobre su superficie, que de alguna manera protegen a éste, es más clara. El aluminio presenta una película que no podía ser bien apreciada en el día 2, la cual reduce la velocidad de corrosión. El recubrimiento de zinalco muestra un potencial de equilibrio mayor inclusive que el del aluminio, así como una formación de película protectora que logra reducir la velocidad de corrosión del zinalco, y por lo tanto del acero, en este medio. El galvanizado al final de la zona anódica presenta una curvatura que puede ser una capa protectora o alguna sal que se adhirió en la superficie del material y que de alguna manera ocasiona fluctuación en el resultado.

Los experimentos que se realizaron con las probetas 2 y 4 en solución de cloruro de sodio, presentan prácticamente el mismo comportamiento que el de la probeta 1 por lo cual las conclusiones se manejan de la misma forma.



Gráfica 41. Probetas número 1 y 2 en cloruro de sodio, día 1



Gráfica 42. Probetas número 1 y 4 en cloruro de sodio, día 1

5.12 VELOCIDAD DE CORROSIÓN.

5.12.1 RESULTADOS.

Se presentan a continuación los valores de velocidad de corrosión calculados para las 4 probetas de cada material, reuniendo en cada tabla los valores de velocidad de corrosión por día y se presentan por medio seleccionado, de manera que se observe la variación dichos valores de probeta a probeta y de cada una contra el tiempo.

Los valores presentados fueron calculados de la siguiente manera:

- Resistencia de polarización considerando al recubrimiento como metal desnudo y aplicando para B el valor de 0.026 V, donde $B = b_a b_c / 2.303(b_a + b_c)$ y $b_a = b_c = 0.120$ V,
- Resistencia de polarización utilizando las pendientes anódica y catódica obtenidas por medio de polarización de alto campo. Se conocen b_a y b_c ,
- Extrapolación de Tafel donde se toma el valor de corriente en la intersección de las rectas de Tafel, y
- Velocidad de corrosión obtenida por medio del software proporcionado en el equipo.

Vc mm/año Sulfato de Sodio

Probeta 1 Acero 1018

día	0.026/Rp	B/Rp	Mixto	Voltamaster
1	0.127	0.213	0.185	2.539
2	0.201	0.222	0.393	3.860
3	0.146	0.164	0.274	4.555
4	0.166	*	*	*

Probeta 2 Acero 1018

día	0.026/Rp	B/Rp	Mixto	Voltamaster
1	0.167	0.224	0.409	4.594
2	0.156	0.236	0.445	4.923
3	0.158	0.208	0.349	4.450
4	0.145	*	*	*

Probeta 3 Acero 1018

día	0.026/Rp	B/Rp	Mixto	Voltamaster
1	0.145	*	*	*
2	0.125	*	*	*
3	0.135	*	*	*
4	0.178	*	*	*

Tabla 5. Comparación de la velocidad de corrosión del acero 1018 en solución de sulfato de sodio según las diferentes formas empleadas.

Vc mm/año

Cloruro de Sodio

Probeta 1 Acero 1018

día	0.026/Rp	B/Rp	Mixto	Voltamaster
1	0.067	0.086	0.091	1.430
2	0.080	0.099	0.095	0.090
3	0.124	0.117	0.073	0.035
4	0.202	*	*	*

Probeta 2 Acero 1018

día	0.026/Rp	B/Rp	Mixto	Voltamaster
1	0.190	0.400	0.365	5.814
2	0.182	0.320	0.329	5.322
3	0.160	0.270	0.285	5.639
4	0.212	*	*	*

Probeta 3 Acero 1018

día	0.026/Rp	B/Rp	Mixto	Voltamaster
1	0.238	*	*	*
2	0.314	*	*	*
3	0.303	*	*	*
4	0.366	*	*	*

Probeta 4 Acero 1018

día	0.026/Rp	B/Rp	Mixto	Voltamaster
1	0.097	0.192	0.141	1.928
2	0.171	0.366	0.353	3.458
3	0.159	0.275	0.446	3.434

Tabla 6. Comparación de la velocidad de corrosión del acero 1018 en solución de cloruro de sodio según las diferentes formas empleadas.

Vc mm/año

Sulfato de Sodio

Probeta 1		Aluminizado		
día	0.026/Rp	B/Rp	Mixto	Voltmaster
1	0.010	0.024	0.011	0.010
2	0.008	0.018	0.011	0.013
3	0.011	0.024	0.013	0.020
4	0.011	*	*	*

Probeta 2 Aluminizado

día	0.026/Rp	B/Rp	Mixto	Voltmaster
1	0.010	0.023	0.012	0.012
2	0.007	0.016	0.012	0.017
3	0.005	0.017	0.010	0.011
4	0.007	*	*	*

Probeta 3 Aluminizado

día	0.026/Rp	B/Rp	Mixto	Voltmaster
1	0.006	*	*	*
2	0.007	*	*	*
3	0.009	*	*	*
4	0.010	*	*	*

Tabla 7. Comparación de la velocidad de corrosión del aluminizado en solución de sulfato de sodio según las diferentes formas empleadas.

