



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN  
INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN EN UN DUCTO  
ENTERRADO MEDIANTE UN SENSOR  
ELECTROQUÍMICO

T E S I S

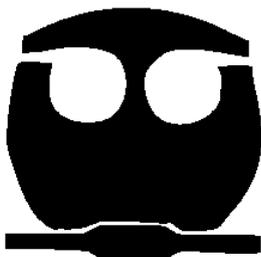
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

ÁREA MATERIALES - CORROSIÓN

P R E S E N T A :

GARCÍA DELGADO ATAHUALPA OSCAR



TUTOR:  
JUAN GENESCÁ LLONGUERAS

2008



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:

<b><u>Presidente</u></b> :	M. en C. Huerta Cerdán Antonio
<b><u>Vocal</u></b> :	M. en I. Torres Mendoza Vianey
<b><u>Secretario</u></b> :	M. en C. Pérez Quiroz José Trinidad
<b><u>1er. Suplente</u></b> :	Dr. Barba Pingarrón Arturo
<b><u>2º. Suplente</u></b> :	M. en M. Rodríguez Rivera Carlos

Lugares donde se realizó la tesis:

- Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Química, Edificio D. Laboratorio de Corrosión,  
Departamento de Ingeniería Metalúrgica  
Ciudad Universitaria 04510  
México, D.F.
- Universidad Autónoma de Barcelona  
Departamento de Química  
Edificio Cn. Campus de la UAB. 08193 Bellaterra (Cerdanyola del Vallès).  
Barcelona, España.

**TUTOR DE TESIS**  
Dr. Juan Genescá Llongueras

---

**FIRMA**

## **Agradecimientos**

Agradezco el apoyo que me proporcionó el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) durante mis estudios de maestría.

Agradezco a la Dirección General de Estudios de Posgrado (DGEP), por el apoyo brindado durante la estancia de investigación realizada en la Universidad Autónoma de Barcelona, para la culminación del presente trabajo.

Agradezco profundamente a todas las personas que me apoyaron durante la realización de este trabajo:

Dr. Juan Genescá Llongueras, por permitirme trabajar con él, su apoyo y enseñanzas.

Dr. Manel del Valle Zafra, por abrirme las puertas de su laboratorio en la Universidad Autónoma de Barcelona.

A todas las personas en el laboratorio de corrosión y compañeros de la maestría.

A toda la comunidad Catalana, Navarra, Argentina y de México que me ayudaron a que la estancia en Barcelona fuera muy fácil de llevar, tanto en el laboratorio como fuera.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por permitirme seguir siendo parte activa de esta máxima casa de estudios en el país.

Gracias por todo

## **Dedicatorias**

A mi mamá y hermano que siempre han confiado en mí, y me han dado todo su apoyo.

A mis tíos Rosa y Tomás por todo su apoyo y cariño.

A Liliana por tu amor, comprensión y paciencia, por que siempre hemos estado juntos a pesar de la distancia.

A la familia González Osnaya, por aceptarme en su familia.

A toda mi familia, Alonso, Anzures, Rosas Landa, Resendiz, Nieto.

A mis amigos de la Facultad que aunque ya somos menos espero que nos mantengamos más tiempo.

A mis amigos de metalurgia, sigamos trabajando.

# ÍNDICE

	<b>Página</b>
<b>Abstract</b>	3
<b>Resumen</b>	4
<b>Objetivos</b>	5
<b>1. Antecedentes</b>	6
1.1 Corrosión	7
1.1.1 Corrosión química	8
1.1.2 Corrosión electroquímica	8
1.1.3 Corrosión galvánica	8
1.1.4 Celdas galvánicas	9
1.2 Gravimetría o pérdida de peso	10
1.3 Curvas de polarización	10
1.4 Método de extrapolación de Tafel	12
1.5 Amperímetro de Resistencia Cero (ZRA)	13
1.6 Ruido electroquímico	13
1.6.1 Potenciostato como medidor de precisión	14
1.6.2 Resistencia de ruido	16
1.7 Espectroscopia de impedancia electroquímica	17
1.8 Sensores electroquímicos	21
1.8.1 Características de un electrodo de referencia	22
<b>2. Desarrollo Experimental</b>	24
2.1 Limpieza de material	24
2.2 Pérdida de peso	25
2.2.1 Material	26
2.3 Curvas de polarización	27
2.4 Amperímetro de Resistencia Cero (ZRA)	28
2.4.1 Circuito abierto	28
2.4.2 Circuito cerrado	29
2.5 Ruido electroquímico	30

2.6 Espectroscopia de impedancia electroquímica	31
<b>3. Resultados y análisis de resultados</b>	<b>33</b>
3.1 Comportamiento electroquímico de acero en solución simuladora de suelo	33
3.1.1 Pérdida de peso	34
3.1.2 Curvas de polarización potenciodinámicas	35
3.1.3 Impedancia	38
3.1.4 Ruido electroquímico	44
3.2 Comportamiento electroquímico de cobre en la solución simuladora de suelo	50
3.2.1 Pérdida de peso	50
3.2.2 Curvas de polarización potenciodinámicas	51
3.3 Comportamiento electroquímico del par galvánico acero-cobre en la solución simuladora de suelo	53
3.3.1 Pérdida de peso	54
3.3.2 Amperímetro de resistencia cero	54
3.3.3 Ruido electroquímico	60
<b>4. Conclusiones</b>	<b>65</b>
<b>Referencias</b>	<b>66</b>
<b>Abreviaturas y unidades</b>	<b>72</b>
<b>Índice de Figuras</b>	<b>74</b>
<b>Índice de Tablas</b>	<b>77</b>

**ABSTRACT**

Buried metal structures have a wide variety of uses and, therefore, there is a significant amount of metal in contact with soil; for example, water pipes, gas, petroleum and oil pipe lines, electric or telephone wires that are distributed through metal pipes, bridges anchorages or power lines poles, etc.<sup>(1-4)</sup>

One of the greatest concerns for maintenance security in processing plants, refineries, chemical industries, etc., is product leakage from the metallic containers (tanks, pipes, etc.). These leaks can cause pollution, production ceasing, and several problems derived from the toxicity or potential risk of fire or explosion of the contained product, this rehabilitation economic cost can be very high for general operating budgets.

Drilling caused by corrosion of buried metal tubes represents another challenging problem given that soil is a very heterogeneous system in terms of chemical composition, particle size, moisture content, pH, ventilation level, electrical resistivity, etc. All these factors affect the level of aggressiveness and consequently the rate of corrosion of metal structures in contact with it.<sup>(5-9)</sup> Therefore, it has become a priority to have fast and reliable sensor systems to accurately measure the speed of corrosion in the existing structures as well as that of new structures buried in the soil.

The aim of the present work was to utilize the galvanic steel-copper couple as an electrochemical sensor; this galvanic couple consists of steel 1018 and commercial copper parallel plates under accelerated assay conditions. When these materials are immersed in an electrolyte a measurable galvanic current is generated.

## **RESUMEN**

Las estructuras metálicas enterradas tienen una gran variedad de usos y, por lo tanto, la cantidad de metal en contacto con el suelo es considerable. Como ejemplo se pueden citar tuberías de conducción de agua, gas petróleo y sus derivados, cables eléctricos o telefónicos que se distribuyen a través de tuberías metálicas, anclajes de puentes o postes de tendido eléctrico, etc. (1-4)

Una de las mayores preocupaciones para los responsables de mantenimiento y seguridad en plantas de proceso, refinerías, industrias químicas, etc., se deriva de las fugas de producto en las estructuras metálicas que los contienen (tanques, tuberías, etc.). Estas fugas pueden provocar contaminación, paros de producción, y un sinnúmero de problemas derivados de su toxicidad o potencial riesgo de incendio o explosión, cuyo costo económico de rehabilitación puede resultar muy alto para los presupuestos generales de funcionamiento. Un problema especialmente preocupante lo representan las perforaciones por corrosión en tuberías metálicas enterradas, ya que el suelo constituye un medio muy heterogéneo en lo que se refiere a composición química, granulometría, grado de humedad, pH, nivel de aireación, resistividad eléctrica, etc. Todos estos factores inciden en su nivel de agresividad y en consecuencia el grado de corrosión previsible de las estructuras metálicas que se encuentran en contacto con éste. (5-9)

Por lo tanto, se ha convertido en prioridad tener sistemas de sensores rápidos y confiables para medir con precisión la velocidad de corrosión en las estructuras ya existentes así como en las nuevas estructuras enterradas en el suelo.

En el presente trabajo se propone el uso del par galvánico acero-cobre como sensor electroquímico, bajo las condiciones propias de un ensayo acelerado, el cual consta de placas paralelas de acero 1018 y cobre comercial. Cuando estos materiales se encuentran inmersos en un mismo electrolito estos generan una corriente galvánica.

# Capítulo 1

## **1. ANTECEDENTES**

El par galvánico es un fenómeno electroquímico en el que se ponen en contacto dos metales diferentes a través de un electrolito. En estas situaciones, mientras que el metal más noble permanece inalterado, el metal más electronegativo sufre una degradación paulatina, así se forma el par galvánico. Por ejemplo, cuando se tienen juntos hierro y cobre inmersos en un electrolito, mientras el cobre permanece inalterado, el hierro se corroerá. <sup>(10, 11)</sup>

Para el estudio de la corrosión hay una gran variedad de técnicas electroquímicas que son utilizadas actualmente, sin embargo las ventajas y desventajas de estas técnicas no han conducido a un método de prueba efectivo en su totalidad. Como ejemplo se pueden mencionar los sistemas de circuito abierto que son rápidos y sencillos, pero las mediciones que se obtienen no proporcionan información acerca de la cinética. Las pruebas de polarización lineal son relativamente sencillas, pero requieren de compensación óhmica por la posible alta resistencia del electrolito. El problema de la compensación óhmica se puede resolver por medio de la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Aunque EIS puede proporcionar información precisa sobre la velocidad de corrosión y los procesos de difusión, los espectros que se obtienen son por lo general complejos y difíciles para su interpretación, especialmente para el ingeniero en campo. <sup>(11, 12)</sup>

Los sensores de corrosión galvánica son simples y están fabricados con materiales disímiles que se sumergen en el electrolito a estudiar. La corriente continua generada por estos metales está en función del daño producido por el electrolito que los contiene. Estas pruebas pueden generar resultados en minutos y han tenido éxito cuando se ocupan en estructuras de concreto, sin embargo, en el campo de las estructuras enterradas hay ciertas limitantes, ya que el sensor es sensible a los cambios que se puedan presentar en el sistema, por ejemplo, la temperatura, pH, la cantidad de oxígeno, salinidad, lo cual puede resultar como un cambio en la salida de corriente. <sup>(13, 14, 15)</sup>

Los sensores galvánicos desarrollados hasta ahora no permiten cuantificar la velocidad de corrosión en las tuberías pero, si pueden ofrecer información sobre la presencia de la corrosión. (16, 17, 18)

Los sensores de corrosión electroquímicos se basan en un conjunto sustancial de electrodos similares al material de estudio dispuestos de tal forma que cada electrodo tiene una superficie operable expuesta a un electrolito. Cada electrodo está eléctricamente aislado de los otros electrodos, una parte de los electrodos operan como ánodo y otra parte como cátodo, un conductor eléctrico conecta cada electrodo a través de una resistencia a un nodo común, de modo que un voltaje en la señal de salida de cada electrodo puede medirse a través de una resistencia asociada a éstos, y teniendo el punto común de conexión para los electrodos puede considerarse una sola pieza y simular el comportamiento electroquímico. (19, 20, 21)

Una aproximación del monitoreo de la corrosión es por medio del ruido electroquímico, que utiliza electrodos para la detección de ruido electroquímico debido a la corrosión localizada, este método mide el flujo de corriente entre los dos electrodos. En general, el método de ruido electroquímico actual no está bien adaptado para medir la tasa de corrosión de un sitio en particular del metal. (5, 6)

## **1.1 CORROSIÓN**

La corrosión se puede definir como la destrucción o deterioro de un metal debido a la reacción con su medio ambiente, dando un producto con propiedades menos útiles que las del metal de partida. La corrosión puede describirse en primer término como una reacción de oxidación, semejante por tanto a cualquier oxidación química, por esto mismo, debe y puede ser regida por las leyes establecidas por la física y la química (1 - 5).

### **1.1.1 CORROSIÓN QUÍMICA**

La oxidación se refiere a la reacción de los metales con el oxígeno y otros gases en ausencia de humedad.

### **1.1.2 CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA**

Para este tipo de corrosión se requiere la presencia de humedad ó de un electrolito. El tipo de corrosión más frecuente se produce a temperatura igual o muy próxima a la del ambiente por la reacción de los metales con el agua. Esta puede provenir de la humedad del medio ambiente o estar en disoluciones acuosas de sales, ácidos o bases. <sup>(1, 2, 6)</sup>

La corrosión de naturaleza electroquímica es la más frecuente y resulta de la formación de infinidad de zonas anódicas y catódicas sobre la superficie metálica, siendo el electrolito, en caso de no estar el metal sumergido o enterrado, el agua de condensación de la atmósfera para lo cual se necesita una humedad relativa del aire del orden del 70% o mayor a temperatura ambiente.

El proceso de disolución de un metal en un ácido es también un proceso electroquímico. Las burbujas que aparecen sobre la superficie metálica revelan la existencia de zonas catódicas, mientras que en las zonas anódicas se disuelve el metal. Es imposible diferenciar entre una zona anódica y una catódica a simple vista, ya que éstas se presentan en escala microscópica y cambian continuamente de posición, llega un momento en el cual el metal se disuelve por completo.

### **1.1.3 CORROSIÓN GALVÁNICA**

Se le llama corrosión galvánica o corrosión bimetálica a la que tiene lugar cuando dos metales disimilares están en contacto eléctrico entre sí y en contacto con un medio agresivo en el que pueda tener lugar el mecanismo electroquímico de corrosión. También se incluye bajo este concepto el ataque preferente que sufrirá la fase activa respecto a otra más noble presente en una

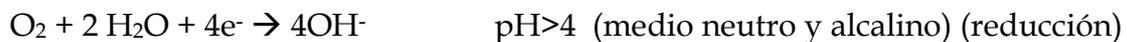
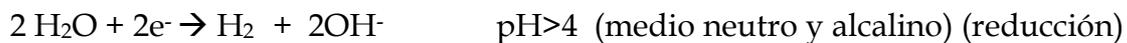
aleación cuando ésta aparece en contacto con un medio agresivo. En estas condiciones el metal o fase activa sufre corrosión más rápidamente que si estuviera aislado, mientras que el metal o fase de comportamiento más noble sufre menos el ataque <sup>(4, 8, 9)</sup>

Las reacciones que ocurren en la zona anódica y catódica se muestran a continuación:

Ánodo



Cátodo



Los métodos electroquímicos de protección contra la corrosión requieren de un cambio de potencial del metal para detener o al menos disminuir su disolución.

#### 1.1.4 CELDAS GALVÁNICAS

La corrosión de naturaleza electroquímica es un proceso que denota la existencia de una zona anódica, una zona catódica, un contacto eléctrico entre ambas zonas y un electrolito, siendo totalmente necesaria la presencia de estos cuatro elementos para que exista este tipo de corrosión. A este arreglo se le conoce como celda galvánica.<sup>(8, 9, 10)</sup>

Uno de los electrodos de la celda galvánica es conocido como ánodo. Este término se emplea para describir aquella porción de una superficie metálica en la que tiene lugar el proceso de corrosión y en la cual se liberan electrones como

consecuencia del paso del metal en forma de ión al electrolito. El otro electrodo es llamado cátodo y éste corresponde a la porción de la superficie metálica en la cual los electrones producidos en el ánodo se combinan con determinadas especies oxidantes y/o iones que se encuentran en el electrolito. (1-8)

## 1.2 GRAVIMETRÍA O PÉRDIDA DE PESO.

La técnica gravimétrica es un método de análisis basado en la pérdida de peso que sufre un material por efecto de la corrosión. La pérdida de peso de un material en contacto con una solución corrosiva fue la primera manera de tener una evaluación cuantitativa de un proceso de corrosión. Después se relacionó con la cantidad de material disuelto por corrosión en un tiempo dado, con la densidad y área del material en cuestión para poder calcular la pérdida de espesor del material por unidad de tiempo. (22, 23)

Por este método se puede evaluar la velocidad de disolución del metal en un medio dado. Esta técnica considera que la disolución del material es homogénea en toda la superficie que está expuesta al medio y no proporciona idea alguna sobre el mecanismo de la corrosión. En esta técnica se emplea un testigo corrosimétrico, que es un espécimen de material metálico de especificación conocida, también denominado “cupón”, que se utiliza para hacer observaciones y mediciones gravimétricas de la velocidad de corrosión. (24, 25)

## 1.3 CURVAS DE POLARIZACIÓN

La determinación y estudio de curvas de polarización es fundamental en los trabajos de corrosión ya que para predecir la velocidad de corrosión de un sistema, hay que conocer la cinética de cada una de las reacciones que lo componen. Las curvas de polarización muestran la relación existente entre el potencial de electrodo y la densidad de corriente, denominándose también curvas de potencial (mV) – densidad de corriente (mA/cm<sup>2</sup>). (3-7)

Existen dos métodos de obtención de curvas de polarización:

Galvanostático.- Es una técnica simple, que consiste en aplicar una corriente constante al sistema de estudio, a diferentes intervalos y midiendo el potencial en cada caso. Esta técnica solo puede usarse cuando la variación de  $E - I$  es monótona y por tanto no es adecuada en el estudio de metales susceptibles a la pasivación.

Potenciostático.- Este método consiste en aplicar un potencial constante al sistema en estudio y determinar en que forma varía la corriente. <sup>(5-7)</sup>

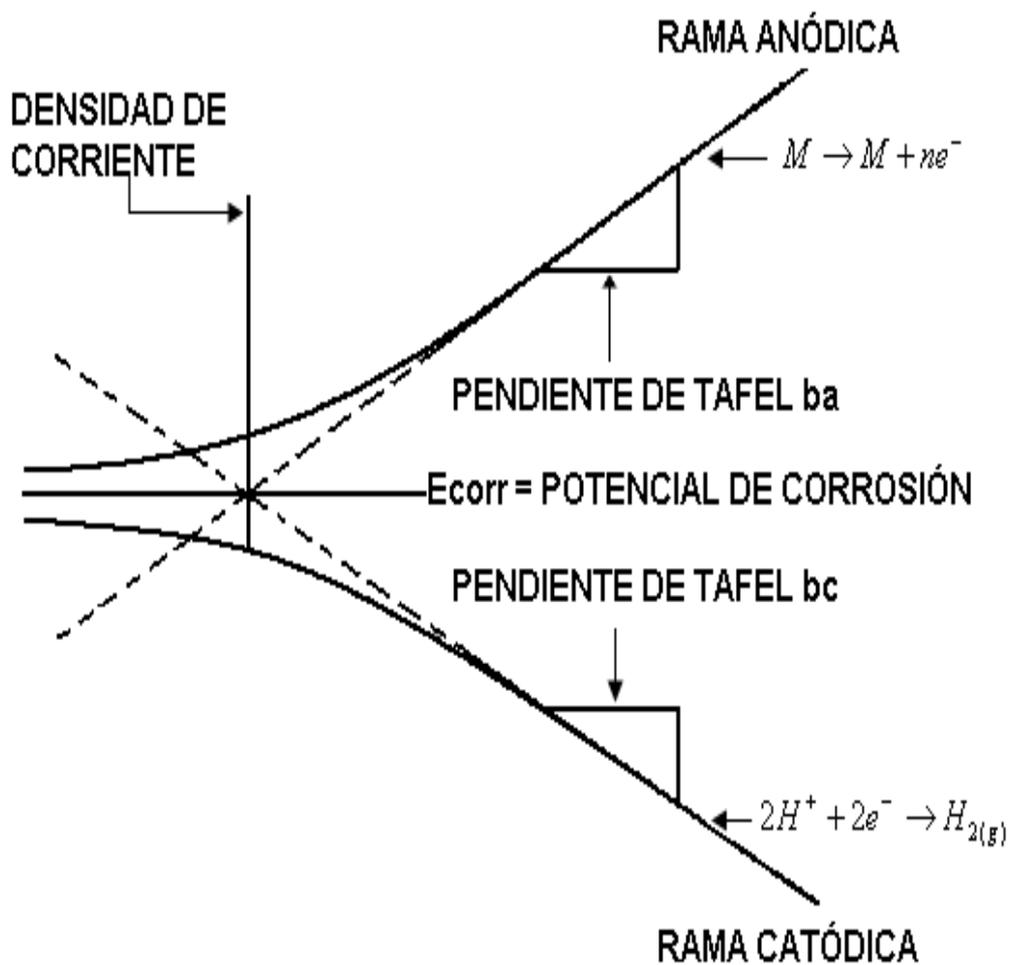


Figura 1.1. Curva de polarización. <sup>(2)</sup>

## 1.4 MÉTODO DE EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL

La extrapolación de las rectas de Tafel anódicas y catódicas, correspondientes a una reacción de corrosión controlada por transferencia de carga, permite determinar la densidad de corriente de intercambio,  $i_{\text{intercambio}}$ , en el potencial de equilibrio,  $E_{\text{equilibrio}}$ . Las rectas de Tafel anódicas y catódicas están descritas por la ecuación de Tafel, donde  $b$ , es la pendiente de Tafel:

$$E_a = a + b \log i \quad (1)$$

$$E_c = a - b \log I \quad (2)$$

Las ecuaciones anteriores corresponden a la forma general de una recta:

$$y = mx + b \quad (3)$$

Desde luego, una representación gráfica de  $E$  vs  $\log i$ , debe ser una línea recta de pendiente  $m$  y ordenada al origen  $b$ .

