



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

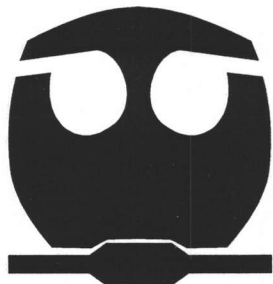
ANÁLISIS DE LA RESPUESTA ELECTRÓDICA DEL SISTEMA
ACERO AL CARBONO EN H_2SO_4 MEDIANTE LAS TÉCNICAS
DE EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL Y ESPECTROSCOPIA DE
IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
I N G E N I E R O Q U I M I C O

P R E S E N T A:

JUAN FRANCISCO PLASCENCIA RUELAS



MÉXICO. D.F.



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA

2005

m340711



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

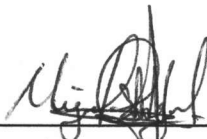
Jurado Asignado

Presidente: Prof. Joan Genesca Llongueras
Vocal: Prof. Carlos Mauricio Castro Acuña
Secretario: Prof. Miguel Ángel Hernández Gallegos
Suplente 1: Prof. Isabel Carranco Pérez
Suplente 2: Prof. Francisco Javier Garfias Vásquez

Sitio donde se desarrollo el tema:

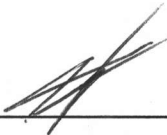
Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Química
Edificio D
Departamento de Ingeniería Metalúrgica
Laboratorio de Corrosión

Asesor de tema:




Miguel Ángel Hernández Gallegos

Sustentante:



Juan Francisco Plascencia Ruelas

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Juan Francisco Plascencia Ruelas
FECHA: 31/E/05
FIRMA: 

AGRADECIMIENTOS

A Dios, Mi Señor Jesucristo

Por su Amor y Misericordia, que me concede día con día y
me da la Vida y Fortaleza para seguir adelante,
levantándome y enseñándome a superar mis propias limitaciones.

A Mis Padres:

José G. Plascencia Alcalá

María de los Ángeles Ruelas Herrera

Quienes sin faltar un solo día de mi vida, han llenado mi corazón
de su amor, expresándolo no solo con la leche que dieron
a mi cuerpo para crecer, sino también con la dulzura de la miel
con que alimentaron a mi espíritu para apreciar la alegría de la vida.

A mis Hermanas:

Claudia Plascencia Ruelas

María Melina Plascencia Ruelas

Con quienes he crecido y compartido penas y alegrías
juntos hemos reído y llorado, juntos saldremos adelante.
Las quiero.

A mi Sobrino:

Daniel Escárcega Plascencia

Dios te guarde y te guíe en tu camino y conceda
los sueños y anhelos que nazcan de tu corazón. Te quiero.

A mis Abuelos:

Rosina Alcalá Barba (QDP)

Francisco Plascencia Iñiguez (QDP)

María de los Ángeles Herrera Vega (QDP)

Juan Ruelas Fernández (QDP)

Por la hermosa infancia que me regalaron, en mi
corazón los llevo, en medio de tantos bellos
recuerdos.

A la Familia Morales Herrera

Sr. Roberto Morales
Sra. Teresa Herrera Vega
Sr. Roberto Morales Herrera y Familia
Sra. Teresa Morales Herrera y Familia
Armando Morales Herrera

Por el amor, hospitalidad y ayuda que siempre nos han
brindado, haciéndonos sentir siempre parte de ustedes
y colmándonos de plena alegría.
Con especial dedicatoria para ti Tía Tere, que eres un ángel
que Dios nos ha enviado y para ti Armando que siempre
me haz recibido con cariño y amistad sinceros.

A mis mejores Amigos y sus Familias

Manuel B. Solano Díaz
Alejandro de J.M. González Ávila
Por el valioso tesoro de su amistad con el que me han
enriquecido, Dios los colme de Bendiciones a ustedes y sus
familias y nos permita seguir construyendo esta sincera amistad.

A mi Novia

Edith Vargas Herrera
Por el maravilloso regalo de tu amor y apoyo, haciendo
que mi vida tome un nuevo aliento e impulso. Que Dios
cuide y acreciente el amor que llevas en tu corazón y
bendiga a tu familia.

A mi asesor

Miguel Ángel Hernández Gallegos
Por el apoyo y comprensión incondicionales que siempre
me brindaste en todo momento para lograr
la consecución de esta tesis.
Deseo alcances las metas que te propongas.

Al Departamento de Corrosión de la UNAM

Donde encontré esplendidos maestros y
compañeros que me brindaron su ayuda
durante el desarrollo de esta tesis.

A mi Alma Mater

La Universidad Nacional Autónoma de México

No solo por los conocimientos científicos y técnicos
que me enseñó y que hoy sostienen mi vida en lo
material, sino también por los conocimientos humanísticos
que en ella aprendí y que hoy alimentan mi espíritu.

RESUMEN

El acero al carbón es un metal ampliamente usado en la industria química y petroquímica principalmente en tanques y tuberías que contienen y transportan las materias primas, productos y subproductos que transforman y generan estas industrias. Su amplio uso se debe principalmente a su bajo costo, fácil fabricación y las técnicas para la aplicación de soldadura en éste material, son ampliamente conocidas. Aunque su principal desventaja radica en su baja resistencia a la corrosión.

Esto ha motivado que existan numerosas investigaciones sobre la corrosión en acero al carbón. El presente trabajo hace un estudio del acero al carbón en medio ácido, observando si el cambio en el arreglo electródico de una celda de corrosión afecta a la velocidad de corrosión del acero al carbón cuando dicho arreglo varía en tres distintas posiciones, es decir, cuando los electrodos que componen una celda de corrosión se configuran de manera ya sea lineal, triangular o circular. Además se estudio el efecto de la distancia entre dichos electrodos en tres diferentes medidas que se nombraron como; Larga, media y corta.

La determinación de la velocidad de corrosión para cada arreglo electródico se hará bajo dos distintas técnicas electroquímicas. La primera de ellas será extrapolación de Tafel, cuyo principio se basa en la aplicación de corriente eléctrica directa sobre el sistema en estudio. Y la segunda, Espectroscopia de Impedancia Electroquímica cuyo principio es la aplicación de corriente eléctrica alterna sobre el sistema en estudio.

De los resultados obtenidos fue posible concluir que el uso de los arreglos electródicos lineal, triangular o circular es indistinto para caracterizar electroquimicamente el acero al carbón en medio ácido. La separación entre electrodos si afecta dicha caracterización y el mecanismo de disolución del acero en H_2SO_4 se encontró que está regido tanto por transferencia de carga como por transporte de masa. La identificación de esta última solo se da cuando los arreglos electródicos son muy cercanos entre sí, cuando la caída óhmica se reduce notablemente.

ÍNDICE

	Pag.
Resumen	I
Capítulo I. Objetivos e Hipótesis	1
Capítulo II Introducción	3
2.1. Corrosión	4
2.2 Celda de Corrosión	6
2.3 Termodinámica	9
2.4 Cinética de las reacciones electroquímicas	16
2.5 Técnicas Electroquímicas	22
2.5.1. Técnica de Potencial Constante o Potenciostática	24
2.5.2. Polarización Potenciodinámica	25
2.5.3. Resistencia a la Polarización	28
2.5.4. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica	30
2.6 Importancia en la Investigación de la Corrosión de Acero al Carbón	38
2.6.1. Interacción del Acero al Carbón con sustancias en el Ámbito Industrial	38
2.6.2. Efecto del pH	43
2.6.3. Efectos por Temperatura	44
2.6.4. Efecto del Oxígeno disuelto	44
2.6.5. Efecto de sales disueltas	46
2.6.6. Efecto de la Velocidad del Fluido	47
Capítulo III Técnica Experimental	49
3.1. Planteamiento Experimental	50

3.2. Equipo y Substancias	53
3.3. Desarrollo Experimental	54
3.3.1. Primera Parte	54
3.3.2. Segunda Parte	55
3.4. Condiciones Experimentales	58
Capítulo IV Resultados Experimentales	59
4.1. Polarización Potenciodinámica	60
4.1.1. Arreglo Lineal	61
4.1.2. Arreglo Triangular	63
4.1.3. Arreglo Circular	65
4.2. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica	67
4.2.1. Arreglo Lineal sin Corto Circuito	67
4.2.2. Arreglo Lineal con Corto Circuito	68
4.2.3. Arreglo Triangular sin Corto Circuito	69
4.2.4. Velocidades de Corrosión	70
Capítulo V Análisis de Resultados	72
5.1. Polarización Potenciodinámica	73
5.1.1. Arreglo Lineal	73
5.1.2. Arreglo Triangular	76
5.1.3. Arreglo Circular	82
5.1.4. Anexo	87
5.2. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica	91
5.2.1. Arreglo Lineal sin Corto Circuito	91

5.2.2. Arreglo Lineal con Corto Circuito	93
5.2.3. Arreglo Triangular	94
5.2.4. Velocidades de Corrosión	95
Capítulo VI. Conclusiones	97
Capítulo VII Bibliografía	99
Apéndice A	A-1

CAPÍTULO I



OBJETIVOS

1. Establecer la importancia de la distribución del arreglo electródico en una celda de corrosión, cuando se varía la geometría y la distancia de éstos componentes electroquímicos.
2. Comprender los fundamentos electroquímicos, necesarios para entender el proceso de corrosión del acero al carbón en ácido sulfúrico y establecer el arreglo electródico en una celda de corrosión más conveniente para caracterizar el proceso de corrosión del acero al carbón en H_2SO_4 .

HIPÓTESIS

1. Al variar el arreglo geométrico de los tres componentes electródicos, es decir, arreglo lineal, triangular y circular, se registrarán cambios en la velocidad de corrosión (V_c). Con base en la sensibilidad de la técnica en corriente directa (DC), la V_c será mayor en el arreglo lineal y menor en el circular.
2. Al modificar el arreglo geométrico de los tres componentes electródicos (lineal y triangular), la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, detectará los diferentes mecanismos de corrosión, entre cada uno de ellos.



CAPÍTULO II



INTRODUCCIÓN

2.1 Corrosión

El proceso de corrosión se define como la degradación de un metal bajo la acción de un ambiente dado. Los componentes o sustancias que conforman un ambiente corrosivo pueden ser muy diversos. Como ejemplo, a continuación [1] se muestra una lista de ellos, clasificados bajo distintas categorías (Diagrama 2.1.1).

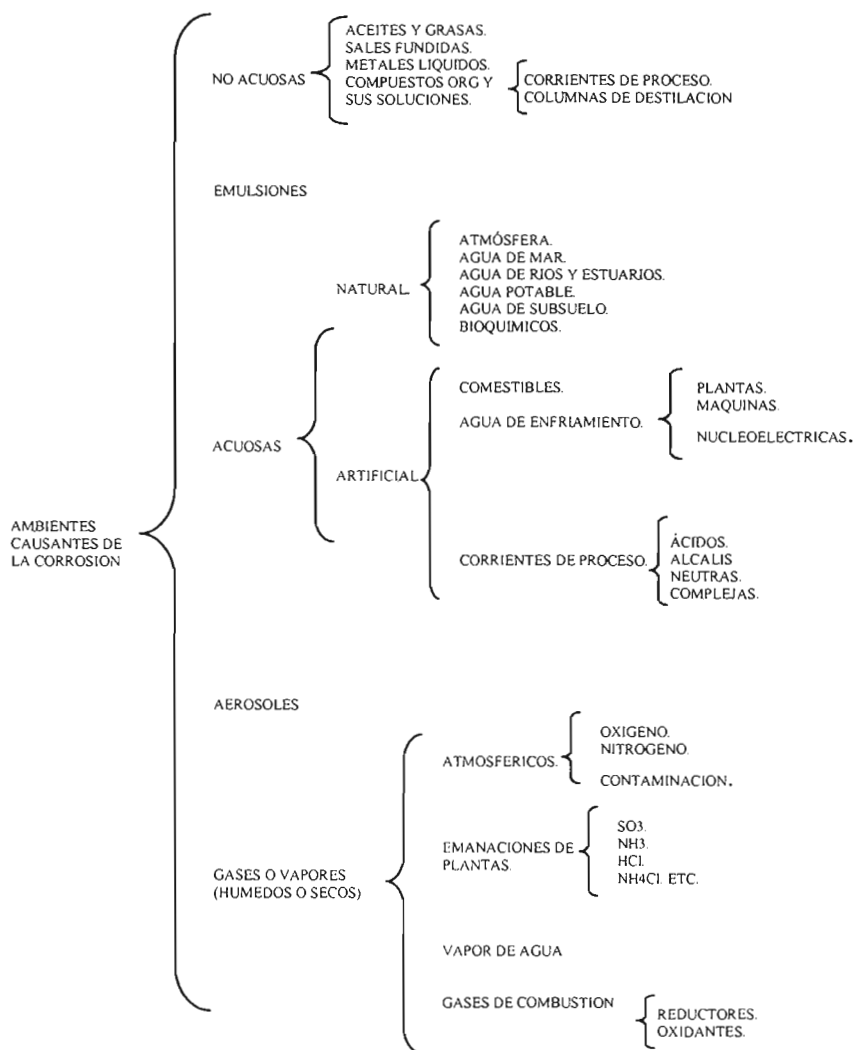


Diagrama 2.1.1 Ambientes causantes de corrosión.



Al observar el diagrama 2.1.1, puede concluirse que es prácticamente imposible que la mayoría de los metales que comúnmente son utilizados no queden expuestos a sufrir el proceso de corrosión, ya que todas las sustancias corrosivas están invariablemente presentes en el medio ambiente. Ya sea de forma natural o artificial, en éste último caso, debido a muchas de las actividades productivas del hombre moderno, que como consecuencia han provocado una mayor presencia del fenómeno corrosivo.

Principalmente por esta razón, la importancia de las investigaciones sobre los procesos de corrosión radica en el hecho del amplio uso que se hace de los metales y sus aleaciones. Por ejemplo: Artículos domésticos, autos, edificios (incluyendo sus servicios de plomería y sistemas de acondicionamiento), plataformas marítimas, plantas químicas, plantas nucleares, en la aeronáutica, etc.

Toda esta infraestructura en la que en parte se sustenta el desarrollo humano, al verse afectada por la corrosión, genera una serie de consecuencias que son indeseables para los materiales metálicos, entre las que se pueden mencionar [1]:

- Daño a las plantas de proceso en sus estructuras y equipos.
- Por lo anterior, paro de planta por reparación de sus partes o total emplazamiento.
- Riesgo de daños para el personal que ahí labora, por posibles fugas o fracturas mecánicas.
- Contaminación de los productos de proceso.
- Pérdida de producto.
- Baja en la eficiencia de operación.
- Necesidad de rediseñar.
- Publicidad indeseable.
- Contaminación ambiental



El resultado de todas las anteriores, conduce irremisiblemente a pagar altos costos de financiamiento, tiempo y mano de obra.

Gracias a las investigaciones efectuadas en este campo, hoy se sabe que el proceso de corrosión de un metal bajo la acción del ambiente, se debe fundamentalmente a que los metales y aleaciones que comúnmente se utilizan, y que poseen ciertas propiedades según para el fin al que se destinen, no se encuentran de manera natural, sino que son procesados a partir de diversas formas como son: óxidos, sulfuros, carbonatos, etc. Esto implica la aplicación de energía sobre los óxidos metálicos (mineral), que haga posible el refinarlos y obtener así el metal o la aleación de interés. Sin embargo, el metal puro o la aleación tras la refinación se encuentra en un estado de energía más alto, en términos termodinámicos se espera entonces que el metal vuelva a su estado más estable, es decir, al nivel de energía más bajo. Ese retorno se lleva a cabo mediante el proceso de corrosión, el cual a través de un flujo eléctrico desde un metal hacia otro, o desde una parte de la superficie de un metal hacia otra parte del mismo, permite bajo la presencia de una solución acuosa, la disolución (oxidación) constante del sustrato metálico.

Para el caso que aquí se trata, donde el ambiente será del tipo acuoso, el proceso de corrosión será de naturaleza electroquímica, esto implica que el transporte de electricidad se de gracias a reacciones de tipo electroquímicas.

2.2 Celda de Corrosión.

El daño que sufren las superficies metálicas, vía un proceso de corrosión, se debe a reacciones electroquímicas que ocurren entre el metal y el medio al que está expuesto, que para el caso de soluciones acuosas la característica principal en éstas es que promueve una transferencia de carga en la superficie metálica.

La electroquímica es una rama de la Fisicoquímica cuyo objeto de estudio es precisamente [2] la interrelación de los fenómenos químicos y eléctricos, así como del estudio de las propiedades iónicas de los electrolitos, estableciendo una relación entre la acción química y eléctrica de tales sistemas. Para ello se vale de un dispositivo conocido como celda electroquímica, donde se estudian fenómenos como [2]: (a) Conversión de la energía química en eléctrica y (b) conversión de la energía eléctrica en química. La figura 2.1.1, permite mostrar una celda electroquímica con sus componentes básicos: ánodo, cátodo, electrolito (medio acuoso) y un contacto eléctrico.



Las reacciones electroquímicas que toman lugar en una celda electroquímica son de oxidación y reducción. La primera ocurre en el ánodo y se caracteriza por ser aquella donde los átomos o moléculas que componen el material de que consta el ánodo, sufren la pérdida de sus electrones y como consecuencia de esto al disolverse esos átomos o moléculas en el electrolito (solución que contiene los iones de una sal disuelta) adquieren un exceso de carga positiva, conociéndose a estas especies con el nombre de cationes. Por el contrario, la segunda reacción ocurre en el cátodo, donde los átomos o moléculas que lo constituyen, ganan los electrones perdidos por el ánodo y cuando estos átomos o moléculas se disuelven en el electrolito, adquieren un exceso de carga negativa conociéndose a estas especies como aniones.

Los cationes disueltos en el electrolito se dirigen hacia el cátodo mientras que los aniones también disueltos en el electrolito se mueven, hacia el ánodo. Este movimiento de especies cargadas produce una corriente eléctrica, que sale del ánodo hacia al cátodo a través del circuito externo, para luego regresar al ánodo a través del interior de la celda.

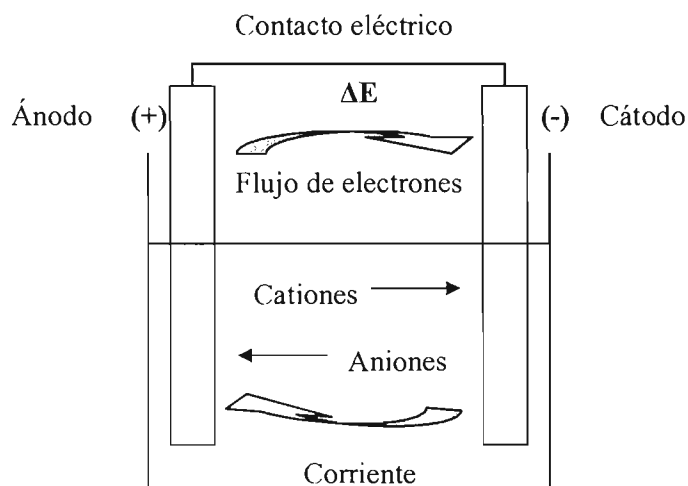
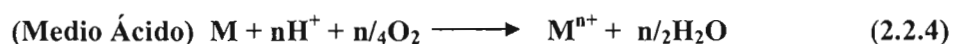
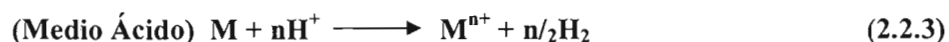
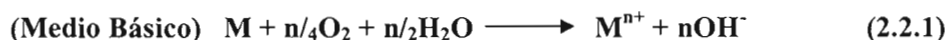


Figura 2.1.1 Esquema básico de una celda electroquímica.

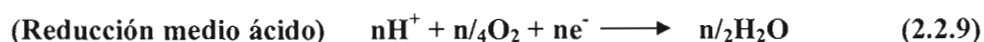
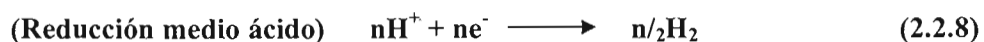
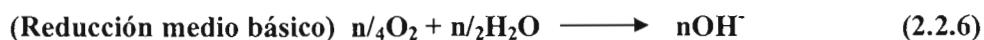
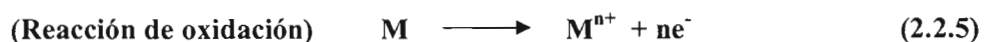
Todos los fenómenos antes descritos no tendrían lugar, si entre el ánodo y cátodo no existe una diferencia de potencial (ΔE); concepto que se tratará más adelante.

Sin embargo, tras describir los fenómenos principales que ocurren en una celda electroquímica, ¿Cuál es la relación que guardan con el proceso de corrosión? Al final del punto 2.1, se mencionó que cuando la corrosión ocurre en un ambiente de tipo acuoso, la naturaleza de este fenómeno es de tipo electroquímico, por lo que en una celda electroquímica se dan los procesos de corrosión, el ánodo es susceptible de una reacción de oxidación,

mientras que en el cátodo se lleva a cabo la reacción de reducción, lo anterior tiene que presentarse en medio acuoso pudiendo ser este de carácter básico o ácido. A continuación se presentan posibles reacciones según el carácter del medio y donde M representa al metal.



Cada una de las reacciones 2.2.1 a 2.2.4 puede ser descompuesta a su vez en dos reacciones que en el campo de la electroquímica se les designa como de media celda, resultando:



La reacción de media celda 2.2.5 corresponde a la típica reacción de oxidación y que en este caso representa la corrosión del metal o también denominada disolución del metal, la cual requiere que se den al menos una de cualquiera de las reacciones de media celda (2.2.6 a 2.2.9) para completar una celda electroquímica. Como ejemplo obsérvese la figura 2.2.2, en la cual se muestra un acercamiento a una celda de corrosión, en donde se representa a la disolución del metal M, mediante la reacción de oxidación (2.2.5) y que por tanto se da en la zona anódica del metal.



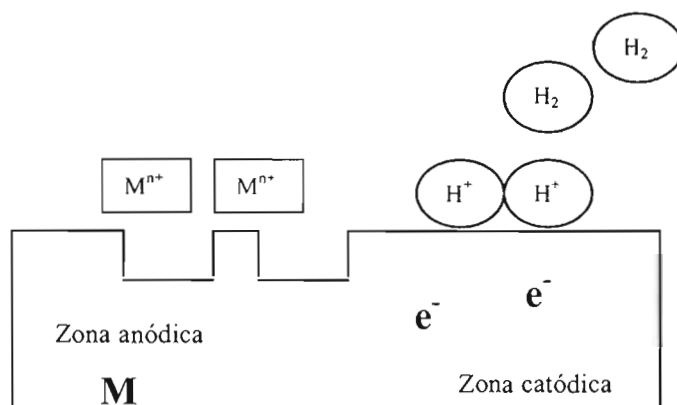


Figura 2.2.2 Representación de la disolución de un metal mediante una reacción de oxidación

El producto de la oxidación o disolución del metal puede ser un [3] ión hidratado o una especie compleja soluble o insoluble que es expulsado hacia la solución, mientras que los electrones cedidos por los átomos o moléculas del metal M en la zona anódica del metal, migran hacia la zona catódica del metal M , donde reaccionan con especies cargadas positivamente, es decir, con deficiencia de electrones, que en éste caso se ejemplifica con la especie (H^+) de la reacción de media celda 2.2.8, que al tomar los electrones cedidos se reducirán a hidrogeno gas. La suma de ambas reacciones 2.2.5 y 2.2.8 de media celda dan como resultado la reacción de corrosión 2.2.3, en la cual la energía química se convierte en eléctrica durante el consumo del reactivo catódico (H^+) , y que para mantener el balance de masa, [4] la cantidad de reactivo catódico debe ser igual, en términos químicos y electroquímicos, a la cantidad de producto de corrosión formado.

Antes se mencionó que al menos se requiere que ocurra una de las reacciones 2.2.6 a 2.2.9. En la práctica puede darse el caso de que dos reacciones catódicas acompañen a la disolución del metal, si así se dan las condiciones. Por ejemplo:

- En condiciones aireadas y soluciones casi neutras podrían ocurrir las reacciones 2.2.6 y 2.2.7.
- En condiciones aireadas y electrolitos ácidos podrían ocurrir 2.2.8 y 2.2.9.

2.3 Termodinámica.

Al principio del anterior apartado (2.2) se apuntó la característica fundamental de las reacciones de corrosión, siendo ésta la transferencia de carga, la cual se da en función de los



cambios de energía que ocurren a lo largo de un proceso electroquímico. Por lo tanto, la aplicación de la teoría termodinámica permitirá comprender dichos cambios que constituyen la fuerza motriz que impulsa que los procesos electroquímicos puedan generarse. Además el análisis termodinámico proveerá las herramientas que permitan concluir bajo que condiciones el proceso de corrosión es posible o no.

La ecuación básica que relaciona la termodinámica con la electroquímica, parte de la ley de Joule, que indica que un trabajo eléctrico es efectuado cuando un flujo de corriente Q , se da a través de una resistencia debido a una diferencia de potencial aplicado E , tal que $W = Q \cdot E$.

De las leyes de Faraday se sabe que por cada equivalente que reacciona Q , se libera un Faradio de energía ($F = 96500$ coulombs) y que por tanto, cuando reaccionan n equivalentes, Q que es igual al producto de n y F , y que al substituirse en la ley de Joule se obtiene $W = nFE$.

Por otra parte, se sabe que cuando el trabajo eléctrico es máximo y si la celda opera reversiblemente, entonces la disminución en la energía libre de Gibbs ($-\Delta G$) es igual a:

$$\Delta G = -nFE \quad (2.3.1)$$

Cuando el cambio en la energía libre de Gibbs para una reacción química asume un valor negativo, significa que la reacción es espontánea. Entonces, una reacción de corrosión o cualquiera del tipo electroquímico ocurrirá si se satisface la siguiente condición para 2.3.1. Esto es:

$$\Delta G < 0 \text{ cuando } E > 0$$

La diferencia de potencial E , dependerá de los valores que asuman los potenciales de las reacciones de media celda de oxidación y reducción (2.2.5 a 2.2.9), cuya suma de ambas reacciones constituirá la reacción total (2.2.1 a 2.2.4). Por tanto la diferencia de potencial ΔE , será la suma algebraica de ambos potenciales de media celda.

$$\Delta E = E_a + E_c \quad (2.3.2)$$



Donde E_a es el potencial de media celda para cualquier reacción anódica (reacción 2.2.5) y E_c es el potencial de media celda para la reacción catódica (reacciones 2.2.6 a 2.2.9)

Los potenciales de media celda, que en realidad son también diferencias de potencial, puesto que no es posible medir los potenciales absolutos de éstos, por lo que es necesario acoplar otra reacción de media celda que sirva de referencia y permita con ello se obtengan dichos potenciales de media celda. Una de ellas y la primera en utilizarse es la reacción:

$2\text{H}^+ + 2\text{e} \longrightarrow \text{H}_2$, a la cual de manera arbitraria se le ha asignado un potencial igual a cero (reacción catódica 2.2.8).

Para medir el potencial de media celda con respecto a la reacción anterior, se debe hacer bajo las siguientes condiciones:

En una solución ácida cuya actividad sea igual a la unidad, se le burbujea hidrógeno a una presión igual a una atmósfera y en ella se sumerge platino platinizado, este último funge como catalizador para la reacción.

A dicho sistema se le suele designar como el electrodo normal de hidrogeno (ENH), que sirve así de referencia para la determinación de los potenciales de media celda, que si además se realiza bajo condiciones estándar de 25°C ., una atmósfera de presión y la actividad de las especies es igual a uno, entonces se obtienen los llamados potenciales estándar de media celda para diferentes reacciones, pudiéndose encontrar reportados muchos de ellos en la literatura como se muestra [5] en la lista 2.3.1, para distintas reacciones de interés para la corrosión. Los valores de dicha lista son encabezados por los potenciales de los llamados metales nobles (Au y Pt), así nombrados, debido a su resistencia a la corrosión que es muy elevada, y la finalizan los llamados metales activos (Na y K) debido a su alta reactividad. A través de ellos se puede conocer el potencial de celda para una reacción de corrosión bajo condiciones estándar. Para obtener dicho potencial se sustituye los potenciales estándar en la ecuación 2.3.2, donde el valor de potencial E_a , que corresponde al potencial en el sentido de la oxidación, se le cambia el signo, puesto que los valores de potencial que aparecen en la lista 2.3.1, son todos en el sentido de la reducción. (Nomenclatura IUPAC).