Vc mm/año

Cloruro de Sodio

Probeta 1		Aluminizado		
día	0.026/Rp	B/Rp	Mixto	Voltmaster
1	0.253	0.451	0.925	9.268
2	0.193	0.178	0.034	5.888
3	0.187	0.102	0.009	4.419
4	0.260	*	*	*

Probeta 2 Aluminizado

día	0.026/Rp	B/Rp	Mixto	Voltmaster
1	0.207	0.354	1.250	11.410
2	0.232	0.302	0.399	8.106
3	0.275	0.256	0.058	0.134
4	0.241	*	*	*

Probeta 3 Aluminizado

día	0.026/Rp	B/Rp	Mixto	Voltmaster
1	0.230	*	*	*
2	0.188	*	*	*
3	0.205	*	*	*
4	0.149	**	*	*

Probeta 4 Aluminizado

día	0.026/Rp	B/Rp	Mixto	Voltmaster
1	0.071	0.204	0.601	4.353
2	0.282	0.450	0.898	5.459
3	0.142	0.214	0.417	5.573

Tabla 8. Comparación de la velocidad de corrosión del aluminizado en solución de cloruro de sodio según las diferentes formas empleadas.

Vc mm/año

Sulfato de Sodio

Probeta 1 Galvanizado				
día	0.026/Rp	B/Rp	Mixto	Voltamaster
1	0.169	0.320	0.977	7.167
2	0.213	0.196	0.579	9.894
3	0.352	0.056	1.023	8.047
4	0.682	*	*	*

Probeta 2 Galvanizado

día	0.026/Rp	B/Rp	Mixto	Voltamaster
1	0.202	0.522	0.956	8.655
2	0.136	0.238	0.297	10.680
3	0.357	0.258	0.903	7.478
4	0.719	*	*	*

Probeta 3 Galvanizado

día	0.026/Rp	B/Rp	Mixto	Voltamaster
1	0.272	*	*	*
2	0.194	*	*	*
3	0.325	*	*	*
4	0.353	*	*	*

Tabla 9. Comparación de la velocidad de corrosión del galvanizado en solución de sulfato de sodio según las diferentes formas empleadas.

Vc mm/año

Cloruro de Sodio

Probeta 1 Galvanizado				
día	0.026/Rp	B/Rp	Mixto	Voltamaster
1	0.273	0.493	2.223	19.740
2	0.581	1.269	2.493	21.900
3	0.735	1.340	2.448	16.580
4	1.233	*	*	*

Probeta 2 Galvanizado

día	0.026/Rp	B/Rp	Mixto	Voltamaster
1	0.289	0.530	1.681	14.790
2	0.358	0.803	2.123	24.260
3	0.953	1.964	3.212	18.520
4	1.260	*	*	*

Probeta 3 Galvanizado

día	0.026/Rp	B/Rp	Mixto	Voltamaster
1	0.272	*	*	*
2	0.316	*	*	*
3	0.356	*	*	*
4	0.531	*	*	*

Probeta 4 Galvanizado

día	0.026/Rp	B/Rp	Mixto	Voltamaster
1	0.155	0.415	2.387	12.560
2	0.466	0.756	1.770	17.380
3	0.945	1.861	2.614	12.740

Tabla 10. Comparación de la velocidad de corrosión del galvanizado en solución de cloruro de sodio según las diferentes formas empleadas.

Vc mm/año Sulfato de Sodio

Probeta 1 Zinalquizado				
día	0.026/Rp	B/Rp	Mixto	Voltmaster
1	0.229	0.458	1.011	16.710
2	0.107	0.105	0.018	0.059
3	0.038	0.063	0.040	0.058
4	0.026	*	*	*

Probeta 2 Zinalquizado

día	0.026/Rp	B/Rp	Mixto	Voltmaster
1	0.349	0.779	1.500	15.470
2	0.167	0.162	0.032	0.072
3	0.165	0.215	0.059	0.114
4	0.116	*	*	*

Probeta 3 Zinalquizado

día	0.026/Rp	B/Rp	Mixto	Voltmaster
1	0.304	*	*	*
2	0.181	*	*	*
3	0.071	*	*	*
4	0.059	*	*	*

Tabla 11. Comparación de la velocidad de corrosión del zinalquizado en solución de sulfato de sodio según las diferentes formas empleadas.

Vc mm/año Cloruro de Sodio

Probeta 1 Zinalquizado				
día	0.026/Rp	B/Rp	Mixto	Voltmaster
1	0.223	0.401	1.740	22.260
2	0.372	0.456	1.316	24.350
3	0.254	0.352	0.451	5.169
4	0.135	*	*	*

Probeta 2 Zinalquizado

día	0.026/Rp	B/Rp	Mixto	Voltmaster
1	0.185	0.294	5.150	20.180
2	0.328	0.523	2.313	17.420
3	0.247	0.373	1.078	11.270
4	0.200	*	*	*

Probeta 3 Zinalquizado

día	0.026/Rp	B/Rp	Mixto	Voltmaster
1	0.279	*	*	*
2	0.202	*	*	*
3	0.245	*	*	*
4	0.239	*	*	*

Probeta 4 Zinalquizado

día	0.026/Rp	B/Rp	Mixto	Voltmaster
1	0.567	1.142	2.197	14.580
2	1.082	1.403	2.056	8.284
3	1.438	1.993	1.487	15.460

Tabla 12. Comparación de la velocidad de corrosión del zinalquizado en solución de cloruro de sodio según las diferentes formas empleadas.