Las pendientes de Tafel anódicas y catódicas,  $b_a$  y  $b_c$ , pueden determinarse de las ramas anódicas y catódicas de la representación gráfica  $E$  vs.  $\log i$  como se muestra en la Figura 1.2.

La ecuación de Tafel es una aproximación de la ecuación general de una reacción electroquímica controlada por el proceso de transferencia de carga. <sup>(8)</sup>

$$I = i_0 \exp \left[ \frac{\alpha n F \eta_a}{RT} - \frac{(1 - \alpha) n F \eta_c}{RT} \right] \quad (4)$$

Para  $\eta_c > 120$  mV se tiene:

$$I = i_0 \exp \left[ \frac{(1 - \alpha) n F \eta_c}{RT} \right] \quad (5)$$

$$E_c = a - b \log I \quad (6)$$

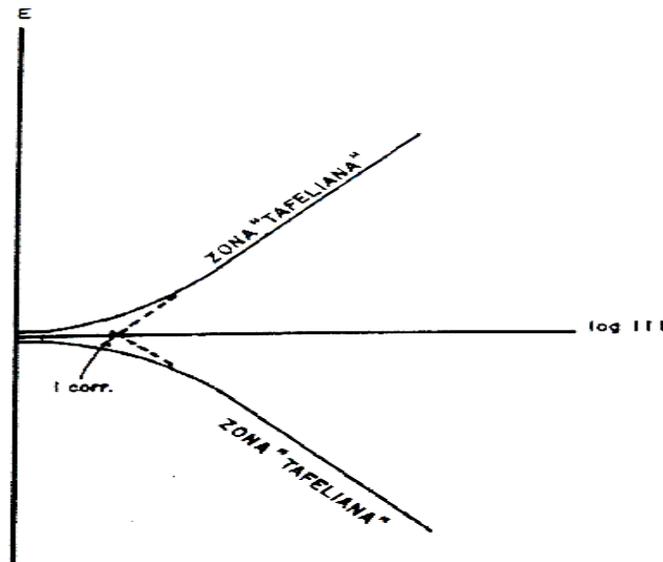


Figura 1.2 Técnica de extrapolación de Tafel (2)

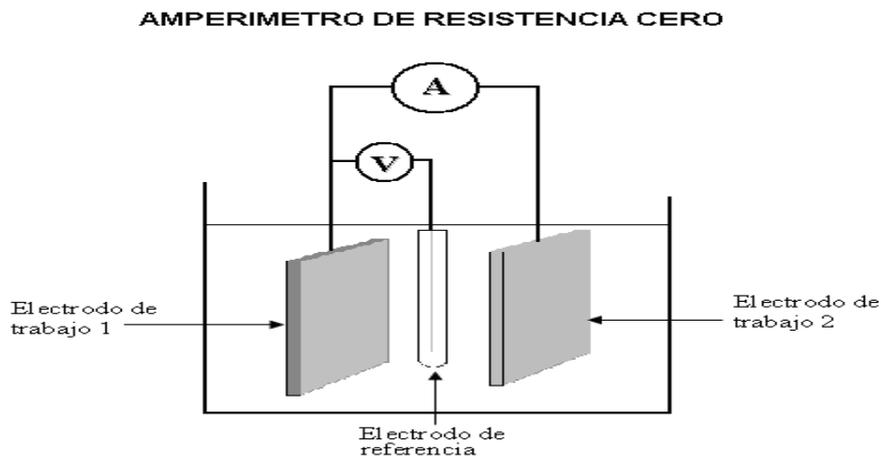
### 1.5 AMPERÍMETRO DE RESISTENCIA CERO (ZRA)

El amperímetro de resistencia cero o ZRA por su siglas en inglés (Zero Resistance Ammeter), es utilizado para medir niveles de corriente muy bajos y con una alta precisión. Sin embargo, este método puede interferir con el circuito que se va a medir y puede ser sensible a la temperatura, es por esto que tiene un circuito de retroalimentación para mantener su exactitud sin caída de tensión alguna. Es una prueba que, en corrosión, habitualmente se utiliza para medir la corriente que fluye entre dos electrodos disimilares o par galvánico (26, 27)

### 1.6 RUIDO ELECTROQUÍMICO

El ruido electroquímico consiste en medir las fluctuaciones espontáneas de potencial y corriente, a circuito abierto, asociadas a los distintos procesos de corrosión a bajas frecuencias (menores a 10 Hz), de baja amplitud, señales débilmente estacionarias y fenómenos oscilatorios. El ruido electroquímico en potencial es medido y definido como las oscilaciones estocásticas del potencial electroquímico de un electrodo (trabajo) respecto a un electrodo de referencia o respecto a un electrodo nominalmente "idéntico". Esta señal puede indicar un

cambio en el estado termodinámico de los procesos de corrosión. El ruido electroquímico en corriente es medido y definido como las oscilaciones estocásticas de una corriente electroquímica entre dos electrodos “idénticos”, siendo un indicador del proceso cinético <sup>(19, 20)</sup>. Estas mediciones se pueden realizar tal como se presenta en la Figura 1.3.



**Figura 1.3 Montaje experimental para la medición de ruido electroquímico**

En los diagramas de series de tiempo y de espectro de frecuencias se puede analizar el ruido electroquímico mediante parámetros estadísticos, los cuales proporcionan información física de los fenómenos de corrosión <sup>(20, 21)</sup>.

### 1.6.1 POTENCIOSTATO COMO MEDIDOR DE PRECISIÓN <sup>(26, 27)</sup>

Un medidor normal de corriente usualmente se encuentra incorporado en los multímetros para medir la caída de corriente y voltaje a través de un resistor diferencial. Normalmente un multímetro de 3 ½ dígitos tiene un rango de corriente menor a 200mV, en consecuencia aumenta la caída de voltaje a través de la resistencia diferencial interna hasta 200 mV, cuando la actual corresponde al rango completo.

Por ejemplo, si se mide una corriente de  $100 \mu A$  en el rango de  $200 \mu A$ , en un voltímetro digital, entonces la resistencia diferencial interna es de 1 KOhm, a través del cual el voltaje es:

$$V = R \times I = 1000 \text{ Ohm} \times 100 \mu\text{A} = 100 \text{ mV} \quad (7)$$

Cuando se mide la corriente en circuitos electrónicos convencionales, esta caída de potencial puede ser despreciable. De acuerdo al potencial electroquímico sin embargo, esta caída de 100 mV puede ser muy importante; por ejemplo, las pendientes de Tafel a temperatura ambiente pueden variar 29 mV por década de corriente. Este ejemplo muestra drásticamente que para realizar las medidas electroquímicas, idealmente deberían utilizarse equipos con resistencia interna de cero.

Cualquier potencióstato puede ser utilizado como un amperímetro de resistencia cero y hacerlo es muy simple, se conecta el contraelectrodo al electrodo de referencia, y se usa el intervalo de la resistencia interna para definir el intervalo de corriente. Con esto la corriente aparece directamente en el medidor de corriente, y corresponde al límite de la corriente que sale de la terminal.

La polaridad de la corriente que pasa por el electrodo de trabajo es positiva si el medidor se desvía hacia la derecha. Si el margen interno de la resistencia no da la resolución requerida se puede introducir una externa (ver Figura 1.4, esquema del lado izquierdo).

Donde R es el rango de la resistencia externa. Para  $R=1 \text{ MOhm}$ ,

$$I = \frac{V}{R} = \frac{1V}{1 \mu\text{A}} \quad (8)$$

Un capacitor a través del rango de la resistencia externa se usa para disminuir el ruido. La constante de tiempo de  $R \cdot C$  debe estar en el orden de los ms para corrientes por debajo de  $1 \mu\text{A}$ , para corrientes menores  $R \cdot C$  debe ser de l orden de 100 ms hasta 1 s.

Ejemplo:  $1\text{nF} \times 1000 \text{ M}\Omega = 1\text{s}$  puede ser bueno para medir corrientes inferiores a 1nA.

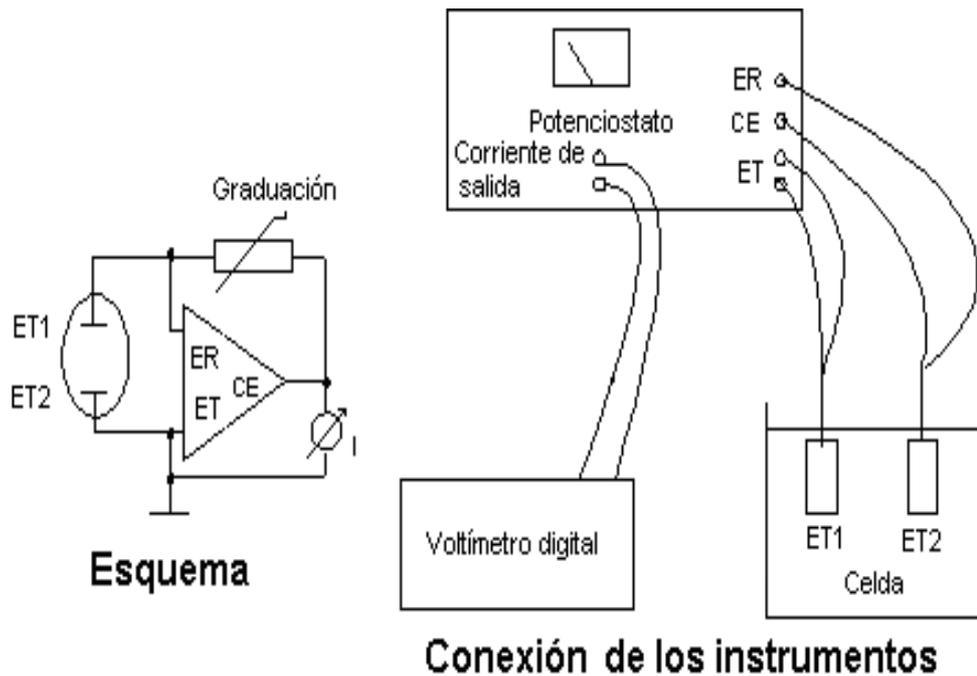


Figura 1.4 Potencióstato como amperímetro de resistencia cero<sup>(26)</sup>

### 1.6.2 RESISTENCIA DE RUIDO (*noise resistance*) (28, 29, 30)

La medición del ruido en potencial y corriente permite determinar la resistencia de ruido ( $R_n$ ) a través de la ley de Ohm:

$$R_n = \frac{\sigma V}{\sigma I} \quad (9)$$

La resistencia de ruido se define como la relación entre las desviaciones estándar de ruido de potencial y de corriente entre dos electrodos (31, 32), representada por la ecuación (9).

La idea de relacionar dichas magnitudes surgió de observar la buena correlación entre los registros de ruido de potencial y corriente. Por lo tanto, las variaciones en potencial se pueden considerar como una respuesta del sistema a las variaciones de corriente o viceversa. (31- 35)

Diversos autores han analizado la relación entre  $R_n$  y  $R_p$ . Algunos (30, 31) han demostrado que las dos son equivalentes. Sin embargo, todos estos análisis

asumen que el ruido en potencial puede modelarse como la acción del ruido en corriente a través de la impedancia metal-solución, como suele tratarse la  $R_p$ , por consiguiente se asume que  $R_n$  y  $R_p$  son equivalentes. (14, 15, 37, 38)

## 1.7 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (*Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS*) (39-43)

La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica es uno de los métodos electroquímicos utilizados en estudios de corrosión. Experimentalmente, consiste en aplicar una pequeña señal de potencial de corriente alterna ( $E$ ) al electrodo de trabajo y medir su respuesta en corriente ( $i$ ) a diferentes frecuencias; no obstante, en ciertas circunstancias, es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. Así el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial y tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada (39-43).

A esta relación de valores de impedancia y frecuencia se le denomina espectro de impedancias.

Los espectros de impedancias se analizan por medio de circuitos eléctricos análogos que se combinan con diferentes elementos, tales como resistencias ( $R$ ), capacitancias ( $C$ ), inductancias ( $L$ ), etc. A este tipo de combinaciones se les conoce como circuitos eléctricos equivalentes.

La impedancia es un término que describe la resistencia eléctrica ( $R$ ), en circuitos de corriente alterna (CA). En circuitos de corriente directa (CD), la relación entre la corriente ( $I$ ) y el potencial ( $E$ ) está dada por la ley de Ohm.

$$E = I \times R \quad (10)$$

Cuando se trata de una señal de corriente alterna la expresión cambia a:

$$E = I \times Z \quad (11)$$

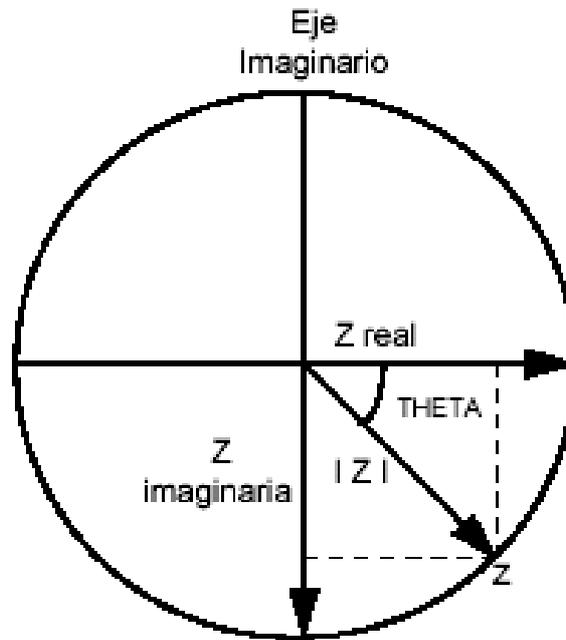


Figura 1.5 Vector Impedancia <sup>(39)</sup>

La impedancia en un circuito de corriente alterna (CA), depende de la frecuencia de la señal que es aplicada y definida como el número de periodos por segundo y la unidad de la frecuencia es Hertz (Hz). El desarrollo matemático para la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica permite describir a la impedancia de un sistema en términos de un componente real y un componente imaginario.<sup>(44 - 47)</sup>

La impedancia de un sistema electroquímico está definida por la magnitud  $|Z|$  y ángulo de fase  $\omega$ . El vector de impedancia se expresa como:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad (12)$$

Donde:

$$j = \sqrt{-1}, \text{ es la unidad imaginaria.} \quad (13)$$

f es la frecuencia

$$\omega = 2\pi f \quad (14)$$

$$Z' = |Z| \cos \theta \quad (\text{Componente real}) \quad (15)$$

$$Z'' = |Z| \sin \theta \quad (\text{Componente imaginaria}) \quad (16).$$

La impedancia a una frecuencia dada se puede simbolizar por medio de un punto ubicado al final del vector (Ver Figura 1.5), por lo tanto, las mediciones a varias frecuencias pueden ser representadas por un conjunto de puntos en el plano complejo. Esta representación se conoce como el Diagrama de Nyquist.

El diagrama de Nyquist es una representación gráfica de  $Z''$  vs  $Z'$ , la cual da información acerca de la resistencia del electrolito ( $R_e$ ) o resistencia a la solución ( $R_s$ ), la resistencia a la transferencia de carga que en algunos casos es conocida como la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) y la capacitancia de la interfase metal-electrolito ( $C_{dc}$ ), siendo los dos últimos parámetros de gran utilidad para determinar la velocidad de corrosión. Sobre este diagrama se pueden representar procesos sencillos de transferencia de carga, obteniéndose un semicírculo sobre el eje de resistencia (eje real), mientras que para procesos más complicados se presentan dos o más semicírculos en el límite de frecuencias altas. La intersección de la curva con el eje  $Z'$  corresponde al valor de la resistencia del electrolito. El límite de frecuencias bajas se presenta con la suma de la resistencia del electrolito y la resistencia a la transferencia de carga, es decir, el diámetro del semicírculo equivale a la resistencia a la transferencia de carga ( $R_t$ ).<sup>(44 - 47)</sup>

En el máximo de la semicircunferencia se calcula la capacidad de la doble capa (interfase metal-electrolito) dada por la ecuación 17 y se representa en la Figura 1.6.

$$\frac{1}{\omega C_{dc}} = R_t \quad (17)$$

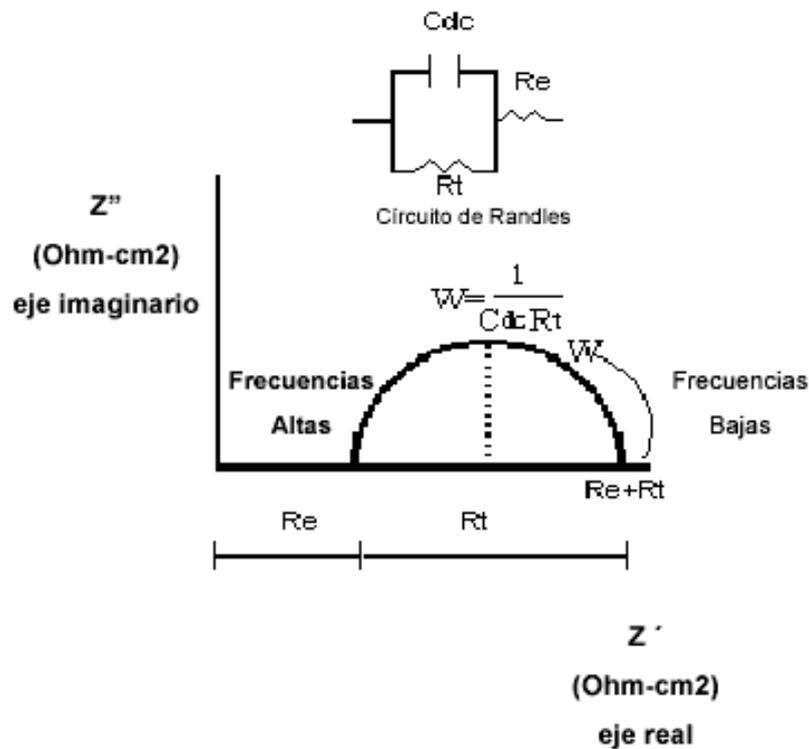
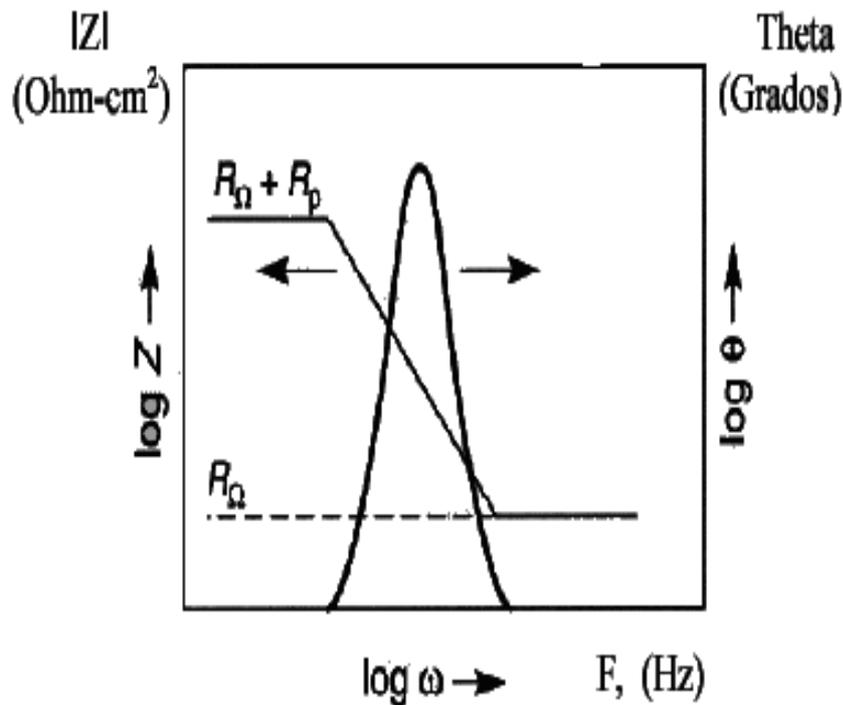