REACCION	Potencial STD. VS. ENH
$\text{Au}^{2+} + 3\text{e}^- = \text{Au}$	+ 1.498
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}$	+1.358
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{H}_2\text{O}$ (pH = 0)	+1.229
$\text{Pt}^{2+} + 3\text{e}^- = \text{Pt}$	+1.118
$\text{NO}_3 + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.957
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$ (pH = 7)	+0.82
[a]	
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$	+0.799
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- = 2\text{Hg}$	+0.799
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$	+0.771
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$ (pH = 14)	+0.401
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$	+0.342
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}^{2+}$	+0.15
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	0.000
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pb}$	-0.126
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}$	-0.138
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ (pH = 7)	-0.413
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$	-0.447
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Cr}$	-0.744
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$	-0.762
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ (pH = 14)	-0.828
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al}$	-1.662
$\text{Na}^+ + \text{e}^- = \text{Na}$	-2.71
$\text{K}^+ + \text{e}^- = \text{K}$	-2.931

a. No se determino en el estado estándar, pero se incluye como referencia.

Lista 2.3.1 Potenciales estándar de media celda.

Si el potencial de celda asume un valor mayor que cero, cumpliendo la condición antes apuntada, entonces el cambio en la energía libre de Gibbs será negativo, de acuerdo a la ecuación 2.3.1, que para condiciones estándar se expresa como:



$$-\Delta G^{\circ} = nFE^{\circ} \quad (2.3.3)$$

Y por tanto la reacción de corrosión es espontánea.

Cabe mencionar que no únicamente las mediciones de potencial para reacciones de media celda son referidas al ENH, ya que en vista de la dificultad que existe en disponer de un electrodo de las características de éste para ser utilizado en las múltiples circunstancias prácticas que se dan fuera del laboratorio e incluso dentro de este mismo, surgió la necesidad de contar con electrodos más sencillos de preparar y que realizarán la misma función que el de hidrógeno. Algunos de ellos se listan en la tabla 2.3.2 [5]:

NOMBRE COMUN	ELECTRODO	POTENCIAL (E) VS. ENH
ELECTRODO DE CALOMEL SATURADO	Hg/Hg ₂ Cl ₂ /sat. KCl	+0.241
CALOMEL	Hg/Hg ₂ Cl ₂ /1M KCl	+0.280
SULFATO DE MERCURIO	Hg/Hg ₂ SO ₄ /sat. K ₂ SO ₄	+0.640
SULFATO DE MERCURIO	Hg/Hg ₂ SO ₄ /0.5M H ₂ SO ₄	+0.680
OXIDO MERCUROSO	Hg/HgO/1M NaOH	+0.098
CLORURO DE PLATA	Ag/AgCl/sat. KCl	+0.197
SULFATO DE COBRE	Cu/sat. CuSO ₄	+0.316
Zinc/Agua de mar*	Zn/Agua de mar	-0.8

* Es un electrodo de referencia muy práctico, aunque no se tiene una base teórica de su potencial de referencia.

Tabla 2.3.2 Importantes electrodos de referencia.

Aunado a lo anterior, dentro de las diferentes circunstancias prácticas en que se da la corrosión, la temperatura a la que ocurre no siempre es la estándar y mucho menos las



actividades de los reactivos y de los productos es igual a la unidad. Es entonces que se requiere de un procedimiento termodinámico más elaborado, que permita tomar en cuenta estas variables y tener una respuesta más cercana a la realidad. Para tal efecto, el uso de la ecuación de Nerst es la forma adecuada para responder a tales circunstancias. Dicha ecuación se describe a continuación:

$$E = E^0 - 2.3RT/nF * \log [R]/[OX].....(2.3.4)$$

R = Constante ideal de los gases.

T = Temperatura.

N = No. de electrones transferidos en la reacción.

F = Constante de Faraday.

[R] = Actividad de de la especie reducida.

[OX] = Actividad de la especie oxidada.

De la ecuación 2.3.4 se puede observar, como el potencial de celda (E) está en función tanto de las actividades de reactivos como de productos, así como de la temperatura. E^0 representa el potencial de celda bajo condiciones estándar (vs. ENH).

La ecuación procede de sustituir tanto la ecuación 2.3.1 y 2.3.3 en la ecuación:

$$\Delta G - \Delta G^0 = RT * \ln [OX]/[R]$$

Ésta describe los cambios de energía libre de Gibbs para cualquier reacción que se da a una temperatura que no es la estándar, en donde las actividades de los productos y los reactivos no son unitarios.

Cabe aclarar que en muchos casos prácticos de la corrosión, se suele simplificar la obtención de potenciales de celda mediante la ecuación de Nerst, estableciendo [3] que para solutos diluidos o fuertemente disociados la actividad podría ser substituida directamente por la concentración de las especies involucradas.

La utilidad de la determinación del potencial de celda mediante 2.3.4, radica principalmente en que esta misma ecuación permite obtener los potenciales de celda a diferentes valores de



pH. Con esto se construye una gráfica de E vs. pH de la solución para varias posibles fases que sean estables en un sistema en medio acuoso después haberse alcanzado el equilibrio de todas las reacciones químicas. Se asume que la construcción del diagrama E-pH contempla todas las posibles reacciones que pudieran ocurrir en dicho sistema.

A las gráficas de E vs. pH que cumplan las condiciones antes anotadas se les conoce como Diagramas de Pourbaix en honor a su creador Marcel Pourbaix, los cuales son importantes para el campo de la corrosión debido a que indican bajo que condiciones de potencial E y pH, el proceso de corrosión es posible o no.

En un diagrama de Pourbaix se identifican tres distintas zonas de predominancia:

- La corrosión es posible en áreas del diagrama de Pourbaix donde iones solubles del metal son estables. “Zona de Corrosión”.
- El metal es posiblemente resistente a la corrosión o pasivo en áreas donde un óxido es estable. “Zona de Pasividad”.
- En áreas donde únicamente la forma reducida del metal es estable el metal es termodinámicamente inmune a la corrosión. “Zona de Inmunidad”.

Como ejemplo se muestra el diagrama de Pourbaix 2.3.3 para el hierro en solución acuosa (sistema de estudio llevado a cabo en ésta investigación) [3]. Donde se ilustran las diferentes especies que pueden predominar bajo condiciones variables de pH y potencial. Cada una aparece con actividades de 1 y 10^{-6} g-equiv/L, donde aparentemente [3] la más baja actividad de los iones disueltos resulta en una mayor estabilidad para la fase oxidada precipitada. Sin embargo, se ha encontrado que el hierro es pasivo cuando las especies presentes son las marcadas como (4) y (5) que son favorecidas en soluciones casi neutras con oxígeno disuelto; dicha película protectora pierde su estabilidad a pH menores a 7.



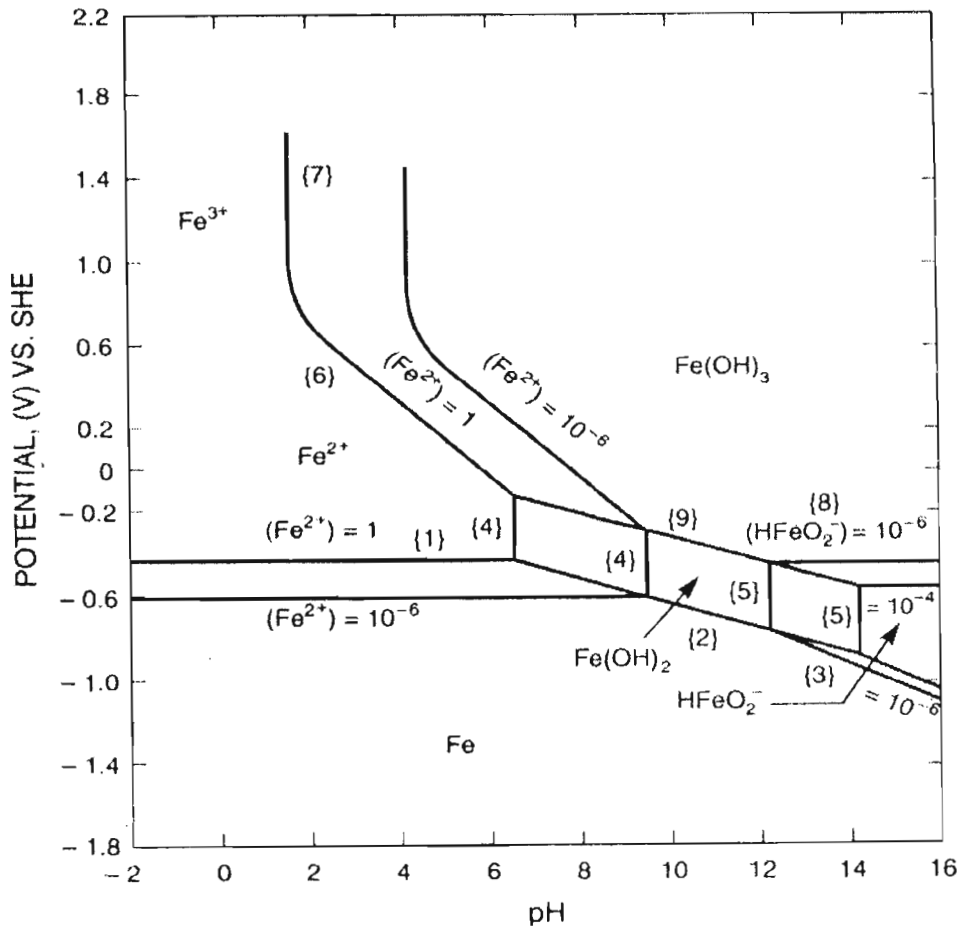


Diagrama 2.3.3 de Pourbaix para el hierro en solución acuosa.

Por todo lo anterior, se establece la importancia que tiene la termodinámica en el estudio de las reacciones de corrosión. Sin embargo, este estudio no está completo si no se aplica la teoría de la cinética de las reacciones electroquímicas, en la caracterización de un proceso de corrosión.

2.4 Cinética de las Reacciones Electroquímicas.

El proceso de corrosión en medio acuoso es producto de reacciones electroquímicas, las cuales es posible predecir si ocurren o no cuando se analizan bajo la teoría termodinámica. Sin embargo, no es posible determinar la velocidad en la que ocurrirá ese mismo proceso. Para ello es necesaria la aplicación de la teoría de la cinética electroquímica. Antes de mencionar



las ecuaciones que permiten determinar la velocidad de reacción, se debe exponer un fenómeno que ocurre entre el metal (electrodo de trabajo) y el medio acuoso en el que se encuentra, y que es conocido como la doble capa eléctrica. Ésta se constituye a partir de moléculas de agua, que por el momento bipolar que presentan son atraídas por la superficie del metal conductor, formando una capa sobre éste. Por otra parte, los iones presentes en el seno de la solución en vista de la carga que poseen, también atraen moléculas de agua siendo estos solvatados y en consecuencia aislados de la superficie conductora. Aquellos iones solvatados, específicamente los cationes, que se encuentran más cercanos a la superficie conductora y entre éstos y la capa de moléculas de agua en la superficie conductora, se le conoce como el plano exterior de Helmholtz (Véase figura 2.4.1). Este diagrama representa una intercara que se comporta como un capacitor, el cual es un dispositivo eléctrico compuesto de dos placas, en donde una presenta un exceso de carga frente a la otra.

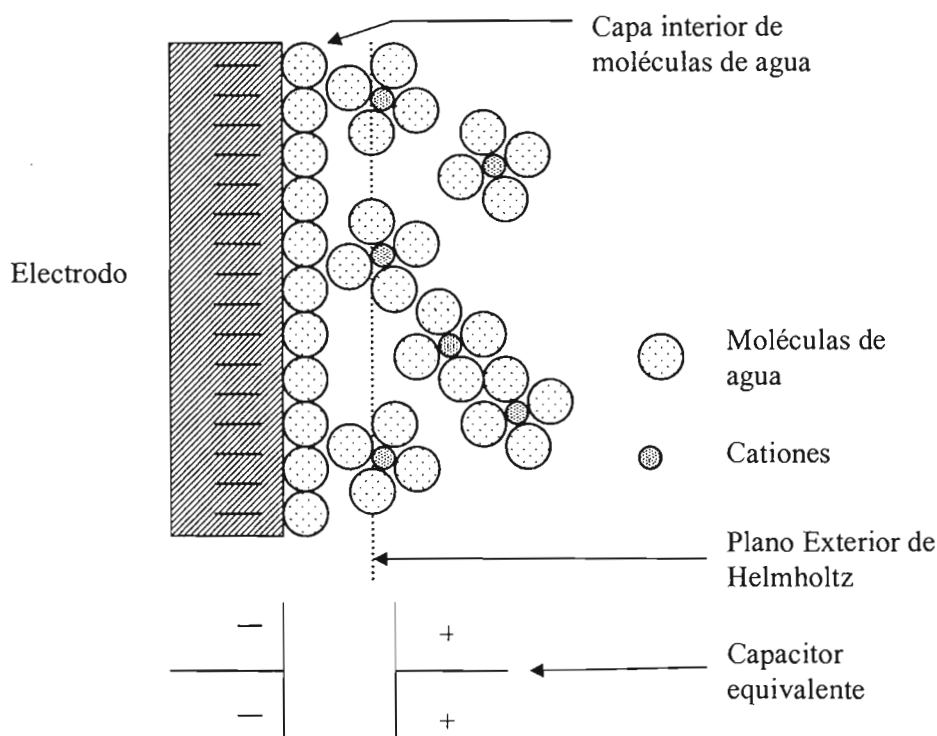


Figura 2.4.1 Representación esquemática de la doble capa eléctrica.

La ecuación que describe el comportamiento del capacitor es:

$$q/E = C$$



Donde: q = Carga de un capacitor (C).

E = Potencial en un capacitor (V).

C = Capacitancia (F).

La presencia de ese exceso de carga en el metal con respecto a los iones solvatados que conforman el plano exterior de Helmholtz, así como la separación entre ambas cargas, crea precisamente el potencial de media celda o diferencia de potencial que se mencionó en el apartado 2.3. Cuando ésta separación de carga para una reacción de media celda es conocida, entonces esta puede utilizarse como electrodo de referencia [7]. Por otro lado, si se establece esa diferencia de potencial electroquímica entonces puede darse un paso de corriente.

Ambos, potencial y corriente, son parámetros importantes en la cinética de las reacciones electroquímicas. Debido a que existe un flujo de electrones en la intercara metal-electrolito la velocidad de reacción está en función de ese flujo. Mediante las leyes de Faraday se relaciona a la masa, resultando:

$$m = Itan/F \quad (2.4.1)$$

Donde, I es la corriente, t el tiempo, a el peso atómico, n el número de equivalentes intercambiado y F la constante de Faraday.

Cuando a ambos lados de la ecuación 2.4.1 se le divide entre el área del electrodo de trabajo y el tiempo, resulta la ecuación:

$$r = m/At = ia/nF \quad (2.4.2)$$

En la ecuación 2.4.2 la velocidad de corrosión r , que está en función de la pérdida de masa, también depende de un parámetro que es el más utilizado en la determinación de la velocidad de corrosión, y que es la densidad de corriente i , que es igual a I/A . La velocidad de corrosión obtenida mediante 2.4.2, suele expresarse en unidades de milímetros por año (mm/y), o milipulgadas por año (mpy).

Es importante señalar que cuando se requiere determinar la velocidad de corrosión de cualquier aleación, el peso atómico a , debe ser un peso promedio de la aleación, y que se calcula mediante la siguiente ecuación: $a_{\text{aleación}} = \sum fiMi/ni$, desde i igual a uno hasta m , donde:



f_i = Fracción atómica del i-esimo elemento en la aleación.

M_i = Peso atómico del i-esimo elemento en la aleación.

n_i = Electrones intercambiados para oxidar el i-esimo elemento en la aleación.

Cuando se tiene una reacción de media celda y la velocidad de reacción es igual en ambos sentidos, es decir, en el de la reducción y oxidación, entonces la ecuación 2.4.2 se transforma en:

$$r_{red} = r_{ox} = i_0 a / n f \quad (2.4.2.1)$$

Donde, i_0 , es igual a la densidad de corriente de intercambio, que es el parámetro fundamental en la cinética de las reacciones electroquímicas, mientras que el potencial estándar de media celda lo es para la termodinámica. Ambos parámetros se determinan de manera experimental y para el caso de la densidad de corriente de intercambio, ésta se ve [3] afectada principalmente por la naturaleza de la superficie sobre la cual ocurre.

Las reacciones de corrosión son eminentemente irreversibles y fuera del equilibrio, el parámetro que representa el alejamiento del estado de equilibrio de cualquier reacción de corrosión es conocido como polarización, la cual ocurre en dos sentidos electroquímicos: polarización catódica y polarización anódica, ambas expresadas como η_c y η_a respectivamente. ($\eta_{c.a} = E_{aplicado} - E_{equilibrio (corrosión)}$).

Cuando la polarización se efectúa en la dirección catódica, la superficie del metal sufre un exceso de carga debido a la baja velocidad de reacción afectándose el potencial, tal que éste se vuelve más negativo con respecto al potencial de equilibrio de la reacción de media celda, resultando entonces que la polarización asuma valores negativos.

En el otro sentido electroquímico, la polarización anódica, contrario a lo anterior, los electrones son removidos de la superficie metálica a una velocidad mayor, cambiando el potencial de la reacción de media celda a valores más positivos con respecto a su potencial de equilibrio.

La polarización se da principalmente en dos formas: Por activación, o también conocida como sobrepotencial de transferencia de carga, y por concentración, también conocida como sobrepotencial por difusión. Existen otras formas como: sobrepotencial de reacción y sobrepotencial de cristalización, que aquí no se detallan por no influir en el presente trabajo.



La polarización por activación ocurre cuando la reacción de corrosión es controlada por la sola transferencia de carga, y la ecuación que describe tal comportamiento es conocida como la ecuación de Butler-Volmer:

$$i = i_a + i_c = i_o \exp[\alpha n F \eta / RT] - i_o \exp[-(1-\alpha) n F \eta / RT] \quad (2.4.3)$$

i = Densidad de corriente (A/cm^2)

i_a = Densidad de corriente anódica (A/cm^2)

i_c = Densidad de corriente catódica (A/cm^2)

i_o = Densidad de corriente de intercambio (A/cm^2)

η = Polarización en el sentido catódico o anódico (V)

n = Número de electrones o equivalentes intercambiados.

α = Coeficiente simétrico. (V^{-1})

R = Constante ideal de los gases (8.31447 J/K)

T = Temperatura (K)

F = Constante de Faraday (9.644853×10^4 C/mol)

Cuando: $i_a > i_c$ la disolución o corrosión del metal procede.

$i_a < i_c$ la reacción catódica procede.

Si la primera condición ocurre, entonces la ecuación 2.4.3 se simplifica de tal forma que:

$$i = i_a = i_o \exp[\alpha n F \eta_a / RT] \quad (2.4.4)$$

Aplicando logaritmos en ambos miembros de la ecuación 2.4.4, entonces se obtiene.

$$\eta_a = \beta_a \log(i_a/i_o) \quad (2.4.5)$$

De donde:

$$\beta_a = 2.303RT/\alpha n F \quad (2.4.6)$$

Cuando la segunda condición ocurre, y si se aplica el mismo procedimiento, se obtiene como resultado:



$$\eta_c = \beta_c \log(i_c/i_o) \quad (2.4.7)$$

De donde:

$$\beta_c = -2.303RT/(1-\alpha)nF \quad (2.4.8)$$

Los valores de β_a y β_c son conocidos como los coeficientes de Tafel.

El desarrollo anterior corresponde a la polarización por activación. Para el caso de polarización por concentración, ésta se presenta a velocidades altas de reacción catódica, la cual tenderá a reducir una mayor cantidad de iones presentes en el seno de la solución, por lo tanto la concentración de la especie se reducirá de acuerdo al siguiente perfil de concentración mostrado en la figura 2.4.2. En esta figura, C_B es la concentración de la especie que se reduce en el seno de la solución, δ es el espesor del gradiente concentración en la solución.

El potencial para la reacción de media celda puede ser expresado de acuerdo a la ecuación 2.3.4, y de darse la polarización por concentración, el cambio de potencial en la superficie del metal disminuirá en la medida en que se consuma la especie oxidante. La ecuación 2.3.4 suele expresarse en términos de densidad de corriente, dando como resultado:

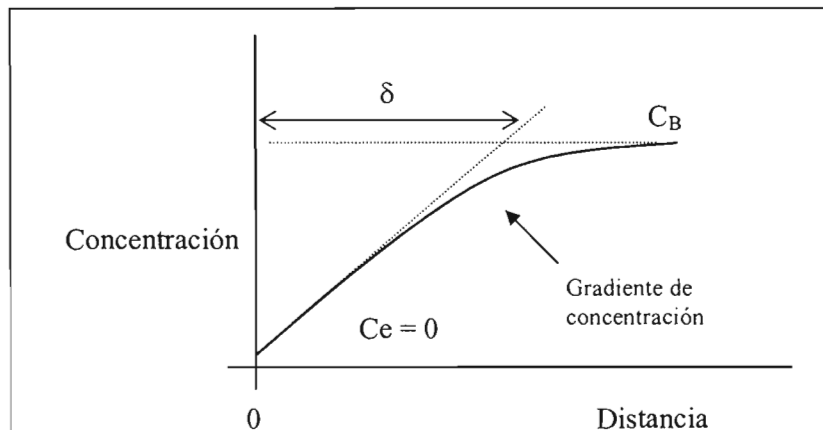


Figura 2.4.2 Perfil de concentración en una polarización por concentración.

$$\eta_{conc.} = 2.303RT/nF * \log[1-i_c/i_L] \quad (2.4.9)$$

i_L = Densidad de corriente límite. (A/cm^2)

i_c = Densidad de corriente catódica. (A/cm^2)



i_L es una medida de velocidad de corriente máxima, que no puede ser excedida debido a la velocidad de difusión límite de la especie oxidante en solución. Para calcular i_L se recurre a la siguiente ecuación:

$$i_L = D_z n F C_B / \delta \quad (2.5.0)$$

D_z = Difusividad de la especie que reacciona.

La polarización por concentración generalmente suele darse solo para los procesos de reducción, puesto que para los procesos anódicos la superficie metálica suministra una cantidad ilimitada de sus átomos.

La polarización de un proceso de corrosión es el resultado conjunto de las polarizaciones anódicas y catódicas. Dicho proceso es descrito mediante la siguiente ecuación:

$$\eta_T = \eta_{act.} + \eta_{conc.}$$

2.5 Técnicas Electroquímicas.

Las bases teóricas sobre termodinámica y cinética, han reflejado la importancia de las magnitudes del potencial y la corriente dentro de los procesos de corrosión. Ambas ofrecen la posibilidad de caracterizar las propiedades de la intercara metal-solución, como por ejemplo: la velocidad de reacción, mecanismos de reacción, naturaleza de las películas de óxidos sobre la superficie del metal o la morfología de esta misma.

A través de las técnicas electroquímicas podrán ser evaluados éstos parámetros. Dentro de estas técnicas electroquímicas es importante destacar la naturaleza del tipo de corriente, es decir, si es continua o alterna, cuya diferencia entre ambas la establece la frecuencia de oscilación. Para el primer tipo, la frecuencia es igual a cero, lo cual determinará su comportamiento constante, mientras que para el segundo se puede asumir distintos valores de frecuencia, tal que su comportamiento con el tiempo será de tipo sinusoidal.

En base a sí el sistema es perturbado o no, se presenta la siguiente clasificación para diferentes técnicas electroquímicas [8]:



➤ **Mediciones sin perturbación.**

Este grupo incorpora todas aquellas mediciones que son hechas sin ninguna perturbación externa al sistema. Esta incluye el monitoreo de potencial-tiempo y corriente-tiempo, y mediciones a partir de la técnica de ruido electroquímico. Dichas técnicas son muy atractivas porque cualquier información registrada relaciona el comportamiento del sistema bajo estudio en condiciones reales.

➤ **Mediciones con perturbación. Sistemas lineales.**

Este grupo incluye todas las técnicas que son diseñadas y analizadas bajo la suposición de que el proceso de corrosión puede ser tratado como una combinación de elementos de circuitos que se comportan linealmente. Por ejemplo resistores, capacitores etc. Esto es casi invariablemente una aproximación a la realidad, pero restringiéndolo a pequeños cambios de potencial (del orden de 10 mV. o menos), de donde se obtiene una aproximación razonable a un comportamiento lineal. Ejemplos de técnicas lineales incluyen: resistencia lineal a la polarización, espectroscopia de impedancia electroquímica y algunas técnicas de transientes de baja amplitud.

➤ **Mediciones con perturbación. Sistemas no lineales.**

Estas técnicas difieren de las técnicas lineales porque el sistema electroquímico no se supone que responda como un comportamiento lineal. Usualmente esto implica que sean usadas perturbaciones de gran amplitud aunque esto no es necesariamente sea el caso. Ejemplos típicos de técnicas no lineales incluyen la medición de curvas de polarización, métodos de transientes de gran amplitud y técnicas de análisis armónico.

Según la clasificación aquí propuesta, se explicará algunas de las técnicas que se han mencionado con sus principios generales, comenzando por aquellas que pertenecen al tercer punto de la clasificación aunque antes para cumplir con tal propósito, se hará un paréntesis para explicar una teoría que precisamente fue creada para explicar los resultados derivados de la aplicación de estas técnicas.



Teoría del potencial mixto.

El sustento que ofrece la termodinámica para el estudio de la corrosión, está basado en que cualquier reacción es reversible y está en equilibrio, lo cual, en el caso de las reacciones de corrosión, no ocurre, sino por el contrario, éstas son primordialmente irreversibles y fuera del equilibrio.

La teoría del potencial mixto, indica que las reacciones de media celda que conforman la reacción de corrosión, cada una se polariza o cambia su potencial hasta un valor intermedio, que resulta de la mezcla de ambos potenciales de electrodo. Esto se debe a que no pueden coexistir de manera separada esos potenciales sobre la misma superficie conductora. A ese potencial mixto o de mezcla se le designa como “potencial de corrosión” (E_{corr}) y en cuyo punto, tanto la velocidad de la reacción anódica como la de la reacción catódica son iguales, de lo cual se deriva que la velocidad de disolución anódica, i_a , es igual a la velocidad de corrosión (I_{corr}), expresada en términos de densidad de corriente, es decir:

$$i_a = i_c = I_{\text{corr}}$$

Ésta se substituye en la ecuación 2.4.2., para obtener precisamente la velocidad de corrosión.

2.5.1 Técnica de Potencial Constante o Potenciostatica.

Cuando se aplica una corriente al sistema a partir de una fuente externa, entonces el potencial de corrosión será modificado, puesto que las velocidades de corrosión de las reacciones catódicas y anódicas habrán cambiado. Éstas se incrementarán una sobre la otra, tal que la corriente total será igual a la diferencia de corriente tanto catódica como anódica.

Si lo anterior se aplica a una celda de corrosión, registrando los valores de corriente externa aplicada, e inclusive pérdidas de peso a diferentes valores de potencial fuera del de corrosión, entonces se está aplicando la técnica de potencial constante o potenciostatica.

Por ejemplo, la figura 2.5.1.1 representa una gráfica típica que muestra los resultados de la aplicación de la técnica potenciostatica, según lo antes mencionado, en donde puede observarse que los potenciales aplicados logran manifestar la polarización en ambas direcciones, tanto catódica como anódicamente, para que en el punto en donde ambas se cruzan, se obtenga tanto E_{corr} como la I_{corr} .

El equipo conocido como potenciostato permite efectuar la prueba donde se indica el valor de



potencial fuera del de corrosión que se desea alcanzar. Al operar este instrumento, se mide el potencial del sistema y lo compara con el indicado en el equipo, tal que la diferencia entre ambos hace que el instrumento indique el registro de la corriente generada por el sistema.

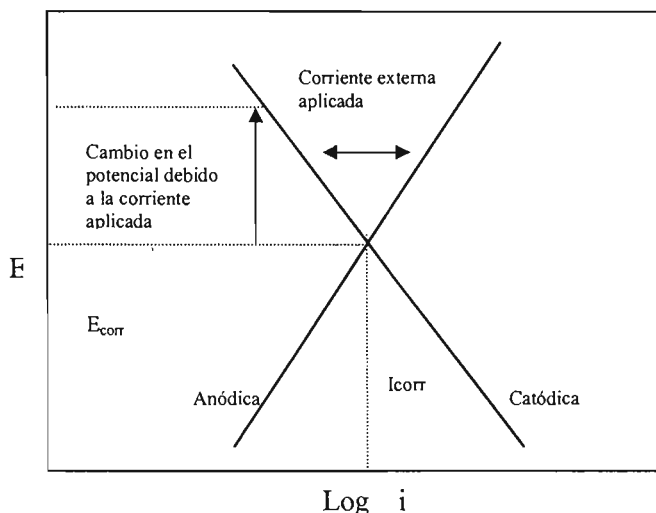


Figura 2.5.1.1 Gráfica que resulta de la aplicación de la técnica potencioestática.