5.12.2 DISCUSIÓN.

De los resultados alcanzados mediante las distintas formas de obtener la velocidad de corrosión tratadas en este trabajo, se puede estimar que el resultado conseguido por medio de la resistencia de polarización, usando tanto el valor de $B = 0.026 \text{ V}$, y el de $B = b_a b_c / 2.303 (b_a + b_c)$ calculada por medio de los valores de las pendientes de Tafel, cae dentro de lo esperado en la mayoría de los casos, con lo que se puede estimar que el valor de $B = 0.026 \text{ V}$ es aceptable. Se recuerda que este valor es solo para materiales desnudos (lo cuales no presentan sobre su superficie película alguna de pintura, inhibidor, etc.).

Para los resultados logrados por medio de la intersección de las pendientes de las ramas catódica y anódica, los valores son los menores de las tablas y son los más coherentes si se comparan contra otros obtenidos de la literatura. Estos resultados fueron realizados de manera laboriosa utilizando los puntos de η vs I que el equipo (potenciómetro) arroja como resultado, y manejados de manera adecuada, por lo que se considera el mejor método utilizado en este trabajo para el fin de obtener los resultados de velocidad de corrosión.

Para los valores obtenidos mediante el uso de Voltamaster se consiguieron los resultados más elevados, excepción para aluminizado en sulfato de sodio donde los valores para todas las columnas son prácticamente iguales. Todo esto debido a la forma en que trabaja el paquete, puesto que al no tener suficiente cantidad de puntos, la intersección de las pendientes de Tafel no se alcanza en algunos casos, o se toma solo la rama anódica discrepando por completo el valor final.

CAPÍTULO 6:

COMENTARIOS Y CONCLUSIONES.

Dado que se manejaron dos objetivos en este trabajo, los comentarios y las conclusiones se darán por apartados, involucrando los puntos más importantes para cada caso. Al final se expondrán conclusiones y sugerencias globales para trabajos posteriores.

6.1 MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS

Las técnicas voltamétricas utilizadas en este texto presentan una forma confiable para medir la velocidad de corrosión instantánea de manera rápida, puesto que por muchos años se han utilizado como uno de los métodos más confiables para obtener la velocidad de corrosión de los metales y aleaciones en diversos medios. El surgimiento de equipo especializado como el Autotafel utilizado por la Facultad de Química de la UNAM ó el potencióstato modelo PGZ301 utilizado por la Departamento de Química del CINVESTAV del IPN así como el equipo potencióstato-galvanostato modelo PGP201 utilizado en la realización de los experimentos de este trabajo, complementado con programas de cómputo como el Voltmaster 4 ó el VoltaLab 21 empleados para obtener los resultados, ya presentados en el capítulo anterior, facilitan la obtención y representación de los gráficos y resultados. Sin embargo, es importante no dejar en el olvido la forma laboriosa de obtener los resultados en la forma tradicional, puesto que representa una forma de comprobar los resultados obtenidos mediante el empleo de cualquier software.

6.1.1 MÉTODO DE EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL.

Su principal ventaja y desventaja se deriva de la necesidad del trazado completo de las curvas de polarización, que por una parte posibilitan un análisis electroquímico de la cinética del proceso, y por otra, pueden dar lugar a modificaciones de la superficie del electrodo no permitiendo un seguimiento del comportamiento de la superficie del metal. Este método es de un valor limitado para propósitos de control de la corrosión.

Ventajas:

- Permite determinar la velocidad de corrosión instantánea.
- Aún cuando el equipo es especializado debido a la precisión de valores en cuanto a voltaje y corriente manejados, se puede utilizar de forma rudimentaria un voltímetro y un amperímetro de alta impedancia de entrada en un arreglo eléctrico sencillo, por lo que se puede decir que para llevar a cabo esos experimentos no se requiere equipo especializado. Sin embargo, este tipo de implementación conduce por lo regular a una alta incertidumbre en los valores leídos, por lo que contar con el equipo especializado es deseable.

Limitaciones:

- Solo sirve para corrosión uniforme.
- Solo sirve para control activacional.
- Método semidestructivo (sistemas normalmente no reversibles) debido a que el experimento permanece corroído al final del experimento, si se aplica potencial catódico se elimina el óxido y se elimina material.

6.1.2 MÉTODO DE RESISTENCIA DE POLARIZACIÓN.

Aún cuando la validez de la determinación de la velocidad instantánea de corrosión por medida de R_p no es universal, este método presenta muchas ventajas prácticas además de realizarse en poco tiempo.