Figura 1.6 Diagrama de Nyquist con un circuito de Randles <sup>(39)</sup>

Los diagramas de Bode son la variación del valor absoluto de la impedancia  $Z$  con respecto a la frecuencia, generalmente se grafica en escala logarítmica. La presencia de resistencias en el circuito provoca mesetas horizontales, mientras que los capacitores arrojan pendientes negativas. Estos diagramas también ofrecen información acerca de la resistencia del electrolito y de la resistencia a la transferencia de carga, a altas y bajas frecuencias respectivamente. La extrapolación de la línea recta de valor menos uno (-1) con el eje  $|Z|$  arroja el valor de la capacidad de la doble capa ( $C_{dc}$ ). Lo anterior se representa en la Figura 1.7. <sup>(45 - 47)</sup>

$$|Z| = \frac{1}{C_{dc}} \quad (18)$$

Figura 1.7 Diagrama de Bode <sup>(39)</sup>

## 1.8 SENSORES ELECTROQUÍMICOS

Los sensores electroquímicos transforman el efecto de la interacción electroquímica entre el analito y el electrodo en una señal eléctrica útil. Dicho efecto puede estar estimulado eléctricamente o puede ser el resultado de la iteración espontánea (en condiciones de corriente nula). Los dispositivos basados en estos principios son los sensores voltamperométricos (electrodos sólidos inertes y electrodos modificados químicamente) o los sensores potenciométricos (electrodos redox, pero especialmente los electrodos selectivos de iones). <sup>(48 - 50)</sup>

Bajo la denominación de sensores electroquímicos se agrupan tres tipos específicos de sensores:

- Electrodo de primer tipo.

Consta de un metal en equilibrio termodinámico entre los átomos del metal y sus correspondientes cationes en solución. Como ejemplo se puede mencionar al electrodo de referencia de cobre/sulfato de cobre ( $\text{Cu}/\text{CuSO}_4$ )<sup>(49)</sup>.

- Electrodo del segundo tipo.

Este electrodo consiste en tener el metal cubierto por una sal soluble que contenga el mismo ión que el metal y expuesto a una solución que contenga sal soluble del mismo anión que cubre al metal. Se tienen dos fases en equilibrio establecidas entre el metal y su catión en la sal soluble y entre el anión de esta sal y el anión de la solución. Como ejemplo se tiene el electrodo de plata cloruro de plata ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ )<sup>(49)</sup>.

- Electrodo del tercer tipo.

Consisten en electrodos de oxido-reducción. Constan de un metal inerte (como Pt) inmerso en una solución que contiene dos especies solubles de una sustancia (por ejemplo  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ), el metal simplemente actúa como medio para la transferencia de electrones entre las dos formas. Este tipo de electrodos difieren de los de primer tipo solo en que se tienen los dos estados de oxidación presentes en la solución, mientras que en los electrodos de primer tipo se tiene solo un estado de oxidación del material<sup>(49)</sup>.

### 1.8.1 Características de un electrodo de referencia

Un electrodo de referencia debe cumplir con las siguientes características.

- Tener un potencial estable con respecto al tiempo.
- Cumplir con la ecuación de Nernst para especies inmersas en solución. El potencial debe estar definido termodinámicamente por una reacción reversible.
- Conocer la demanda de transferencia de carga requerida por el instrumento sin que cambie el potencial (ser no polarizable).

- Poder regresar a su potencial de equilibrio en caso de sufrir una polarización accidental.
- Si es del segundo tipo, el material sólido que cubre al metal debe ser soluble sólo en el electrolito.<sup>(48 - 50)</sup>

Normalmente el tiempo de estabilidad se considera como la propiedad más importante, pues de esto depende que se puedan utilizar de manera rápida y sistemática.

# Capítulo 2

## **2. DESARROLLO EXPERIMENTAL**

### **Ensayos realizados:**

- Pérdida de peso
- Curvas de polarización
- Amperímetro de resistencia cero (ZRA)
- Ruido electroquímico
- Impedancia de espectroscopia electroquímica

Para llevar a cabo la parte experimental del presente trabajo fue necesario realizar un proceso de limpieza y preparación de las superficies a exponer en el medio agresivo.

Este procedimiento se aplicó a todas las placas de acero y cobre que fueron utilizadas durante las pruebas electroquímicas y bajo las distintas condiciones de temperatura.

El electrolito utilizado para este trabajo en específico fue tomado de la norma ASTM G-97 que es utilizado como medio para evaluar ánodos de magnesio para aplicaciones subterráneas, cuya preparación consiste en mezclar 0.5 g de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  con 0.1 g de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , disolver en 1000 mL de agua destilada. En lo que respecta al presente trabajo este electrolito se refiere como “solución simuladora de suelo”.

### **2.1 LIMPIEZA DE MATERIAL**

Los materiales utilizados fueron placas de acero 1018 y cobre comercial de 2 cm x 2 cm.

El proceso de limpieza inicia utilizando papel lija de diferentes tamaños, empezando por el de grano más grueso y terminando con el de grano más fino que se disponía. Estos fueron utilizados en el siguiente orden 240, 320, 400, 600, 1000 y 1200, una vez que se tienen las superficies libres de cualquier daño

visible se procede a secar con acetona para su posterior uso en cada prueba electroquímica realizada.<sup>(7, 8)</sup>

## 2.2 PÉRDIDA DE PESO

Una vez limpias (ver punto 2.1) y secas las placas, se procedió a pesarlas en una balanza analítica para obtener el peso inicial promedio de cada placa, posteriormente se sujetaron con hilo nylon que sirvió para introducirlo al contenedor de la solución simuladora de suelo. El volumen de electrolito utilizado por placa durante las diferentes pruebas fue considerando en base a la norma ASTM G 31-72 que es de 20 ml/cm<sup>2</sup> de área expuesta.<sup>(51, 52, 53)</sup>

La prueba de pérdida de peso inicia al introducir las placas en el electrolito, y al final de un período de 30 días se retiraron estas y se sometieron a limpieza química.

La limpieza química se llevó a cabo de acuerdo a la norma ASTM G1-90, para el acero con designación C.3.5 y cobre con designación C.2.1 se utilizó una solución decapante respectivamente. Después de la limpieza química se secaron con acetona y pesaron para obtener el peso final y con la diferencia de pesos se calculó la velocidad de corrosión<sup>(22 - 25)</sup>.

Para llevar a cabo la limpieza química se realizó previamente una curva de calibración para medir el tiempo de inmersión de las placas antes de que éstas sufran sobre-ataque y esto cause una pérdida de material innecesaria y que afecte el trabajo realizado. La curva de calibración se realizó para cada material haciendo ciclos de inmersión del mismo tiempo y registrando la pérdida de peso de cada inmersión. Graficando la pérdida de peso vs tiempo se obtienen dos líneas rectas con pendientes diferentes, la primera corresponde a la eliminación de los productos de corrosión y la segunda al sobre-ataque del material, así se obtiene el número de ciclos de limpieza permitidos antes de sobre-atacar el material<sup>(22, 23)</sup>.

Numero de prueba	Material	Condición de Exposición	Tiempo de inmersión	Tiempo en el que se retiraron las muestras	Electrolito
1	Acero 1018	Aireación normal	4 semanas	Una placa cada semana	CaSO <sub>4</sub> - Mg(OH) <sub>2</sub>
2	Acero 1018	Aireación normal	4semanas	Al finalizar las 4 semanas	CaSO <sub>4</sub> - Mg(OH) <sub>2</sub>
3	Cobre comercial	Aireación normal	4semanas	Al finalizar las 4 semanas	CaSO <sub>4</sub> - Mg(OH) <sub>2</sub>
4	Acero 1018	Sin oxígeno*	4 semanas	Al finalizar las 4 semanas	CaSO <sub>4</sub> - Mg(OH) <sub>2</sub>
5	Cobre comercial	Sin oxígeno*	4 semanas	Al finalizar las 4 semanas	CaSO <sub>4</sub> - Mg(OH) <sub>2</sub>

**Tabla 1 Ensayo de pérdida de peso**

\*Para la condición de exposición sin oxígeno se burbujeó gas nitrógeno durante una hora y se cerró herméticamente el frasco donde se llevó a cabo la prueba.

Todas las pruebas se realizaron por triplicado para cada material y condición.

### 2.2.1 MATERIAL

- Papel lija (240, 320, 400, 600, 1000, 1200)
- Hilo nylon
- Electrolito CaSO<sub>4</sub> - Mg(OH)<sub>2</sub>
- 24 Frascos con tapa de 150mL
- Balanza analítica SARTORIUS
- Solución decapante para Cu, tomada de la norma ASTM G 1 con designación C.2.1
- Solución decapante para Fe, tomada de la norma ASTM G 1 con designación C.3.5
- Pinzas
- Cinta de aislar

Número de prueba	Número de placas de acero 1018	Número de placas de cobre comercial
1	12	-
2	-	3
3	3	-
4	-	3
5	3	-

Tabla 2 Número de placas utilizadas para la prueba de pérdida de peso

### 2.3 CURVAS DE POLARIZACIÓN

Teniendo la muestra limpia (ver punto 2.1) y seca se procede a realizar el montaje del dispositivo. El dispositivo consta de un arreglo de 3 electrodos, un electrodo de calomel saturado como referencia (ECS), un contraelectrodo o electrodo auxiliar (Pt), y un electrodo de trabajo (Fe, Cu), esto conectado al potenciostato “Thales IM6e impedance spectrum analyzer” el cual se encuentra conectado a su vez a una computadora donde se guardan los datos para su posterior análisis.

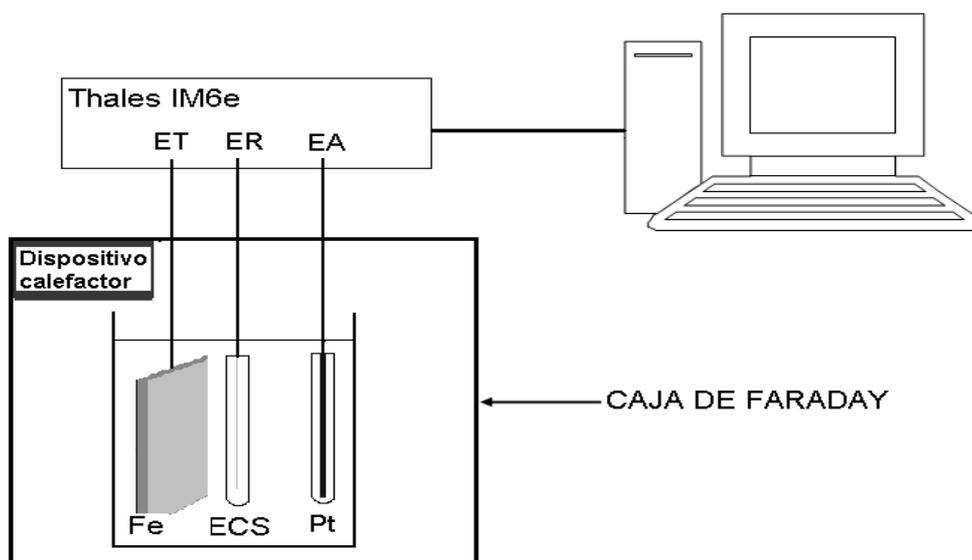


Figura 2.1 Arreglo de tres electrodos para pruebas electroquímicas

Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente de 25°C y a 35°C. Antes de realizar las pruebas se esperó el tiempo de estabilización de potencial.

Para obtener la temperatura de 35°C se diseñó y construyó un dispositivo calefactor incluido dentro de la caja de Faraday. Este montaje se realizó con elementos resistivos cerámicos y un pequeño ventilador para homogenizar la temperatura dentro de la caja. Para evitar las pérdidas de calor fue necesario aislar térmicamente la caja con placas de corcho de 1 cm de espesor.

Material	Temperatura (°C)	$\eta_a$ (mV)	$\eta_c$ (mV)	Velocidad de barrido <sup>(22)</sup> (mV/s)
Acero 1018	25	500	-200	1.66
	35	500	-200	1.66
Cobre comercial	25	400	-300	1.66
	35	400	-300	1.66

Tabla 3. Condiciones bajo las que se realizaron las curvas de polarización

## 2.4 AMPERÍMETRO DE RESISTENCIA CERO (ZRA)<sup>(54, 55, 56)</sup>

Para esta prueba se utilizó un potencióstato Gill ACM, modelo 802. La prueba se realizó a temperatura ambiente de 25°C.

### 2.4.1 CIRCUITO ABIERTO

Con la muestra limpia (ver punto 2.1) y seca se procede a realizar el montaje del equipo. Esta prueba consistió en introducir en las soluciones simuladoras de suelo, una placa de acero 1018 y una de cobre comercial de 2 cm \* 2 cm separadas, con las caras de frente y paralelas. Se sujetaron con caimanes independientes, los cuales se cortocircuitaban sólo cuando se realizaba la medición. Esto era una vez al día durante una hora, tratando de que el espacio entre cada medición fuera de 24 h, durante los 15 días que duró el ensayo.

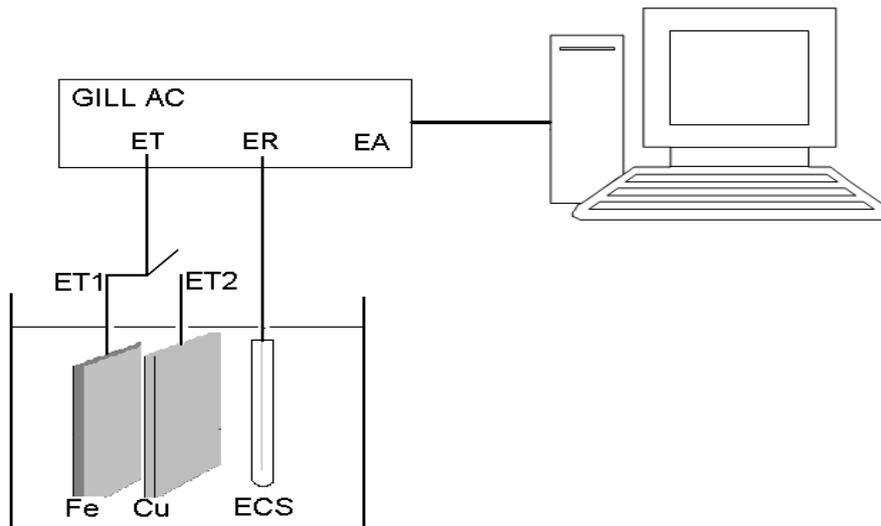


Figura 2.2 Arreglo de circuito abierto para ZRA

#### 2.4.2 CIRCUITO CERRADO

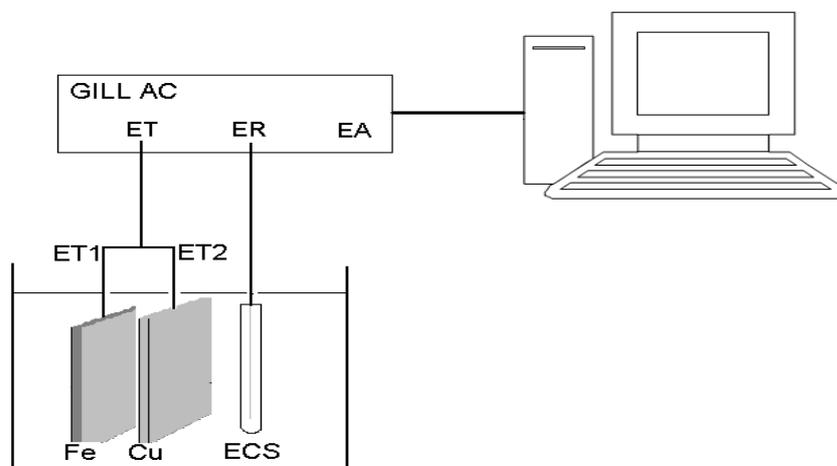


Figura 2.3 Arreglo de circuito cerrado para ZRA

Teniendo la muestra limpia (ver punto 2.1) y seca se procede a realizar el montaje del equipo. Esta prueba consistió en introducir en la solución simuladora de suelo, una placa de acero 1018 y una de cobre comercial de 2 cm\* 2 cm separadas una distancia aproximada de 1 cm, con las caras de frente y paralelas, éstas sujetas con caimanes, las cuales se mantuvieron en cortocircuito durante los 15 días que duró la prueba. Las mediciones se realizaron una vez al

día durante una hora, tratando de que el intervalo entre cada medición fuera de 24 h.

## 2.5 RUIDO ELECTROQUÍMICO <sup>(36, 37)</sup>

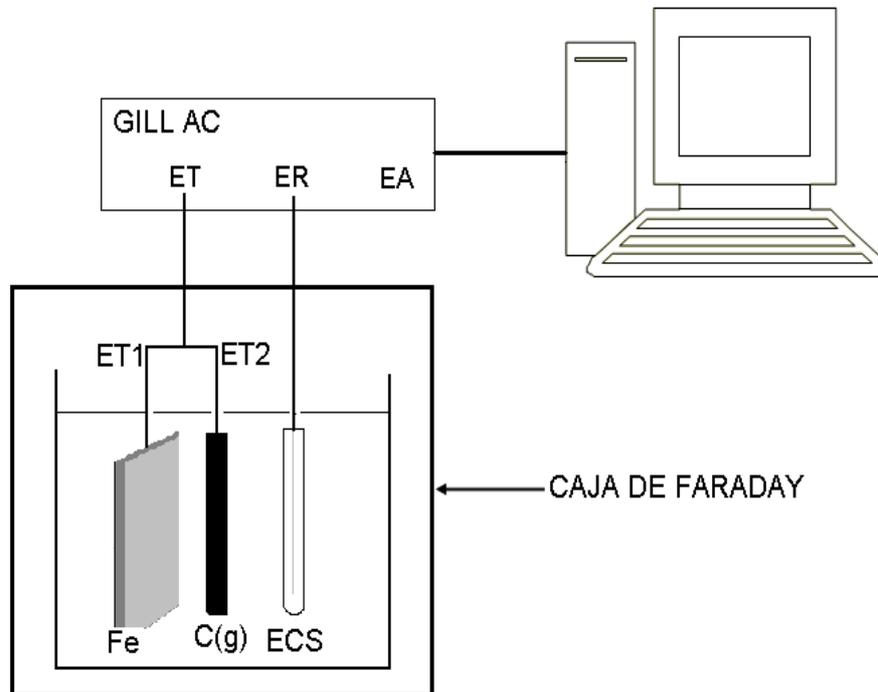


Figura 2.4 Arreglo para ruido electroquímico

Para esta prueba se utilizó un potencióstato Gill ACM, modelo 802, a temperatura ambiente de 25 °C. Para hacer el montaje del equipo se requiere tener la muestra limpia (ver punto 2.1) y seca. Para esta prueba fue necesario utilizar una caja de Faraday, la cual elimina los efectos de campos magnéticos ya que podrían interferir con la prueba debido a la alta sensibilidad que se tiene. Dentro de la caja de Faraday se realiza el siguiente arreglo:

En un vaso de precipitados se introduce la placa de acero 1018 que funcionará como electrodo de trabajo (ET1), un electrodo de carbón grafito conectado a la otra entrada de trabajo (ET2) y un electrodo de calomel conectado a la conexión de electrodo de referencia.