2.5.2 Polarización Potenciodinámica.

En esta técnica electroquímica, el objetivo es efectuar una polarización como se vio en 2.4, en las direcciones catódica y anódica desde un potencial de corrosión E_{corr} , para obtener I_{corr} . Para ejemplificar lo anterior se usarán las reacciones 2.2.5 y 2.2.8. Ésta última representa la reacción de media celda de reducción de los iones H^+ , para producir gas hidrógeno. Ésta es polarizada en el momento en que un exceso de electrones fluye por la superficie del metal M, de tal forma que el potencial E de la reacción de media celda de reducción, cambia a valores más negativos (ver punto 2.4) con respecto al E_{corr} . ($\eta_c = E - E_{\text{corr}}$). El exceso de electrones disminuye la velocidad de reacción de media celda anódica desde I_{corr} hasta i_a . Por otro lado, se incrementa la velocidad de reacción de media celda catódica desde I_{corr} a i_c , para evitar acumulación de carga sobre el metal.

$$i_T = i_c - i_a \quad (2.5.2.1)$$

Con los valores de $\log i_T$ y sobrepotencial se construye la gráfica como la que se muestra a



continuación (Figura 2.5.2.1), y que es conocida como diagrama de Evans.

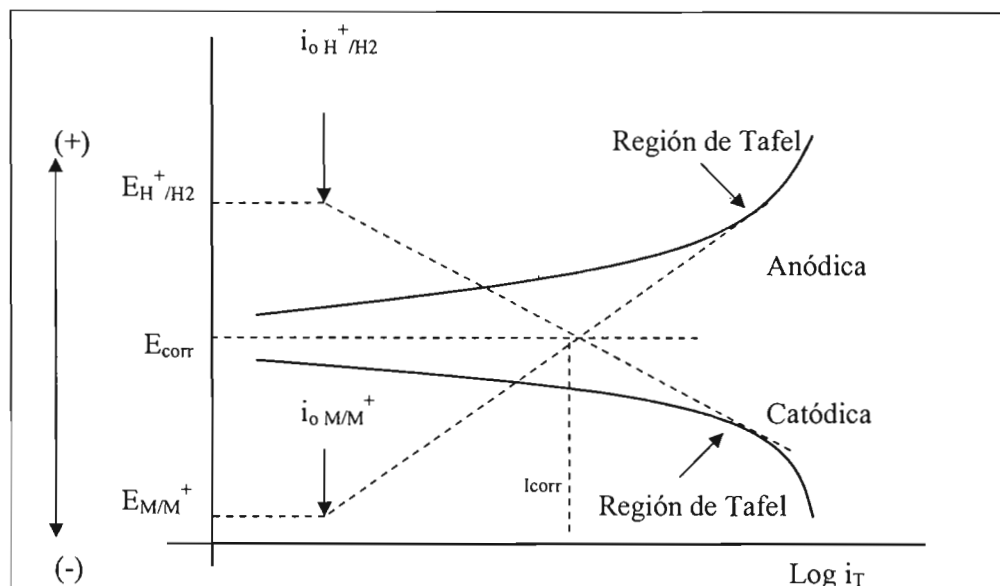


Figura 2.5.2.1 Representación de un diagrama de Evans.

La gráfica de la figura 2.5.2.1 muestra dos porciones lineales que corresponden precisamente a las regiones de Tafel. Las ecuaciones 2.4.5 para el proceso en dirección catódica y 2.4.7 para el proceso en dirección anódica.

La gráfica anterior muestra así mismo la polarización en la dirección anódica que es obtenida de manera análoga a la catódica, con la diferencia que en ésta última, la velocidad de reacción se ve disminuida por la anódica cuando los electrones son expulsados fuera del metal hacia el seno de la solución. La deficiencia de electrones hace que el potencial E , cambie a valores más positivos que el E_{corr} , e i_a se incrementa, mientras que i_c disminuye, tal que la densidad de corriente se expresa como:

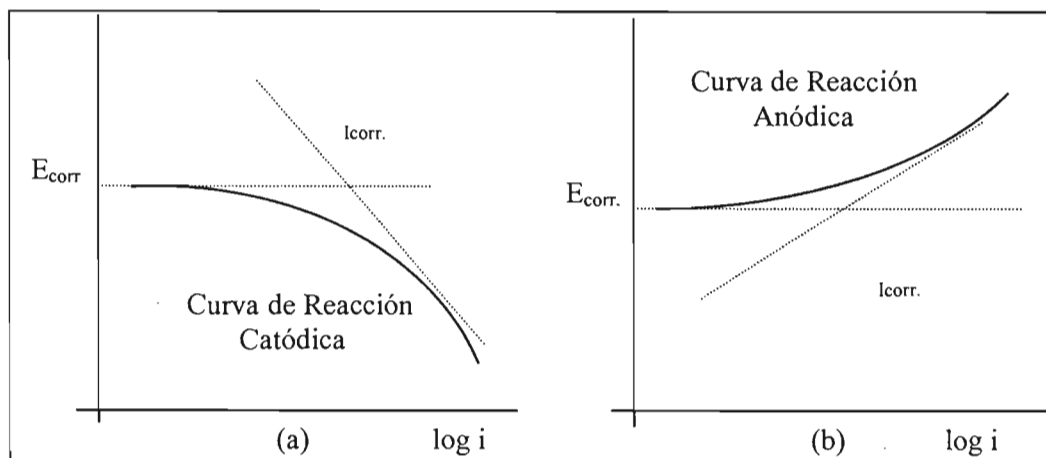
$$i_T = i_a - i_c \quad (2.5.2.2)$$

Cuando se tienen ambas regiones, se efectúa el método de extrapolación de Tafel hasta E_{corr} , para obtener i_{corr} . y/o se extrapola hasta el potencial de media celda para obtener la densidad de corriente de intercambio i_o para la reacción de media celda. Véase la figura 2.5.2.1.

Cabe mencionar que no es necesario contar con la polarización en ambas direcciones, basta con realizarlo en una sola dirección, siempre y cuando se cumple con lo siguiente [9]:



La contribución anódica puede ser ignorada si el potencial del electrodo de trabajo es 50 mV más negativo que E_{corr} , tal que la polarización potenciodinámica se puede efectuar, al menos, a partir de ese valor en dirección catódica, hasta obtener la región de tafeliana que permita realizar la extrapolación de Tafel para obtener I_{corr} , como se muestra en la figura 2.5.2.2 (a). En el caso que el potencial del electrodo de trabajo sea 50 mV más positivo que E_{corr} , entonces se puede desprestigiar la contribución catódica y polarizar al menos a partir de dicho valor, hasta obtener la región tafeliana que permita realizar la misma extrapolación, como lo muestra la figura 2.5.2.2 (b).



Figuras 2.5.2.2 (a) Polarización en el sentido catódico. (b) Polarización en el sentido anódico.

La figura 2.5.2.1 muestra una simetría entre ambas polarizaciones alrededor de E_{corr} , que ocurre cuando $\beta_a = \beta_c$, lo cual es muy raro. Generalmente los valores absolutos de los coeficientes de Tafel son diferentes, además que el comportamiento gráfico de la polarización en el sentido anódico es poco lineal, por lo que en muchas ocasiones los valores de β_a no son posibles de obtener. Existen dudas acerca del porqué de este comportamiento, algunas especulaciones se han hecho para explicar este fenómeno y son las siguientes [3]:

- La disolución del metal es irreversible en soluciones diluidas.
- La rápida disolución del metal puede causar alguna contaminación en la solución antes de completar la curva de polarización anódica.



- La superficie del metal puede aumentar su rugosidad o verse alterada en su forma conforme se liberan los productos de la corrosión, los cuales se acumulan y precipitan o forman películas de hidróxido/óxido sobre la superficie.
- En soluciones débiles o moderadamente corrosivas, el sobrepotencial anódico es frecuentemente más alto que el que se esperaría a partir de los datos catódicos, debido probablemente a la formación de películas superficiales en el metal.

Finalmente. Es importante destacar dos fuertes desventajas en la aplicación de esta técnica; una de ellas se relaciona con la resistividad de la solución, la cual puede introducir un error en la determinación de los coeficientes de Tafel puesto que tal error puede [9] producir una curvatura en la región de Tafel, que hace imposible realizar la extrapolación.

Cuando se presentan dichos casos, se suele agregar un dispositivo al sistema electródico conocido como probeta de Luggin (también agregado cuando se desea realizar la técnica potenciostática), que consiste de un capilar que es acoplado al electrodo de referencia y por el otro extremo es acercado al electrodo de trabajo, pero sin que lo toque. Generalmente se separa de éste [10] de dos a tres diámetros, según sea el tamaño del capilar, o como segunda opción se sugiere [9] dibujar líneas tangentes a las curvas medidas a 50 mV alejadas del E_{corr} y considerar a éstas como las líneas de Tafel.

Lo anterior puede ser evitado si se cuenta con un potenciostato capaz de compensar la resistividad de la solución. [9]

2.5.3 Resistencia a la Polarización.

La velocidad de corrosión puede ser también obtenida si se efectúa un barrido potenciodinámico en la vecindad del potencial de corrosión E_{corr} . En esta zona (aproximadamente 10 mV alrededor del E_{corr} , la gráfica de densidad de corriente y potencial es aproximadamente lineal, por lo tanto la pendiente en esta zona será igual al potencial entre la densidad de corrosión, y las unidades del valor resultante serán de resistencia-área, que es precisamente el valor de resistencia a la polarización, el cual es relacionado con la densidad de corriente de corrosión mediante la siguiente ecuación:



$$I_{\text{corr.}} = B \cdot i_{\text{tot}} / \Delta E = B / R_p \quad (2.5.3.1)$$

Donde $i_{\text{tot}}/\Delta E$ representa el cambio en la densidad de corriente en el electrodo de trabajo por unidad de cambio en el potencial, R_p es la resistencia a la polarización y B es la constante de Stearn-Geary, que es obtenida a partir de los coeficientes de Tafel de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$B = \beta_a \beta_c / 2.303 (\beta_a + \beta_c) \quad (2.5.3.2)$$

En caso de que no se tengan los coeficientes de Tafel o donde únicamente una medida cualitativa de velocidad de corrosión se requiera suele utilizarse un valor de [6] $B = 20 \text{ mV}$. Las unidades típicas para mediciones de resistencia a la polarización pueden apreciarse en la tabla 2.5.3.1 [9]:

Algunas de las causas comunes que suelen ser fuentes de error en la aplicación de R_p son:

- Valores inciertos del parámetro B , necesario para calcular la velocidad de corrosión.
- Selección de una velocidad de barrido alta.
- Despreciar la resistencia de la solución.
- No linealidad.

Variable	Símbolo	Unidades convencionales	Unidades en el SI.
Corriente de corrosión	$I_{\text{corr.}}$	$\mu\text{A}/\text{cm}^2$	A/m^2
Constante de Stearn-Geary	B	mV .	mV .
Resistencia a la polarización	R_p	$\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$	$\text{Ohm}\cdot\text{m}^2$
Coeficientes de Tafel	$\beta_a \beta_c$	$\text{mV}/\text{dec.}$	$\text{mV}/\text{dec.}$
Admitancia a la polarización	$1/R_p$	$\text{Mho}\cdot\text{cm}^2$	$\text{Siemens}/\text{m}^2$

Tabla 2.5.3.1 Unidades comúnmente utilizadas en la técnica de resistencia a la polarización



Para un mayor conocimiento de la técnica, se puede recurrir al método ASTM G59 [18], que detalla todo el procedimiento necesario para efectuar Rp.

2.5.4 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

La información que se obtiene de la aplicación de la técnica de EIS, así conocida por sus siglas en inglés y que pertenece al segundo grupo de la clasificación del apartado 2.5, permite obtener velocidades de corrosión, e incluso la posibilidad de proponer el mecanismo bajo el cual ocurre la reacción de corrosión, lo anterior se obtiene mediante la aplicación de corriente alterna al sistema electroquímico, donde el potencial electroquímico no juega un papel relevante en la caracterización del sistema. Dicha caracterización se constituye por elementos eléctricos como son la resistencia, el capacitor y el inductor, pudiéndose modelar un proceso de corrosión mediante un circuito de corriente alterna, que permite obtener mejores predicciones de velocidades de reacción y el mecanismo bajo el cual éstas ocurren.

Conociendo la diferencia entre corriente directa y corriente alterna, entonces se establece que la ley de ohm para el primer tipo de corriente es:

$$E = IR \quad (2.5.4.1)$$

E = Potencial [Volts]

I = Corriente [Amperes]

R = Resistencia [Ohm]

Donde el circuito estará compuesto de uno o más resistores. Pero cuando la frecuencia cambia, la ley de ohm se transforma a:

$$E = IZ \quad (2.5.4.2)$$

Z = Impedancia

Donde el paso de la corriente a través del sistema, estará impedido por todos aquellos elementos que componen dicho circuito. Por ejemplo los resistores, capacitores, e inductores, los cuales responden de manera distinta al paso de la corriente, esto es, para un resistor la onda seno o coseno no cambia de frecuencia ni de fase, sino tan solo en su amplitud.



En el caso de capacitores e inductores, la onda seno o coseno no solo cambia de amplitud, sino también en el tiempo, es decir, aquí si hay un cambio de fase, tal y como se representa en la siguiente figura.

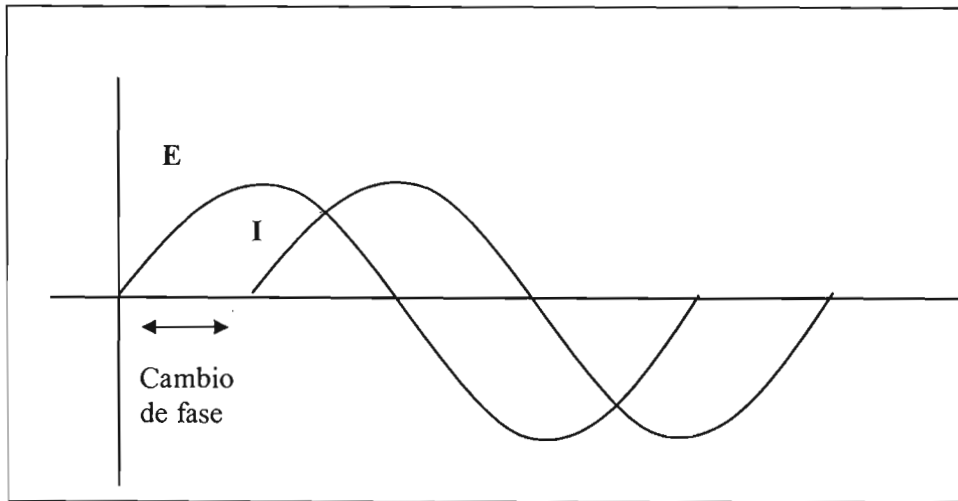


Figura 2.5.4.1 Representación sinusoidal del flujo de corriente.

Resultaría de mayor dificultad matemática tratar con senos y cosenos, por lo que en este caso se suele simplificar el tratamiento matemático mediante el análisis vectorial y el uso de números complejos. De esta manera la corriente o voltaje pueden verse como un vector que rota a una frecuencia angular constante, f (hertz) ó ω (radianes/s = $2\pi f$). Lo anterior se ejemplifica en la figura 2.5.4.2, donde el vector que ahí se muestra consta de dos partes, una parte real (x) y otra parte imaginaria (y). La primera corresponde a la corriente observada y la segunda es la parte no observada, es decir, la corriente que cambia (o se desfasa) y que por convención es de 90° . Las expresiones matemáticas de ambas componentes son:

$$\text{Corriente real} = I_x = I \cos(\omega t) \quad (2.5.4.3)$$

$$\text{Corriente imaginaria} = I_y = I \sin(\omega t) \quad (2.5.4.4)$$

$$I^2 = I_x^2 + I_y^2 \quad (2.5.4.5)$$



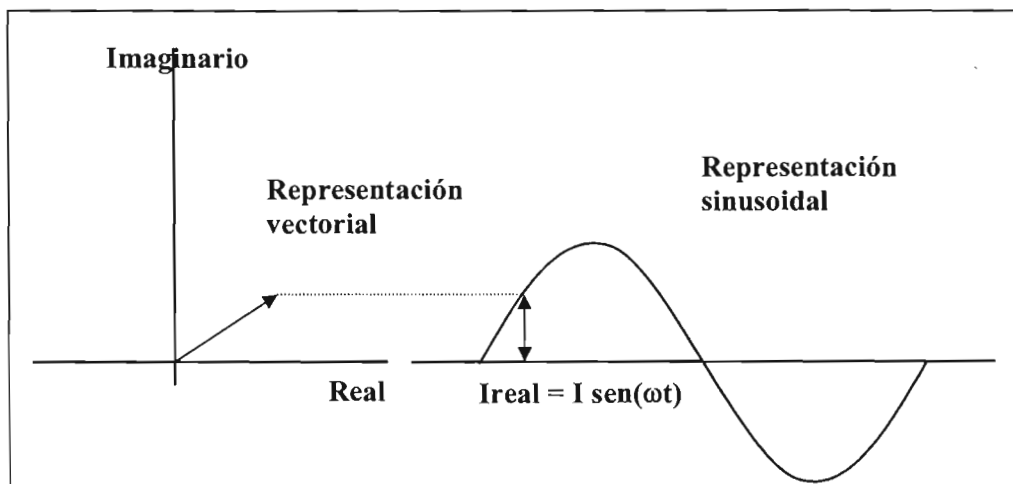
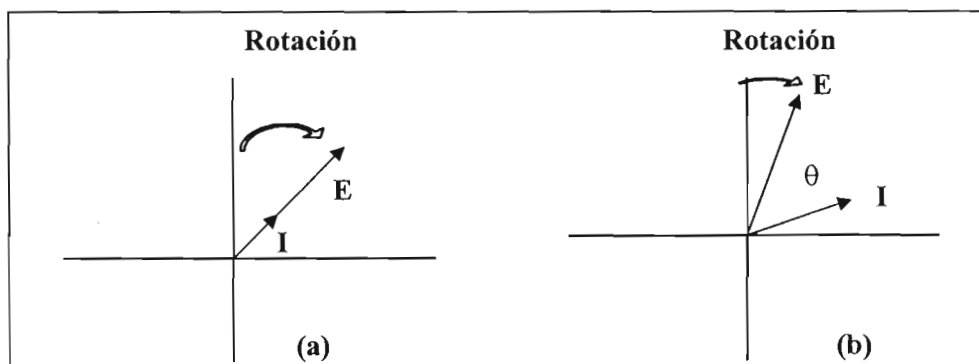


Figura 2.5.4.2 Representación vectorial de la corriente en el campo de los números complejos.

Las expresiones matemáticas 2.5.4.3 a 2.5.4.5, pueden también ser expresadas para el voltaje con su propia amplitud E y la misma velocidad de rotación ω .

Se estableció que cuando un circuito está compuesto de un solo resistor, la frecuencia no cambia, entonces la representación vectorial para tal situación sería que los vectores corriente y voltaje, rotarían juntos, como se puede observar de la figura 2.5.4.3(a). Para el caso en que un circuito este compuesto de capacitores e inductores, donde existe un desfaseamiento entre ambos, la representación vectorial sería que entre dichos vectores, existiría un ángulo θ , que es precisamente la medida de ese desfaseamiento, como puede observarse de la figura 2.5.4.3 (b)

Puesto que el interés de la técnica radica en la impedancia, el vector voltaje es dividido entre el vector corriente para dar un vector resultante Z , como se muestra en la figura 2.5.4.4.



Figuras 2.5.4.3 (a) y (b) Representación vectorial de corriente y voltaje cuando un circuito está compuesto de un resistor y cuando de un capacitor e inductor, respectivamente.



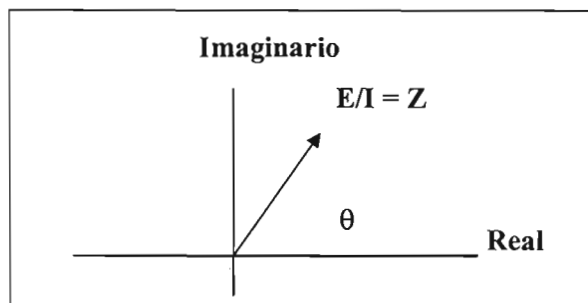


Figura 2.5.4.4 Representación vectorial de la impedancia.

Cada uno de los vectores corriente (I), voltaje (E) e impedancia (Z), son separados en sus componentes real e imaginaria; cuando a esta última se le multiplica por el característico número j, se obtiene:

$$E = E_{\text{real}} + E_{\text{imaginaria}} = E' + jE'' \quad (2.5.4.6)$$

$$I = I_{\text{real}} + I_{\text{imaginaria}} = I' + jI'' \quad (2.5.4.7)$$

$$Z = Z' + jZ'' = E' + jE''/I' + jI'' \quad (2.5.4.8)$$

$$\tan\theta = Z''/Z' \quad (2.5.4.9)$$

$$Z = ((Z')^2 + (Z'')^2)^{1/2} \quad (2.5.5.0)$$

Es importante señalar que la amplitud de voltaje debe ser mantenido bajo (10 mV o menos), para poder asumir que el circuito que está compuesto de resistores, capacitores e inductores tenga un comportamiento lineal. De esta forma la respuesta del electrodo podrá ser modelado de acuerdo a un arreglo de los llamados circuitos eléctricos.

Para ejemplificar lo anterior, se utiliza un circuito eléctrico representado por la figura 2.5.4.5, que describe el proceso de corrosión más simple, donde existe una capacitancia C_{dl} , que corresponde a la capacitancia de la doble capa eléctrica, que a su vez se encuentra conectada en paralelo a la resistencia a la polarización (R_p), y ambas conectadas en serie a la resistencia a la solución.



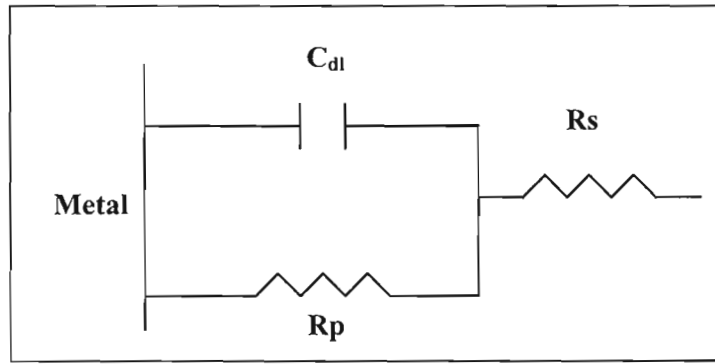


Figura 2.5.4.5 Representación del proceso de corrosión más simple mediante un circuito eléctrico

Si al proceso se le aplica un barrido de frecuencias para obtener Z' y Z'' , para luego construir su respectiva gráfica Z' vs. Z'' en función de la frecuencia, se tendrá una gráfica como la que se muestra en la figura 2.5.4.6, la cual representa a la gráfica conocida como el diagrama de Nyquist, que para distintos procesos muestra la misma tendencia a formar un semicírculo, o varios de éstos para procesos más complicados. La técnica de EIS permite precisamente calcular la velocidad de corrosión mediante la aplicación de las ecuaciones 2.5.3.1 y 2.5.3.2, donde el valor de R_p se relaciona con el diámetro del semicírculo del diagrama de Nyquist. No sólo es posible construir un tipo de gráfica a partir de los datos de EIS. Además del diagrama de Nyquist, existen dos más conocidos como Diagramas de Bode. Uno se construye a partir de los valores del módulo de impedancia Z contra la frecuencia, en una escala logarítmica. Véase figura 2.5.4.7 (a). Y el segundo, que es construido a partir de la frecuencia contra el ángulo de fase en una escala semilogarítmica. Ver figura 2.5.4.7 (b).

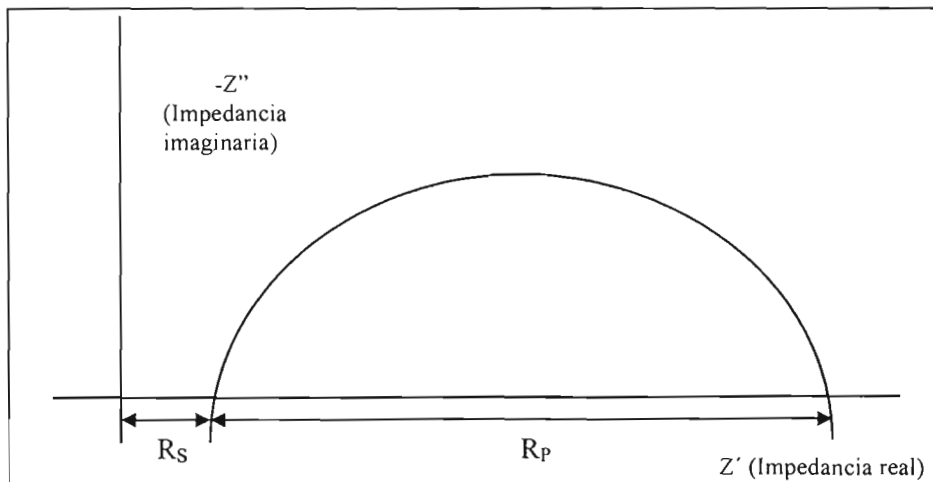
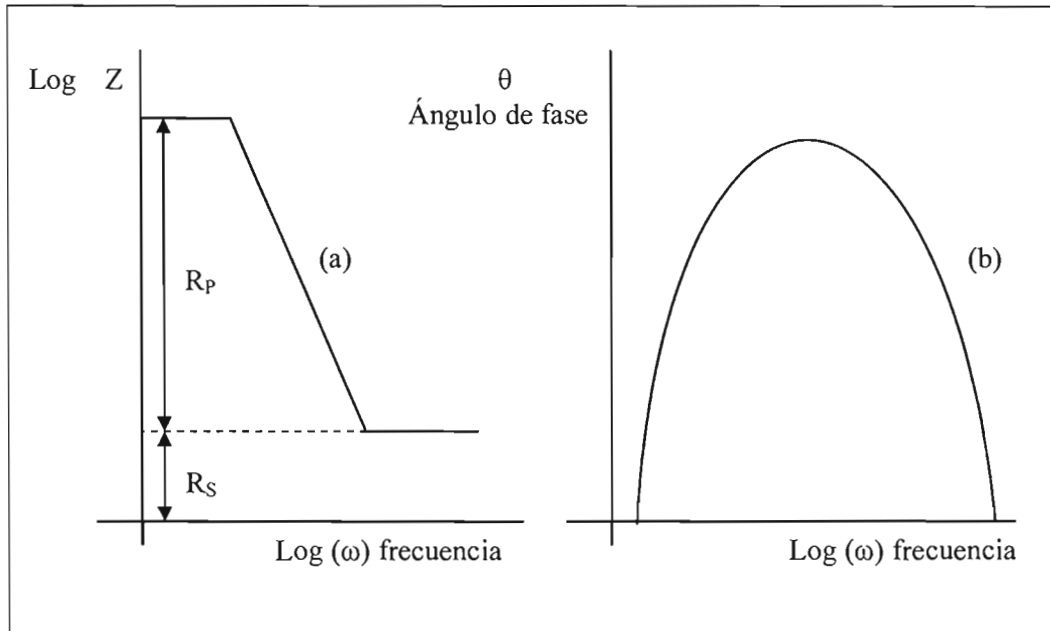


Figura 2.5.4.6 Representación del diagrama de Nyquist.





Figuras 2.5.4.7 (a) y (b) Representaciones de los diagramas de Bode

Ambos diagramas de Bode son de gran utilidad, en principio porque aquí aparece la frecuencia, a diferencia del diagrama de Nyquist donde está implícita. El diagrama de Bode 2.5.4.7(a), permite obtener los elementos del circuito análogo. Por ejemplo, R_s es el valor límite de la frecuencia alta, R_p es la diferencia entre el límite de la frecuencia baja y alta. A través del diagrama 2.5.4.7 (b), se puede obtener la capacitancia de la doble capa, que es calculada a partir del diagrama, siendo el valor máximo de la curva y que es obtenido de la expresión:

$$\omega\theta_{\max} = ((1/CR_p) (1 + R_p/R_s))^{1/2} \quad (2.5.5.1)$$

No todos los procesos de corrosión pueden ser modelados a partir del circuito eléctrico 2.5.4.5, sino que éstos se complican de tal forma que los diagramas de Nyquist ya no son como en 2.5.4.6, sino que se obtienen distintas variaciones en la forma de la circunferencia, presentándose algunas que son ya típicas y que a continuación se muestran, junto con las interpretaciones que se han hecho para explicar el porque de ese comportamiento. Por ejemplo, el diagrama de Nyquist de la figura 2.5.4.8, con el circuito análogo propuesto para explicar ese proceso de corrosión, está relacionado no únicamente con procesos de transferencia de carga [11], sino con procesos de difusión de uno o más reactivos o productos



de la reacción de corrosión, hacia o desde la superficie del electrodo predomina. Este comportamiento puede verse incrementado cuando se ha formado alguna película superficial sobre el metal, (productos de corrosión), o alguna especie de la solución adsorbida sobre el mismo metal.