Ventajas:

- Permite la posibilidad de conocer indirectamente la velocidad de corrosión en el momento mismo en el cual se realiza la medición, es decir, los valores se conocen de manera rápida.
- Técnica no destructiva, su gran sensibilidad, posibilidad de registro, y por tanto, la posibilidad de seguir la evolución de la velocidad instantánea de corrosión en función de las condiciones de arranque del sistema y del tiempo.

- Las modificaciones radicales del sistema en corrosión, debidas a una excesiva polarización, están normalmente ausentes en las medidas de la R_p . Prácticamente no se altera el metal, permitiendo seguir la evolución del sistema con el tiempo.
- Siendo el mismo equipo que para extrapolación de Tafel, no se requiere equipo especializado.

Limitaciones:

- Se deben conocer las pendientes de Tafel. Lo que implica, no necesariamente, aplicar el método de polarización de alto campo.
- No sirve para corrosión localizada.
- Solo se aplica para control activacional.
- No es recomendable utilizar este método en control óhmico dado que la R_p y la resistencia intermedia (impurezas, películas, etc.) se encuentran en serie.

Si no se puede calcular i_{corr} y teniendo R_p se puede manifestar lo siguiente: si R_p disminuye con el tiempo i_{corr} se incrementa con el tiempo, dado que son inversamente proporcionales.

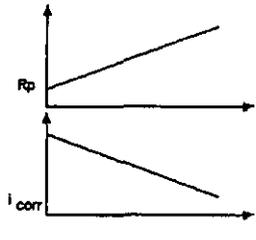


Fig. 6.1 Relación R_p - i_{corr} .

6.2 USO DEL EQUIPO.

Para cada sistema metal-electrolito nuevo, se recomienda calibrar el equipo antes de realizar cualquier medición, esto se hace utilizando la técnica que se muestra en el manual del equipo, o por medio de una celda eléctrica que simula una celda electroquímica, "Dummy Celd", pero que al ser resistencias eléctricas convencionales, los valores de voltaje y corriente se relacionan rápidamente por medio de la ley de Ohm.

El montaje físico de la celda debe ser firme, no existiendo posibilidad de movimiento del electrodo de referencia o de la unión en el electrodo de trabajo, ya que el equipo al ser tan sensible registra las mínimas variaciones de potencial en el primer caso, y se pierde la comunicación con la computadora al existir circuito abierto en el segundo. Por lo que al realizar un experimento, se deben asegurar tanto la unión eléctrica del material a valorar, como la posición fija del electrodo de referencia.

6.3 MANEJO DE RESULTADOS.

Se recomienda para cada sistema metal-electrolito nuevo, calibrar el método por medidas simultáneas de pérdidas de peso con el fin de determinar de una manera conveniente la relación que une la R_p con la velocidad de corrosión.

Al manejar el suavizado de las curvas, "Smoothing", en el uso del software, se debe tener presente que para el cálculo de cualquier valor en estadística, se debe contar con el mayor número posible de puntos. En nuestro caso, es sumamente importante esta consideración ya que un suavizado de valor alto (9) produce errores considerables en los resultados de velocidad de corrosión al no contar con suficientes puntos.

La función del suavizado es regresar un promedio de la densidad de corriente, modificando los valores originales y la forma de la curva. Para un número de puntos igual a 31, que es el mínimo valor obtenido en los experimentos voltamétricos, es recomendable usar un suavizado igual a cero, ya que si se incrementa este valor, el valor de corriente cambia modificando matemáticamente el comportamiento del sistema.

Para un gran número de puntos se puede incrementar el valor de suavizado, ya que la señal recibida puede contener ruido que modifica el aspecto de curva. De aquí que sea importante indicar que en curvas con señal de ruido, Voltmaster 1 podría encontrar una parábola que no se ajuste a esta curva. Si esto sucede, se recomienda suavizar la curva antes de procesarla nuevamente.

Con pasos de sobrepotencial menores a 20 mV, el sistema se debe encontrar con menor perturbación con lo que su estabilidad sería más rápida y los pasos se aplicarían de igual forma.

6.4 COMPARACIÓN ENTRE RECUBRIMIENTOS.

La velocidad de corrosión y el comportamiento que exhibieron el acero 1018 y aluminio son, entre mucho, los encontrados en diversas fuentes bibliográficas del estudio de la corrosión, mostrando porque el aluminio es utilizado en muchos medios donde el acero presenta una corrosión acelerada.

Uno de los objetivos de esta tesis es mostrar que tan útil resultaría el uso del zinalco en el agua de mar donde la concentración de iones cloro es alta, y la presencia de gran cantidad de oxígeno disuelto en el agua ocasiona una desintegración rápida del material. En la solución de NaCl empleada para tal fin, el zinalco presentó un comportamiento de rápida protección en este medio, comportamiento que no presentaron ni el galvanizado ni el acero, además de encontrarse una tendencia del material a disminuir su velocidad de corrosión con el tiempo.