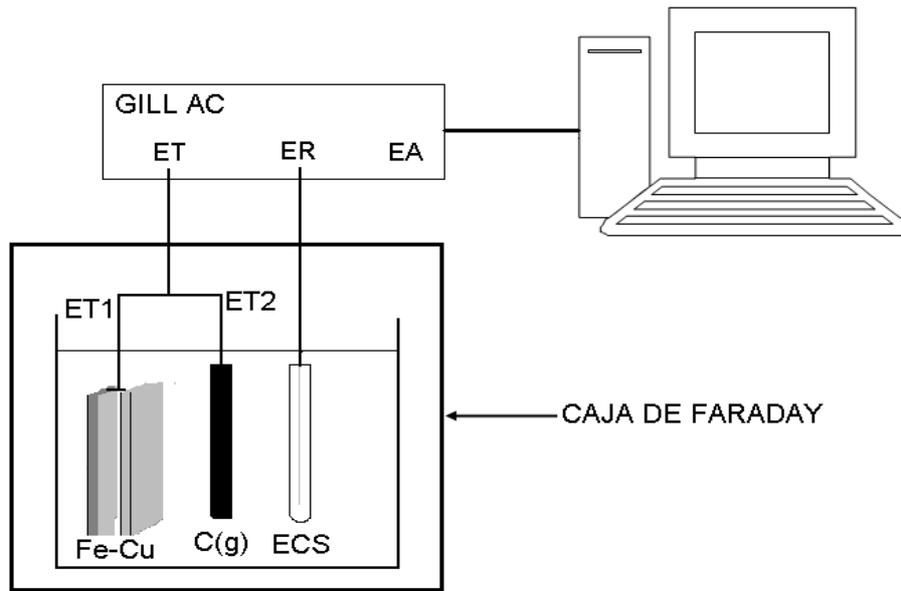


Figura 2.5 Arreglo para ruido electroquímico del par galvánico

Para las pruebas de ruido electroquímico para el par galvánico (Fe-Cu) se cortocircuitaron las placas de acero y cobre, las cuales fueron conectadas al electrodo de trabajo (ET1), a la segunda entrada (ET2) se conectó una barra de carbón grafito y como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de calomel saturado.

Los parámetros utilizados en esta prueba son de 1024 puntos registrando un dato cada 0.5 s. <sup>(23, 40)</sup> Las mediciones de ruido electroquímico se realizaron una vez al día durante tres semanas, registrando la corriente y el potencial. Estas condiciones de medición se emplearon para el acero 1018 y para el par galvánico a temperatura de 25 °C.

## 2.6 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA <sup>(9, 13, 42)</sup>

El montaje del equipo se realizó una vez que se tiene la muestra limpia (ver punto 2.1) y seca. Para esta prueba fue necesario el uso de la caja de Faraday con un dispositivo calefactor que se ocupó en las curvas de polarización.

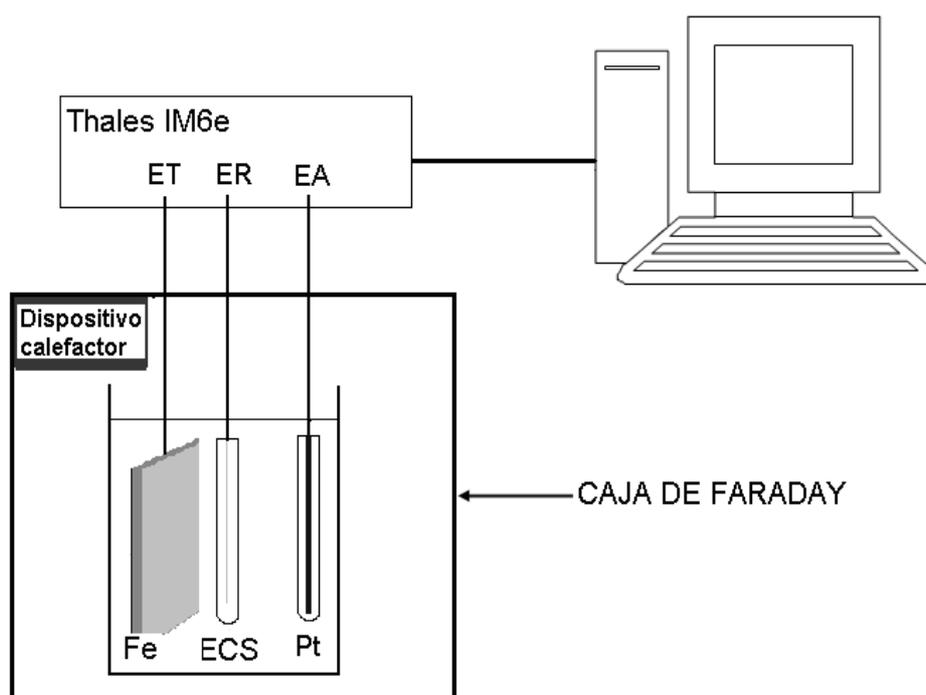


Figura 2.6 Arreglo para realizar prueba de impedancia

La prueba de espectroscopia de impedancia electroquímica se realizó sólo para el acero 1018 con el arreglo de 3 electrodos: un electrodo de trabajo (Fe), un contraelectrodo (Pt) y un electrodo de referencia (ECS), conectado al potencióstato "Thales IM6e impedance spectrum analyzer" bajo las siguientes condiciones:

Variable	Condición
Temperatura del electrolito	25 °C y 35 °C
Tiempo de exposición	3 semanas
Amplitud	10 mv
Límite superior de frecuencia	1E+4Hz
Límite inferior de frecuencia	1E-2Hz
Número de datos	10 por década logarítmica

Tabla 4 Parámetros para la prueba de impedancia

# Capítulo 3

### **3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS**

A continuación se presentan las propiedades de la solución simuladora de suelo con el que se realizaron las pruebas.

<b>Electrolito</b>	<b>pH</b>	<b>Conductividad Siemens/m</b>	<b>Resistividad Ohm cm</b>	<b>Temperatura °C</b>
CaSO <sub>4</sub> - Mg(OH) <sub>2</sub>	8.04	1.32	701	25

**Tabla 5. Propiedades de la solución simuladora de suelo**

En la siguiente tabla se presenta la composición química típica del material utilizado para las pruebas electroquímicas.

	<b>C % Peso</b>	<b>Mn % Peso</b>	<b>P % Peso</b>	<b>S % Peso</b>	<b>Cu % Peso</b>
Acero 1018	0.15-0.20	0.60-0.90	0.04 (máx.)	0.05 (máx.)	-
Cobre comercial	-	-	-	-	99.99

**Tabla 6. Composición química de los materiales utilizados**

#### **3.1 COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DEL ACERO EN LA SOLUCION SIMULADORA DE SUELO.**

De acuerdo al diagrama Potencial-pH mostrado en la Figura 3.1, el comportamiento de acero enterrado en suelo, dependiendo del pH del mismo, oscila entre los dominios de corrosión y pasivación siendo esto último debido a la formación de una capa de magnetita, la cual puede transformarse a hematita en función del contenido de oxígeno del medio, esto desde un punto de vista termodinámico.

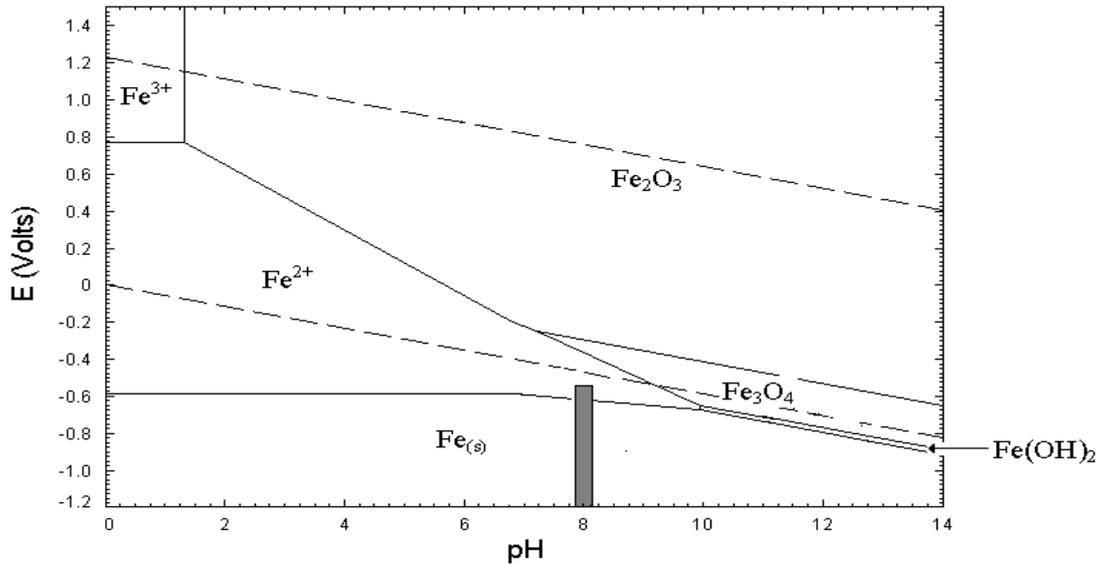


Figura 3.1 Diagrama potencial -pH para el hierro <sup>(54)</sup>

### 3.1.1 PÉRDIDA DE PESO

En la Figura 3.2 se presenta la gráfica que muestra la variación de la pérdida de peso, determinada gravimétricamente en función del tiempo, de un acero 1018 sumergido en el electrolito en condiciones de aireación normal. Como puede observarse la pérdida de peso crece linealmente con el tiempo de inmersión.

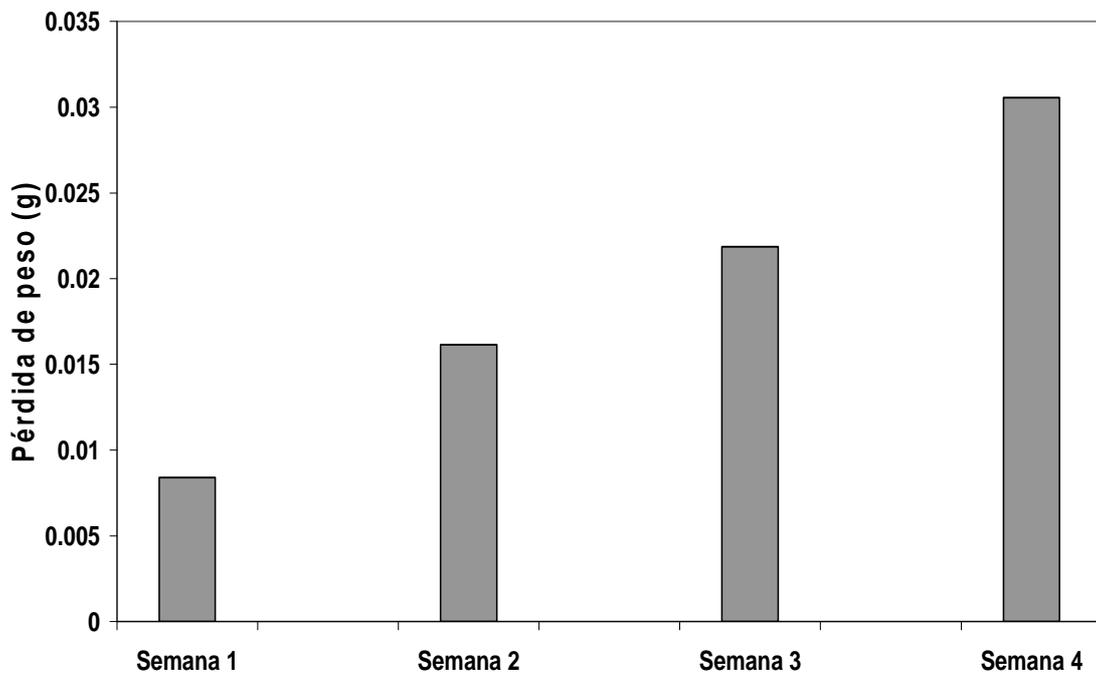


Figura 3.2 Prueba de pérdida de peso de acero en cuatro semanas con aireación normal

Se debe considerar que para determinar la velocidad de corrosión las probetas se han limpiado químicamente de los productos de corrosión que se hubieran podido formar, por lo que estos valores corresponden a la velocidad de corrosión sin tomar en cuenta la posible protección conferida por las posibles películas pasivantes formadas.

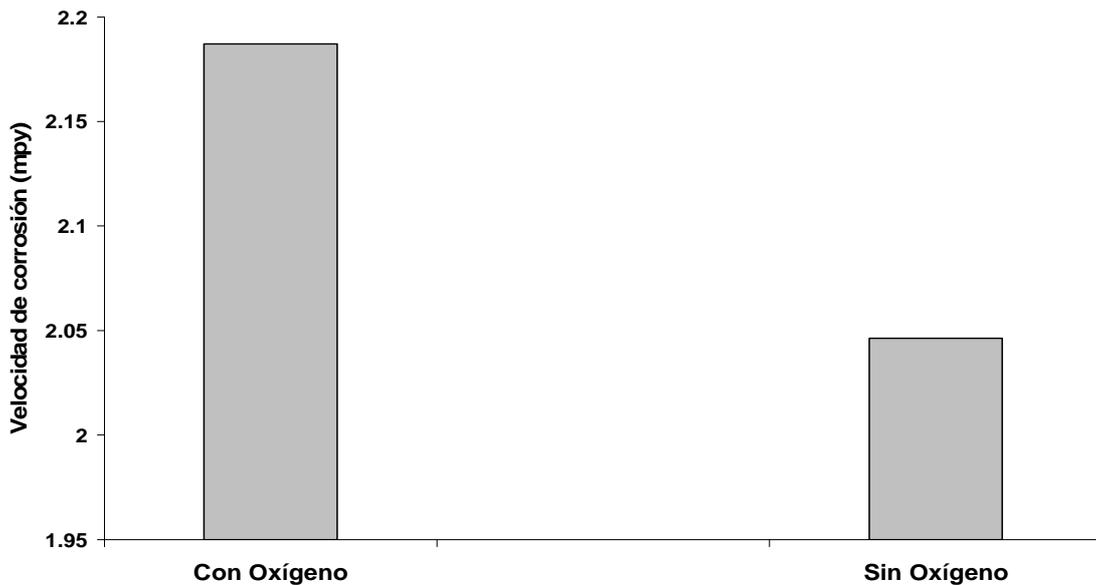


Figura 3.3 Velocidad de corrosión en mpy para acero en presencia y ausencia de oxígeno por la técnica de pérdida de peso

En la Figura 3.3 se presentan valores de velocidad de corrosión para el acero a igual tiempo de inmersión, pero en función del contenido de oxígeno. Como se esperaba, en presencia de oxígeno la velocidad de corrosión es mayor por la naturaleza oxidante del mismo.

### 3.1.2 CURVAS DE POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICAS

Para caracterizar electroquímicamente el comportamiento del acero en la solución simuladora de suelo se obtuvieron las correspondientes curvas de polarización. La Figura 3.4 presenta el efecto de la temperatura, que es el de desplazar la curva de polarización hacia potenciales más positivos, con esto se esperaría tener una mayor velocidad de corrosión a mayor temperatura, pero para este caso en particular se observa que las curvas de polarización no difieren significativamente por lo que los valores del potencial de corrosión

obtenidos son de -610 mV a temperatura ambiente y -580 mV a 35°C, los cuales están dentro del orden de magnitud esperable para el acero en una solución acuosa.

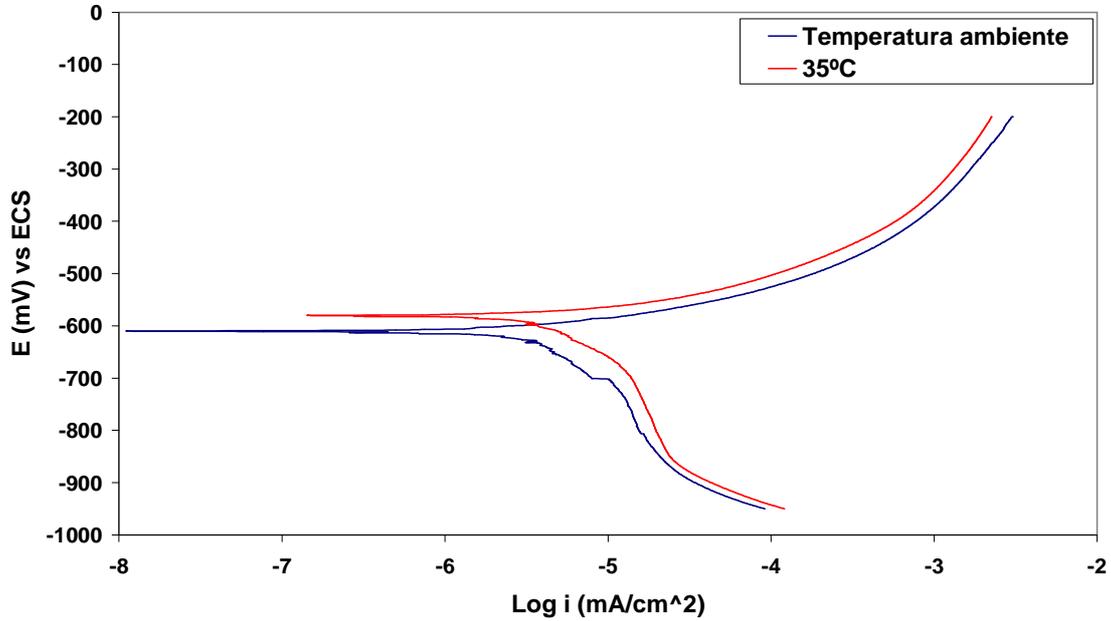


Figura 3.4 Curvas de polarización de acero

El comportamiento anódico del acero en la solución corresponde al de un proceso de corrosión activo, es decir no presenta evidencias de pasivación.

A continuación se presenta el desarrollo matemático para obtener la velocidad de corrosión a partir de las ecuaciones de las rectas de Tafel obtenidas de la Figura 3.4

	Temperatura	
	25°C	35°C
<b>Ecuación anódica</b>	$y = 359.68X + 701.05$	$y = 365.33X + 756.8$
<b>Ecuación catódica</b>	$y = -141.3X - 1528.1$	$y = -132.82X - 1477$
<b>Potencial de corrosión</b>	-610 mV	-580 mV

Tabla 7 Ecuaciones de las rectas de Tafel para acero

Igualando la ecuación al valor del potencial de corrosión y despejando X se tiene:

$$X = \frac{-610 - 701.05}{359.68} = -3.6450$$

Obteniendo el antilogaritmo:

$$10^{(-3.6450)} = 2.2664E-4 \frac{mA}{cm^2}$$

Mediante las leyes de Faraday se calcula la velocidad de corrosión en mpy (mili pulgadas por año)

$$2.2664E-4 \frac{mA}{cm^2} \times \frac{1A}{10^3 mA} \times \frac{1C}{A-s} \times \frac{1eq}{96500C} \times \frac{1molFe}{2eq} \times \frac{55.84g}{1molFe} \times \frac{1cm^3}{1g} \times \frac{1in}{2.54cm} \\ \times \frac{10^3mlin}{1in} \times \frac{3600s}{1hr} \times \frac{24hr}{1día} \times \frac{365día}{1año} = 0.8134mpy$$

Este mismo procedimiento se ocupó para obtener la velocidad de corrosión a 35°C con sus respectivas ecuaciones.