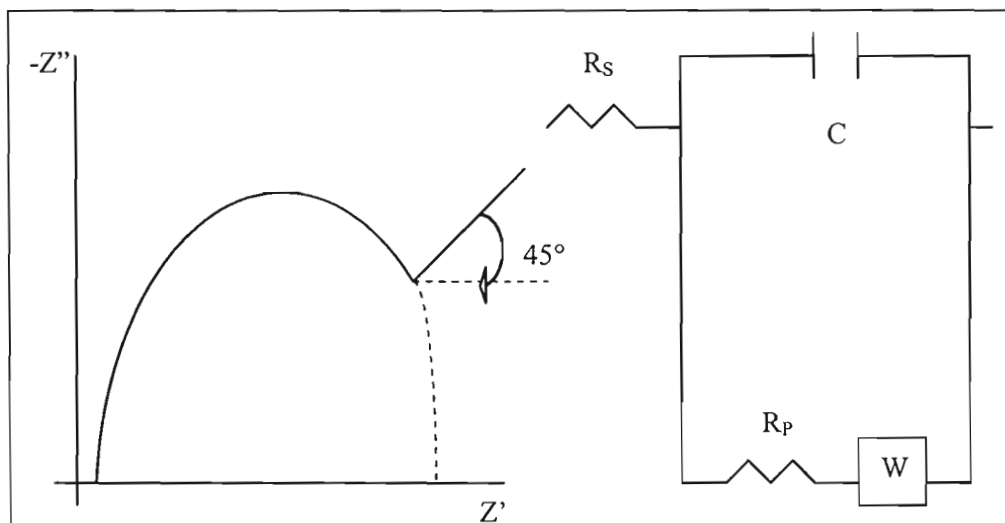


Figura 2.5.4.8 Representación del diagrama de Nyquist para un proceso controlado por difusión, así como el circuito eléctrico propuesto para éste fenómeno.

En el diagrama de Nyquist de la figura 2.5.4.8, el rasgo que permite identificar a un proceso de difusión controlada, es cuando el vector impedancia es una constante a 45° fuera de fase con el voltaje de perturbación en el límite de la baja frecuencia, y que eventualmente podría desviarse de esta relación y regresar a la componente real a frecuencias muy bajas. El fenómeno descrito es conocido como la impedancia de Warburg, y que aparece en el circuito análogo marcado con la letra W .

Otra complicación se da cuando el diagrama de Nyquist muestra una porción a baja frecuencia, por abajo del eje real. Véase la figura 2.5.4.9, con su respectivo circuito análogo.

No existe un acuerdo generalizado que explique esta clase de comportamiento. En algunos casos se asocia con [11] procesos de adsorción, mientras que en otras investigaciones se le asocia con a comportamientos de tipo semiinductivo.

Para estas situaciones existe una controversia en la determinación de la velocidad de corrosión, ya que existen dos métodos para calcularla y no existe un acuerdo generalizado que indique cual deba ser usado. En el primer método se utiliza el inverso de la resistencia a la

polarización, que según lo muestra el diagrama sería: $R_p = R_1 - R_s$, mientras que en el segundo método se utiliza el inverso de la resistencia a la transferencia de carga, que sería igual: $R_\tau = R_2 - R_s$.

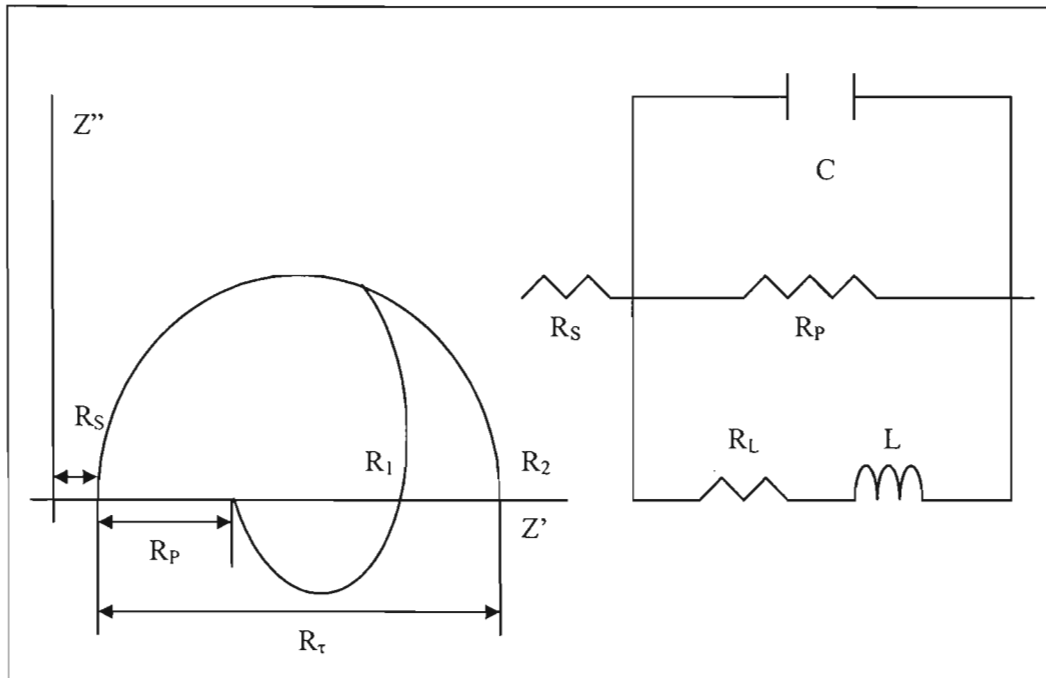


Figura 2.5.4.9 Representación del diagrama de Nyquist para un posible proceso de adsorción o para un comportamiento de tipo inductivo, así como el circuito eléctrico posible para esos fenómenos.

Otro aspecto importante que cabe señalar, es que existen diagramas de Nyquist que presentan cierta depresión por abajo del eje real para muchos sistemas reales, como se muestra en la siguiente figura.

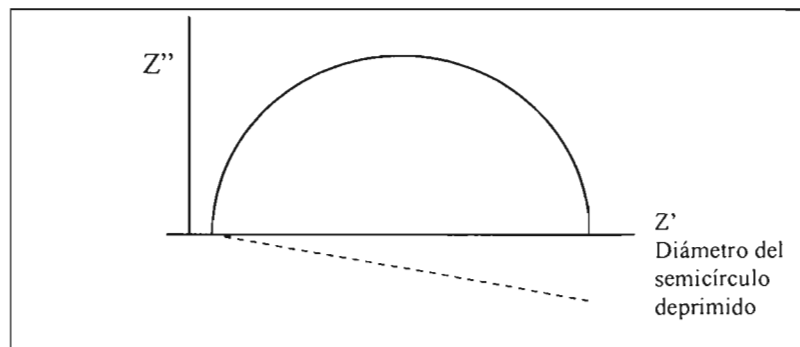


Figura 2.5.5.0 Representación del diagrama de Nyquist para diferentes fenómenos, como podrían ser la rugosidad en la superficie del metal o por efectos geométricos.



Se cree que este comportamiento puede ser debido [11] a un incremento en la rugosidad de la superficie del metal, o por efectos geométricos que conducen a una repartición no uniforme de la densidad de corriente sobre la superficie. El ángulo de depresión formado es asociado comúnmente a las picaduras del sistema. [12] La magnitud de éste es un indicador de la profundidad y el número de picaduras por unidad de superficie.

En procesos de corrosión de acero al carbón en H_2SO_4 1 M y agua es característico un diagrama de Nyquist como el presentado en 2.5.5.0.

2.6 Importancia en la Investigación de los Procesos de Corrosión en Acero al Carbón.

En el punto 2.1, se mencionaron algunas consecuencias generadas por los procesos de corrosión que sufren los metales, principalmente en actividades industriales, que motivan fuertemente a investigar dichos procesos, con el fin de disminuir las pérdidas económicas que arrojan tales consecuencias.

Dentro del cúmulo de investigaciones realizadas en el campo de la corrosión, es de destacar las hechas al acero al carbón, específicamente sobre el hierro, que es su constituyente principal y para el cual se han propuesto [14] numerosos mecanismos de reacción para su proceso de corrosión. No es el objetivo de la presente tesis hablar de ellos, sino que se centrará más la atención en aquellas investigaciones que traten de la determinación de la velocidad de corrosión en el ámbito industrial, ya que es en plantas petroleras, químicas, etc. donde se encuentra gran aplicación. Las investigaciones en acero al carbón se deben principalmente a su bajo costo, fácil fabricación y las técnicas para la aplicación de soldadura en éste, están bien establecidas, aunque su desventaja radica en su baja resistencia a la corrosión.

Para mostrar la importancia del acero al carbón en las actividades industriales, se citan a continuación algunos ejemplos que tienen que ver con la interacción de este material con importantes sustancias producidas en la industria [15]:

2.6.1 Interacción del Acero al Carbón con Algunas Sustancias en el Ámbito Industrial.

Ácido sulfúrico. Se ha reportado el uso del acero al carbón en el almacenaje de H_2SO_4 , especialmente a concentraciones de 78, 93 y 98% para los cuales se puede decir que el acero



sufre una velocidad de corrosión moderada de 20 a 50 mpy, si la temperatura es menor a 100° F (38° C) y la velocidad de la solución es baja, de 2 a 4 ft/s. Véase la figura 2.6.1.1 [15] Pero si la temperatura se incrementa, las velocidades de corrosión aumentan especialmente a concentraciones de 85 a 100% (oleum) de H₂SO₄, pudiéndose incluso sobrepasar una velocidad de corrosión de 200 mpy.

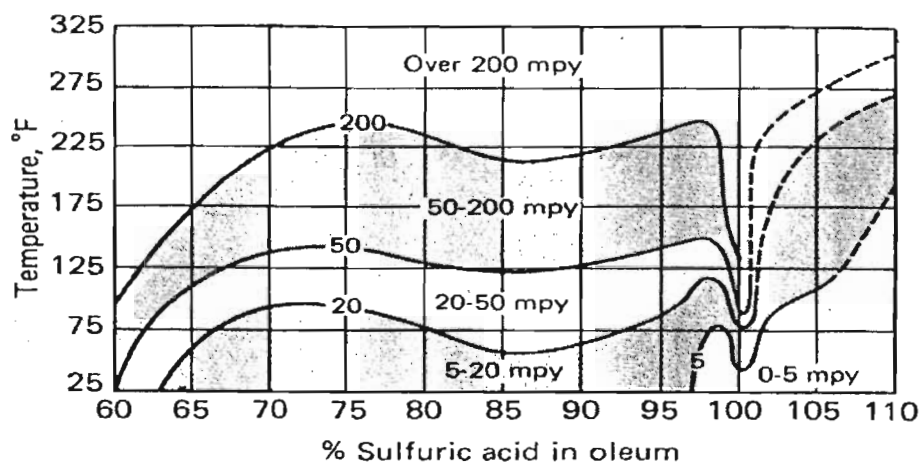


Figura 2.6.1.1 Velocidad de corrosión del acero al carbón diferentes concentraciones de H₂SO₄ y temperaturas.

Hidróxido de sodio. El acero al carbón da también servicio a la industria que maneja NaOH a diferentes concentraciones y temperaturas, como se observa en la figura. 2.6.1.2, la cual muestra tres distintas áreas marcadas como A, B y C, donde para la zona A el uso de acero al carbón es recomendado sin la necesidad de que a éste se le aplique un relevado de esfuerzos, a diferencia de la zona B, para la cual si se recomienda que se realice. En vista de que se ha encontrado que el NaOH provoca corrosión por esfuerzo sobre el acero al carbón, el material tiene que ser tratado térmicamente para relevar los esfuerzos de tensión. En cuanto a la zona C puede verse que ya no se recomienda la aplicación de acero al carbón sino de una aleación de níquel.

Gas hidrógeno. Bajo ciertas condiciones, el acero al carbón puede verse seriamente afectado por la presencia de gas hidrógeno, específicamente el hidrógeno en su forma atómica, puesto que éste puede difundirse dentro del acero, provocando la formación de ampollas que pueden deformar y aún destruir las paredes del recipiente aunado a un endurecimiento que reduce su



ductilidad y esfuerzo a la tensión. Cuando el hidrógeno ha alcanzado su forma molecular, ya no representa el mismo riesgo, pero podría generar presiones elevadas cuando éste es formado en el interior de cavidades del acero.

Se ha encontrado que el ataque ocurre debido a:

- ♦ Altas presiones y temperaturas. Véase figura 2.6.1.3 [15]. Cuando se exceden los límites de presión y temperatura, se hace necesario reemplazar el acero al carbón por aleaciones de acero que contengan molibdeno o cromo, que por supuesto elevan los costos.
- ♦ En ambientes ácidos donde además el hidrógeno es generado en presencia de compuestos como el sulfuro de hidrógeno (H_2S), cianuro y compuestos de arsénico.

Además se ha observado que a altas temperaturas, la mayoría del hidrógeno podría reducir el contenido de carbón en el acero, lo cual incide en la dureza del metal.

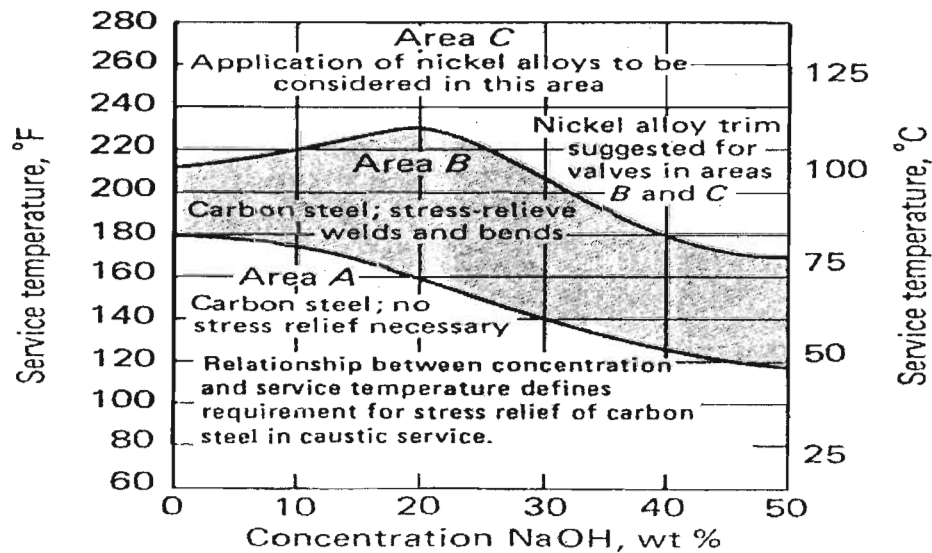
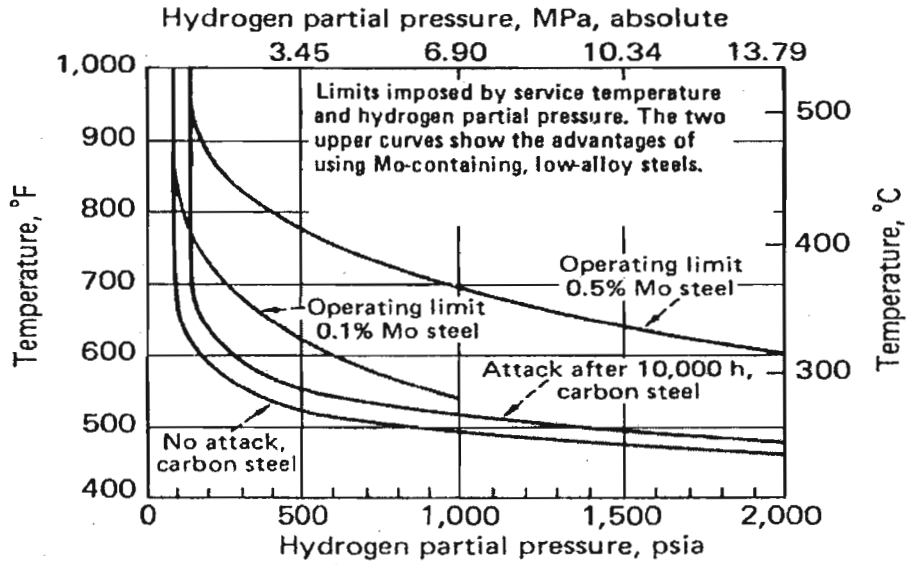


Figura 2.6.1.2 Recomendaciones para la aplicación de acero al carbón en el almacenaje de NaOH a diferentes concentraciones y temperaturas.





2.6.1.3 Recomendaciones para la aplicación de acero al carbón en el almacenaje de gas H_2 a diferentes presiones parciales del gas y temperaturas.

Amoniaco anhidro. Es utilizado el acero al carbón para almacenar y transportar NH_3 , el cual también puede provocar corrosión por esfuerzo en este material como el $NaOH$, por lo cual se recomienda de la misma manera un relevado de esfuerzos.

Hidrocarburos clorados. Tetracloruro de carbono, dicloruro de etileno y cloruro de etileno, son ejemplo de sustancias que interactúan con el acero al carbón en la industria, las cuales provocan corrosión debido a que pueden hidrolizarse para dar soluciones de ácido clorhídrico diluido. Este efecto se ve favorecido a temperaturas elevadas.

Como ejemplo obsérvese la tabla 2.6.1.1.



Hidrocarburo clorado	Fase corroedora	Contenido de agua	Temperatura	Velocidad de corrosión, (mpy)
Tetracloruro de carbono	Líquido orgánico	Ausente	Ambiente	<0.1
	“	Presente	“	8
	“	Ausente	Punto de ebullición (76.5° C)	0.1
	“	Presente	Punto de ebullición	160
Tricloroetileno	Condensado	<100 ppm	De 87°C a ambiente	<1
	“	>200 ppm	“	>1000

Tabla 2.6.1.1 Principales hidrocarburos clorados que corroen al acero al carbón.

Esta muestra los casos de la velocidad de corrosión de acero al carbón en presencia de tetracloruro de carbono y tricloroetileno bajo diferentes condiciones de contenido de agua y temperatura. Por ejemplo en el caso de la velocidad de corrosión del acero al carbón en presencia de tetracloruro de carbono, la cual es despreciable mientras se cumpla la siguiente condición. Si el tetracloruro de carbono no contiene agua, entonces la velocidad de corrosión es despreciable aunque la temperatura del tetracloruro de carbono sea la ambiente o incluso ésta alcanzara la del punto de ebullición del tetracloruro de carbono (76.5 °C). Pero si el tetracloruro de carbono tuviera la presencia de agua y alcanzara la temperatura de su punto de ebullición, entonces la velocidad de corrosión se incrementaría drásticamente hasta un valor de 160 mpy. Sin embargo, si la temperatura del tetracloruro de carbono fuera la ambiente aunque tuviera la presencia de agua, la velocidad de corrosión aun se considera despreciable. En el caso de hidrocarburos clorados como el tricloroetileno, se determino que 100 ppm de agua resultan ser un contenido crítico para aceros expuestos a la fase condensada de éstos hidrocarburos, en su punto de ebullición. Por debajo de 100 ppm el condensado de la ebullición del tricloroetileno no representa un problema, ya que la velocidad de corrosión es despreciable, pero cuando se alcanzan 200 ppm, el condensado puede llegar a corroer el acero a una velocidad de 1000 mpy.



Gases de cloro, fosgeno y cloruro de hidrógeno. Los gases mencionados, pueden ser manejados adecuadamente en acero al carbón aunque como en casos anteriores, si la temperatura aumenta, la velocidad de corrosión aumenta. Así se determinó para el cloro seco a 250° F (120° C) que la velocidad de corrosión ha sido de 30 mpy, la misma que para HCl gas pero a una temperatura de 500° F (260° C). Pero si estos gases entran en contacto con agua entonces la corrosión en acero aumenta rápidamente, por lo que es importante que los equipos que manejan éstos gases, no estén abiertos a la atmósfera para evitar la presencia de humedad.

Gas amargo. Las tuberías de acero al carbón, así como sus accesorios encuentran gran aplicación en el transporte del gas amargo (CH₄), el cual [16] no es propiamente quien corroe al metal, sino la presencia de compuestos de azufre (H₂S), que favorecen la evolución de hidrógeno, quien es precisamente quien corroe al metal.

Estas son algunas sustancias que interactúan con el acero al carbón en diversas industrias y en cuyo contacto inicia la corrosión, la cual se ve incrementada cuando entran en juego las principales variables inherentes a cualquier proceso químico, como son: la temperatura, pH, y otras, que junto con las primeras se describe su efecto sobre el acero al carbón [15]:

2.6.2 Efecto del pH.

Soluciones ácidas son altamente corrosivas.

El principal factor por el cual la velocidad de corrosión se ve favorecida para un metal como el acero al carbón en medios ácidos, es la evolución de hidrógeno, que es uno de los productos de las reacciones catódicas 2.2.8 y/o 2.2.9. El diagrama 2.3.3 de Pourbaix para el hierro, muestra precisamente que el proceso de corrosión ocurre a pH ácido, encontrándose en éste diagrama valores de velocidad de corrosión mayores a 50 mpy.

En el caso contrario, es decir, pH neutro o básico, la corrosión se ve desfavorecida por la formación de los iones de óxido de hierro hidratados, que es uno de los productos de las reacciones 2.2.6 y/o 2.2.7, que pasivan al metal, reportándose velocidades de corrosión menores a 12 mpy en el diagrama de Pourbaix para el hierro.



2.6.3 Efectos por Temperatura.

Temperaturas elevadas incrementan la velocidad de corrosión, mediante la aceleración en la difusión de oxígeno a través de las capas catódicas del ión óxido de hierro hidratado.

Según varias investigaciones en líneas de condensados de retorno [15] estas sugirieron que la velocidad de corrosión es proporcional a la temperatura, cuando los contenidos de oxígeno fueron bajos en éstos experimentos y el rango de pH fue de 4.75 a 7.6, ajustado con CO₂. La tabla 2.6.3.1 resume los resultados obtenidos, donde por ejemplo para 60° C la velocidad de corrosión fue de 8 mpy y a 90° C la velocidad de corrosión se duplico a 16 mpy. A partir de de ésta determinación y mediante sencillas proporciones se obtuvo la temperatura que duplicaría la velocidad de corrosión bajo otras condiciones de temperatura inicial y final.

Ejemplo.

Velocidad de corrosión a 40 °C = 19 mpy

Velocidad de corrosión a 70 °C = 27 mpy

Proporción de velocidades de corrosión = $27/19 = 1.42$

Cambio de Temperatura = 30 °C

Cambio al doble de velocidad de corrosión = $(2/1.42) \times 30 \text{ °C} = 42 \text{ °C}$

Por otra parte se ha encontrado diferencia entre tanques abiertos y cerrados. Para los primeros, la velocidad de corrosión aumenta hasta 80° C (Figura 2.6.3.2), para después disminuir drásticamente debido a la caída en la solubilidad del oxígeno a partir de tal temperatura. Mientras que para los segundos, puesto que el oxígeno no puede escapar, la velocidad de corrosión aumenta hasta que todo el oxígeno haya sido consumido.

2.6.4 Efecto del Oxígeno Disuelto.

Se ha encontrado que a temperatura ambiente en soluciones casi neutras, la velocidad de corrosión es proporcional a la concentración de oxígeno hasta el valor de saturación en aire (aprox. 6 ml O₂/L).



Temperatura inicial y final (°C)	Velocidad de corrosión inicial y final (mpy)	Cambio de que duplicaría la velocidad de corrosión (°C)
60	8	30
90	16	
40	19	42
70	27	
22	12	20
40	22	
32	5	16
54	14	18
65	18	17

Tabla 2.6.3.1. Cambio proporcional entre la temperatura y la velocidad de corrosión.

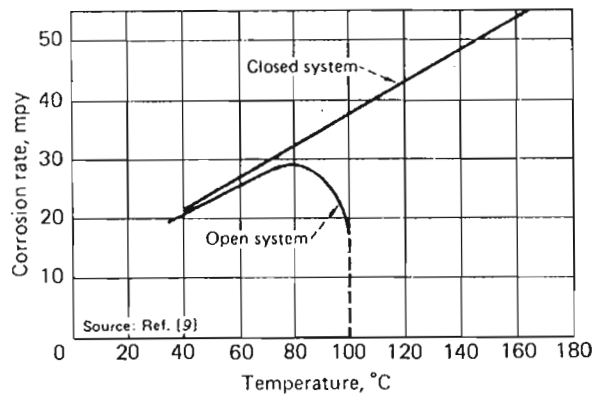


Figura 2.6.3.2. Influencia de la temperatura sobre la velocidad de corrosión de acero en agua conteniendo oxígeno disuelto.



La velocidad de corrosión es prácticamente despreciable en agua sin oxígeno disuelto, para incrementarse casi linealmente hasta una velocidad de 18 mpy en el punto de saturación del aire.

Un comportamiento similar se aprecia en agua destilada, aunque a concentraciones de oxígeno de 12 ml O₂/L, donde la velocidad de corrosión disminuye debido a que se inicia la pasivación del metal, que resulta de la adsorción del oxígeno sobre la superficie del metal, o debido a la formación de una película a base de óxidos. En la práctica es difícil alcanzar éste tipo de pasivación.

2.6.5 Efecto de Sales Disueltas.

La presencia de sales ácidas o neutras podría incrementar la velocidad de corrosión, mientras que la presencia de sales alcalinas podría disminuirla.

Lo anterior puede tender a acelerar el proceso de corrosión del hierro en acero, por la influencia que ejerce sobre la polarización anódica la conductividad de la solución, la difusión y solubilidad de oxígeno y la solubilidad de los productos de corrosión.

Se ha encontrado que cuando los productos de corrosión son sales solubles (Por. ejemplo NaCl), la velocidad de ataque se incrementa.

Lo anterior pudo ser observado en agua con un contenido de oxígeno aproximadamente igual al de saturación en aire, y a la que conforme se le adicionaba NaCl, mostraba un aumento en la velocidad de corrosión en acero hasta llegar a un máximo, que correspondió a una concentración de 3% NaCl, para posteriormente disminuir casi linealmente hasta una concentración de 26% NaCl. [15].

Los efectos tan contradictorios que aquí se presentaron, pueden deberse por un lado, al aumento en la conductividad de la solución que aumenta la velocidad de corrosión, pero por otro, a la caída en la solubilidad de oxígeno que disminuye la velocidad de corrosión.

Otras sales que presentan más o menos lo mismos efectos que el NaCl, son las sales de metales alcalinos como: KCl, LiCl, KI, NaBr y Na₂SO₄. [15].

En el caso de sales de metales alcalinotérreos como CaCl₂, SrCl₂, muestran ligeramente menores efectos corrosivos que las anteriores y más aun los nitratos a concentraciones bajas que los cloruros o sulfatos.



En el caso de sales ácidas como AlCl_3 , FeCl_3 y NiSO_4 , éstas tienden a hidrolizarse para formar soluciones ácidas que incrementan la velocidad de corrosión.

Las sales oxidantes como Na_2CrO_4 , NaNO_2 y KmnO_4 podrían ser extremadamente corrosivas o podrían actuar como inhibidores, debido a que podrían contribuir a la formación de un hidróxido que sirviera de película protectora que es el caso de los cromatos. [15].

Las sales alcalinas tienden a hidrolizarse para producir un pH básico, pudiendo actuar así como inhibidores de la corrosión, ejemplos de estas son: Na_3PO_4 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Na_2SiO_3 y NaCO_3 .

2.6.6 Efecto de la Velocidad del Fluido.

En general, el incremento en la velocidad de la solución incrementa la velocidad de corrosión, especialmente si NaCl está presente.

Los efectos producidos por la velocidad de la solución en la corrosión de acero al carbón, se determinaron a partir de agua potable a 21°C y dividiendo las distintas velocidades de solución en cinco principales categorías, como a continuación se presenta:

- Movimiento ligero (menos de 1 ft/s) podría detener un ataque localizado tal como las picaduras
- Aproximadamente 1 ft/s podría elevar el suministro de oxígeno a un nivel que pudiera incrementar la velocidad de corrosión hasta un valor de 40 mpy.
- Velocidades de 8 a 10 ft/s podrían suministrar una cantidad suficiente de oxígeno hasta pasivar el metal. Las velocidades de corrosión para este caso fueron de 10 a 30 mpy dependiendo de la superficie del metal.
- Velocidades mayores a 15 ft/s, podría incrementar la velocidad de corrosión debido a la erosión que provocaría sobre la película protectora. Esto ocurre frecuentemente en intercambiadores de calor y en accesorios de tubería como las U y los codos.



- A velocidades extremas, la corrosión por erosión podría ocurrir, llegándose a presentar casos donde a 39 ft/s se alcanzó una velocidad de corrosión de 200 mpy en acero al carbón, que transportaba agua destilada a 50° C.