Por esta protección mostrada y por los resultados obtenidos, se considera viable la utilización de este material en este tipo de medios, dejando la posibilidad de llevar a cabo la realización de nuevos experimentos a fin de contar con una base más amplia de datos en la que se maneje diferentes tratamientos mecánicos al zinalco.

Debe, sin embargo, tomarse con cuidado estos resultados, ya de que de darse una posible pasivación del zinalco y combinado este fenómeno con cierta porosidad del recubrimiento, no contemplada en este trabajo, la polaridad de la celda se invertiría creándose una pila galvánica con un efecto de área sumamente marcado, trayendo consigo, el ataque del acero al cual se desea proteger.

6.5 SUGERENCIAS GLOBALES.

La evaluación electroquímica, partiendo de las mediciones de potenciales de corrosión, permite obtener información acerca de la tendencia a la corrosión de los materiales, la de polarización lineal permite evaluar la protectividad de los óxidos o productos de corrosión y la polarización de alto campo proporciona información sobre la cinética de la corrosión.

Se considera viable una mejora a la metodología empleada en este material, pudiendo emplearse agua de mar de distintas regiones geográficas, así como imponer al sistema en estudio: la variación de la temperatura, la agitación de la solución y efectuar un desaerado, variables a controlar en el laboratorio, puesto que se manejan solamente condiciones estacionarias en la realización de los experimentos

Para complementar el trabajo es fundamental el monitoreo del pH del electrolito para comparar los resultados obtenidos con un diagrama potencial-pH (diagrama de Pourbaix), ubicando con esto en que zona de dicho diagrama se ubica nuestro metal o para crear un diagrama para una relación nueva de medio-electrolito. Igualmente se recomienda obtener los productos de corrosión para un estudio en difracción de rayos X, y así conocer que productos se hacen presentes en la corrosión ó que productos se forman después de esta.

Si el experimento se va a realizar por decir en "n" días, se recomienda contar con un número igual de celdas electrolíticas, montando una serie de probetas en cada una de las celdas y montando las "n" celdas el mismo día. Esto para que a las probetas del primer celda se le realice resistencia de polarización y voltametría, o cualquier otro método elegido, obteniendo de está sus productos de corrosión y desechando las probetas después del experimento. El segundo día se emplearía la celda dos realizando el mismo experimento que el día uno y así sucesivamente, hasta concluir los "n" días, esto con el fin de saber si la superficie del material presenta una la conducta natural en el tiempo observada, y no quedaran dudas debido a la imposición de un sobrepotencial de alto campo.

ANEXO.

MANUAL DE USUARIO: TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.

Para el desarrollo de los ensayos se hizo uso de equipo especializado en ensayos electroquímicos, que cuenta con un software integrado al equipo como herramienta para manejo de datos y obtención de resultados. Los métodos electroquímicos utilizados en los experimentos fueron: Pausa, Potencial de Circuito Abierto, Resistencia de Polarización y Voltametría Estacionaria. Se da a continuación una breve explicación de cada uno, y la importancia de los datos manejados en cada caso.

I. MÉTODOS APLICADOS.

Para la aplicación y manejo de los experimentos se utilizó el paquete Voltamaster 1. Este cuenta con 11 métodos para desarrollar diferentes secuencias de experimentos, aquí solo se mencionan los cuatro métodos utilizados.

- **Pausa.** Se aplica un voltaje seleccionado que puede ser igual al voltaje de circuito abierto del sistema. No se almacenan datos. Este método se utiliza para aplicar un potencial de celda y realizar una limpieza catódica si es que la superficie del electrodo de trabajo se encuentra con alguna capa ya sea de óxido o de impurezas de la misma solución.
- **Potencial de circuito abierto.** Medición del voltaje de circuito abierto contra tiempo. Como su nombre lo indica, mide el potencial de la celda cuando no existe paso de corriente debido a un sobrepotencial aplicado por una fuente externa. Mide como reacciona el material dentro de un electrolito. El valor medido contra el tiempo se almacena para obtener una gráfica. El voltaje de circuito abierto es el potencial de reposo del electrodo del sistema en cuestión.
- **Resistencia de polarización.** Determinación de la resistencia de polarización contra tiempo. Este método es el ideal para lo que se realiza, ya que al ser un método donde se aplica un sobrepotencial pequeño, el recubrimiento no se afecta tanto como para desechar la probeta al término de la aplicación. Se define como un método un parámetro importante para evaluar la capacidad anticorrosiva de un inhibidor o para estudiar un proceso de corrosión en la superficie de un metal.

- **Voltametría estacionaria $i = f(E)$.** Cuando un voltaje de análisis o perturbación se aplica, la intensidad de corriente es medida a una frecuencia preestablecida. Si la variación en las medidas llega a ser menor que un criterio de estabilidad dado, se aplica un paso siguiente de voltaje. El criterio de estabilidad y los pasos de corriente son parámetros seleccionados por el usuario. Este método da más información del comportamiento del material en el medio que el de Rp, y de ser posible, se observará si el material logra pasivarse.