Técnica utilizada	Material	Condición	Temperatura	Velocidad de corrosión (mpy)
Pérdida de peso	Acero 1018	Aireación normal	25 °C	2.1871
		Sin oxígeno	25°C	2.0462
Curvas de polarización	Acero 1018	Aireación normal	25°C	0.8134
		Aireación normal	35°C	0.7874

Tabla 8 Valores de la velocidad de corrosión para acero

En la Tabla 8 se presentan los valores de velocidad de corrosión en mpy obtenidos mediante las técnicas de pérdida de peso y curvas de polarización a las dos temperaturas de estudio. Sin embargo, los valores obtenidos por la

técnica de curvas de polarización son significativamente menores que los obtenidos para las mismas condiciones experimentales, tal como se comprueba en la Tabla 8 en condiciones de aireación normal y temperatura de 25°C. Esta diferencia entre los valores de la velocidad de corrosión obtenidos gravimétricamente y electroquímicamente puede atribuirse a que en el caso electroquímico la velocidad de corrosión se determina en presencia de los productos de corrosión, los cuales son de naturaleza pasivante.

### 3.1.3 IMPEDANCIA

En la Figura 3.5 se presenta una comparación de los potenciales de corrosión a 25 °C y 35 °C siendo más positivos los de 35°C, durante los 15 días que se realizaron las pruebas de impedancia.

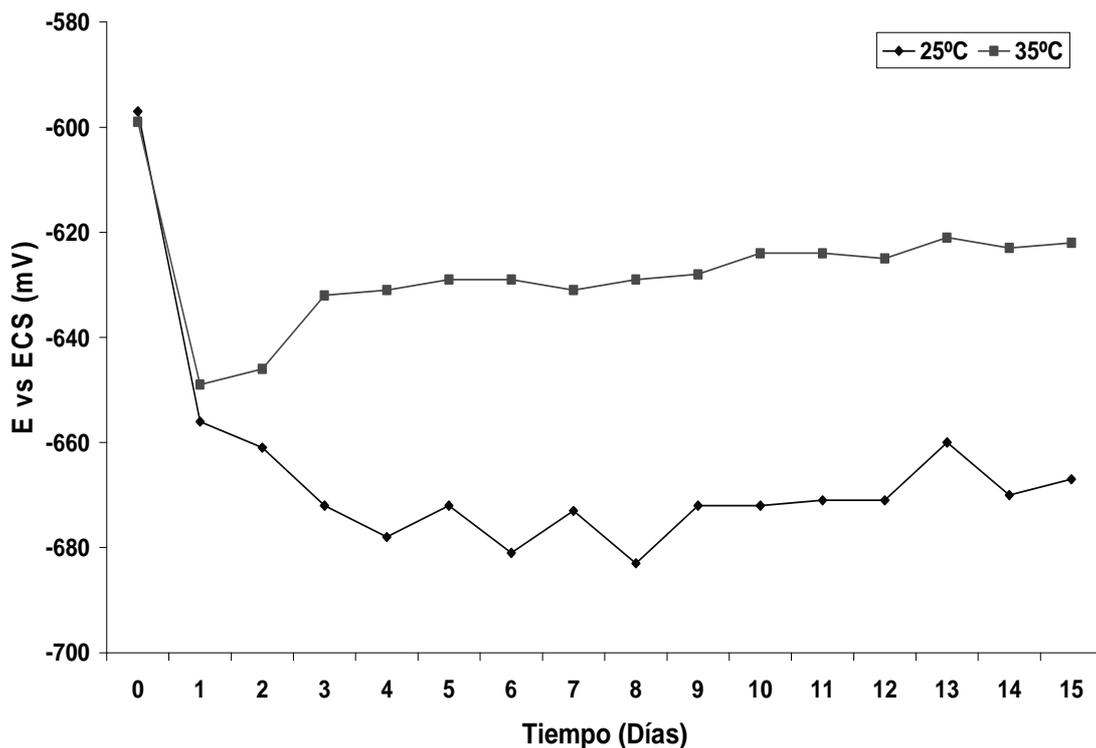


Figura 3.5 Potenciales de corrosión

Los diagramas de Nyquist del acero en función del tiempo, Figura 3.6 y 3.7, aparentan ser un proceso electroquímico de una sola constante de tiempo, sin embargo al observar el diagrama de Bode, ángulo de fase vs frecuencia, se

observa un cambio de pendiente lo que indica que se tienen dos constantes de tiempo, lo anterior confirma la posible formación de una película de productos de corrosión. Este comportamiento está presente en las dos temperaturas de estudio, aunque se aprecia con más claridad con la temperatura de 35°C, como se puede observar en la Figura 3.7.

En la Figura 3.7 se observa una región lineal a altas frecuencias, la causa de esto es por la presencia de poros conductores en la película de los productos de corrosión.<sup>(49)</sup>

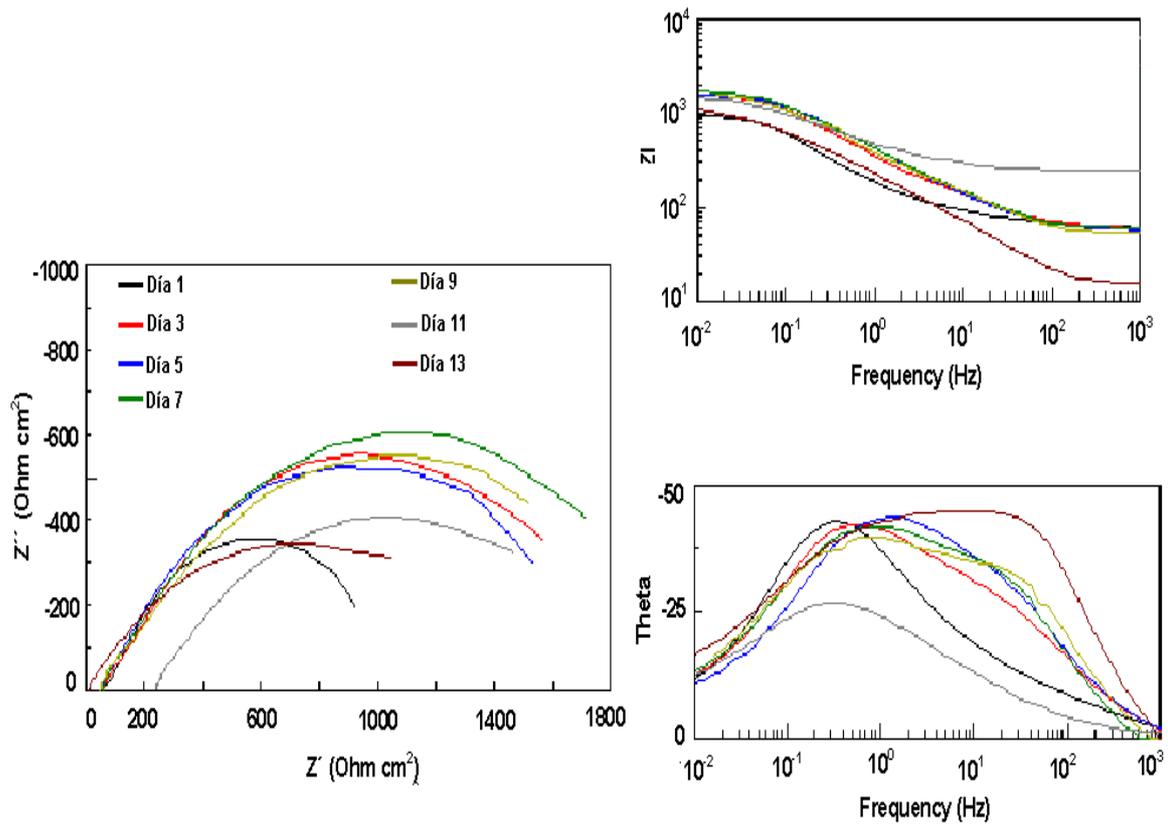


Figura 3.6 Diagramas de impedancia electroquímica de acero a temperatura ambiente

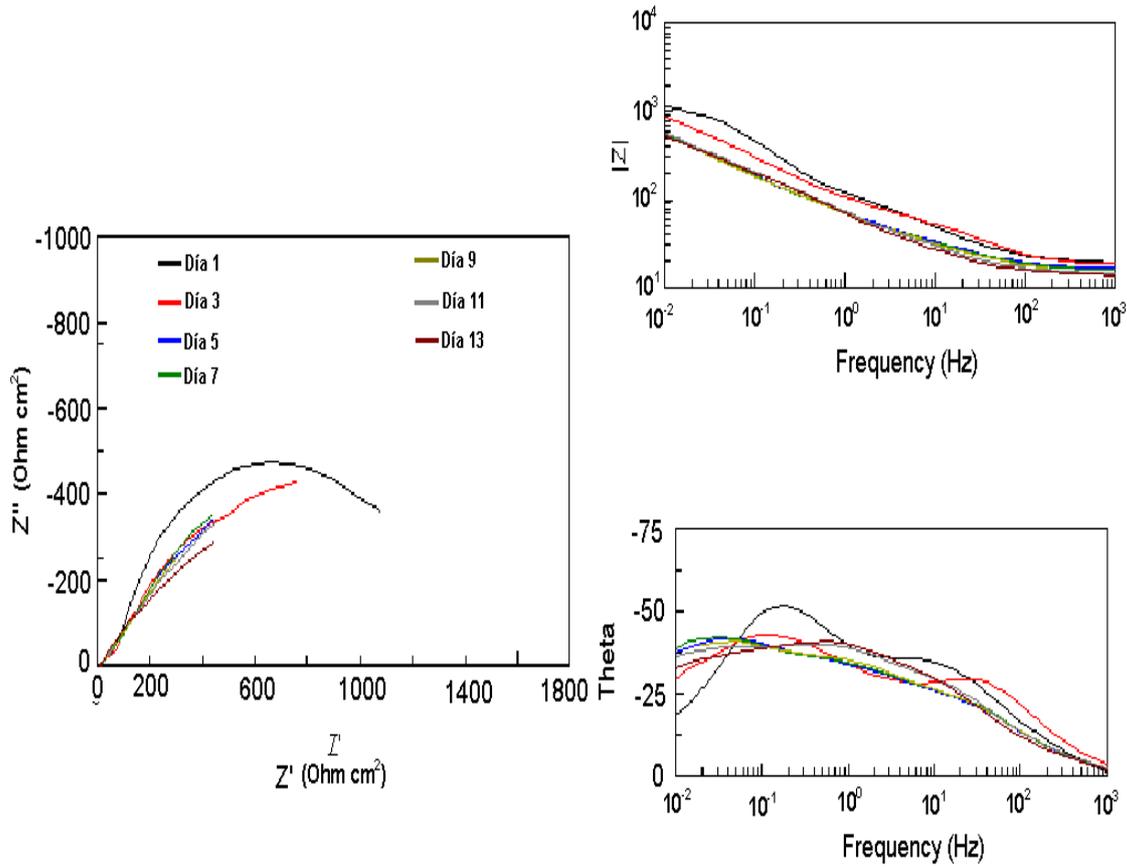


Figura 3.7 Diagramas de impedancia electroquímica de acero a 35°C

En las Figuras 3.6 y 3.7 se presentan los diagramas de impedancia de Nyquist y Bode para el acero estudiado para las dos temperaturas. A partir de estos diagramas se determinó el valor de  $R_{tc}$  para las dos temperaturas cuyos valores se presentan en las Figuras 3.9 y 3.10. En cada caso se determinó el correspondiente circuito eléctrico equivalente (Figura 3.8). La simulación con este circuito por lo que se refiere a los valores de  $R_{tc}$  se puede observar en la Figura 3.9 y 3.10.

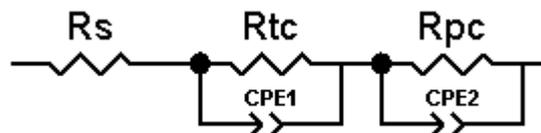


Figura 3.8 Circuito equivalente

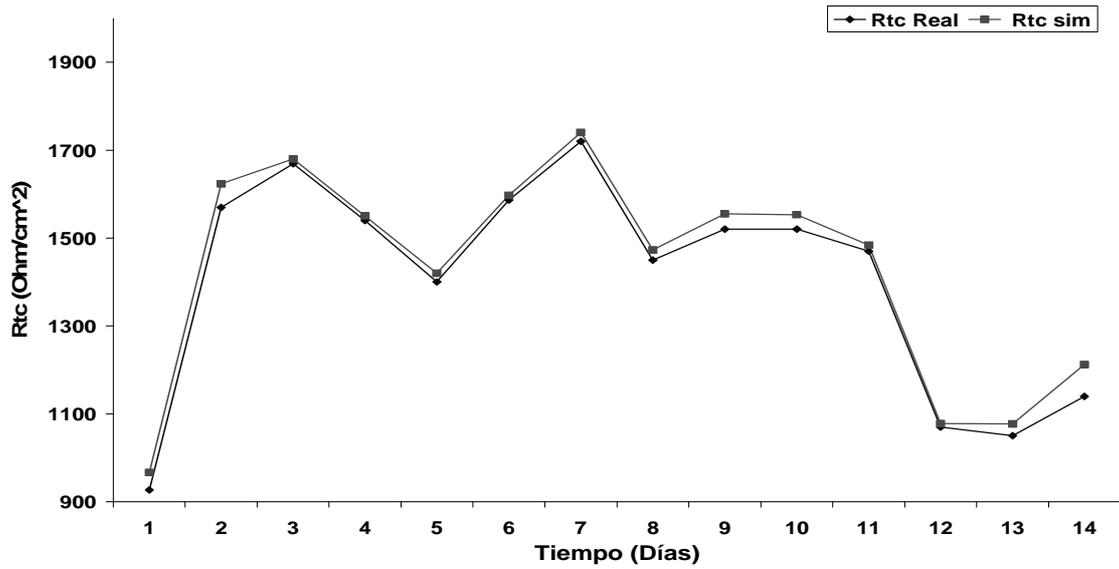


Figura 3.9 Rtc a temperatura ambiente vs tiempo

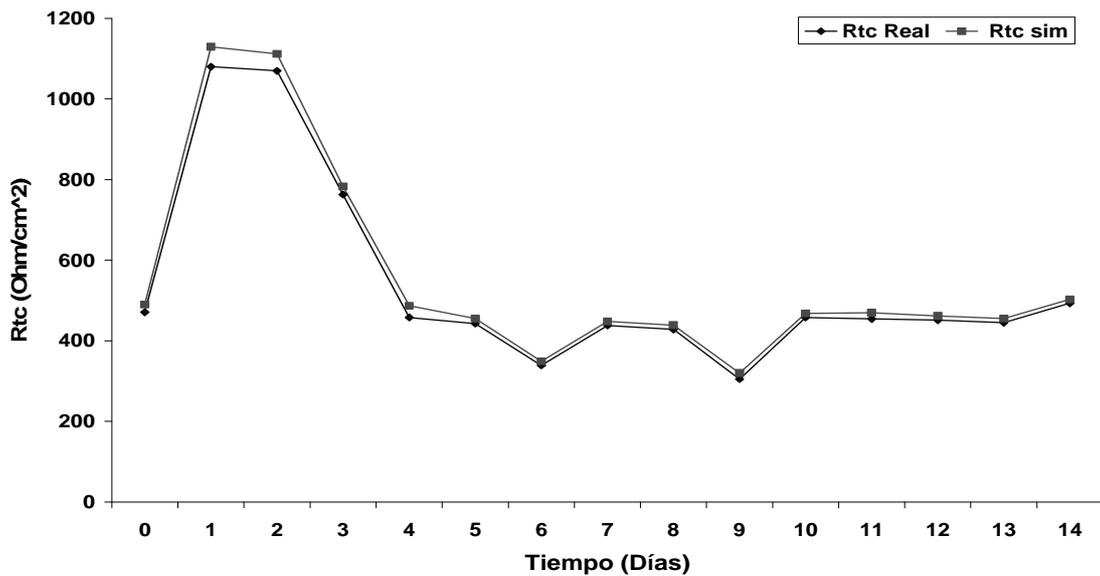


Figura 3.10 Rtc a 35°C vs tiempo

A temperatura ambiente, Figura 3.9, los valores de Rtc presentan una ligera tendencia a disminuir con el tiempo. Con base en este comportamiento puede suponerse que aún cuando se ha formado una película de productos de corrosión, la disminución en los valores de Rtc con el tiempo de inmersión, indicaría que ésta no contribuye a la resistencia a la corrosión del acero en el medio estudiado. En la Figura 3.10, después del cuarto día se presenta un

comportamiento prácticamente lineal y valores bajos de  $R_{tc}$ , lo que indica que a  $35^{\circ}\text{C}$  la película de los productos de corrosión no es de naturaleza protectora.

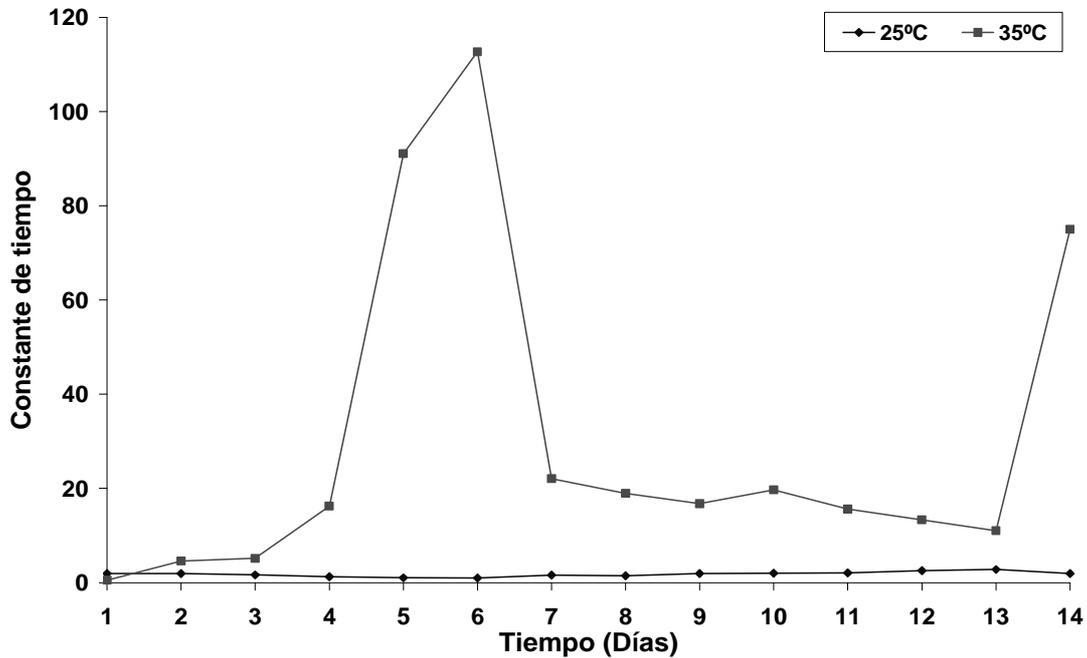


Figura 3.11 Comparación de las contantes de tiempo a temperatura ambiente y a  $35^{\circ}\text{C}$

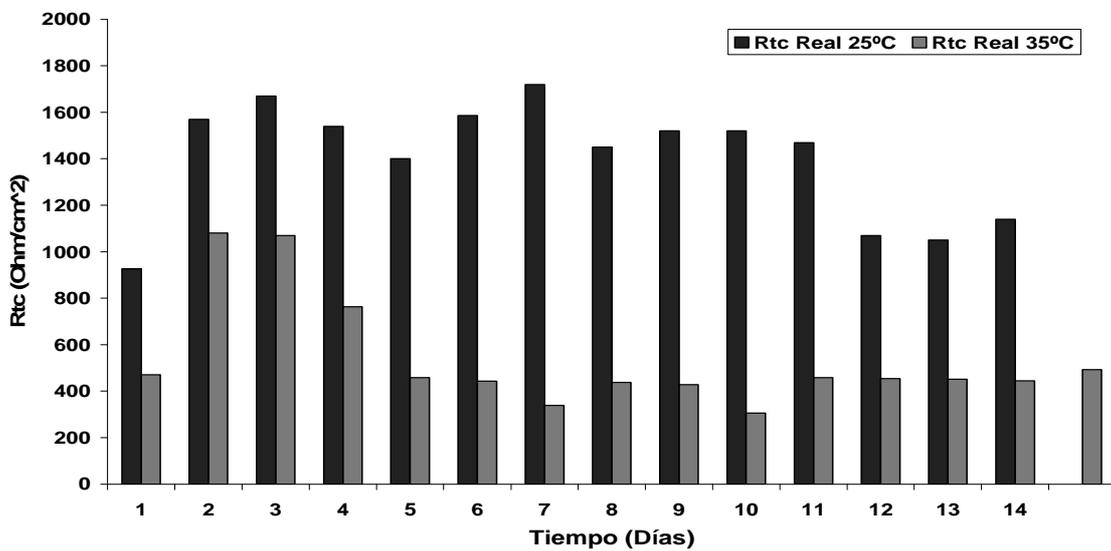


Figura 3.12 Comparación de  $R_{tc}$  a temperatura ambiente y  $35^{\circ}\text{C}$

En la Figura 3.11 se presenta una comparación de los valores de las contantes de tiempo obtenidas de la simulación realizada con el circuito equivalente de la Figura 3.8, para las dos temperaturas estudiadas. Se puede comprobar que los valores de  $R_{tc}$  a  $35^{\circ}\text{C}$  son menores (Figura 3.12). Este comportamiento avala el

obtenido anteriormente por la técnica de pérdida de peso (Tabla 8), proporcionando evidencia experimental de que los productos de corrosión formados a 35°C son de naturaleza menos protectora que los formados a temperatura ambiente.