En el caso del agua de mar la velocidad de corrosión tiende a incrementarse continuamente con la velocidad de solución, debido a que la pasivación no puede ocurrir puesto que los cloruros tienden a destruir cualquier película protectora.



CAPÍTULO III



DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Introducción.

El desarrollo experimental llevado a cabo, tuvo por objeto estudiar el fenómeno de la corrosión, a partir de la observación y el análisis de los diagramas y valores de velocidad de corrosión obtenidos mediante las técnicas electroquímicas de Extrapolación de Tafel y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), para una placa de acero 1018 sumergida en una disolución de ácido sulfúrico y bajo los siguientes cambios realizados en la celda de corrosión, utilizada para el estudio:

a) Arreglo electródico de la celda.- Consistió en la modificación de la posición de los electrodos que constituyen la celda de corrosión para simular con ellos tres diferentes modelos geométricos:

- i) Lineal
- ii) Triangular
- iii) Circular

b) Distancia entre electrodos.- Por cada uno de los tres arreglos electródicos simulados dentro de la celda de corrosión, se modificó la distancia entre electrodos en tres diferentes medidas, pero sin alterar el arreglo electródico:

- i) Larga
- ii) Media
- iii) Corta

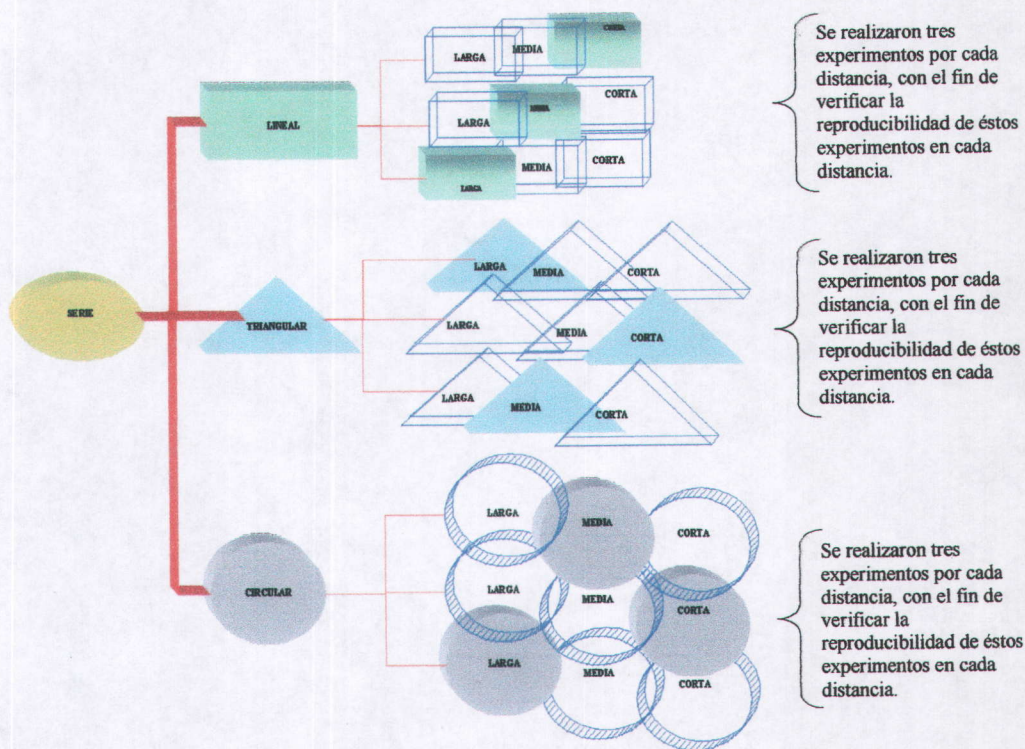
c) Material que constituye a los electrodos de referencia y auxiliar.- Se hicieron cambios en los materiales de esos electrodos, después de haber experimentado con los tres arreglos electródicos y sus correspondientes cambios de distancia.

El resultado de determinar velocidades de corrosión que involucraran todos los cambios anteriores, trajo consigo una gama de combinaciones que requieren de una clasificación que permita reflejar de manera más clara el procedimiento experimental realizado, para ello se



introduce el termino de “serie” que es el conjunto de experimentos efectuados con los tres arreglos electródicos, sus respectivas tres distancias entre electrodos y sin haberse cambiado los electrodos de referencia y auxiliar en todo ese conjunto de experimentos. El siguiente diagrama

3.1.1 permite ilustrar de manera más clara lo antes escrito, debiéndose destacar otra característica importante para completar el significado del termino de serie y es que las tres distancias entre electrodos por cada arreglo electródico aparecen repetidas en tres ocasiones, lo cual se debe a que se realizaron tres experimentos para la misma distancia, esto con el único fin de verificar la reproducibilidad de los experimentos realizados, dando como resultado que la serie es un conjunto de 27 experimentos en total.



3.1.1 Diagrama que ilustra definición de serie.

Habiéndose definido el termino de serie en un sentido general y considerándose el total de cambios en el material de los electrodos de referencia y auxiliar y la aplicación de las dos técnicas electroquímicas, se da entonces la clasificación de todo el desarrollo experimental efectuado, a través de la tabla 3.1.2, donde se puede apreciar que se realizaron cinco series de experimentos, correspondiendo a las primeras tres, efectuar el análisis a la respuesta



electrónica mediante los resultados obtenidos de la técnica de Extrapolación de Tafel y para las últimas dos series, el análisis se realizó de los resultados obtenidos de la aplicación de EIS. Así mismo pueden observarse los cambios realizados en los materiales de los electrodos de referencia y auxiliar en cada serie y a los cuales se les designa con las siguientes siglas: (WE) al electrodo de trabajo, (RE) al de referencia y (AE) al electrodo auxiliar. Por otra parte, en el caso de las series 2 y 3 se utilizaron dos tipos de acero como electrodo auxiliar, primero placa tipo 1018 para los arreglos lineal y triangular y malla galvanizada tipo 1010 para lograr se conformara los arreglos electrónicos circulares. En la última columna aparecen el total de experimentos que se realizaron en cada serie. A este respecto se deben mencionar dos excepciones, la primera para la serie número 4, en la cual solo se experimentó con los arreglos electrónicos lineal y triangular, debido a que el electrodo auxiliar para esta serie; según se indica en la tabla 3.1.2, fue un alambre de platino con el cual no se podría simular el arreglo circular, puesto que éste debía rodear a los electrodos de trabajo y de referencia. Esto hubiera representado un costo excesivo, por lo que no se realizó éste arreglo electrónico. Por otra parte, ya no se verificó la reproducibilidad de los experimentos en esta serie 4, por lo que entonces el número total de experimentos realizados en ésta serie se redujo de 27 a únicamente 6.

SERIE	TÉCNICA ELECTROQUÍMICA	WE	RE	AE	NUMERO DE EXPERIMENTOS
1	Extrapolación de Tafel	AC (1018)	ECS	A.Inox.	27
2	Extrapolación de Tafel	AC (1018)	AC (1018)	AC (1018) y MAG (1010)	27
3	Extrapolación de Tafel	AC (1018)	ECS	AC (1018) y MAG (1010)	27
4	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica	AC (1018)	ECS	Platino	6
5	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica	AC (1018)	AC (1018)	AC (1018)	3

Tabla 3.1.2 Número de series que conforman el presente trabajo experimental.

AC: Placa de acero al carbón.

ECS: Electrodo saturado de calomel.

A. Inox : Acero Inoxidable.

MAG: Malla de acero galvanizada.



La segunda excepción se presentó en la serie número 5, en la cual solo se experimentó con el arreglo electródico lineal, debido a que se indujo un corto circuito al momento de correr los experimentos en esta serie, por la manera en que se conectaron los electrodos de la celda de corrosión al potenciostato Gambri (Figura 3.1.3), donde el electrodo de trabajo se conectó a su correspondiente terminal en el potenciostato, mientras que las terminales destinadas a los electrodos de referencia y auxiliar se conectaron a un mismo electrodo, en este caso placa de acero al carbón 1018.

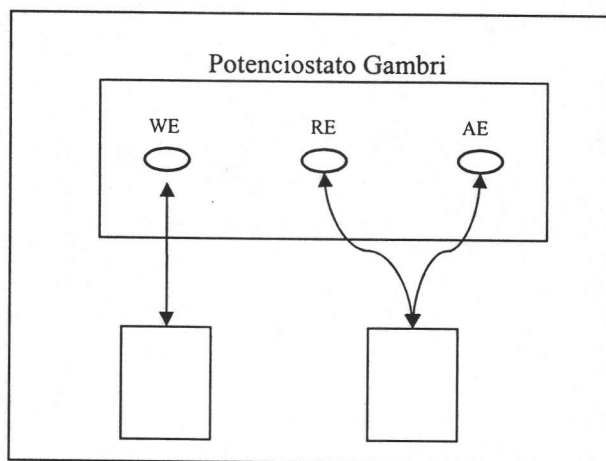


Figura 3.1.3 Conexiones entre potenciostato y celda de corrosión para la serie 5

3.2 Equipo y Sustancias.

PHmetro Cole-Palmer® Digital Benchtop 056669-20.

ACM® Auto Tafel.

Potenciostato Gambri®.

Electrodo de calomel saturado (ECS)

Placas de acero al carbono 1018

Malla de acero galvanizado 1010

Malla de acero inoxidable 301

Alambre de platino

Celda de acrílico con dimensiones de: 20 x 15 x 10 cm.

Lijas # 600, 400, 320 y 240.

Ácido sulfúrico 15.98 M

Ácido Nítrico al 10 % en volumen.



3.3 Procedimiento Experimental

3.3.1. Primera Parte.

Electrolito.

El primer paso en el desarrollo experimental de éste trabajo ha sido la preparación de la solución de H_2SO_4 , la cual fungió como el medio corrosivo y cuyo pH se fijó en un valor igual a 2 +/-

0.05 unidades. Condición que se ha cumplido a partir de una alícuota de 0.7 ml. de ácido sulfúrico 15.98 M, llevada hasta un aforo de un litro de agua destilada, en un matraz volumétrico y cuya concentración resultante fue igual a 0.01M.

El valor de pH para tal solución es corroborado por el pH-metro tras la calibración de rutina necesaria para tal equipo.

Electrodo de trabajo.

El electrodo de trabajo utilizado para todos los experimentos fue proporcionado por el laboratorio de corrosión de la Facultad de Química. A partir de placas de acero al carbón 1018, cuya composición química se describe en la tabla 3.3.1 [18], junto con malla de acero 1010 y el acero inoxidable 301.

A partir de éstas y con el auxilio del Laboratorio de Metalurgia de la misma facultad, se cortaron pequeñas placas de forma rectangular con un área promedio de entre 9 y 10 cm^2 (considerando ambas caras).

Antes de efectuar los cortes sobre las placas, fue necesario realizar una serie de etapas de lijado sobre estas mismas, usando para ello la serie de lijas, 600, 400, 320 y 240, comenzando por la última y finalizando con la 600, esto con el fin de retirar el óxido de hierro ya formado en ellas.



Composición Metal	C.	Mn.	P _{max.}	S _{max.}	Si	Cr	Ni
1018	0.14-0.21	0.6-0.9	0.04	0.05	-	-	-
1010	0.08-0.13	0.3-0.6	0.04	0.05	-	-	-
Acero. Inox. 301	0.15	2	0.045	0.03	1	16-18	6-8

Tabla 3.3.1 Composición química de los aceros utilizados en el presente trabajo.[17]

Una vez obtenido el número de placas necesarias para cada corrida y previo a realizar la experimentación sobre éstas, se efectuó una etapa más de lijado en cada de una de ellas, utilizando la lija del número 600 con el fin de remover oxido de hierro todavía adherido a la placa, luego se enjuago con agua y finalmente se enjugo con una o dos gotas de acetona.

3.3.2 Segunda Parte

Montaje de celda.

Arreglo Lineal: El primer arreglo electródico se constituye al mover los tres electrodos que componen la celda de corrosión, tal que formen una línea recta dentro de la celda de acrílico y cuyo ajuste para lograr las tres distancias deseadas, se realice moviendo tanto el electrodo de trabajo (WE), como el electrodo auxiliar (AE), hacia el electrodo de referencia (RE). A continuación se presenta la siguiente figura 3.3.2.1 para representar dicho arreglo.

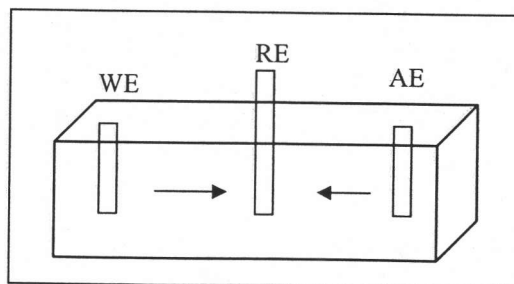


Figura 3.3.2.1 Arreglo electródico lineal



Arreglo Triangular: En el segundo arreglo se trata de formar un triángulo con los tres electrodos, siendo cada uno de éstos los vértices y donde el ajuste que se realiza para lograr las tres distancias deseadas, consiste en mover los tres electrodos hacia el centro de la celda de acrílico. Se propone la figura 3.3.2.2 para ejemplificar éste arreglo.

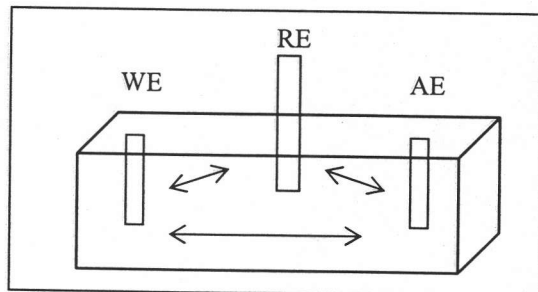


Figura 3.3.2.2 Arreglo electroquímico triangular.

Arreglo Circular: La forma circular de éste arreglo lo provee el electrodo auxiliar (AE), el cual rodea tanto al electrodo de trabajo (WE) como al de referencia (RE). El material del que está constituido (AE) es acero inoxidable 301, para los experimentos correspondientes a la serie 1 y malla de acero galvanizado 1010 para los experimentos de las series 2 y 3 (Ver 3.1.1). Para formar la circunferencia con cualquiera de los dos materiales, fue necesario cortar tiras a partir de toda una sección del material, de aproximadamente 2.5 cm. de altura y 30 cm. de longitud, para luego envolver o rodear a los (WE) y (RE) formando una circunferencia.

En cuanto al ajuste de las diferentes distancias, se hizo sólo reduciendo el diámetro del electrodo auxiliar y se ajusta la distancia entre (WE) y (RE).

Cabe mencionar que la malla de acero galvanizado 1010 para las series dos y tres, requiere previamente ser tratada con el fin de retirar la capa de zinc del galvanizado y así dejar solo expuesto el acero al carbón, para lo cual se necesitó decapar cada una de las tiras a utilizar en los experimentos, sumergiéndolas en HNO_3 al 10 % en volumen. Ver figura 3.3.2.3.

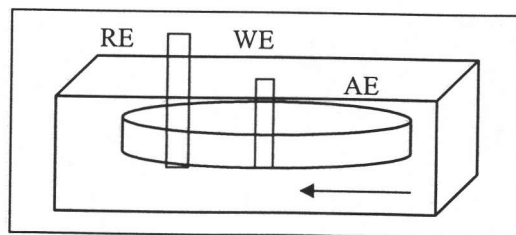
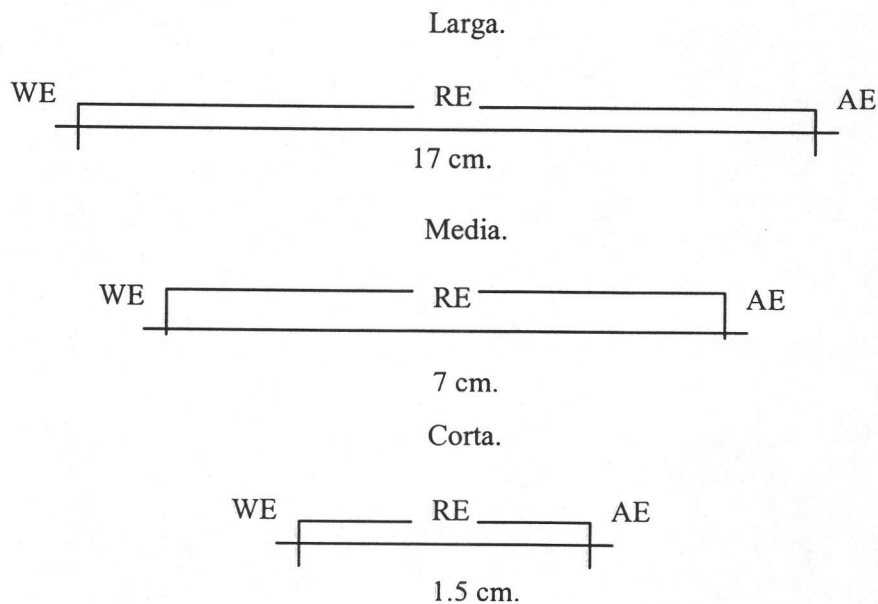


Figura 3.3.2.3 Arreglo electroquímico circular.

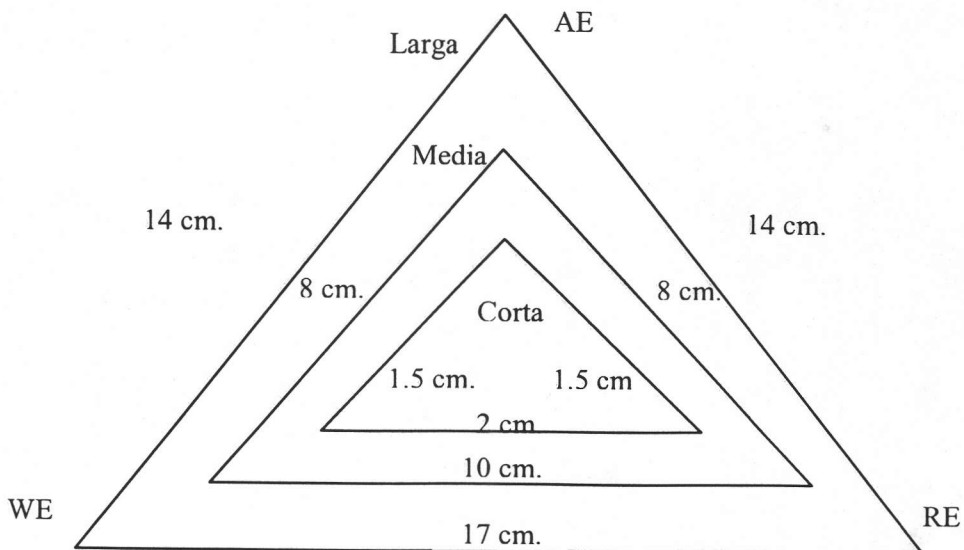


A continuación, aparecen las diferentes distancias para todos los arreglos electrónicos. Dichas distancias fueron fijadas en función del tamaño de la celda; (aunque para los casos de la distancia corta, lo que se buscó fue acercar los electrodos lo más posible, pero sin hacer contacto entre ellos).

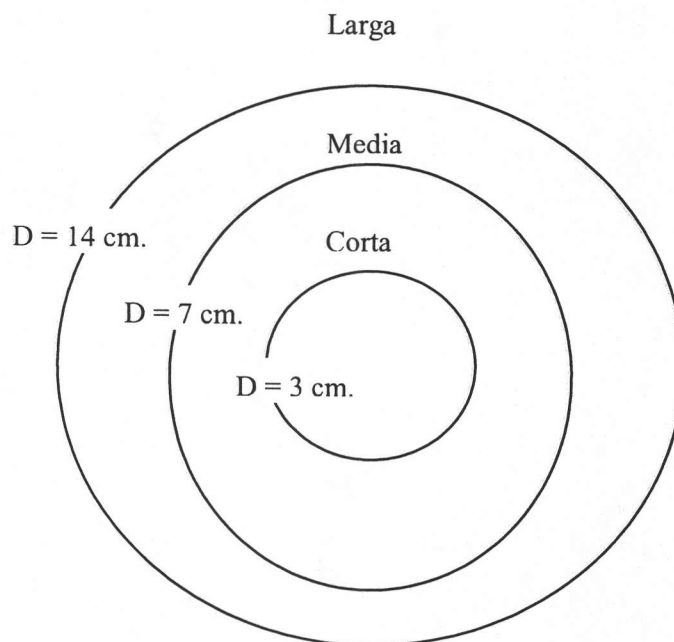
Distancias para arreglo lineal.



Distancias para arreglo triangular.



Distancias para arreglo circular.



3.4 Condiciones Experimentales.

Según lo establecido y de acuerdo a las distancias propuestas. Se aplican las siguientes técnicas electroquímicas.

Extrapolación de Tafel.

Temperatura ambiente (25°C)

Un sobrepotencial aplicado de 1 volt catódico a 1.5 volts anódicos, referido al potencial de corrosión, con una velocidad de barrido de 1 mV/s . Y con una definición de 2000 puntos.

Espectroscopía de impedancia electroquímica.

Temperatura ambiente (25°C)

Un barrido de 100 kHz . a 10 mHz .

Amplitud de 10 mV , 10 puntos por década al potencial de corrosión, con un área de exposición de entre 9 y 10 cm^2 (considerando ambas caras de la placa).



CAPÍTULO IV



RESULTADOS EXPERIMENTALES

Después de la aplicación de las técnicas de Extrapolación de Tafel y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) de acuerdo al desarrollo experimental planteado en capítulo anterior, se presentan ahora los resultados obtenidos en el mismo orden en que se llevo a cabo la etapa experimental

4.1 Extrapolación de Tafel.

Las series cuyos resultados fueron el producto de la aplicación de la técnica de Extrapolación de Tafel son: 1, 2 y 3. Cada una constituida por 27 experimentos o corridas (Tabla 3.1.2) según lo descrito en 3.1. Sin embargo los resultados que a continuación aparecerán y sobre los cuales se efectuará el análisis a la respuesta electródica, proceden de una muestra que se obtuvo del total de 27 corridas, a través de la elección de una corrida de las tres con las que se experimento en la misma distancia; bajo los siguientes criterios:

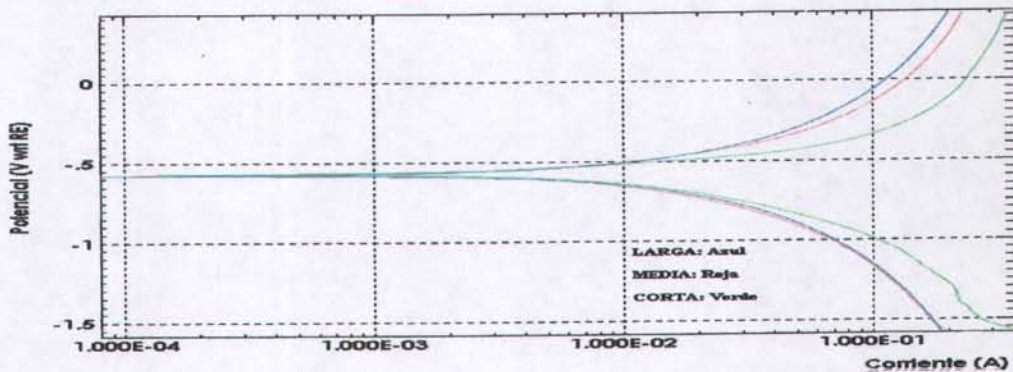
- 1). Los diagramas de Evans para las tres corridas de una misma distancia, ya sea larga, media o corta, muestran un comportamiento gráfico similar.
- 2). Los valores de potencial de corrosión ($E_{corr.}$) de las tres corridas en una misma distancia son iguales o muy semejantes entre sí.

Por lo tanto, el número total de corridas que conforman la muestra a analizar por cada serie es de nueve, las cuales ya desde el diagrama 3.1.1 pueden verse como las figuras que aparecen totalmente con color en contraste con la vacías, para ejemplificar con esto, como está constituida la muestra a analizar.

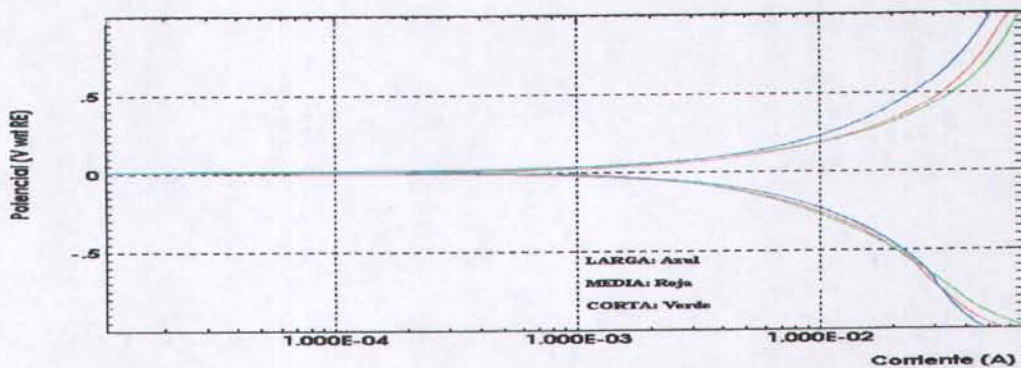
Los diagramas de Evans fueron obtenidos del hardware y software "DC Análisis" versión 3.5x de la ACM Instruments. Así mismo los valores de: Potencial (E_{corr}) y Corriente de corrosión (I_{corr}) y β_a y β_c . Con el conjunto de éstos valores y la aplicación de la ecuación 2.4.2, se obtendrá la velocidad de corrosión para cada corrida de la muestra



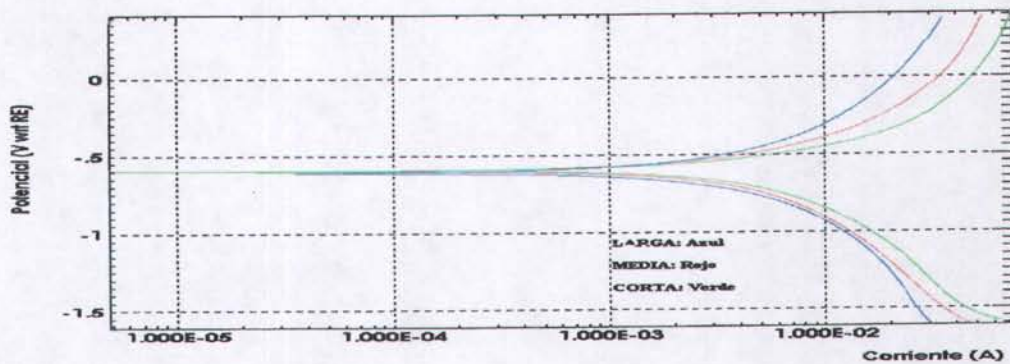
4.1.1 Arreglo Electrónico Lineal



Gráfica 4.1.1.1 Serie 1 (WE = Acero al carbón, RE = Calomel, AE = Acero Inoxidable)



Gráfica 4.1.1.2 Serie 2 (WE = RE = AE = Acero al carbón)



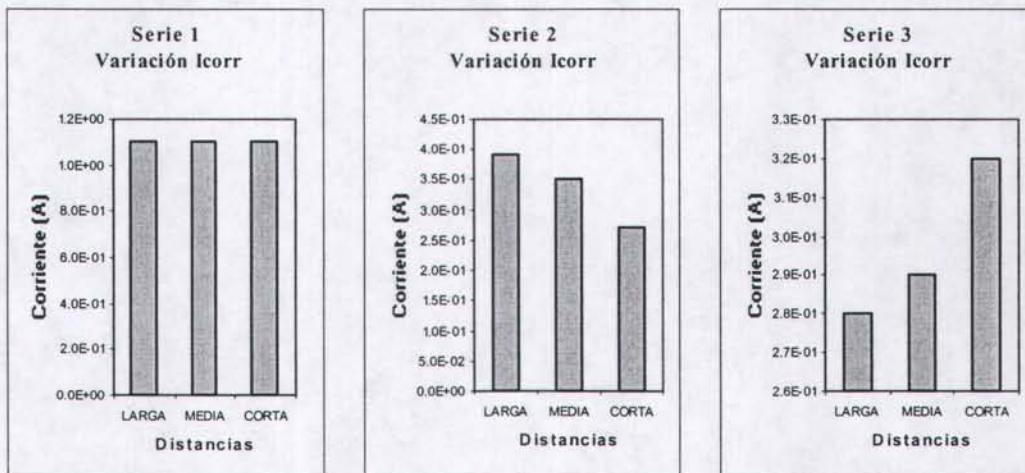
Gráfica 4.1.1.3 Serie 3 (WE = AE = Acero al carbón, RE = Calomel)