II. EDICIÓN DE UN EXPERIMENTO.

En el manejo del paquete Voltamaster, se llama experimento a la secuencia de 1 a 16 los métodos ya explicados a desarrollar durante el transcurso del mismo. Los datos a proporcionar son relevantes tanto para una buena presentación visual y de identificación, como para el manejo de datos y resultados posteriores. La forma de editar un experimento es sencilla, debiendo seguir tres pasos:

- Edición de datos iniciales del experimento: parámetros que identifican al experimento y son comunes a todos los métodos aplicados durante el mismo.
- Edición de secuencia de métodos: un experimento puede consistir incluso de un solo método.
- Edición de parámetros de operación de cada método del experimento: definición particular.

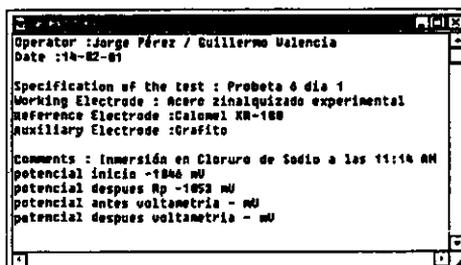


Fig. 1. Bitácora del experimento.

II.1 DATOS INICIALES.

Estos datos son información relativa al experimento y sirven para identificar los pasos desarrollados en el mismo:

- Título del experimento (40 caracteres máximo) que será mostrado en cada curva obtenida en el experimento.

- Condiciones químicas: información relativa al experimento en forma de comentario: medio químico, concentración, temperatura, etc. (80 caracteres máximo).
- Nombre del usuario (80 caracteres máximo).
- Área de electrodo de trabajo en cm^2 . Es usado para convertir la corriente en densidad de corriente para cálculos al termino del experimento. Éste valor debe ser lo más preciso posible. No es necesario indicar el área del electrodo auxiliar para estos métodos.

Fig. 2. Datos iniciales comunes para todos los métodos utilizados.

II.2 PARÁMETROS DE OPERACIÓN.

En la ventana de diálogo de cada método aparecen los parámetros de operación respectivos, éstos dependen del tipo de método seleccionado. Obviando algunos comandos, se describen los datos importantes para introducir.

Pausa.

- Potencial a aplicar entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia en mV. Si desea aplicar el valor del voltaje de circuito abierto, se escribe "free": sirve para establecer un voltaje en un sistema unitario, por ejemplo un potencial catódico para realizar limpieza superficial de la probeta.
- Tiempo de aplicación del mismo.

Fig. 3. Ventana de diálogo del método Pausa.

Potencial de circuito abierto.

- Tiempo de medición del potencial del sistema,
- Periodo o frecuencia de medición,
- Variación de voltaje por unidad de tiempo mínima antes de pasar al siguiente método. Un valor de cero significa que el tiempo introducido se aplicará en su totalidad.

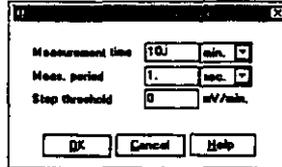


Fig. 4. Ventana de diálogo del método Potencial de circuito Abierto.

Resistencia de polarización.

Cada punto experimental es obtenido por medio de una voltametría potenciodinámica, comienza desde el potencial de circuito abierto del sistema hacia la rama catódica, llega al sobrepotencial catódico y regresa para terminar en el sobrepotencial anódico. El método se basa, por omisión, en la determinación de 2 puntos experimentales. La resistencia de polarización se calcula en ohm.cm^2 o kohm.cm^2 con el área del electrodo de trabajo introducida en los datos iniciales.

- Velocidad de barrido en mV/min aplicar en el sistema,
- Valor de sobrepotencial máximo a aplicar entre el electrodo de trabajo y el de referencia,
- Tiempo de espera, si 2 o más ciclos del método son aplicados sucesivamente, durante el cual, el potencial libre es aplicado.

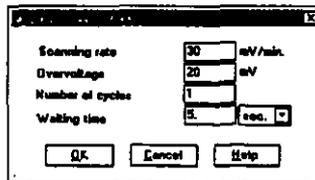
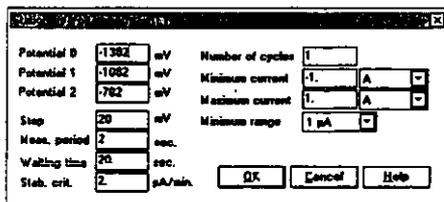


Fig. 5. Ventana de diálogo del método Resistencia de Polarización.

Voltametría estacionaria $i = f(E)$

Un paso de potencial de perturbación es aplicado durante un tiempo establecido. Este análisis es definido con tres voltajes límite.



The dialog box contains the following parameters and controls:

Potential 0	-1382	mV	Number of cycles	1
Potential 1	-1082	mV	Minimum current	-1. A
Potential 2	-782	mV	Maximum current	1. A
Step	20	mV	Minimum range	1 nA
Meas. period	2	sec.		
Waiting time	20	sec.		
Stab. crit.	2	µA/min		

Buttons: OK, Cancel, Help

Fig. 6. Ventana de diálogo del método Voltametría estacionaria.