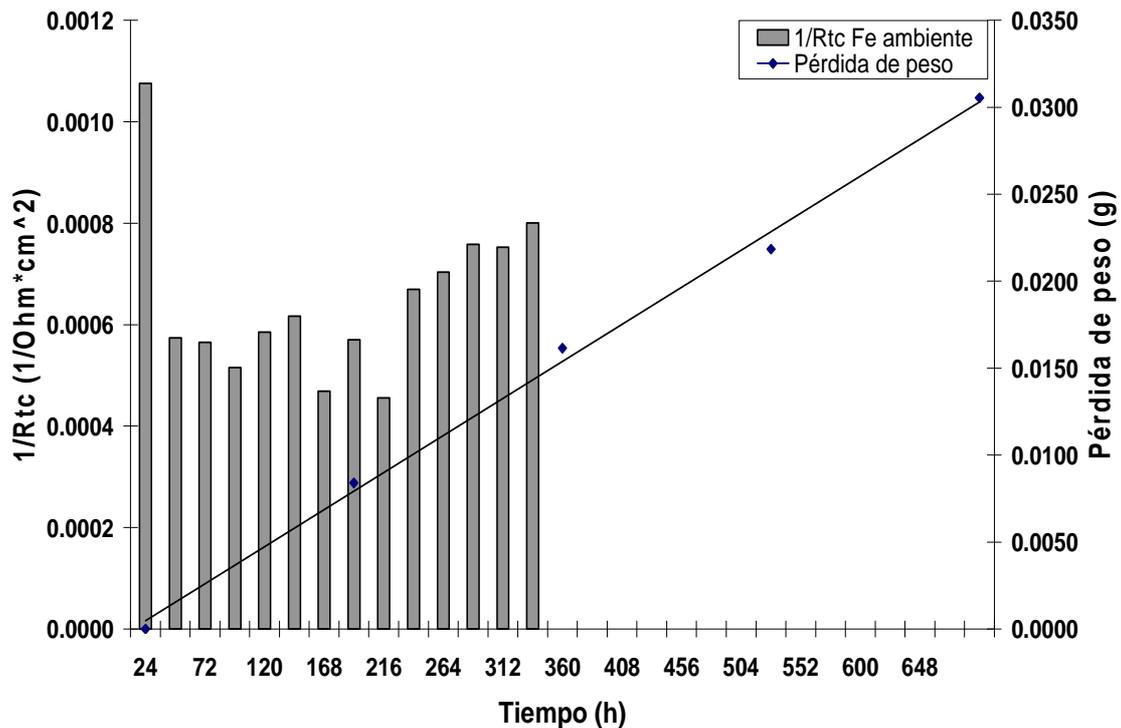


Figura 3.13 1/Rtc y pérdida de peso vs tiempo

En la Figura 3.13 se presentan los valores de la velocidad de corrosión obtenidos por pérdida de peso y por impedancia. En este último caso los valores se expresan como 1/Rtc, lo cual sería una medida aproximada de la velocidad de corrosión. Aunque son difícilmente comparables ambas magnitudes, sí queda claramente manifiesto que el incremento lineal de la velocidad de corrosión obtenida gravimétricamente no corresponde con el comportamiento de los valores de 1/Rtc, el cual es sensiblemente constante en función del tiempo de inmersión.

Por lo anteriormente señalado parece existir suficiente evidencia experimental para no establecer una relación directa entre los valores de corrosión gravimétricos y los obtenidos por técnicas electroquímicas. Parece más cercana a la realidad la evaluación de la velocidad de corrosión por técnicas electroquímicas, ya que en este caso se manifiestan las propiedades protectoras de los productos de corrosión y/o películas pasivantes formadas.

### 3.1.4 RUIDO ELECTROQUÍMICO

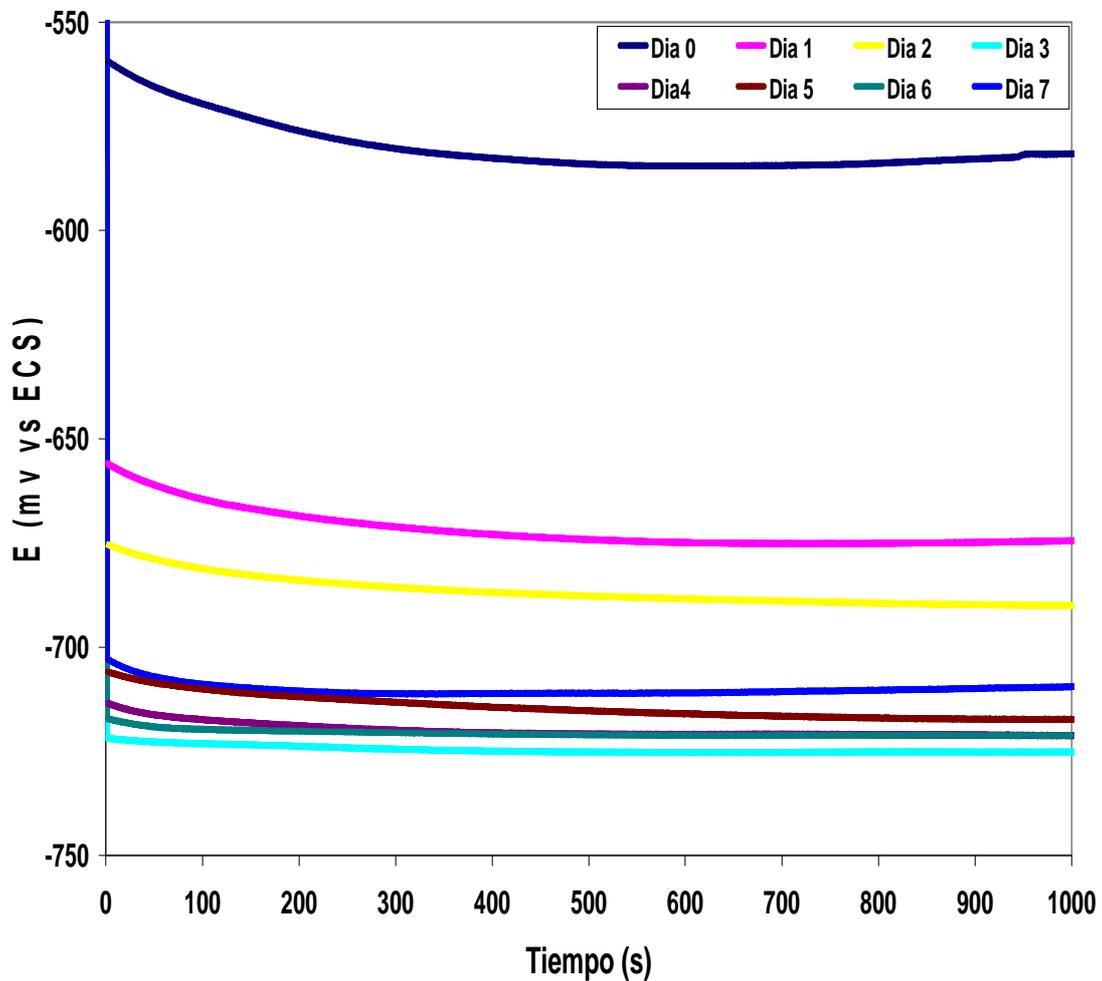


Figura 3.14 Ruido electroquímico en potencial para acero, semana 1.

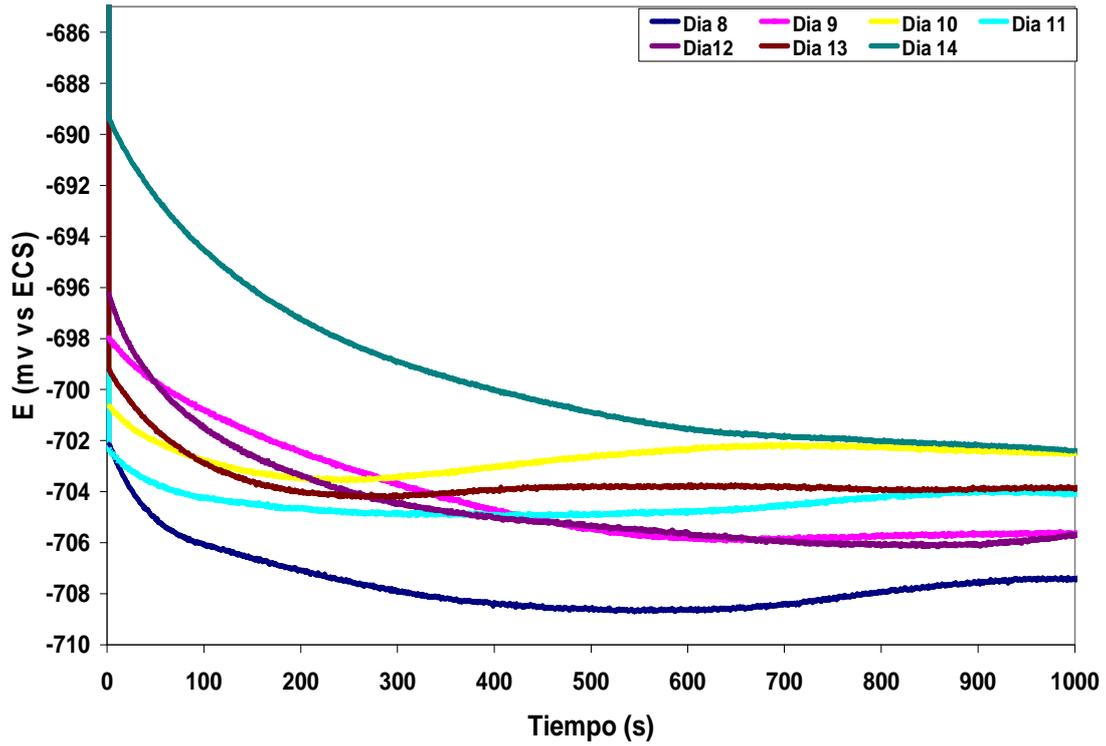


Figura 3.15 Ruido electroquímico en potencial para acero, semana 2.

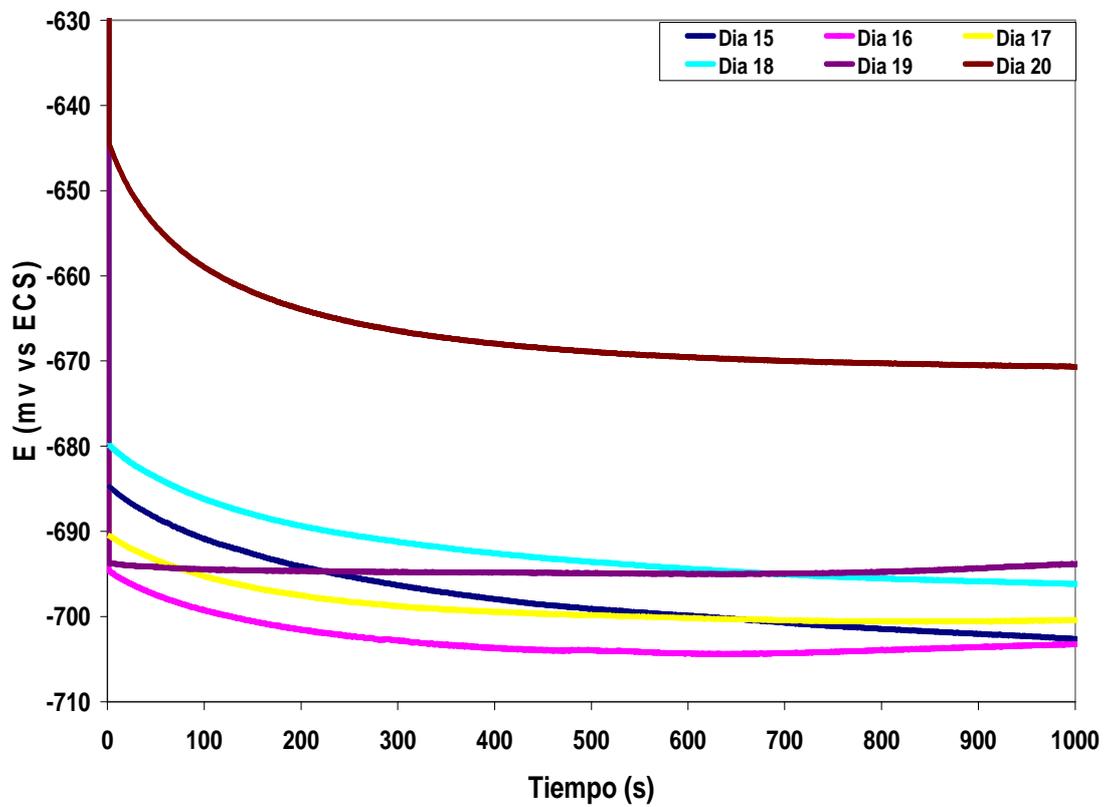


Figura 3.16 Ruido electroquímico en potencial para acero, semana 3.

La variación de potencial con el tiempo en un ambiente determinado es un parámetro importante cuando se evalúa un efecto galvánico.

Los valores de potencial revelan lo que podría esperarse con respecto a la existencia del par galvánico. El potencial del acero se estabiliza a valores del orden de los -670 mV después de 20 días de inmersión en la solución simuladora de suelo.

En las Figuras 3.14, 3.15 y 3.16 se presentan las series de tiempo en potencial para las tres semanas de estudio, siendo únicamente de destacar las pequeñas variaciones en función del tiempo. Estas variaciones en el potencial podrían atribuirse al proceso de formación y disolución de los productos de corrosión formados sobre el acero.

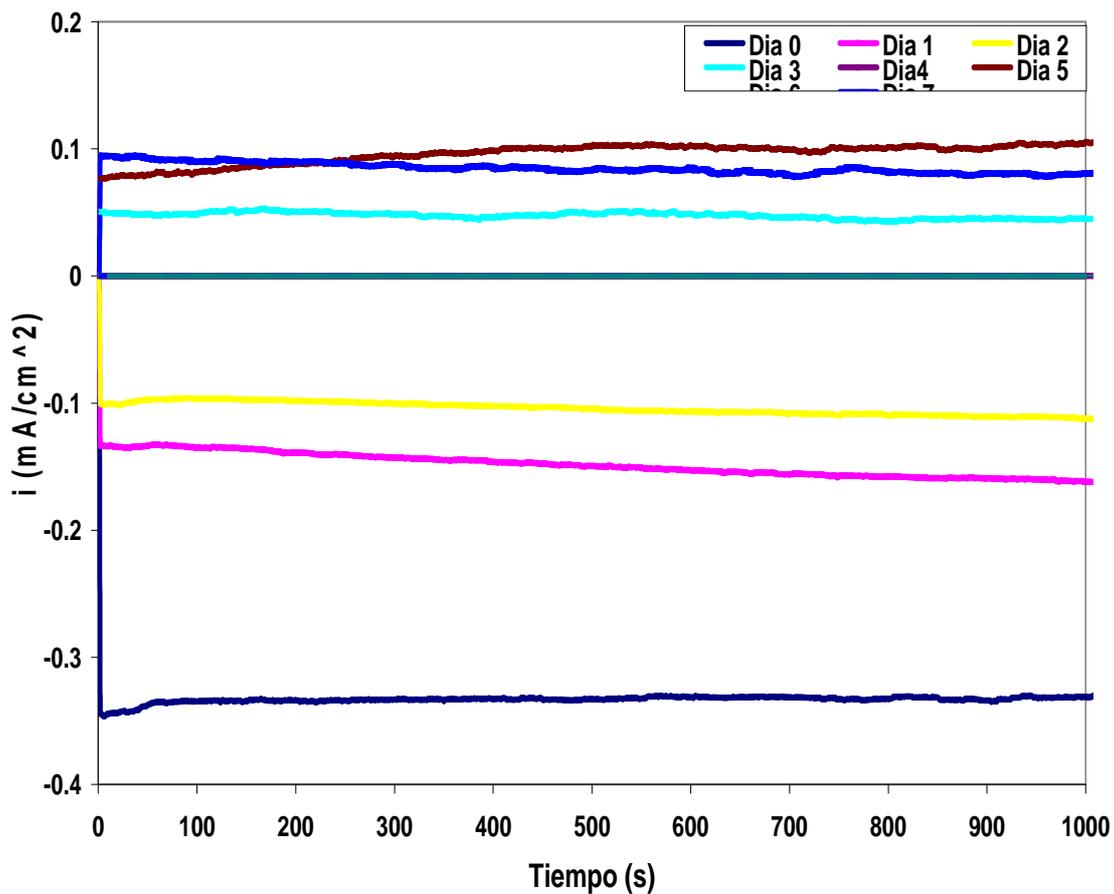


Figura 3.17 Ruido electroquímico en corriente para acero, semana 1.