Velocidades de Corrosión

Serie	Nombre	I_{corr} (A)	Área (cm ²)	Vc (mpy)
1	LARGA	1.1E+00	11	45.7
	MEDIA	1.1E+00	10	50.3
	CORTA	1.1E+00	11	45.7
2	LARGA	3.9E-01	9	19.8
	MEDIA	3.5E-01	9	17.8
	CORTA	2.7E-01	10	12.3
3	LARGA	2.8E-01	10	12.8
	MEDIA	2.9E-01	10	13.2
	CORTA	3.2E-01	10	14.6

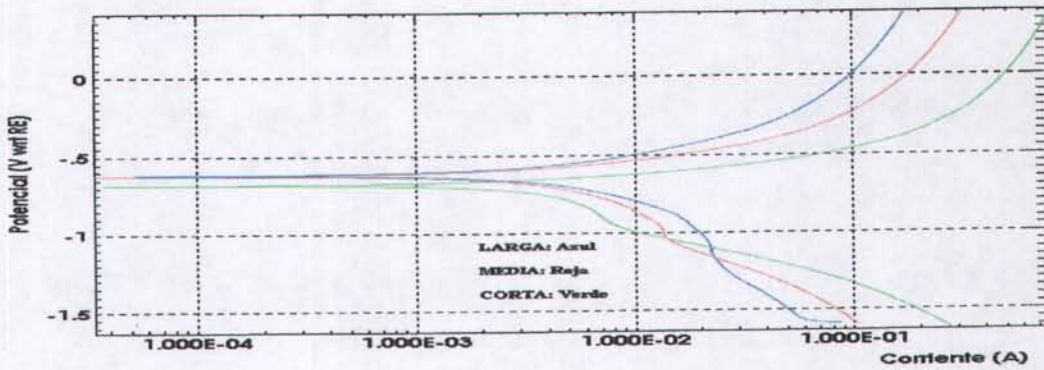
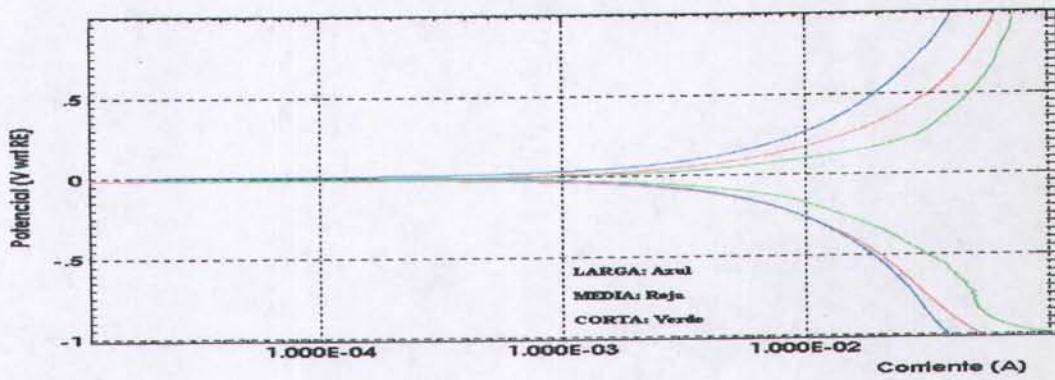
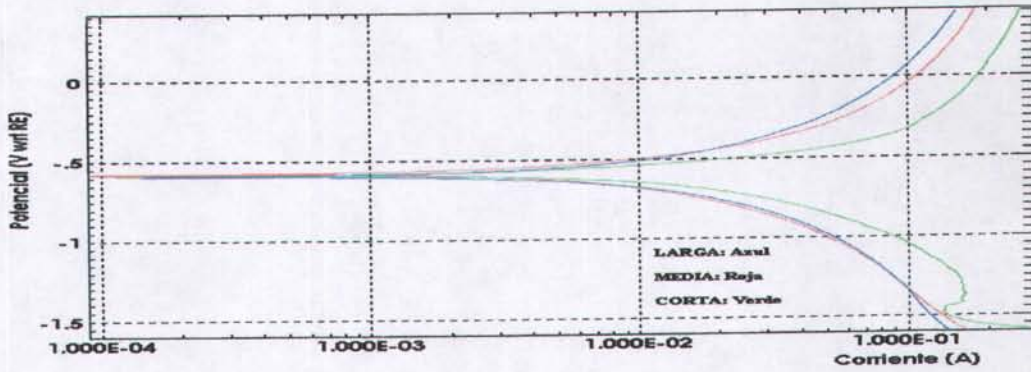
Tabla 4.1.1.1 Velocidades de corrosión para el arreglo electrodo lineal.



Gráficas 4.1.1.4 Variación de la I_{corr} para el arreglo electrodo lineal.
(Ver tabla 3.1.2. Para electrodos utilizados en cada serie. Pagina 50)



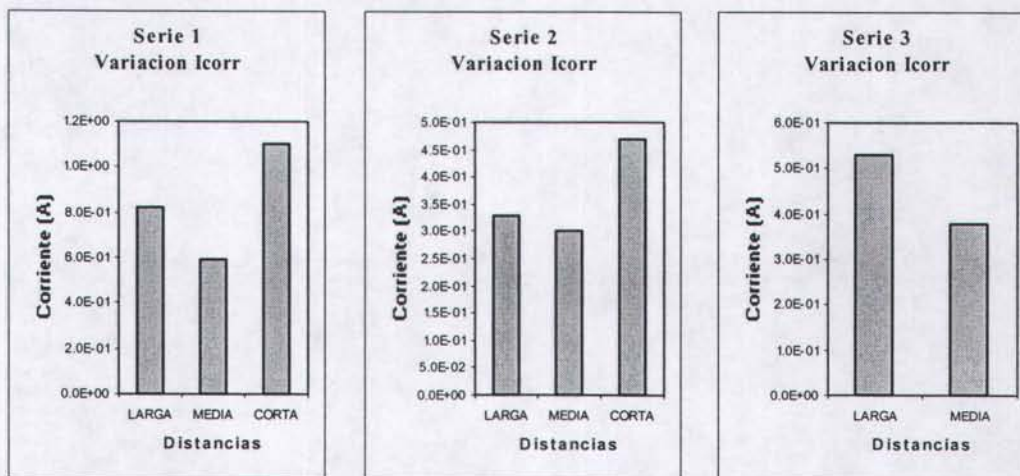
4.1.2 Arreglo Triangular



Velocidades de Corrosión

Serie	Nombre	I_{corr} (A)	Área (cm ²)	Vc (mpy)
1	LARGA	8.2E-01	13	28.8
	MEDIA	5.9E-01	13	20.7
	CORTA	1.1E+00	13	38.7
2	LARGA	3.3E-01	10	15.1
	MEDIA	3.0E-01	10	13.7
	CORTA	4.7E-01	9	23.9
3	LARGA	5.3E-01	10	24.2
	MEDIA	3.8E-01	10	17.3
	CORTA	-	-	-

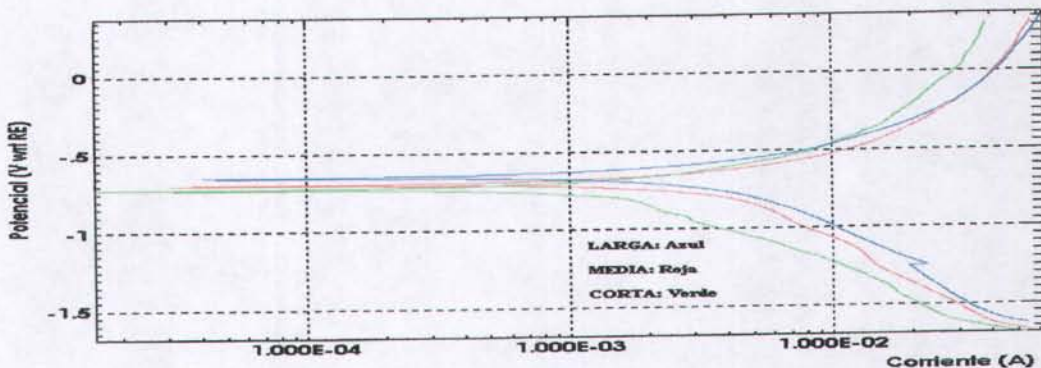
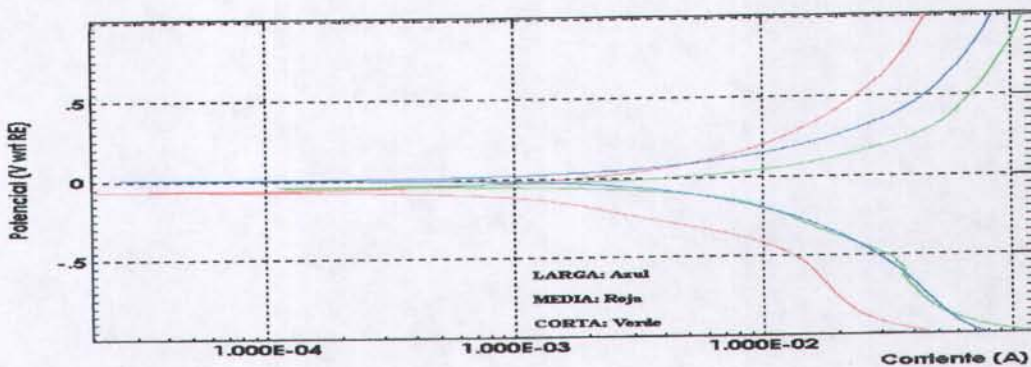
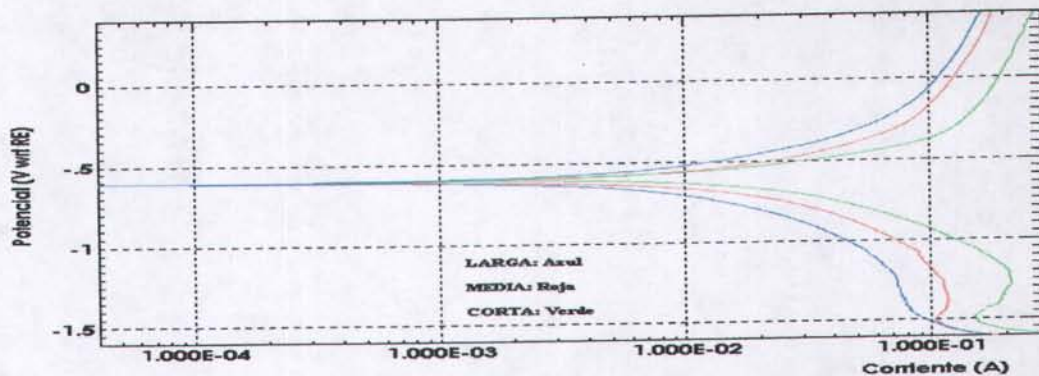
Tabla 4.1.2.1 Velocidades de corrosión para el arreglo electrodo triangular.



Gráficas 4.1.2.4 Variación de la I_{corr} para el arreglo electrodo triangular.
(Ver tabla 3.1.2. Para electrodos utilizados en cada serie. Pagina 50)



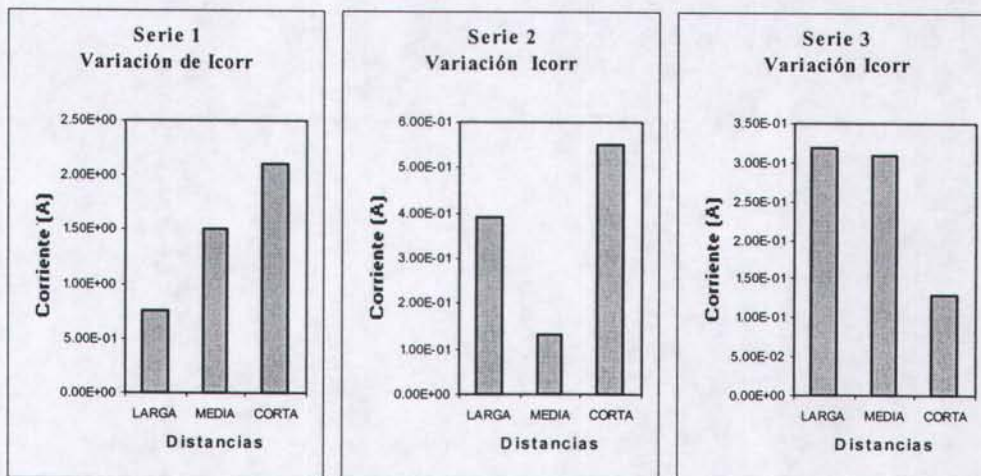
4.1.3 Arreglo Circular



Velocidades de Corrosión

Serie	Nombre	I_{corr} (A)	Área (cm ²)	Vc (mpy)
1	LARGA	7.5E-03	10	34.3
	MEDIA	1.5E+00	10	68.6
	CORTA	2.1E+00	10	96.0
2	LARGA	3.9E-01	10	17.8
	MEDIA	1.3E-01	10	5.9
	CORTA	5.5E-01	10	25.1
3	LARGA	3.2E-01	9	16.3
	MEDIA	3.1E-01	9	15.7
	CORTA	1.3E-01	9	6.6

Tabla 4.1.3.1 Velocidades de corrosión para el arreglo eléctrico circular.



Gráficas 4.1.3.4 Variación de la I_{corr} para el arreglo eléctrico circular.

(Ver tabla 3.1.2. Para electrodos utilizados en cada serie. Pagina 50)



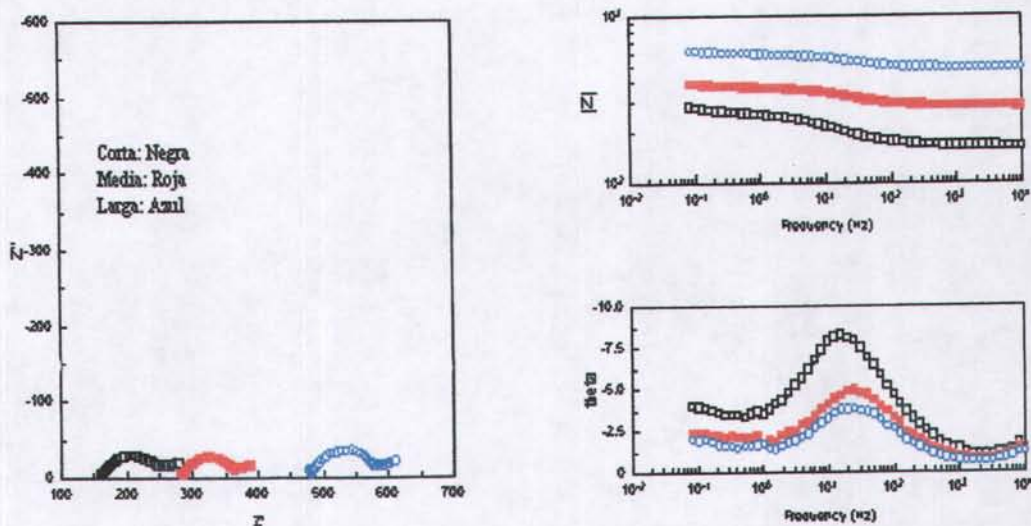
4.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

Por último se presentan los resultados obtenidos en la segunda parte del presente trabajo, que corresponde a las series 4 y 5 (Tabla 3.1.2), en las cuales se aplico la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) para los arreglos electródicos lineal y triangular, en el caso de la serie 4 y el arreglo electródico lineal solo para el caso de la serie 5. Las razones que condujeron a realizar así ésta segunda etapa experimental fueron expuestas en 3.1.

4.2.1 Arreglo Lineal Sin Corto Circuito

Serie 4*

Diagramas de Nyquist y Bode



Gráfica 4.2.1.1 Diagramas de Nyquist y Bode para el arreglo electródico lineal sin corto circuito.

Corrida	Corta	Media	Larga
R del electrolito	161.38	283.02	478.74

Tabla 4.2.1.1 Resistencia del electrolito para cada distancia en el arreglo electródico lineal sin corto circuito

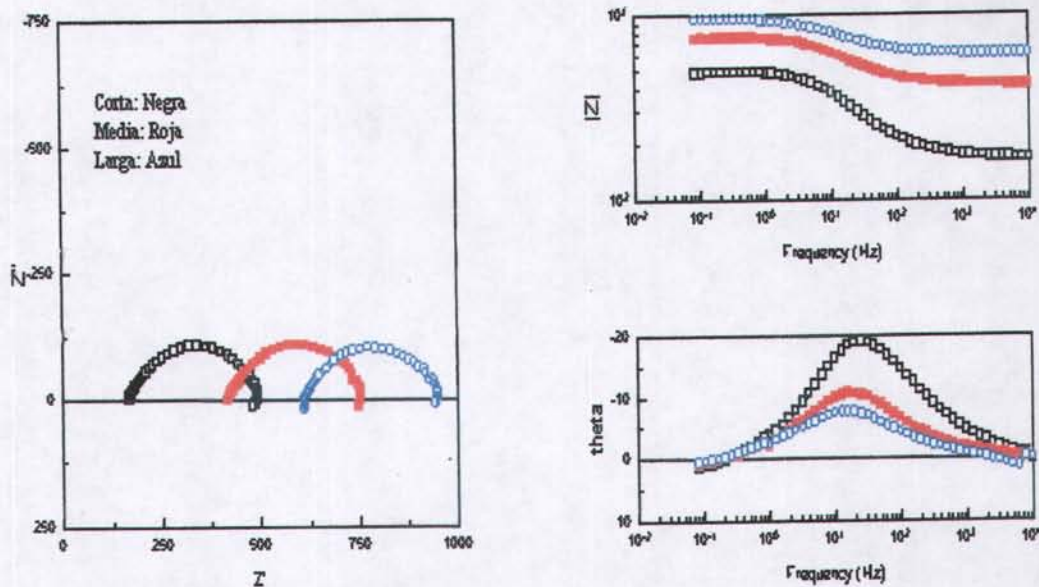
*(Ver tabla 3.1.2. Para electrodos utilizados en cada serie. Pagina 50)



4.2.2 Arreglo Lineal Con Corto Circuito

Serie 5*

Diagramas de Nyquist y Bode



Gráfica 4.2.2.1 Diagramas de Nyquist y Bode para el arreglo lineal con corto circuito.

Corrida	Corta	Media	Larga
R del electrolito	165.62	416.25	608.99

Tabla 4.2.2.1 Resistencia del electrolito para cada distancia en el arreglo electrónico lineal con corto circuito

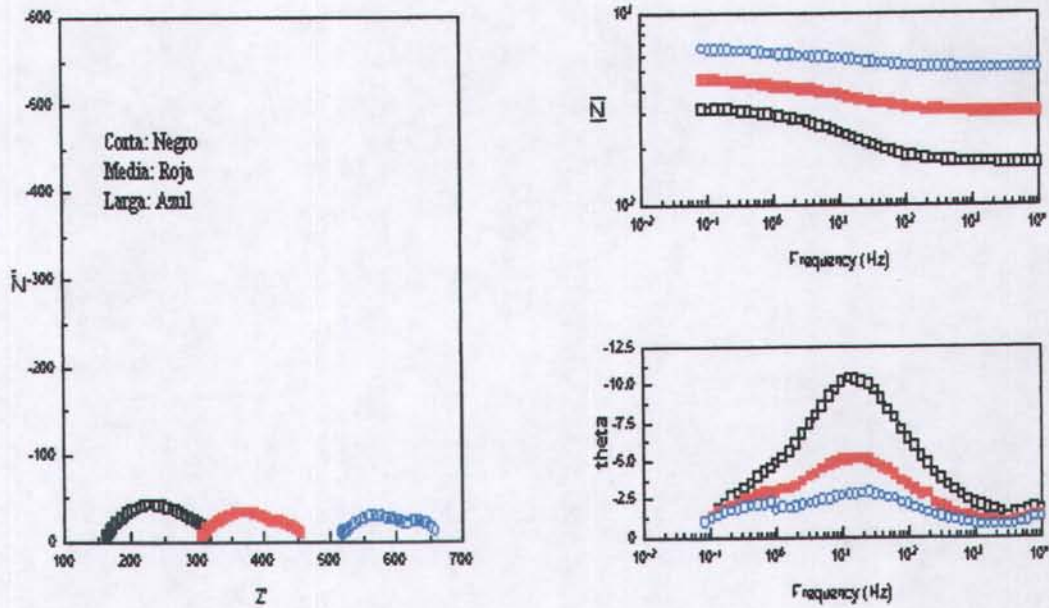
*(Ver tabla 3.1.2. Para electrodos utilizados en cada serie. Pagina 50)



4.2.3 Arreglo Triangular Sin Corto Circuito

Serie 4*

Diagramas de Nyquist y Bode



Gráfica 4.2.3.1 Diagramas de Nyquist y Bode para el arreglo electrodo triangular.

Corrida	Corta	Media	Larga
R del electrolito	162.72	305.71	516.44

Tabla 4.2.3.1 Resistencia del electrolito para cada distancia en el arreglo electrodo triangular.

*(Ver tabla 3.1.2. Para electrodos utilizados en cada serie. Pagina 50)



4.2.4 Cálculo de las Velocidades de Corrosión.

Así como se obtuvieron las velocidades de corrosión a partir de la aplicación de la técnica electroquímica de polarización potenciodinámica, mediante el método de extrapolación de Tafel, lo mismo se hizo para los resultados obtenidos de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica, utilizando para ello la ecuación 2.4.2, la cual involucra la corriente de corrosión (I_{corr}) que para el caso de EIS se obtuvo a partir de la ecuación 2.5.3.1:

$$I_{corr} = B/R_p$$

Donde la resistencia a la polarización (R_p) para cada una de las corridas realizadas fue obtenida a partir de los diagramas de Nyquist y Bode que fueron reportadas en cada una de las tablas 4.2.1.1, 4.2.2.1 y 4.2.3.1. En cuanto a la constante B, ésta será calculada a partir de la ecuación 2.5.3.2:

$$B = \beta_a \beta_c / (2.303 * (\beta_a + \beta_c))$$

Como ya se había visto en el capítulo dos, β_a y β_c , corresponden a los coeficientes de Tafel, los cuales ya fueron obtenidos tras la aplicación de la técnica de polarización potenciodinámica para cada una de las placas de acero utilizadas, por lo que los coeficientes de Tafel que se usarán para los cálculos de la velocidad de corrosión a partir de EIS serán aquellos mismos obtenidos de las placas con las que se corrieron los experimentos de Extrapolación de Tafel y que luego se utilizaron para EIS.



Velocidades de Corrosión.

De la aplicación de las ecuaciones 2.4.2, 2.5.3.1 y 2.5.3.2, se obtuvo lo siguiente:

SERIE	PLACA	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	B	R_p ($\Omega\text{cm}^2/\text{cm}^2$)	I_{corr} (mA)	Área (cm^2)	Vc (mpy)
4	LARGA	221.8	369.5	60.3	478.7	1.3E-01	10	5.8
	MEDIA	221.8	369.5	60.3	283.0	2.1E-01	10	9.7
	CORTA	221.8	369.5	60.3	161.4	3.7E-01	10	17.1

Tabla 4.2.4.1 Velocidades de corrosión para la serie 4 del arreglo eléctrico lineal sin corto circuito.

SERIE	PLACA	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	B	R_p ($\Omega\text{cm}^2/\text{cm}^2$)	I_{corr} (mA)	Área (cm^2)	Vc (mpy)
5	LARGA	403.1	610.4	105.6	609.0	1.7E-01	10	7.9
	MEDIA	403.1	610.4	105.6	416.3	2.5E-01	10	11.6
	CORTA	403.1	610.4	105.6	165.6	6.4E-01	10	29.1

Tabla 4.2.4.2 Velocidades de corrosión para la serie 5 del arreglo eléctrico lineal con corto circuito.

SERIE	PLACA	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	B	R_p ($\Omega\text{cm}^2/\text{cm}^2$)	I_{corr} (mA)	Área (cm^2)	Vc (mpy)
4	LARGA	293.5	488.0	79.7	516.4	1.5E-01	13	5.4
	MEDIA	293.5	488.0	79.7	305.7	2.6E-01	13	9.2
	CORTA	293.5	488.0	79.7	162.7	4.9E-01	13	17.2

Tabla 4.2.4.3 Velocidades de corrosión para la serie 4 del arreglo eléctrico triangular.



CAPÍTULO V



ANÁLISIS DE RESULTADOS

Después de haberse presentado los resultados obtenidos de la aplicación de ambas técnicas electroquímicas, toca en turno analizar éstos mismos, llevando el mismo orden hasta ahora seguido, es decir, comenzando por la técnica de polarización potenciodinámica para luego finalizar con EIS.

5.1 Polarización Potenciodinámica.

5.1.1 Arreglo Lineal

Al observar los tres conjuntos de gráficas (Figuras 4.1.1.1 a 4.1.1.3), correspondientes al arreglo electrodico lineal de las series 1, 2 y 3, podrá notarse que el comportamiento de todas ellas consiste en la identificación clara de las regiones electroquímicas tanto catódica como anódica, que denotan la presencia de la reacción de media celda de reducción (que ocurre en la zona catódica del metal) y de la reacción de media celda de oxidación (que ocurre en la zona anódica del metal), respectivamente. Por otra parte es posible distinguir en ambas regiones la llamada zona tafeliana que permite deducir que el comportamiento presentado es de carácter o de control activacional, lo cual indica que es primordialmente la transferencia de carga entre ambas reacciones de media celda, el mecanismo de transporte del acero al carbón en ácido sulfúrico a pH 2.

Particularizando ahora para cada caso comenzando por la gráfica 4.1.1.1, se podrá apreciar que las polarizaciones efectuadas en cada una de las tres distintas distancias asumen un valor promedio de E_{corr} de -0.56 V (ECS). Haciendo una correlación con el diagrama de predominancia termodinámica o diagrama de Pourbaix (2.3.3) se encontrará que a ese potencial ocurre la presencia de Fe^{2+} y que por lo tanto el material expuesto en cada polarización, estuvo sometido a condiciones agresivas de corrosión.

Sin embargo hay que destacar que si bien las tres polarizaciones asumen un valor promedio similar de potencial de corrosión, es posible distinguir que para el caso de la distancia corta



cualquier valor de corriente a un potencial dado es mayor que aquellos correspondientes a los casos de la distancia media y larga; específicamente a potenciales mayores a -0.5 V. y menores a -0.7 V. Y a su vez ocurre lo mismo si se comparan las distancias media y larga, especialmente en la parte anódica, a potenciales mayores a -0.35 V.

Pasando ahora al caso de la gráfica 4.1.1.2, que corresponde a la serie 2 del arreglo electrodo lineal. Es posible observar que las tres polarizaciones alcanzan un valor promedio de E_{corr} igual a 0 V (AC*). Más cabe resaltar que una vez más como en el caso 4.1.1.1, se presenta la misma tendencia a que la distancia corta seguida de la media, presente valores de corriente ligeramente mayores a un potencial dado que la distancia larga, específicamente en la parte anódica a potenciales mayores a 0.25 V.

Nuevamente haciendo referencia al diagrama de predominancia termodinámica 2.3.3, muestra una vez más que la especie predominante en el sistema fue el Fe^{2+} .

Si se compara el E_{corr} promedio de la serie 1 con el de la serie 2, es evidente la diferencia existente entre ambos. El valor de E_{corr} cercano a 0 V puede deberse a que en la serie 2 se ha utilizado como electrodo de referencia una placa de acero cuyo material es idéntico al del electrodo de trabajo, el cual no cumple precisamente con las condiciones de un verdadero electrodo de referencia, ya que al hacer mediciones de E_{corr} con electrodos de referencia de baja impedancia, tan solo se obtiene el comportamiento cinético general del electrodo, pero no se puede caracterizar termodinámicamente a éste, debido a las interacciones electroquímicas con el medio (corrosión) [19].

Por último, se presenta la gráfica 4.1.1.3, que exhibe un patrón de comportamiento semejante a los ocurridos en las series 1 y 2, debido a que una vez más aparece la misma tendencia a que los valores de corriente para la distancia corta sean mayores a los de la distancia media y éstos a su vez a los de la distancia larga, a un potencial dado, especialmente a potenciales mayores a -0.45 V. y menores a -0.65 V.

En cuanto al E_{corr} el valor promedio que asumen las tres polarizaciones fue de -0.6 V. y cuya diferencia con el E_{corr} promedio de la serie 1 resulta ser prácticamente despreciable, debiéndose destacar con esto que tanto en la serie 1 como en la 3 se ha utilizado el mismo electrodo de referencia (ECS) pero diferentes materiales como electrodo auxiliares, con lo que se concluye que el electrodo auxiliar no juega un papel predominante en las mediciones electroquímicas con Extrapolación de Tafel.



Tras destacarse las similitudes y principalmente las diferencias entre las tres rondas del arreglo lineal, se plantea la pregunta de si esas diferencias son relevantes de tal forma que incidan sobre la velocidad de corrosión de cada corrida.