En cada potencial aplicado, la corriente es medida a una frecuencia establecida comparándola contra un criterio de estabilidad dado, donde:

- si las variaciones llegan a ser menores que dicho criterio, un nuevo paso es aplicado,
- si al final del tiempo de espera la variación de corriente es aún mayor que el criterio de estabilidad, se registra la última medición y un nuevo paso es aplicado.

- Valores de potenciales límites a aplicar: si se selecciona como inicio el potencial libre, entonces los otros dos potenciales se toman como amplitud, generando un ciclo.
- Sobrepotencial o paso de voltaje de análisis,
- Frecuencia de medición de la variación de $\mu\text{A}/\text{min}$,
- Tiempo de reposo antes de aplicar otro paso. Este tiempo de espera debe ser mayor que el periodo de medición,
- Criterio de estabilidad de la corriente medida para aplicar el siguiente paso,
- Valores de corriente mínimo y máximo que pasarán a través de la celda para protección del sistema.

III. OBTENCIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN POR EL PRIMER MÉTODO DE STERN

El primer método de Stern se basa en la búsqueda de las líneas de Tafel en una curva voltamétrica $\log(i) = f(E)$. Esta curva debe tener un voltaje para el cual la corriente medida sea igual a cero. La intersección de las 2 líneas de Tafel extrapoladas al cero corriente voltaje da el punto buscado donde las coordenadas son el voltaje de corrosión E_{corr} y la corriente de corrosión i_{corr} .

Recuérdese que la existencia de las líneas de Tafel depende de las siguientes condiciones para los procesos anódico y catódico:

- Las reacciones anódicas y catódicas se sitúan lejos de su equilibrio.
- Las reacciones anódicas y catódicas son controladas enteramente por la carga transportada.

En muchos casos en la práctica, la complejidad de la reacción (las velocidades de reacción o otros pares reducción/oxidación son relativamente altas y deberán ser tomadas en consideración: la caída óhmica, la formación de películas superficiales, etc.) reduce o elimina el rango de voltaje lineal de la curva $\log(i) = f(E)$, y la extrapolación puede conducir a resultados erróneos. Los datos importantes que se deben conocer tanto de la cantidad de puntos manejados como de los materiales usados son:

- “Smoothing”: criterio de suavidad para la curva según el número de puntos obtenidos.
- “Calcul. zone”: intervalo de voltaje, en mV, en el cual la búsqueda de los parámetros de Tafel deberá ser aplicado. En este intervalo “Calcul. zone” queda como intervalo de amplitud, éste no puede contener menos de 10 puntos de una curva voltamétrica.
- “Segment”: intervalo, en mV, dentro del cual Voltamaster I tratará de ajustar la curva $\log(i) = f(E)$ a una línea recta. Este segmento es movido alrededor de “Calcul. zone”. El segmento no puede tener menos de 5 puntos de una curva voltamétrica.
- “Atomic mass”: masa atómica, en g, del metal o aleación a valorar.
- “Valence”: número de electrones que perderá el metal o aleación durante la reacción de oxidación.
- “Density”: densidad, en g/cm^3 o kg/dm^3 , del metal o aleación a valorar.

III.1 OPERACIONES APLICADAS POR VOLTAMASTER I

1. Voltamaster I busca la mejor tangente para la curva: el valor de “Segment” es movido alrededor de la curva punto por punto. Al final de esta operación, Voltamaster I: despliega la mejor tangente, calcula la i_{com} , despliega la pendiente de la tangente (ba o bc dependiendo si la rama de la curva es anódica o catódica o ambas si se da el caso), y el coeficiente de correlación lineal “Coef” encontrado para la recta.
2. Voltamaster I determina y despliega el voltaje de corriente cero $E(i=0)$.

3. Voltmaster 1 determina la inclinación de la curva $i = f(E)$ en el valor $E(i=0)$ y la resistencia de polarización encontrada es desplegada.
4. La segunda tangente de Tafel es trazada desde el punto de intersección entre la primer tangente y la línea de ecuación $E = E(i=0)$. Voltmaster 1 calcula y despliega la inclinación de la nueva tangente (ba o bc dependiendo si la rama de la curva es anódica o catódica).
5. Voltmaster 1 determina y despliega la corriente de corrosión como la ordenada de la intersección entre las dos líneas de Tafel extrapoladas a el voltaje de corrosión $E = E(i=0)$
6. Voltmaster 1 calcula y despliega la velocidad de corrosión "Corr." en mm/año: esta velocidad es calculada de la densidad de corriente de corrosión encontrada, la densidad ρ y el peso equivalente PE introducidos en la ventana de diálogo "Tafel". El calculo es aplicado como sigue:

$$V_{\text{corr}} = 3270 \frac{i_{\text{corr}} \left(\frac{\text{A}}{\text{cm}^2} \right) \times \text{PE}(\text{g})}{\rho \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right)} \quad \left(\frac{\text{mm}}{\text{año}} \right)$$