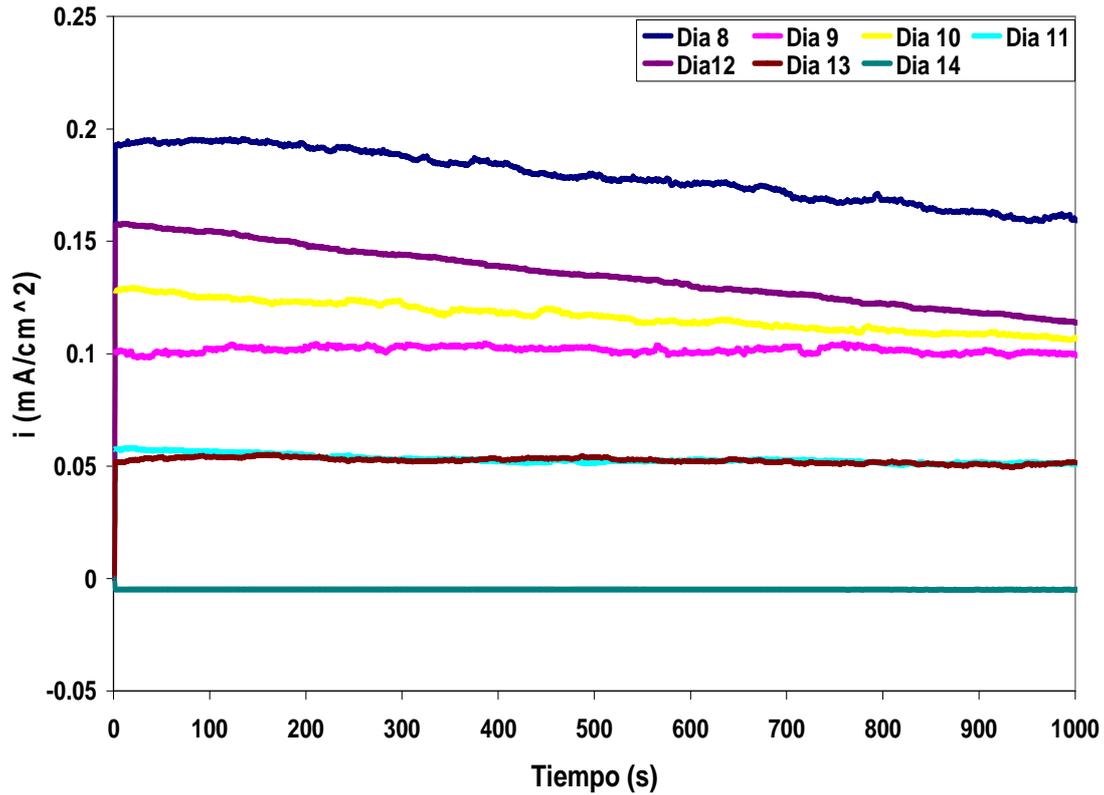


Figura 3.18 Ruido electroquímico en corriente para acero, semana 2.

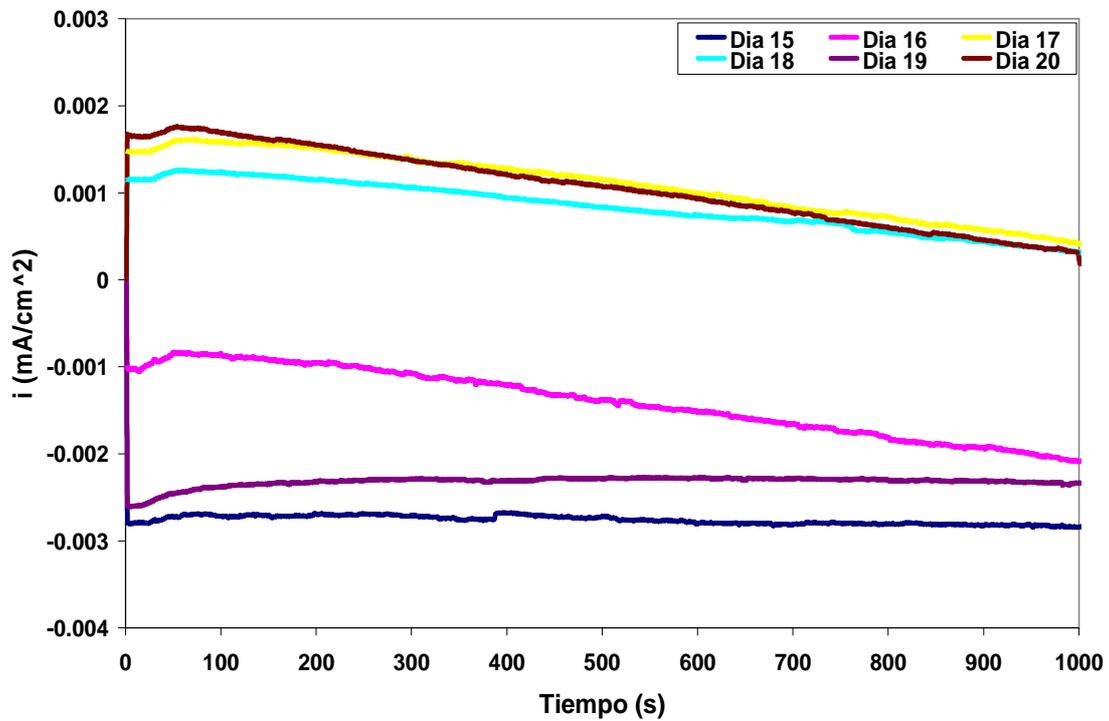


Figura 3.19 Ruido electroquímico en corriente para acero, semana 3.

En las Figuras 3.17, 3.18 y 3.19 se presentan las series de tiempo en corriente para el mismo tiempo de estudio, pudiéndose observar en las Figuras 3.18 y

3.19 una tendencia generalizada a partir de la segunda semana a disminuir los valores de corriente en función del tiempo, lo cual pone en evidencia la formación de productos de corrosión de naturaleza protectora.

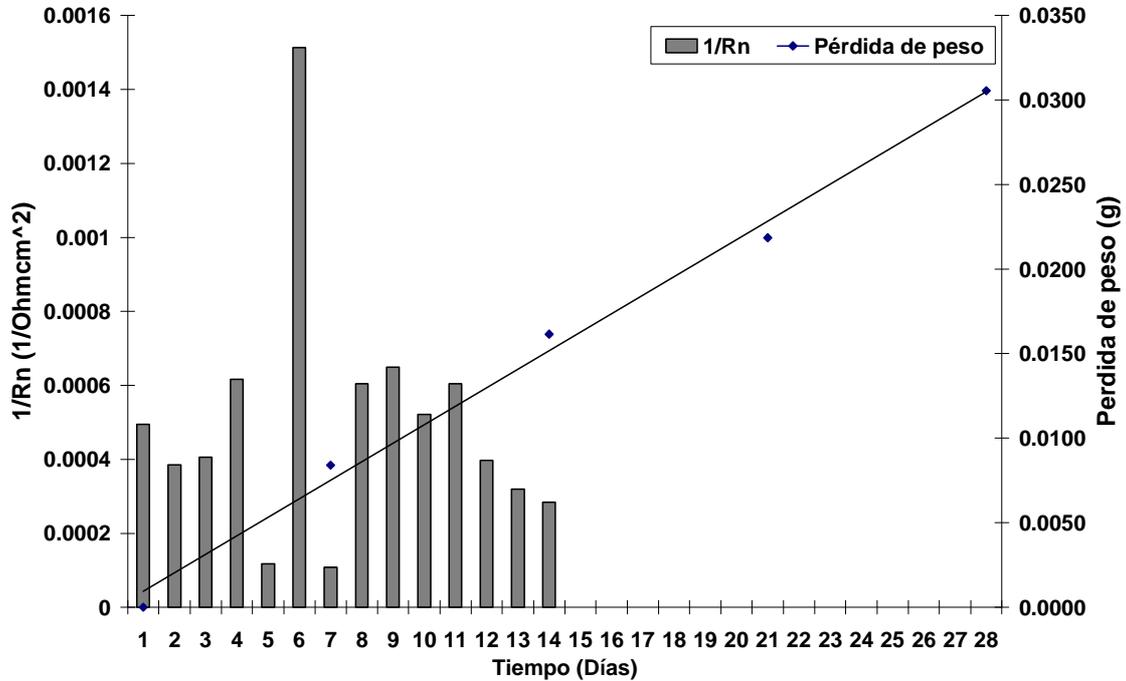


Figura 3.20  $\frac{1}{Rn}$  y pérdida de peso vs tiempo

En la Figura 3.20 se presenta una comparación de los valores de la velocidad de corrosión obtenidos gravimétricamente y una estimación de la velocidad de corrosión a temperatura ambiente como:

$$\frac{1}{Rn} \quad (19)$$

El valor de la resistencia de ruido electroquímico se define como:

$$Rn = \frac{\sigma E}{\sigma i} \quad (20)$$

Existe evidencia en la literatura <sup>(8, 24, 32)</sup>, de que el valor de la resistencia en ruido es semejante al valor de la  $R_{tc}$  y, por lo tanto, el inverso de la resistencia en

ruido (ecuación 19) puede utilizarse como una estimación de la velocidad de corrosión.

Como puede comprobarse en la Figura 3.20, los valores de la velocidad de corrosión estimados de acuerdo a la ecuación (19), aunque no son comparables directamente con los obtenidos gravimétricamente, presentan un comportamiento que difiere notablemente de los obtenidos gravimétricamente. Al igual que se observa en la Figura 3.12, la estimación de la velocidad de corrosión por ruido electroquímico no cambia su valor sensiblemente con el tiempo.

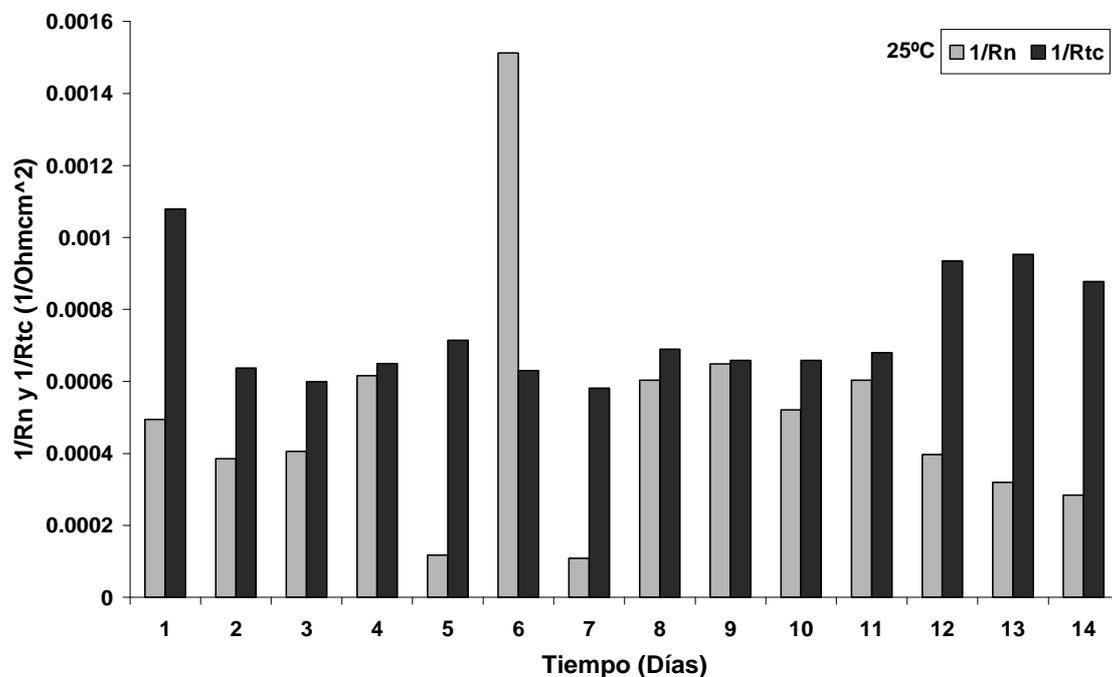


Figura 3.21 Muestra los resultados de  $\frac{1}{R_n}$ ,  $\frac{1}{R_{tc}}$  vs tiempo

Los resultados obtenidos con las técnicas de impedancia y ruido electroquímico presentan prácticamente el mismo comportamiento, Figura 3.21

De los estudios realizados para el comportamiento del acero en la solución simuladora de suelo se ha comprobado que las técnicas electroquímicas permiten una estimación de la velocidad de corrosión más apegada a la realidad que la técnica gravimétrica, ya que bajo las consideraciones

experimentales estudiadas, la formación y presencia de los productos de corrosión sobre el acero condicionan el comportamiento del acero.

### 3.2 COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE COBRE EN LA SOLUCIÓN SIMULADORA DE SUELO

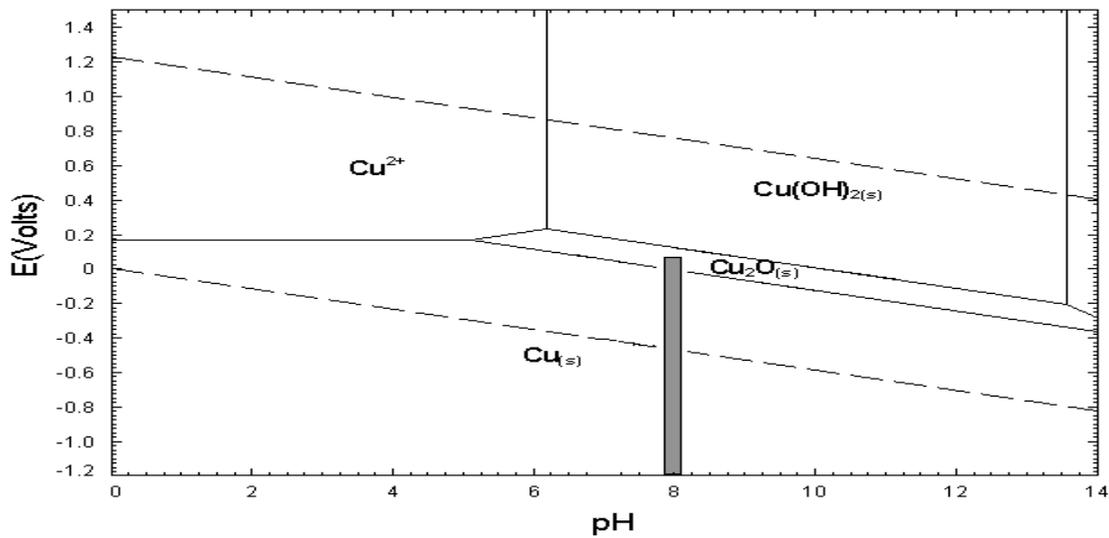


Figura 3.22 Diagrama E vs pH de Cu<sup>(54)</sup>

Tal como se muestra en la Figura 3.22, el comportamiento del cobre bajo las condiciones de estudio se encuentra dentro de la zona de pasivación.

#### 3.2.1. PÉRDIDA DE PESO

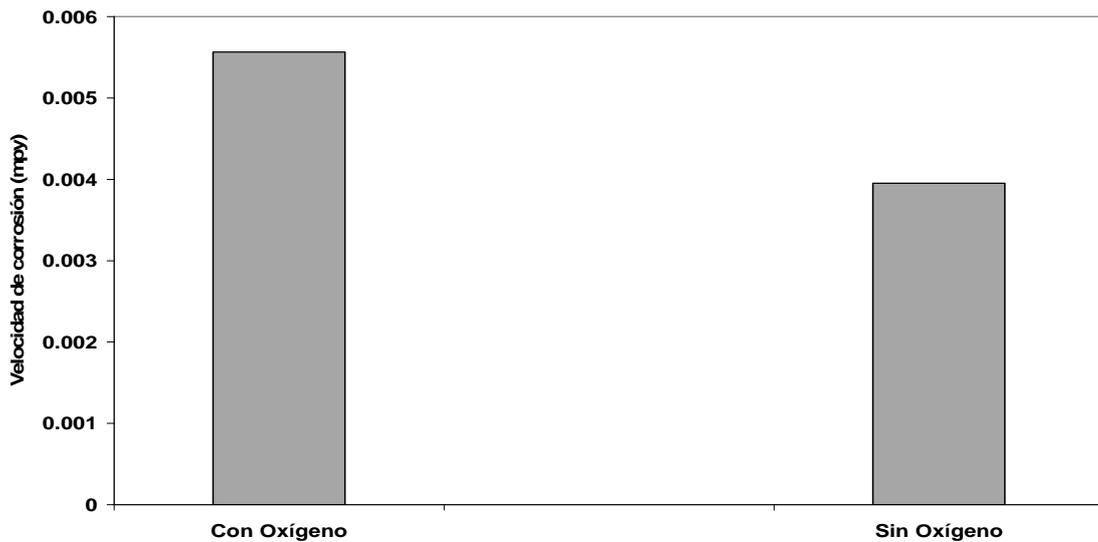


Figura 3.23 Efecto del oxígeno sobre la velocidad de corrosión del cobre por gravimetría

En la Figura 3.23 se presenta el efecto de oxígeno sobre la velocidad de corrosión del cobre obtenida por la técnica gravimétrica. Como era de esperarse y similar al caso del acero (Figura 3.3), la velocidad de corrosión en presencia de oxígeno es mayor por la naturaleza oxidante de este gas. Sin embargo, la velocidad de corrosión en términos absolutos es menor para el caso del cobre, Figura 3.23, que para el acero, Figura 3.3.

### 3.2.2. CURVAS DE POLARIZACION POTENCIODINÁMICAS

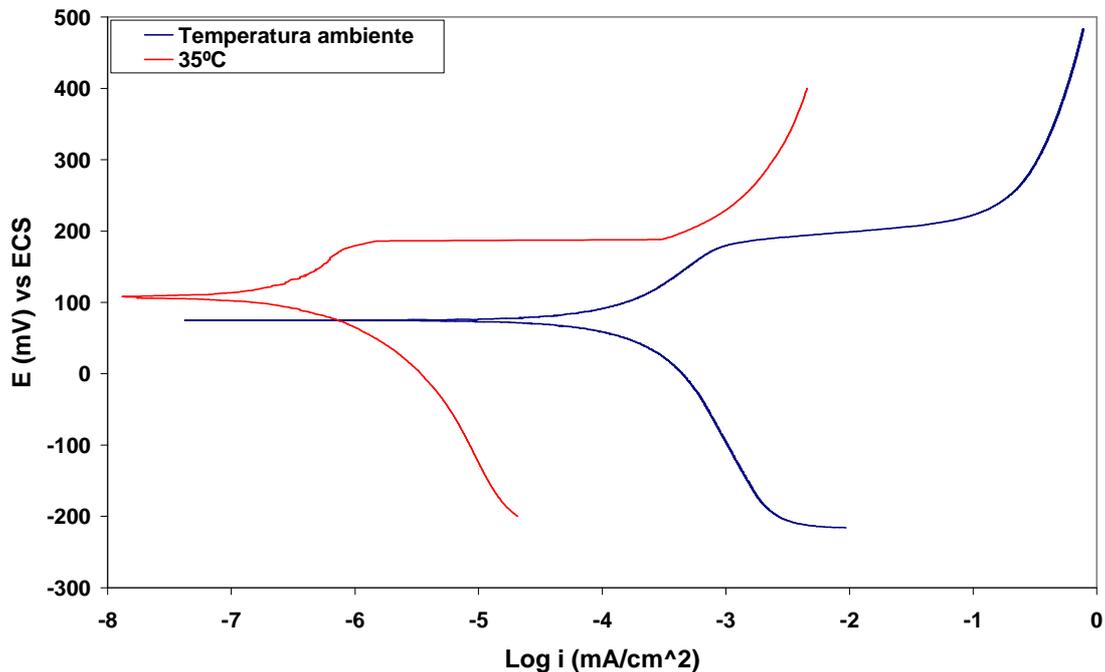


Figura 3.24 Curvas de polarización de Cobre

En la Figura 3.24 se presentan las curvas de polarización de cobre a las dos temperaturas objeto de estudio. Las curvas, tanto en la rama anódica como la catódica, presentan un comportamiento muy semejante, siendo destacable que a 35°C el potencial de corrosión es ligeramente más positivo y la corriente, tanto la anódica como la catódica, presentan valores más pequeños. Las curvas de polarización anódica no presentan evidencia de pasivación.

A continuación se presenta el desarrollo matemático para obtener la velocidad de corrosión a partir de las ecuaciones de las rectas de Tafel obtenidas de la Figura 3.23.