Para responder a la pregunta, se debe observar los resultados que corresponden a cada una de las tres series del arreglo lineal (Tabla 4.1.1.1 y Gráficas 4.1.1.4). Por ejemplo para la serie 1, las

I_{corr} obtenidas al variar la distancia entre electrodos no cambian y por ende las velocidades de corrosión (V_c) son iguales; aunque para el caso de la distancia media no aparece así, puesto que el área de la placa de acero, utilizada para ésta prueba, fue ligeramente menor que para las otras dos pruebas.

Para el caso de la serie 2 si se muestra una variación en la I_{corr} la cual tiende a reducirse conforme se disminuye la distancia entre electrodos, pero tal variación resulta ser en realidad despreciable, y por lo tanto los valores de V_c para cada una de las tres distintas distancias no representan una diferencia que pueda ser considerada como importante.

Por ultimo para el caso de la serie 3, se presenta un caso contrario al de la serie 2, ya que una vez más existe una variación en la I_{corr} , aunque esta vez su comportamiento tiende a aumentar conforme se disminuye la distancia entre electrodos, pero dicha variación no representa al momento de obtener la velocidad de corrosión ninguna diferencia que deba ser considerada de importancia entre las tres distintas distancias que componen a esta ultima serie.

Como resumen se puede mencionar lo siguiente:

Serie 1.-La velocidad de corrosión no es afectada por el cambio en la distancia entre los electrodos de trabajo y electrodo auxiliar en el arreglo electródico lineal. En cuanto a los valores de velocidad de corrosión obtenidos, éstos fueron los más altos con respecto a los de las series 2 y 3

*El E_{corr} en la serie 2 para cada arreglo y distancia se obtuvo utilizando como electrodos de referencia, placa de acero 1018 y malla de acero 1010 (Tabla 3.12, pag. 50). Se utilizan las siglas AC.



Serie 2.-A pesar de haberse utilizado como electrodo de referencia una placa de acero del mismo material que la del electrodo de trabajo, es posible observar que al igual que en la serie 1, el cambio en la distancia entre los electrodos no ha afectado de manera importante la velocidad de corrosión. Sin embargo los valores de velocidad de corrosión fueron menores con respecto a los de la serie 1.

Serie 3.-De igual forma es posible observar que no existe ninguna modificación con respecto al patrón de comportamiento visto en las series anteriores, cuando se efectúa un cambio de material en el electrodo auxiliar, esto es, de acero inoxidable a acero al carbón 1018, similar al del electrodo de trabajo. Aunque los valores de velocidad de corrosión obtenidos en esta serie fueron los más bajos con respecto a las series anteriores. Encontrándose entonces una tendencia a la disminución de la velocidad de corrosión desde la serie 1 hasta la 3.

5.1.2 Arreglo Triangular

Ahora corresponde efectuar el análisis para los resultados obtenidos de la aplicación de la polarización potenciodinámica para el arreglo triangular, cuyas gráficas aparecen señaladas bajo los números 4.1.2.1 a 4.1.2.3.

En un primer acercamiento se observa que el conjunto de tres gráficas, muestran una vez más, al igual que el arreglo lineal, la manifestación de las zonas tafelianas tanto en las regiones anódica y catódica de cada una de estas gráficas, o diagramas de Evans. Se hace hincapié en tal indicio, para una vez más significar que la cinética del proceso de corrosión para cada serie, es controlada por la sola transferencia de carga entre las especies involucradas.

Sin embargo no resulta adecuado realizar tal generalización sobre las tres series de experimentos para el arreglo triangular, ya que para éstos casos se han presentado ciertas variaciones, sobre las cuales será necesario detenerse un poco más, a fin de matizar la generalización hecha al principio.

En primer término aparece la gráfica 4.2.1.1, que corresponde a la serie 1 de experimentos y en la cual las polarizaciones realizadas sobre las tres distancias aparecen prácticamente una sobre la otra, como su similar en el arreglo lineal. De hecho el potencial de corrosión E_{corr}



promedio que asumen dichas polarizaciones es igual a su correspondiente en el arreglo lineal, (-0.56 V ECS) que como ya se ha probado, utilizando el diagrama de Pourbaix (2.3.3) para el hierro, a ese potencial ocurre la presencia de la especie Fe^{2+} y por lo tanto el material, bajo las condiciones establecidas, sufrió los efectos de la corrosión. Por otra parte, una vez más se repite el patrón de comportamiento descrito varias veces en el arreglo lineal, consistente en las diferencias de corriente entre las tres distancias, es decir, una vez más se encuentra que la polarización para la distancia corta muestra valores de corriente mayores, comparados a los de la distancia media y éstos a su vez a los de la distancia larga, específicamente a potenciales mayores a -0.5 V y menores a -0.65 V para el primer caso, y a partir de potenciales mayores a -0.4 V, para el segundo caso. Aunque de acuerdo a las experiencias previas con el arreglo lineal, se puede adelantar que estas diferencias no tienen mayor incidencia sobre sus respectivas velocidades de corrosión. Sin embargo tal conclusión deberá de confirmarse cuando se observen los resultados que les corresponden.

Hasta aquí todo pareciese indicar que no existen diferencias que pudiesen afectar la cinética del proceso de corrosión, al efectuar un cambio en la geometría del arreglo electrodo. Pero salta a la vista al principio de la prueba en la parte catódica de la gráfica 4.2.1.1, una protuberancia formada, producto de dos cambios bruscos de pendiente en la polarización, para la distancia corta y que termina aproximadamente a -1.3 V, para luego retomar el curso en la zona tafeliana.

Se ha hecho hincapié en este aspecto por el hecho de que no solamente tal comportamiento aparece en este arreglo electrodo y serie, sino que también y más adelante se verá, aparece en el arreglo circular. Es por tal motivo que se han propuesto las siguientes dos hipótesis, que permitan dilucidar lo que significa para el proceso de corrosión, esas protuberancias que se reproducen en las gráficas.

- 1).- La distancia existente entre los electrodos de trabajo y auxiliar, al ser mínima, establece un proceso de competencia, en cuanto que ambos participan en la evolución de hidrógeno, creando con esto un efecto barrera sobre las superficies de los electrodos, la cual opone una resistencia a la salida de corriente. Sin embargo, tal efecto barrera no es lo suficientemente fuerte, ya que al aumentar el potencial ésta se rompe y el proceso de corrosión reinicia, controlado por la transferencia de carga entre las especies involucradas.

- 2).- Al momento de la evolución del hidrógeno, parte de éste queda atrapado en los intersticios existentes en la placa de acero y entonces se convierte en una resistencia que limita el paso de corriente, pero conforme el potencial aumenta, el efecto de esa resistencia se reduce hasta no ser impedimento para que la transferencia de carga controle al proceso de corrosión.

El efecto combinado de ambas hipótesis, tentativamente podría explicar el por que de esa protuberancia al inicio de la prueba en la distancia corta, tanto en el arreglo triangular como en el circular que aparece más adelante. Y que a fin de confirmarlas, se propone practicar una polarización potenciodinámica bajo las mismas condiciones, pero utilizando HNO_3 en lugar de H_2SO_4 , ya que para este caso no se presentaría la evolución de hidrógeno durante la reacción, y por otra parte la aplicación de una voltamperometría cíclica, para dilucidar el comportamiento de la placa de acero durante el proceso de corrosión. Los resultados de la aplicación de ambas técnicas propuestas se presentan al finalizar el análisis correspondiente al arreglo circular.

Con respecto a la serie 2 del arreglo triangular, gráfica 4.2.1.2, no se muestran variaciones que se consideren de importancia con respecto a su similar en el arreglo lineal. El potencial de corrosión promedio una vez más es igual 0 V (AC). Valor que ya ha demostrado, mediante el diagrama de Pourbaix (2.3.3), que el material expuesto fue corroído en las condiciones impuestas. En cuanto al patrón de comportamiento registrado en las pruebas precedentes, de igual forma es aquí observable, encontrándose que a potenciales mayores a 0 V, y menores a -0.05 V, los valores de corriente son mayores para la distancia corta que para la media, y en los rangos de potenciales mayores a 0.05 V, y menores a -0.45 V. Los valores de corriente son mayores para la prueba en la distancia media, que los de la distancia larga. Por todo lo anterior, la serie 2 del arreglo triangular no revela diferencias importantes que permitan mostrar la existencia de alguna influencia sobre el proceso de corrosión, cuando se da un cambio en el arreglo eléctrico.

Para concluir el análisis al arreglo eléctrico triangular, se discute la tercera y última serie de este arreglo. Desde un inicio se observó que el potencial de corrosión promedio que asumieron las tres pruebas, fue igual a -0.65 V, prácticamente similar al del arreglo lineal, indicando una vez más, la presencia del Fe^{2+} como consecuencia del proceso de disolución. En cuanto al



patrón de comportamiento que hasta ahora se ha registrado regularmente en las pruebas precedentes, ahora se ha modificado de manera visible en la parte catódica de la gráfica 4.2.1.3, donde a partir de potenciales mayores a -1.05 V, y menores a -0.7 V, el patrón se empieza a invertir, de tal forma que los valores de corriente dentro de los potenciales antes indicados para la distancia larga, serán mayores que los de la distancia media y éstos a su vez a la distancia corta. Más por encima de esta particularidad que bien no puede ser causa de alguna influencia de importancia sobre la cinética del proceso corrosión, ha de resaltarse lo que ocurre en la región comprendida entre 0.005 y 0.03 Amperes. Las tres polarizaciones muestran un cambio en la pendiente, asociado a la presencia del fenómeno conocido como corriente límite, lo cual es indicativo de que la cinética del proceso de corrosión ha dejado de ser solo controlada por la sola transferencia de carga, para ser entonces el fenómeno de concentración, es decir, que la velocidad de corrosión está afectada por la difusión de los iones H^+ desde el seno de la solución hacia la vecindad del electrodo. (Véase 2.4)

Otro aspecto importante a resaltar en esta prueba, es el rango total de corriente alcanzado durante el desarrollo de la misma y que es mayor a todas las anteriores e incluso a su similar en el arreglo lineal, abarcando desde 1×10^{-4} hasta 1.0 Amperes de corriente. Lo cual implica que la serie tres del arreglo triangular alcanza una mayor sensibilidad para registrar seguramente eventos de carácter localizado que permiten una mayor salida de corriente.

En cuanto a la parte anódica, no es mucho lo que se deba agregar, el comportamiento observable a través de la gráfica no muestra diferencias notorias con respecto a su similar en el arreglo lineal e incluso con las pruebas precedentes.

Para mostrar nuevamente si las similitudes y diferencias resaltadas tienen algún efecto sobre la velocidad de corrosión, pueden observarse los resultados de cada una de las tres series (Tabla 4.1.2.1 y las gráficas 4.1.2.4).

De la comparación entre los valores de I_{corr} y V_c , podrá constatarse lo siguiente:

Para el caso de la serie 1, el cambio en la distancia entre los electrodos no muestra importantes variaciones entre sus valores de I_{corr} , y por ende en las V_c que indiquen que la cinética del proceso es afectada por ese cambio. Aunado a lo anterior, si se comparan los valores de I_{corr} alcanzados por la prueba triangular en la distancia corta (Tabla 4.1.2.1) y el del arreglo lineal en la distancia corta de la misma serie 1 (Tabla 4.1.1.1), podrá notarse que ambos valores fueron igual a 1.1 Amperes y por lo tanto sus correspondientes valores de V_c también son iguales. Aunque la diferencia existente entre las V_c , es solo debido a que el área de la placa



utilizada para la prueba en el arreglo triangular es ligeramente mayor a la placa utilizada para la prueba en el arreglo lineal.

¿Por qué se ha juzgado importante destacar éste hecho? Debido a que precisamente la prueba en el arreglo triangular de la distancia corta mostró al principio de la polarización, en la parte catódica, un extraño comportamiento (protuberancia), para lo cual fue necesario dar las dos hipótesis que anteriormente se plantearon y que pudieran además, tentativamente, explicar lo que estaba ocurriendo en el proceso durante ese momento. Sin embargo, al efectuar la reciente comparación, no queda más que concluir que aún a pesar de la ocurrencia de ese evento electroquímico, la cinética del proceso de corrosión no parece ser afectada por el cambio en la geometría del arreglo electrodo. Al menos es lo que hasta el momento indica la serie 1 de experimentos de este arreglo.

En lo que respecta a la serie 2, la información que ésta arroja, no exhibe cambios importantes en los valores de corriente de corrosión, de los cuales se pudiera deducir que la variación en la distancia entre los electrodos ha introducido un cambio que afectase la velocidad de corrosión en cualquier sentido, a pesar que al llegar a la distancia corta se muestra una tendencia a incrementarse la velocidad, pero sin alcanzar a ser notorio.

Si ahora se comparan los valores de I_{corr} tanto de la serie 2 del arreglo lineal y los de la presente serie 2 del arreglo triangular, podrá observarse que en los casos de distancia larga y media, resultan ser valores muy semejantes entre sí. De esta manera y sin importar que las áreas no hayan sido exactamente iguales, las V_c son prácticamente iguales, exceptuando los casos de las distancias cortas de los arreglos lineal y triangular, ya que mientras en el primera la tendencia fue la disminución de la V_c con respecto a la distancias mayores a ella, en la segunda la tendencia fue contraria. Sin embargo, no puede ser considerada como relevante ésta divergencia cuando el orden de magnitud en que se mueven los citados valores es el mismo.

En la serie 3 del arreglo triangular, se debe mencionar en primera instancia que en el caso de la prueba en la distancia corta, no fue posible obtener un valor de I_{corr} y por lo tanto de V_c^* ; así como en ninguna de las otras dos corridas que se realizaron en ésta misma distancia con el objeto de verificar la reproducibilidad del experimento, debido a que cuando se aplico la extrapolación de Tafel para calcular sus respectivas I_{corr} , no fue posible alcanzar el punto de intersección que permite obtener esos valores (Figura 2.5.2.1). La razón se debió a que las pendientes tanto de la parte catódica como la anódica; que representan precisamente a los coeficientes de Tafel, fueron diferentes en los primeros diez puntos por década de corriente.



¿Entonces que se puede decir acerca de la serie 3 del arreglo triangular? Ya que al menos por lo que se observa en las distancias larga y media, la diferencia existente entre sus respectivas I_{CORR} y según lo observado en las rondas precedentes, se confirma que no existe un cambio importante en la V_c con el cambio en las distancias entre electrodos, y que si se comparan con su similar en el arreglo lineal (Tabla 4.1.1.1 y Gráficas 4.1.1.4), cuya tendencia es contraria a la observable en el arreglo triangular; ya que en la primera se verifica un incremento de la V_c conforme se reduce la distancia, pero sin resultar ser relevante, mientras que en la segunda, la tendencia es hacia la disminución, aunque no es posible saber el valor de V_c que alcanza la distancia corta. Sin embargo a pesar de todo lo anterior, esas tendencias no conducen a valores de V_c , cuyos ordenes de magnitud sean muy diferentes entre una y otra serie.

En resumen:

Serie 1.-El arreglo triangular exhibe la presencia de una influencia que pudiera afectar la velocidad de corrosión, al realizar un cambio en la geometría de los electrodos de lineal a triangular, ya que ocurre un comportamiento novedoso presentado solo en la distancia corta, y que es mostrado en la gráfica 4.1.2.1. El desarrollo de una protuberancia catódica que no ocurrió en el caso del arreglo lineal; se propone que debe como consecuencia de dos efectos combinados. Por un lado el de la competencia establecida entre los electrodos de trabajo y electrodo auxiliar para evolucionar hidrógeno, y por el otro, el del mismo hidrógeno atrapado en los intersticios del electrodo de trabajo. Sin embargo, al observar los valores de corriente de corrosión y velocidad de corrosión comparados con los del arreglo lineal, éstos no dicen que ese comportamiento novedoso afecte de manera importante la cinética del proceso de corrosión que aquí se estudia, con el cambio en el arreglo electródico. Finalmente si se comparan las velocidades de corrosión de las series 1, 2 y 3 de este mismo arreglo electródico, se podrá observar que mantienen una tendencia lineal.

Serie 2.-No exhibe alguna diferencia notoria con respecto a su similar en el arreglo lineal de la serie 1, con lo cual pudiera argumentarse algún cambio en la velocidad de corrosión, al momento de modificar el arreglo electródico de lineal a triangular.

*Por ello no aparece un valor de V_c en la tabla 4.1.2.4, página 60.



Serie 3.-El desarrollo de esta prueba alcanza un rango mayor de salidas de corriente, registrando de manera más sensible un evento novedoso que no se ha visualizado en las dos series anteriores, y es el hecho de que al efectuar la polarización en las tres distintas distancias, la cinética de corrosión ha dejado de ser solo controlada por el fenómeno de activación, para sumarse ahora el de concentración, en vista de la corriente limite que se observa para los tres casos, como un cambio de pendiente en la parte catódica de la gráfica 4.1.2.3. Por lo que el arreglo triangular si está introduciendo un evento que no fue observado en el arreglo lineal. Sin embargo una vez más; como en el caso de la serie 1, las magnitudes de los valores de corriente de corrosión y por ende de velocidad de corrosión entre uno y otro arreglo no reflejan que esos eventos novedosos sean de importancia para la cinética del proceso de corrosión.

5.1.3 Arreglo Circular

Se concluye la primera parte de los análisis de resultados correspondientes a los valores obtenidos de la aplicación de la extrapolación de Tafel al arreglo electrodo circular y para ello se muestran los diagramas de Evans 4.1.3.1 a 4.1.3.3 obtenidos una vez más de las polarizaciones efectuadas sobre cada una de las tres distintas distancias de cada serie. Es importante aquí recordar que el material utilizado como electrodo auxiliar para las series 2 y 3 del arreglo circular fue malla de acero galvanizada 1010, mientras que en los arreglos lineal y triangular de las mismas series, se utilizaron placas de acero 1018, es decir, el mismo material que el utilizado para los electrodos de trabajo. Esto obedeció a que para el arreglo circular, en vista de la necesidad de poder formar una circunferencia con el material destinado a ser electrodo auxiliar, la placa de acero no resultaba lo suficientemente maleable para poder lograrlo. Aunque como condición previa, la malla de acero se sometió a un proceso de decapado con HNO_3 al 10% en volumen (Ver 3.3.2), con el fin de retirar el zinc y dejar entonces expuesto el acero al carbón.

Volviendo ahora a los diagramas 4.1.3.1 a 4.1.3.3, cuya primera inspección general refleja un cambio en los patrones de comportamiento hasta ahora registrados en los arreglos electrodo precedentes, a excepción de la serie 3 del arreglo triangular (Gráfica 4.1.2.3), ya que generalmente se observó que las polarizaciones en la distancia corta mostraron mayores



valores de salida de corriente a un potencial dado que las distancias medias y largas, lo cual no se presentó en éstos resultados.

Otro hecho evidente a primera vista, y del cual ya se había hecho mención anteriormente en el arreglo triangular, es la aparición por segunda vez de la protuberancia tanto en la misma distancia corta como en la misma serie 1.

Estos aspectos se destacan en principio a partir de la generalización previa. Ahora y de acuerdo a la mecánica hasta ahora seguida, se hace necesario matizar por cada serie efectuada. La gráfica 4.1.3.1 correspondiente a la serie 1 del arreglo circular, muestra por una parte, que el patrón de comportamiento hasta ahora visto aquí se sigue conservando, los valores de salida de corriente son mayores a un potencial dado para la distancia corta con respecto a los de la distancia media y larga, a pesar del cambio en la geometría del arreglo. Las implicaciones que ello tenga sobre los valores de corriente de corrosión I_{corr} y por lo tanto en los valores de velocidad de corrosión se verán más adelante. Por otro lado, el potencial de corrosión promedio asumido por las tres polarizaciones fue igual a -0.6 V., que comparado con los obtenidos en los arreglos lineal y triangular (Gráficas 4.1.1.1 y 4.1.2.1) resultó ser prácticamente igual, ya que en éstos el potencial de corrosión promedio fue de -0.56 V. Por lo tanto, la placa de acero una vez más sufrió los efectos de la corrosión bajo las condiciones establecidas y en el mismo punto que los arreglos precedentes, en la misma serie. Incluso los rangos de salida de corriente alcanzados por los tres arreglos en sus respectivas series fueron iguales.

El otro hecho a destacar en esta parte del análisis, es nuevamente la aparición por segunda vez del mismo tipo de protuberancia que la observada en el arreglo triangular de la serie 1 (Gráfica 4.1.2.1), para la misma distancia al principio de la prueba en la parte catódica, aunque para el caso del arreglo circular el efecto se mostró con mayor intensidad, amén de que la distancia media ya también anunciaba la existencia del mismo fenómeno, lo que no ocurrió en el arreglo triangular. Continuando con estas observaciones, podrá notarse que en esta serie del arreglo circular el fenómeno que provocó la formación de esa protuberancia en la gráfica concluyo aproximadamente a un potencial de 1.25 V., que no contrasta con el 1.3 V. del arreglo triangular de la serie 1. En cuanto a la parte anódica no hay mucho que agregar, ya que hasta ahora, según los diagramas de Evans, continuaron mostrando que no se presentó algún proceso electroquímico diferente que haya afectado al normalmente observado en los diferentes arreglos y series. Solo resta aclarar si las causas que promovieron el fenómeno aquí destacado y que consignan las gráficas, fueron las propuestas en la parte del análisis



triangular, donde se propuso efectuar una polarización para la distancia corta utilizando un medio oxidante distinto al H_2SO_4 tal como el HNO_3 , y la realización de una voltamperometría cíclica.

Lo que ahora puede observarse de la gráfica 4.1.3.2, correspondiente a la serie 2 del arreglo circular, es un cambio en el patrón de comportamiento no observado en ninguno de los arreglos anteriores, puesto que en este caso resultó que en la parte catódica del diagrama, tanto la distancia larga como corta, registran practicante los mismos valores de corriente a cualquier potencial ubicado dentro del rango de -0.1 a -0.9 V, mientras que la distancia media registra los menores valores de corriente con respecto a las distancias larga y corta en ese mismo rango de valores de potencial de -0.1 a -0.9 V. En cuanto a la parte anódica del diagrama dentro del rango de potenciales de 0 a 1 V, la distancia corta muestra los mayores valores de corriente con respecto a la distancia larga y éstos a su vez son mayores con respecto a los de la distancia media. ¿Como incidirá este cambio en la cinética de corrosión? Eso se verificará más adelante. Otro aspecto a resaltar se observa en el desarrollo de las polarizaciones en la parte catódica de la gráfica que en turno se analizó para cualquier distancia. Estas no mostraron zonas tafelianas tan marcadas como lo fueron en sus similares de los arreglos lineal y triangular, ya que hubo ligeras fluctuaciones, sobre todo en las distancias media y corta, como si tendiesen a mostrar la existencia de una corriente limite pero sin alcanzar plenamente el cambio de pendiente que llevara a suponer un cambio en el fenómeno que controlaba la cinética de corrosión.

Más podrían deberse esos efectos al cambio de material en el electrodo auxiliar, del que ya se hablo al principio del análisis que ahora se efectúa. Pero a pesar de esto, si una vez más se recurre al potencial de corrosión promedio para esta prueba y que es igual a -0.05 V., resulta entonces de la comparación con los otros dos potenciales promedio de los arreglos lineal y triangular de la misma serie 2 y que fueron en ambos casos iguales a 0 V, que la diferencia es mínima y por tanto el material fue afectado por la corrosión según las condiciones establecidas, en el mismo punto que las anteriores.

Por ultimo se exhibe la gráfica 4.1.3.3 que representa las polarizaciones efectuadas para la serie 3 de experimentos, que al igual que las gráficas 4.1.2.3 y 4.1.3.2, no reproduce el patrón de comportamiento que se observó con mayor regularidad en las demás gráficas. Ahora la distancia larga presenta mayores valores de corriente a los de la distancia media y éstos a su vez a los de la distancia corta, específicamente a potenciales menores -0.7 V, es decir, en la parte catódica de la gráfica. Pero a pesar de ese hecho y según lo hasta ahora visto, las



diferencias apreciables en la gráfica 4.1.3.3 no parecen ser significativas, ya que el registro gráfico de lo sucedido en cada polarización es muy semejante entre las tres distintas distancias. Más habrá que observar los valores de I_{corr} y V_c , para terminar de afirmar lo dicho. En lo que toca a la comparación de los potenciales de corrosión promedio para los tres arreglos en la misma serie 3, permanece sin ninguna novedad, ya que el potencial promedio para el arreglo circular en la serie 3 fue igual a -0.68 V. Mientras que el potencial de corrosión promedio para los arreglos lineal y triangular de la serie 3, fue igual en ambos casos a -0.65 V., confirmándose ahora para esta serie que el material continuo bajo fuertes efectos corrosivos en las condiciones establecidas y en el mismo punto, independientemente del arreglo eléctrico.

Un aspecto también importante a destacar en el arreglo ahora analizado, es que a diferencia de lo observado en su similar del arreglo triangular (Gráfica 4.1.2.3), donde se detectó un cambio en el fenómeno que controla la cinética de corrosión, e incluso una mayor sensibilidad para registrar esos incidentes de la prueba, debido a un mayor rango de corriente alcanzado. En éste caso si bien las zonas tafelianas del arreglo circular no son tan marcadas, sino que muestran ligeras fluctuaciones a lo largo de la polarización, no es posible afirmar con ello que una vez más la cinética de corrosión se haya visto afectada al grado que haya cambiado el fenómeno que la controla, precisamente por el cambio de arreglo eléctrico de triangular a circular.

Con los resultados de I_{corr} y V_c de las tres series de experimentos para el arreglo eléctrico circular (Tabla 4.1.3.1 y Gráficas 4.1.3.4), puede concluirse lo siguiente.

Para la serie 1 el primer hecho a destacar es el acelerado aumento en la I_{corr} , y por ende en la V_c , al momento de disminuir la distancia entre electrodos, pareciendo esto indicar que para el arreglo circular la cinética del proceso si se ve afectada. Si se observa la tabla 4.1.1.1 que corresponde al arreglo lineal, podrá notarse que las I_{corr} permanecieron constantes, independientemente del cambio en la distancia entre los electrodos, alcanzando un valor máximo de $1.1E-01$ Amperes. Luego en la tabla 4.1.2.1 que correspondió al arreglo triangular, se muestra como la I_{corr} tendió a aumentar conforme se disminuyó la distancia en el arreglo triangular hasta alcanzar un valor máximo de $1.1E-01$ Amperes para la distancia corta, pero sin que ese incremento sea de importancia para afirmar que en ese arreglo la distancia afectó de manera importante la cinética del proceso de corrosión. En base a este breve recordatorio de los análisis previos y comparándolo con la situación que presenta el arreglo circular, se verificó que tanto las pruebas circulares en la distancia media y corta de la serie 1 están mostrando los valores más altos de I_{corr} hasta ahora obtenidos con respecto a sus similares en



los arreglos lineal y triangular. Y que por la tendencia que muestran esos valores a aumentar, puede decirse que el arreglo circular si permitió afirmar que la cinética del proceso se ve afectada con el arreglo electródico circular y con la disminución de la distancia entre los electrodos.

Por cuanto se aprecia de la serie 2 del arreglo circular, puede decirse que ésta no aporta hechos que permitan apoyar lo afirmado en la serie 1, ya que se comparan los valores de I_{corr} tanto los del arreglo lineal (Tabla 4.1.1.1) como los del triangular (Tabla 4.1.2.1), es evidente que son mínimas las diferencias entre todos ellos, a excepción de la prueba en el arreglo circular en la distancia media de la serie 2 cuyo valor de I_{corr} cayo hasta un valor de $1.3E-01$ Amperes. Pero ello no conduce a decir que la cinética del proceso se ve afectada por el cambio en el arreglo electródico y la distancia. Definitivamente la serie dos no permite apoyar esa conclusión sino por el contrario.

Por ultimo la serie 3 del arreglo circular permitió deducir lo siguiente de acuerdo a su valores de I_{corr} y V_c , y es que una vez más esos mismos valores comparados con sus correspondientes en los arreglos lineal y triangular (Tablas 4.1.1.1 y 4.1.2.1 respectivamente), no reflejaron cambios importantes al momento de variar tanto la geometría de la celda electroquímica, así como la distancia entre sus electrodos que la componen. Sus ordenes de magnitud fueron muy similares al igual que lo ocurrido en la serie 2 del arreglo circular, e incluso la tendencia de los valores de I_{corr} en la serie 3 del arreglo circular es hacia la disminución, como lo fue también en el arreglo triangular de la misma serie tres (Gráficas 4.1.2.4), aunque por otra parte contrario al arreglo lineal de la serie tres que tiende a incrementarse (Gráficas 4.1.1.1), más sin embargo esos cambios no fueron lo suficientemente relevantes para apoyar lo ocurrido solo hasta ahora, en la serie 1 del arreglo circular.