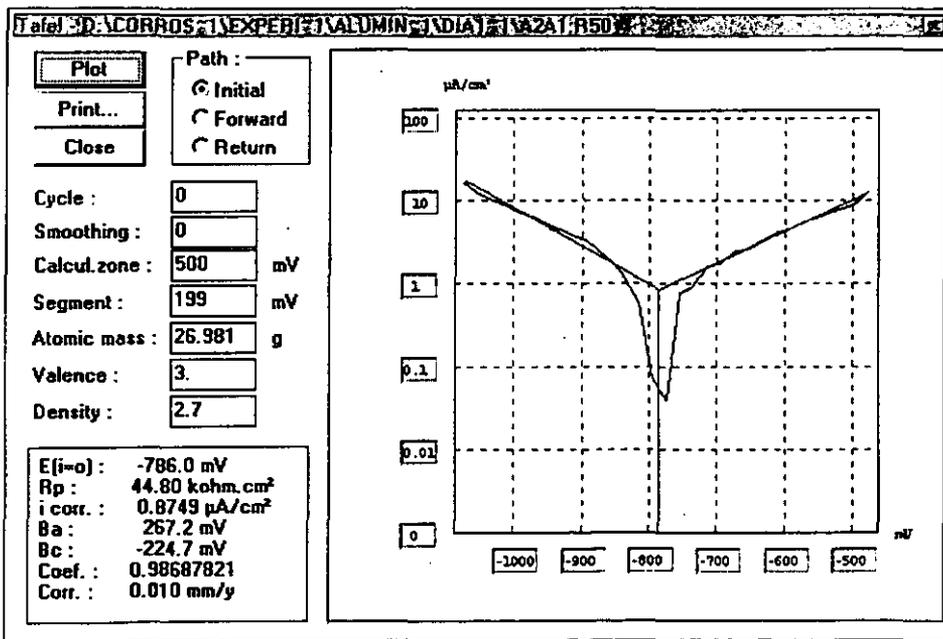


Fig. 7 Gráfica y resultados presentados en el primer método de Stern.

BIBLIOGRAFÍA.

Libros.

1. González Fernández, José A., Control de la Corrosión: Estudio y Medida por Técnicas Electroquímicas, Consejo Superior de Investigaciones Científicas Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, Madrid España, 1989.
2. Otero Huerta, Enrique, Corrosión y degradación de materiales, Ciencias Químicas, Química Básica, Editorial Síntesis, Madrid España, 1997.
3. Ortiz Prado, Armando, Corrosión, primera parte, UDIATEM, Facultad de Ingeniería, UNAM, 1995.
4. Ortiz Prado, Armando, Corrosión, segunda parte, UDIATEM, Facultad de Ingeniería, UNAM, 1996.
5. Evans, U. R., Corrosiones metálicas, U.R. Evans, Ed. Reverté S.A., Barcelona 1987.
6. Bockris, J.O'M, Electroquímica moderna Vol. 2, Ed. Reverté S.A., Barcelona 1980.
7. Genesca Llongueras, Joan, Más allá de herrumbre, Fondo de Cultura Económica, núm. 9, México 1986.
8. Genesca Llongueras, Joan, Más allá de herrumbre II, Fondo de Cultura Económica, núm. 79, México 1988.
9. Genesca Llongueras, Joan, Más allá de herrumbre III, Fondo de Cultura Económica, núm. 121, México 1991.
10. Corrosion Engineering Handbook, ed. Philip A. Schweitzer, P.E. USA 1996.
11. Andrade, María Carmen, Corrosión y protección metálicas Vol. 1, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid 1991.

12. Andrade, María Carmen, Corrosión y protección metálicas Vol. 2, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid 1991.

13. Mariaca Rodríguez, Liboria, Corrosividad Atmosférica, Plaza y Valdéz editores, México 1999.

Tesis.

14. T Quiroz, Naomi, Recubrimientos Químicos de Cobre y Níquel sobre Zinalco, Tesis, UNAM, México D. F. 1995.

15. Aldeco Ramírez, Raúl, Protección catódica a estructuras marinas, Tesis, UNAM, México D. F. 1985.

Normas ASTM.

16. G1 Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens.

17. G5-87 Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements.

18. G15-93 Standard Terminology Relating to Corrosion and Corrosion Testing.

19. G31-72 Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals.

20. G59-91 Standard Practice for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements.

21. G71-81 Standard Guide for Conducting and Evaluating Galvanic Corrosion Tests in Electrolytes.

22. G102-89 Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements

23. G765-93 Standard Guide for Selection of Porosity Tests for Electrodeposits and Related Metallic Coatings.

Apuntes.

24. L. Victori, Técnicas potencioestáticas y su aplicación en el laboratorio, Departamento de Química Analítica del Instituto de Química, Sarrià, Barcelona, 1985.
25. Meas Wong, Yunny, Tres métodos para evaluar una velocidad de corrosión, Departamento Química Área Electroquímica, UAM Iztapalapa, México 1991.
26. Basics of corrosion measurements, Egg & Princeton Applied Research, Applications note 1, USA, 1982.
27. Apuntes del curso "Seminario de Corrosión", impartido en la Facultad de Química de la UNAM, México, julio del 2000.