En resumen:

Serie 1.-La velocidad de corrosión ha sido favorecida (aumenta) al momento de cambiar al arreglo circular y con el cambio de distancia entre sus electrodos, ahora si se observó un crecimiento acelerado de este valor. Y además de lo anterior, la observación de ese fenómeno electroquímico visto como una protuberancia en los diagramas 4.1.2.1 y 4.1.3.1, de los arreglos triangular y circular respectivamente, indican precisamente que ese fenómeno es independiente del arreglo electródico y que por lo tanto este se relaciona más con la distancia entre los electrodos, ya que es evidente que solo en esa distancia alcanza su desarrollo, y que incluso en el arreglo circular se evidencia su aparición desde la distancia

media, y por otro lado, también tiene relación con los materiales involucrados en esta misma celda, puesto que en ninguna otra serie vuelve a aparecer el fenómeno. Ambas conclusiones fortalecen las hipótesis propuestas en el arreglo triangular. Por último, si se comparan las velocidades de corrosión de las series 1, 2 y 3 de éste mismo arreglo electrodo se observa que disminuyen desde la serie 1 hasta la 3.

Serie 2.-No permitió afirmar nada contrario a que la cinética de corrosión no es afectada por el cambio en el arreglo electrodo de la celda electroquímica. Ya que una vez más el arreglo circular mostró los mismos comportamientos tanto en los diagramas de Evans como en los valores de I_{corr} y solo se diferenció ligeramente por las fluctuaciones observadas en la parte catódica de su correspondiente diagrama. Pero que pueden deberse más al cambio de material hecho en el electrodo auxiliar.

Serie 3.-La realización de esta serie no confirmó por una parte lo visto en su similar del arreglo triangular, donde se evidenció la aparición de corriente límite en las tres polarizaciones efectuadas, lo cual fue indicativo de un cambio en el fenómeno que controló la cinética del proceso de corrosión. Si bien se observaron ciertas fluctuaciones en la parte catódica del diagrama 4.1.3.3, no son lo suficientemente marcadas como apoyar lo ocurrido en el arreglo triangular. Y por otro lado, tampoco se confirmó la presencia de alguna otra influencia que pudiera afectar a la cinética del proceso de corrosión, ya que los valores de I_{corr} y por ende de V_c , permanecieron dentro del mismo rango en los tres arreglos electrodo.

5.1.4 Anexo

El presente anexo tiene por objeto demostrar las hipótesis que fueron necesarias plantear (Ver 5.1.2) tras presentarse un inesperado evento denominado como “protuberancia” en la parte catódica tanto del arreglo electrodo triangular como circular de sus respectivas series número 1 en la distancia corta (Gráficas 4.1.2.1 y 4.1.3.1). Aunque de hecho también en la

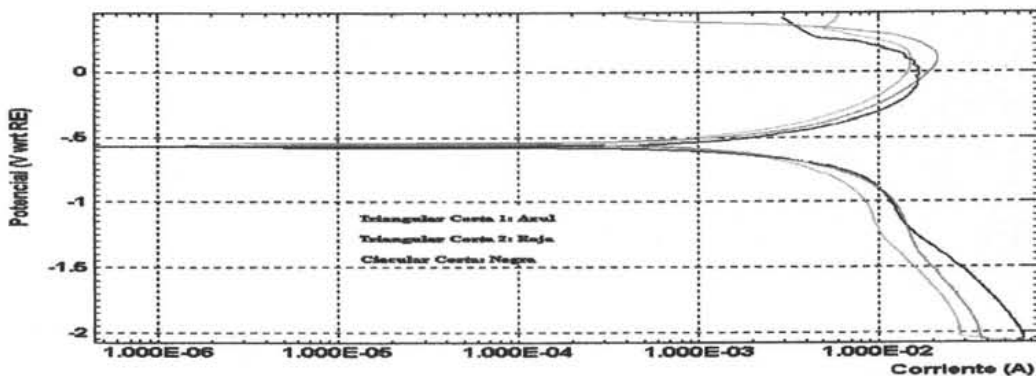


distancia media del arreglo circular. Como medio para comprobar las hipótesis propuestas se planteo efectuar por una parte, la aplicación de la técnica de polarización potenciodinámica en las corridas para la distancia corta de ambos arreglos electródicos, bajo las mismas condiciones que se establecieron para el desarrollo del presente trabajo en su primera parte, aunque para este caso en especial se cambio de medio oxidante, es decir, en lugar de H_2SO_4 se utilizó HNO_3 . Y por la otra se efectuó la aplicación de la técnica de voltamperometría cíclica para las mismas corridas en estudio desde -1.5 V. hasta 1 V y utilizando el medio oxidante original, es decir, H_2SO_4 como se hizo en la técnica de polarización potenciodinámica, pero con la diferencia de que ahora el barrido fue cíclico con una duración de 10 ciclos.

Las razones que condujeron a efectuar esta clase de experimentos fueron las siguientes:

- 1).- Con la aplicación de la técnica potenciodinámica utilizando como medio oxidante el HNO_3 en lugar del H_2SO_4 , se espera que la protuberancia no aparezca, ya que ésta es debida por una parte, a la evolución de hidrógeno en el electrodo auxiliar, lo cual significa que el hierro presente en la malla de acero inoxidable se está oxidando como consecuencia de la inestabilidad de la cromita presente en esa clase de acero (Cr_2O_3) frente al ión sulfato (SO_4)²⁻. Y es que precisamente la cromita es uno de los componentes esenciales para dar ese carácter de inoxidable a esa clase de aceros. Pero la presencia del ión nitrato (NO_3)⁻ frente a la cromita no tiene las mismas consecuencias que pudieran provocar la oxidación del hierro presente en la malla de acero inoxidable y por ende la evolución de hidrógeno.
- 2).- Se dijo en el punto anterior que la protuberancia observada era producto, por una parte, de la evolución de hidrógeno en el electrodo, pero también por la otra, de un posible proceso de adsorción de ese mismo hidrógeno tanto en la placa de acero al carbón como de la malla de acero inoxidable, debido al exceso de éste al principio de la prueba y como consecuencia también de la rugosidad que mostraron todas las placas que se utilizaron como electrodos de trabajo. Es por tal motivo que la técnica de voltamperometría cíclica es aplicable para este caso, ya que a través de ésta será posible saber cuando ocurre un proceso de adsorción lo cual se verifica cuando una gráfica de voltamperometría (Corriente vs. Potencial) independientemente de los ciclos que se efectúen éstos siempre se repetirán, es decir, la trayectoria que siga el primero será la misma que recorran los subsiguientes, sin afectarse en ningún momento la trayectoria de cada uno de estos [20]

Tras la introducción previa al presente anexo, se muestran los resultados obtenidos del desarrollo de ambos experimentos tocando en primer turno analizar la gráfica designada como 5.1.4.1 y que corresponde a la aplicación de la técnica de polarización potenciodinámica para los arreglos triangular y circular, donde podrá observarse en primer termino que aparecen tres polarizaciones de las cuales, dos de ellas fueron hechas para el arreglo triangular en la distancia corta y una para el arreglo circular en la distancia corta. El motivo por el que así aparecen es que para el caso del arreglo triangular se hicieron esas dos polarizaciones con el fin de comprobar la reproducibilidad del experimento, como se hizo en todas la pruebas anteriores para esta misma técnica. Y que al mostrar que resultaban muy semejantes, se decidió entonces solo realizar una corrida para el caso del arreglo circular la cual finalmente al compararla con las del arreglo triangular no mostró grandes diferencias. Pero lo importante a observar en la gráfica 5.1.4.1 según el razonamiento expuesto en el punto número uno, es la región comprendida entre 0.1 y 0.01 Amperes y entre -1.5 y -1 V donde se puede verificar que la protuberancia no se manifiesto en ninguno de ambos arreglos como se esperaba ocurriera según la hipótesis propuesta.



Gráfica 5.1.4.1 Serie 1 (WE = Acero al carbón, RE = Calomel, AE = Acero Inoxidable)

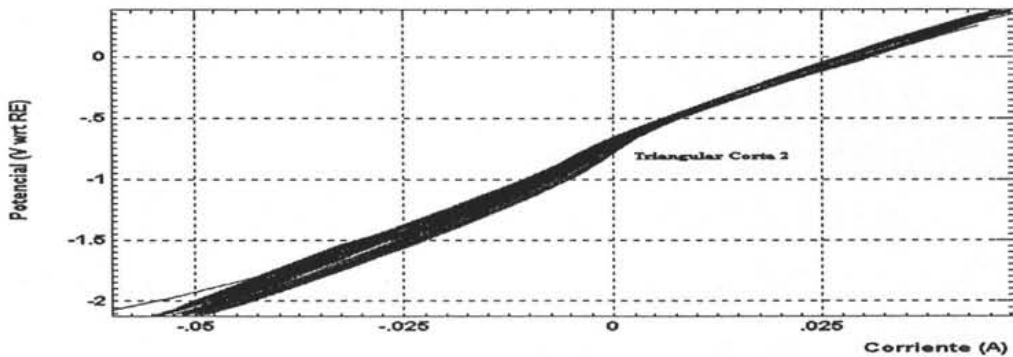
Arreglos Triangular y Circular.

Para concluir se muestran ahora las gráficas 5.1.4.2 y 5.1.4.3 que reflejan el comportamiento ocurrido tras la aplicación de la voltamperometría cíclica sobre los arreglos electroquímicos triangular y circular en la distancia corta respectivamente y que a primera vista reflejaron el comportamiento que se esperaba según lo expuesto en el punto número dos, ya que de acuerdo a esto, ambas gráficas mostraron claramente que en ambos arreglos si hay adsorción de hidrógeno sobre los electrodos de trabajo y electrodo auxiliar debido a que los 10 ciclos que

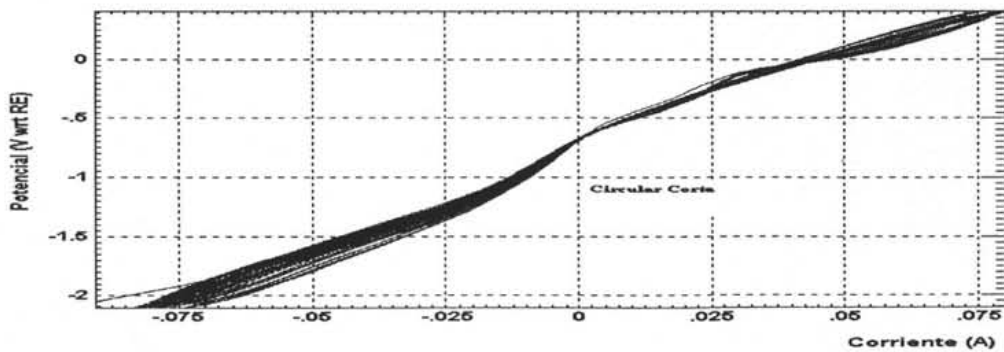


en ambas pruebas se realizaron fueron muy semejantes entre sí sin mostrar fuertes variaciones en su trayectoria.

Por lo tanto las hipótesis propuestas según los resultados ahora analizados se cumplen y por lo tanto la protuberancia formada en los arreglos electrónicos triangular y circular de la serie 1 para la distancia corta, e incluso media del arreglo circular, es debida a los fenómenos enunciados en las hipótesis uno y dos.



Gráfica 5.1.4.2 Voltamperometría Cíclica Serie 1 (WE = Acero al carbón, RE = Calomel, AE = Acero inoxidable)
Arreglo Triangular



Gráfica 5.1.4.3 Voltamperometría Cíclica Serie 1 (WE = Acero al carbón, RE = Calomel, AE = Acero inoxidable)
Arreglo Circular



5.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

5.2.1 Arreglo Lineal sin Corto Circuito

Para iniciar el análisis obsérvese en primer término el conjunto de gráficas 4.2.1.1 que corresponden a los diagramas de Nyquist y Bode de la serie 4 del arreglo lineal sin corto circuito. Y el primer hecho que puede ser destacado se encuentra en el diagrama de Nyquist, ya que es notoria la manera en que aparecen los diferentes semicírculos de cada corrida, es decir, si se observa el diagrama de Nyquist de izquierda a derecha podrá notarse que en primer lugar marcado con color negro aparece la prueba en la distancia corta, luego la distancia media para finalizar con la distancia larga. Esta tendencia resulta ser familiar si se recuerda a los diferentes diagramas de Evans de la primera parte de este trabajo, donde en general se observó esa misma tendencia a que las polarizaciones en cada distancia no aparecieran totalmente empalmadas sino con cierto corrimiento. Sin embargo de aquella situación no fue posible concluir si la distancia entre electrodos era la primera causante de tal efecto ya que no se tenía algún parámetro que pudiera así indicarlo. En cambio al detectar nuevamente esa misma tendencia cuando se ha aplicado EIS, permite si extraer esa conclusión ya que existe un parámetro conocido como resistencia del electrolito que puede ser leído en el diagrama de Nyquist, en el eje de las ordenadas o mejor conocido como el de la reactancia resistiva y cuyos valores para cada una de las corridas aquí tratadas aparecen en la tabla 4.2.1.1

Los valores consignados en dicha tabla permiten concluir acerca del efecto de la distancia de los electrodos cuando ésta es variada, ya que la distancia corta registró la menor resistencia del electrolito contraria a la distancia larga que alcanza un valor mucho mayor que ésta y que incluso la distancia media. Sin duda la técnica de EIS ha permitido mostrar con excelente grado de sensibilidad el efecto de la distancia entre electrodos pudiendo éste ser cuantificado a través de la resistencia del electrolito. Otro hecho interesante relacionado con la resistencia del electrolito, es la magnitud del rango entre la resistencia del electrolito inicial y final para cada corrida y que pueden ser leídas del diagrama de Nyquist 4.2.1.1 resultando para la distancia corta igual a 118.87 ohms, para la distancia media igual a 107.44 ohms y para la distancia larga igual a 133.11 ohms. Si se comparan todas ellas resultan entonces ser muy semejantes en sus ordenes de magnitud. Para redondear lo anterior se mencionó que conforme se aumentó la



distancia entre electrodos cada semicírculo de cada corrida fue mostrando mayor ruido en las bajas frecuencias, lo cual no se alcanza a distinguir en 4.2.1.1 pero que si se aumentara cada uno de los semicírculos sería notorio.

Por otro lado, un tercer hecho que merece ser tomado en consideración, es una característica que comparten por igual las tres corridas en el mismo diagrama de Nyquist y que consiste en la forma que cada semicírculo adquiere, esto es, que en realidad no se trata de un solo semicírculo sino de uno y la formación de un segundo que ya se anuncia en las tres corridas, lo cual indica según la teoría de EIS que se trata de dos constantes de tiempo, la primera a altas frecuencias y la segunda en la zona de las bajas frecuencias. La primera constante de tiempo es posible relacionarla al hecho de que el proceso esta controlado por la transferencia de carga ya que lo primero que monitorea la señal es únicamente la presencia del metal, sin embargo ahora la aparición de la segunda constante de tiempo que parece ser un línea recta a 45° fuera de fase con el voltaje de excitación (Véase figura 2.5.4.8), indica posiblemente que el proceso ya no es dominado por la sola transferencia de carga sino que ahora toma el control el proceso de difusión [11] de uno o más reactivos o productos de la reacción de corrosión desde o hacia el electrodo y que eventualmente podría tratarse de la disolución del hierro. Por lo tanto, el circuito equivalente para este tipo de procesos sería el mismo que el de la figura 2.5.4.8. En el cual aparece un componente designado con la letra W, que corresponde precisamente al proceso de difusión y al que se le conoce con el nombre de impedancia de Warburg. Cabe mencionar que el fenómeno es más notorio para el caso de la distancia corta, ya que como antes se mencionó, conforme se aumentó la distancia, esa zona de baja frecuencia mostró mayor incidencia de ruido.

Es posible confirmar la presencia de las dos constantes de tiempo para las tres corridas si se observa ahora el diagrama de Bode (Gráficas 4.2.1.1). Antes debe anotarse que la característica principal de un diagrama de Bode es su forma de "S" invertida, donde las dos mesetas corresponden a la resistencia al electrolito y la diagonal a la resistencia capacitiva y que cuando así se registra en cualquier proceso donde se aplica EIS, indica la presencia de una constante de tiempo para ese proceso. Entonces en lo que toca a los diagramas de Bode de las corridas aquí tratadas, la segunda meseta no es tan evidente sino que pareciera que la parte capacitiva se extendiera sin permitir la formación de esa segunda meseta, por lo que si existen dos constantes de tiempo para las tres corridas.



Por último si ahora se fija la atención en el diagrama de fase del conjunto de gráficas 4.2.1.1 podrá notarse que para la distancia corta el ángulo de fase es aproximadamente igual a 90° lo cual denota que se trata de un proceso más capacitivo y que por el contrario, cuando ese ángulo disminuye como ocurre para las distancias media y larga se dice entonces que el proceso es más resistivo. Un hecho más que muestra el efecto de la distancia en cada celda electroquímica.

5.2.2 Arreglo Lineal con Corto Circuito

En cuanto al análisis al arreglo lineal con corto circuito de la serie 4 y siguiendo la misma mecánica del análisis anterior, en primer instancia obsérvese el diagrama de Nyquist del conjunto de gráficas 4.2.2.1 en donde una vez más se aprecia la tendencia que se destacó al principio, es decir, la que tiene que ver con el efecto de la distancia apreciado a través de la resistencia al electrolito y cuyos valores para estas corridas se mostraron en la tabla 4.2.2.1

Una vez más la distancia posee el valor más alto de resistencia de electrolito que los correspondientes a las dos restantes corridas y que si ahora además se comparan con los que se aprecian en la tabla 4.2.1.1, resulta que en el caso del experimento con corto circuito estas mismas resistencias mostraron un incremento superior a los obtenidos en el experimento sin corto circuito en especial para las corridas en la distancia media y larga. Dicho incremento no fue tan dramático, ya que las resistencias del electrolito de cada corrida se mantienen dentro de los mismos órdenes de magnitud. En cuanto a los rangos entre la resistencia del electrolito inicial y final para estas corridas se obtuvo lo siguiente: distancia Corta igual a 313.95, media igual a 333.06 y larga igual a 333.43. Los tres rangos al igual que en el experimento sin corto circuito resultaron ser muy semejantes entre sí, más a pesar de esta similitud entre ambos experimentos fue evidente que al observar una vez más el diagrama de Nyquist 4.2.2.1 los semicírculos para éstas corridas no mostraron una segunda constante de tiempo tan evidente como en el diagrama de Nyquist de 4.2.1.1. En la parte de las bajas frecuencias se pudo observar una ligera desviación que se repitió en las tres corridas y que en principio se anunció como un salto, en especial en las corridas correspondientes a las distancias media y larga. Sin embargo, es difícil afirmar que esto sea suficiente para concluir que se está presentando una segunda constante de tiempo, máxime si se vuelve la vista a los diagramas de Bode (4.2.2.1) que para las tres corridas mostraron perfectamente la “S” invertida con las dos mesetas

relacionadas a la resistencia del electrolito bien definidas. Aunque a pesar de no ser posible identificar el por que de esas desviaciones, éstas se dejan consignadas en el presente trabajo. Otro aspecto interesante a destacar es que en las tres corridas los tres semicírculos cruzan el eje de la reactancia resistiva, es decir una cierta depresión de la que se hablo en el capítulo dos del presente trabajo (Ver figura 2.5.5.0) y que se cree [11] puede deberse a un incremento en la rugosidad de la superficie del metal por efectos geométricos que conducen a una repartición no uniforme de la densidad de corriente sobre la superficie o también puede indicar que ocurren procesos de adsorción, lo cual guardaría relación y consistencia con los resultados de Voltamperometría Cíclica obtenidos en 5.1.4. Aunque para este experimento en particular debe recordarse que es análogo al de la serie número 2 de la primera parte del presente trabajo, en donde se utilizó como electrodo de referencia una placa de acero que específicamente no cumplió los requisitos de un electrodo de referencia, ya que éste fue susceptible de ser perturbado o polarizado y por lo tanto su condición cambió con el tiempo. Con esto lo que se quiere decir es que si bien se propuso realizar éste tipo de experimentos para observar las diferencias existentes con el arreglo lineal sin corto circuito en el cual se utiliza un verdadero electrodo de referencia, lográndose observar esas diferencias pero no siendo estas confiables para extraer conclusiones. Por lo que no se ahonda más en este caso y entonces a continuación se analiza el arreglo triangular de la serie 4.

5.2.3 Arreglo Triangular

Según el conjunto de gráficas 4.2.3.1, podrá notarse en principio que el arreglo triangular denoto el mismo comportamiento hasta ahora visto en las dos rondas de experimentos anteriores, es decir, el corrimiento entre cada uno de los diagramas de Nyquist para cada distancia, debido a los diferentes valores de resistencia al electrolito que adquiere cada corrida, registró nuevamente un incremento conforme se aumentó la distancia entre los electrodos. (Ver tabla 4.2.3.1). Sin embargo es importante hacer notar además de éste hecho, que al compararse los valores de resistencia del electrolito obtenidos para el arreglo triangular con los correspondientes al arreglo lineal sin corto circuito (tabla 4.2.1.1), las diferencias existentes entre ambos casos son mínimas, así como para el caso de los rangos entre las



resistencias del electrolito final e inicial para cada corrida. Esto es para la distancia corta igual a 149.3, para la media igual a 152.3 y para la larga igual a 143.6. En ambos casos resultaron del mismo orden de magnitud.

Por otra parte en cuanto al desarrollo de los semicírculos para cada corrida, también fue posible observar la presencia de dos constantes de tiempo, tanto en los diagramas de Nyquist como en el de Bode. (Gráficas 4.2.3.1). Y principalmente en este último pudo notarse como la corrida de la distancia corta, marcada con color azul, la parte que correspondió a la reactancia capacitiva se prolongo totalmente hasta el final de la prueba sin permitir la formación de la segunda meseta de reactancia resistiva. Más a pesar de encontrar estas analogías entre ambos arreglos electródicos, cuando se comparo la tendencia en la trayectoria que mostraron las segundas constantes de tiempo de cada corrida del arreglo triangular con respecto al anterior en los diagramas de Nyquist. Se podrá observar que dicha tendencia fue contraria entre ambos arreglos electródicos, ya que mientras en el arreglo lineal sin corto circuito al parecer se tiene una línea recta ascendente a 45 grados, lo cual en el momento pareció podría tratarse de la presencia de la impedancia de Warburg, debida a disolución del hierro mediante un proceso no controlado ya por la transferencia de carga, sino por la difusión. En el arreglo triangular, ya no fue posible confirmar la presencia del fenómeno de impedancia de Warburg debido a que la trayectoria de las tres segundas constantes de tiempo al parecer indicaron ser líneas rectas descendentes. Esta disimilitud no pudo ser resuelta con la información con la que se cuenta en los diagramas presentados, se requeriría efectuar las mismas corridas pero llevándolas a cabo en un mayor lapso de tiempo de mayor duración, con el fin de apreciar realmente el comportamiento completo de la segunda constante de tiempo en la zona de las bajas frecuencias del diagrama de Nyquist y poder así resolver que proceso controla la disolución del hierro en la zona de las bajas frecuencias.

5.2.4 Velocidades de Corrosión

Cuando se comparan las velocidades de corrosión obtenidas, un hecho resalta de manera importante, y es la similitud que existe entre las velocidades de corrosión (V_c) del arreglo lineal sin corto circuito (Ver tabla 4.2.4.1) y las del arreglo triangular (Ver tabla 4.2.4.3), lo



cual hace indicar que el cambio en el arreglo electródico no afecta a la velocidad de corrosión, según los resultados obtenidos tras la aplicación de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica.

De las velocidades de corrosión del arreglo lineal con corto circuito, no se hace hincapié, debido a lo que ya antes se mencionó, en el sentido de que ésta prueba no aporta datos relevantes; dado la particularidad de usar como electrodo de referencia una placa de acero.



CAPÍTULO VI



6. Conclusiones.

1. En los arreglos electródicos lineal y triangular, al aplicar la técnica de extrapolación de Tafel, no hubo diferencias apreciables en el cálculo de la V_c , sin embargo se observaron diferencias en el arreglo circular, siendo en éste donde se presentan los valores más altos de V_c , con respecto a los otros dos arreglos electródicos. Con lo cual se refuta la hipótesis planteada.
2. El mecanismo de disolución del acero en H_2SO_4 encontrado con la aplicación de la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, mostró estar regido tanto por transferencia de carga como por transporte de masa. La identificación de esta última solo se da cuando los arreglos electródicos son muy cercanos entre sí, cuando la caída óhmica se reduce notablemente. Con lo anterior se afirma la hipótesis formulada al principio.
3. El uso de los arreglos electródicos lineal, triangular o circular es indistinto para caracterizar electroquímicamente el acero al carbón en medio ácido. La separación entre electrodos si afecta dicha caracterización, por lo que se debe establecer una distancia de separación entre electrodos, la cual se propone sea la distancia corta en el arreglo electródico lineal.



CAPÍTULO VII



Bibliografía.

1. Derek Pletcher and Frank Walsh. Industrial Electrochemistry. Chapman and Hall. P. 481-486, 491 (1990).
2. Samuel H. Maron, Carl F. Prutton. Fundamentos de Fisicoquímica, Limusa. P. 406-411 (1987)
3. Denny A. Jones. Principles and Prevention of Corrosion, Prentice Hall. P. 40-97 (1996)
4. Janette Ortiz Corona. Seguimiento del Proceso de Corrosión del Hierro en Medio Ácido Mediante la Técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica. Tesis UNAM. Facultad de Química .Capitulo 3 (1997)
5. Samuel H. Maron, Carl F. Prutton; Fundamentos de Fisicoquímica. Limusa. P. 486-499 (1987)
6. Florian B. Mansfeld. Polarization Resistance Measurements-Today's Status. Electrochemical Techniques for Corrosion Engineering. NACE. P. 67-71 (1986)
7. Oliver W. Siebert. Application of the Rapid-Scan Potentiodynamic Polarization. Techniques for Corrosion Studies. Electrochemical Techniques for Corrosion Engineering. NACE. P. 81-92 (1986).
8. Robert A. Cottis, A.M. Llewellyn; Electrochemistry for Corrosion, URL: www.cp.umist.ac.uk/Lecturenotes/Echem/intro.html (2004)
9. Sheldon W. Dean Jr. Electrochemical Methods of Corrosion Testing. Electrochemical Techniques for Corrosion Engineering. NACE. P. 193-205 (1986)
10. Harvey P. Hack. The Potentiostatic Technique for Corrosion Studies. Electrochemical Techniques for Corrosion Engineering. NACE. P 57-66 (1986)
11. David C. Silverman. Primer on the AC Impedance Technique. Electrochemical Techniques for Corrosion Engineering. NACE. P. 73-79 (1986)
12. Jorge Gutiérrez García., Estudio del Efecto Combinado de los Iones Cloruro y la Carbonatación en la Velocidad de Corrosión del Acero de Refuerzo en Concreto, Tesis UNAM, Facultad de Química (1995).
13. Bob Cottis and S. Turgoose. Impedance and Noise Analysis. Corrosion Testing Made Easy. NACE. Capítulos 5 y 6 (1999)
14. Marcel Dekker; Corrosion Mechanisms, Chemical Industries/28. P. 1-17 (1987)



15. Gary N. Kirby. Corrosion Performance of Carbon Steel. Chemical Engineering, Vol. 86, P. 72-84, (1979)
16. Roberto Flores Bernal, Corrosión en tuberías que conducen gas amargo, Tesis UNAM, Facultad de Química (2001)
17. American Society for Metals. Metals Handbook. Vol. 3. P. 5, 34-35 (1980)
18. Standard Practice for Consulting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements. Annual Book of ASTM Standards. Vol 03.02 ASTM. P. 331 (1984).
19. Miguel A. Hernández, Técnicas electroquímicas aplicadas al estudio de la corrosión de una aleación Al-Zn-In en función de la concentración de NaCl, Tesis de Maestría, UNAM Facultad de Química (2001).
20. Miguel A. Hernández, Estudio del efecto de un pigmento inhibidor fosfato de Zinc-Aluminio (ZAP) en los mecanismos de inhibición de la corrosión del acero mediante recubrimientos orgánicos, Tesis Doctoral, UNAM Facultad de Química (2004).



APÉNDICE A



Se recomienda realizar nuevamente los mismos experimentos del arreglo electroquímico lineal y triangular aplicando la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica y bajo las mismas condiciones que en el presente trabajo se establecieron, pero con un tiempo mayor de exposición en el medio corrosivo de aproximadamente 15 días y monitorear diariamente hasta poder identificar si la segunda constante de tiempo en ambos arreglos es similar o no y con esto dilucidar si el cambio en el arreglo electroquímico de lineal a triangular establece una diferente respuesta electroquímica.