	Temperatura	
	25°C	35°C
<b>Ecuación anódica</b>	$y = 102.32X + 487.53$	$y = 101.76X + 791.5$
<b>Ecuación catódica</b>	$y = -58.404X - 175.81$	$y = -54.852X - 264.54$
<b>Potencial de corrosión</b>	74.89 mV	108 mV

Tabla 9 Ecuaciones de las rectas de Tafel para el cobre

Igualando la ecuación al potencial de corrosión y despejando X:

$$X = \frac{74.89 - 487.53}{102.32} = -4.03$$

Obteniendo antilogaritmo:

$$10^{(-4.03)} = 9.3325E - 5 \frac{mA}{cm^2}$$

Mediante las leyes de Faraday se calcula la velocidad de corrosión:

$$9.3325E - 5 \frac{mA}{cm^2} \times \frac{1A}{10^3 mA} \times \frac{1C}{A \cdot s} \times \frac{1eq}{96500 C} \times \frac{1molCu}{2eq} \times \frac{63.546 g}{1molCu} \times \frac{1cm^3}{1g} \times \frac{1in}{2.54cm} \\ \times \frac{10^3mlin}{1in} \times \frac{3600s}{1hr} \times \frac{24hr}{1día} \times \frac{365día}{1año} = 0.3815 mpy$$

Este mismo procedimiento se ocupó para obtener la velocidad de corrosión a 35°C con sus respectivas ecuaciones.

Técnica utilizada	Material	Condición	Temperatura	Velocidad de corrosión (mpy)
Pérdida de peso	Cobre comercial	Aireación normal	25 °C	0.0055
		Sin oxígeno	25°C	0.0039
Curvas de polarización	Cobre comercial	Aireación normal	25°C	0.3815
		Aireación normal	35°C	7.3868E-4

Tabla 10 Valores de velocidad de corrosión para cobre

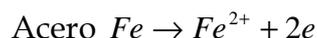
La velocidad de corrosión a temperatura ambiente es significativamente mayor que la obtenida a 35°C. Lo cual indica una mayor estabilidad de los productos de corrosión y/o películas pasivantes formadas sobre el cobre.

En la Tabla 10 se comparan los valores de la velocidad de corrosión obtenidos gravimétricamente y electroquímicamente por medio de las curvas de polarización. Al igual que en el caso del acero, Tabla 8, los valores obtenidos gravimétricamente son significativamente más altos.

Para el estudio del comportamiento electroquímico del cobre en la solución estudiada, las técnicas electroquímicas permiten una estimación de la velocidad de corrosión más apegada a la realidad por la presencia de los productos de corrosión. Asimismo, se ha comprobado que en la solución estudiada los valores de la velocidad de corrosión del cobre son significativamente menores que los del acero y los potenciales de corrosión más positivos, por lo que se puede proponer que el par galvánico acero-cobre en la solución estudiada puede actuar con un comportamiento claramente anódico para el acero y catódico para el cobre.

### **3.3 COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DEL PAR GALVÁNICO ACERO-COBRE EN LA SOLUCIÓN SIMULADORA DE SUELO**

En la Figura 2.3 se muestra la conexión eléctrica utilizada. El par galvánico está conectado cada elemento del mismo a un electrodo de trabajo que se cortocircuitan y el electrodo de referencia a la conexión correspondiente al mismo, electrodo de referencia. Las reacciones que se propone tienen lugar son las siguientes.



El estudio del comportamiento del par galvánico acero-cobre se llevó a cabo en una solución sintética simuladora de suelo de dos formas diferentes.

En forma intermitente (ver Figura 2.2)

En forma continua (ver Figura 2.3)

### 3.3.1 PÉRDIDA DE PESO

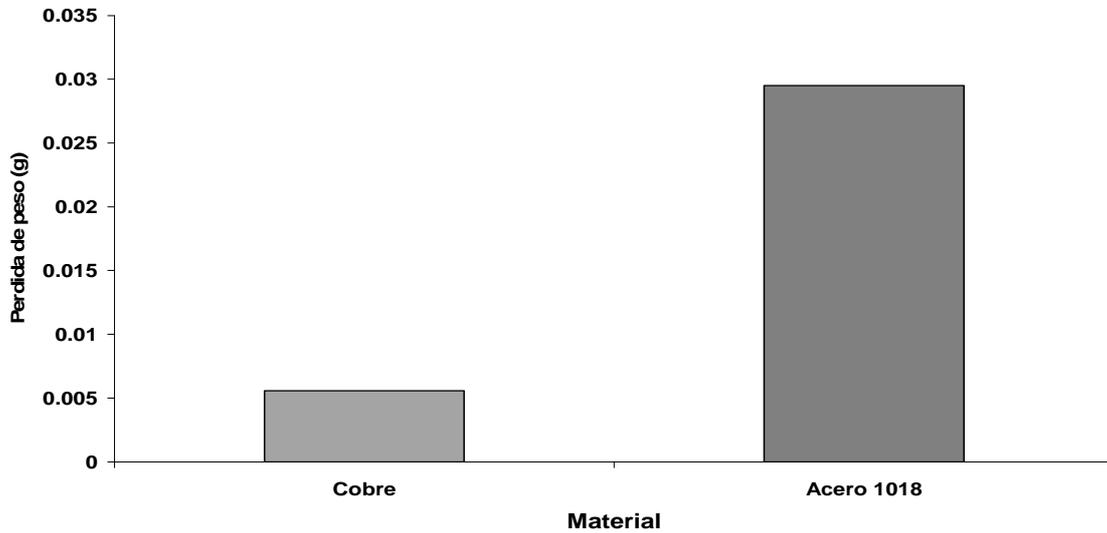


Figura 3.25 Pérdida de peso para acero y cobre por la técnica de gravimetría

Con objeto de estudiar el posible diferente comportamiento del par galvánico, en las Figuras 3.26 y 3.27 se presenta la corriente galvánica para las dos semanas objeto de estudio, en circuito cerrado y/o continuo.

### 3.3.2 AMPERIMETRO DE RESISTENCIA CERO

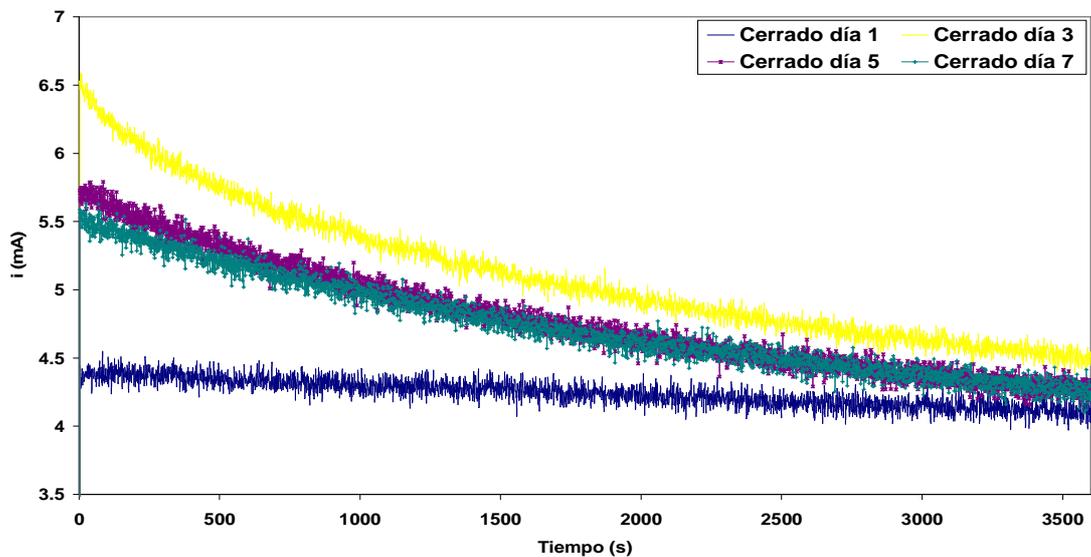
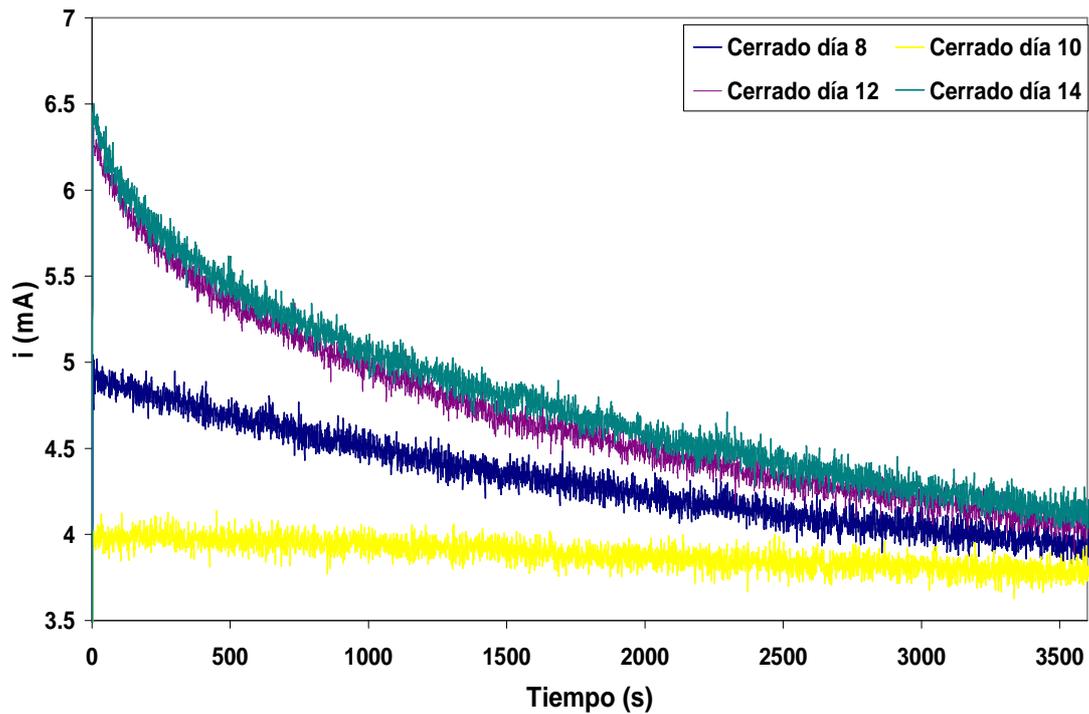
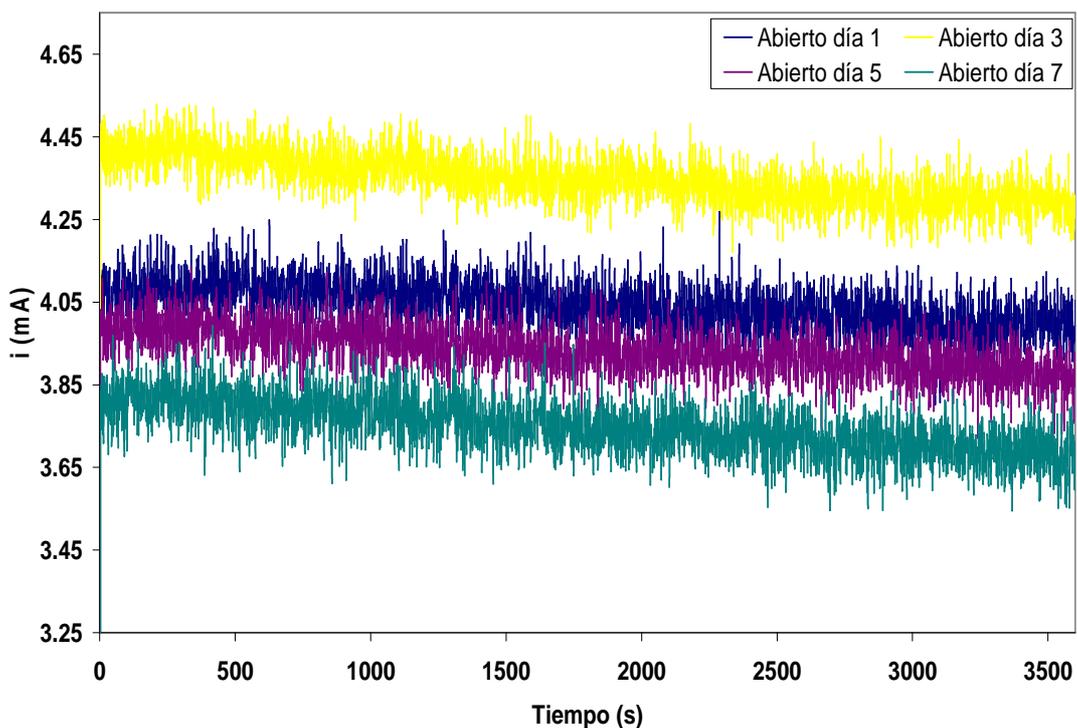


Figura 3.26 ZRA circuito cerrado, semana 1.



Tal como se puede comprobar en las Figuras 3.26 y 3.27, en condiciones de medición continua, la corriente del par galvánico disminuye claramente desde valores iniciales comprendidos entre 6.5 mA a 4 mA hasta valores comprendidos entre 4 mA y 4.5 mA al cabo de 3500 segundos.



En función del tiempo y para el periodo estudiado, no se observa, ni en circuito cerrado ni abierto, una tendencia hacia valores de la corriente del par galvánico cercanos al valor del acero, lo cual evidenciaría la pasivación de uno de los elementos constituyentes del par galvánico, del cobre posiblemente en este caso, y por consiguiente una disminución en la salida de corriente del par.

Aunque el periodo de tiempo estudiado no es suficiente, existen evidencias para avalar el comportamiento del par acero-cobre, ya que no se pasiva ninguno de los dos elementos, especialmente el elemento catódico, con lo cual se evitarían problemas de corrosión localizada que podrían ser perjudiciales para un futuro sensor basado en estos dos elementos.

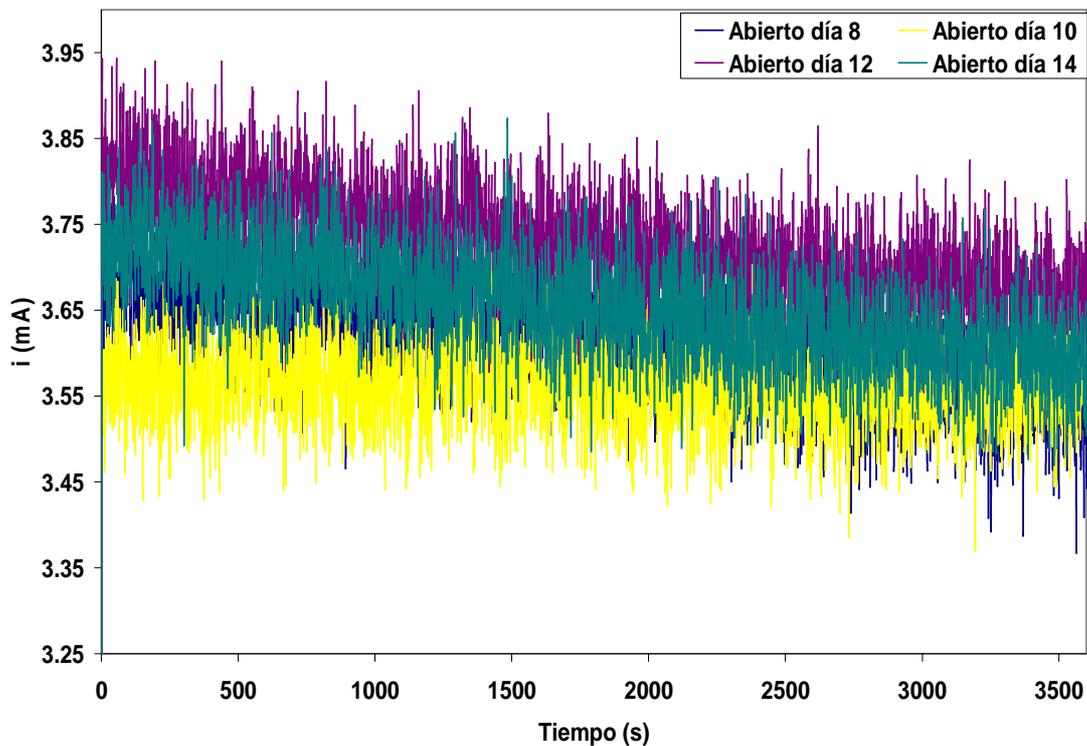


Figura 3.29 ZRA circuito abierto, semana 2.

En las Figuras 3.28 y 3.29 se presenta información sobre la corriente galvánica medida en condiciones de circuito abierto, donde se observa que los valores oscilan entre 4.5 mA y 3.5 mA al inicio, disminuyendo a lo largo del tiempo de medición.

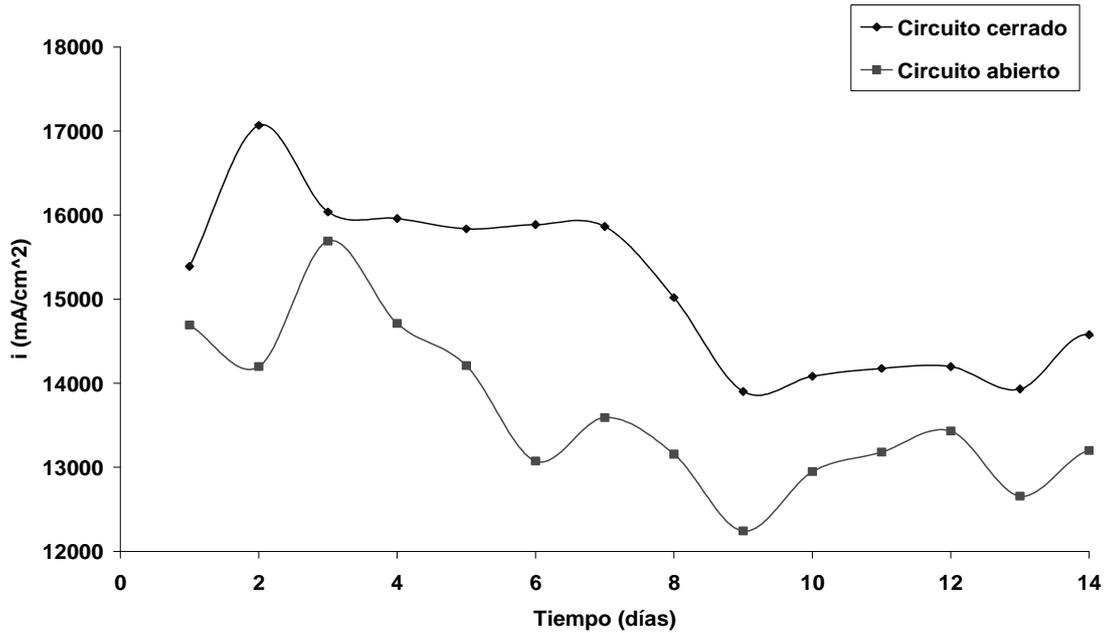


Figura 3.30 Corriente medida en circuito cerrado y circuito abierto

En la Figura 3.30 se presenta una comparación de la cantidad de corriente medida en cada uno de los dos sistemas estudiados. Estos valores se obtuvieron de las áreas bajo las curvas de las Figuras 3.26, 3.27, 3.28, 3.29.

Es evidente que la velocidad de corrosión y por tanto la corriente de corrosión de un par galvánico es función de la diferencia de potencial de corrosión de los metales integrantes del par cuando no están conectados eléctricamente.

Este comportamiento puede explicarse por la reacción catódica que tiene lugar en los materiales catódicos, la reducción del oxígeno. Para un proceso catódico controlado por difusión, la velocidad de disolución del ánodo en un par galvánico debe ser independiente de la naturaleza del cátodo y además, también independiente de la diferencia de potencial entre ánodo y cátodo.

La Figura 3.31, construida a partir de las Figuras 3.4 y 3.24 a temperatura ambiente, muestra la superposición de la curva de polarización catódica del cátodo (cobre) y la anódica del material anódico (acero) del par.

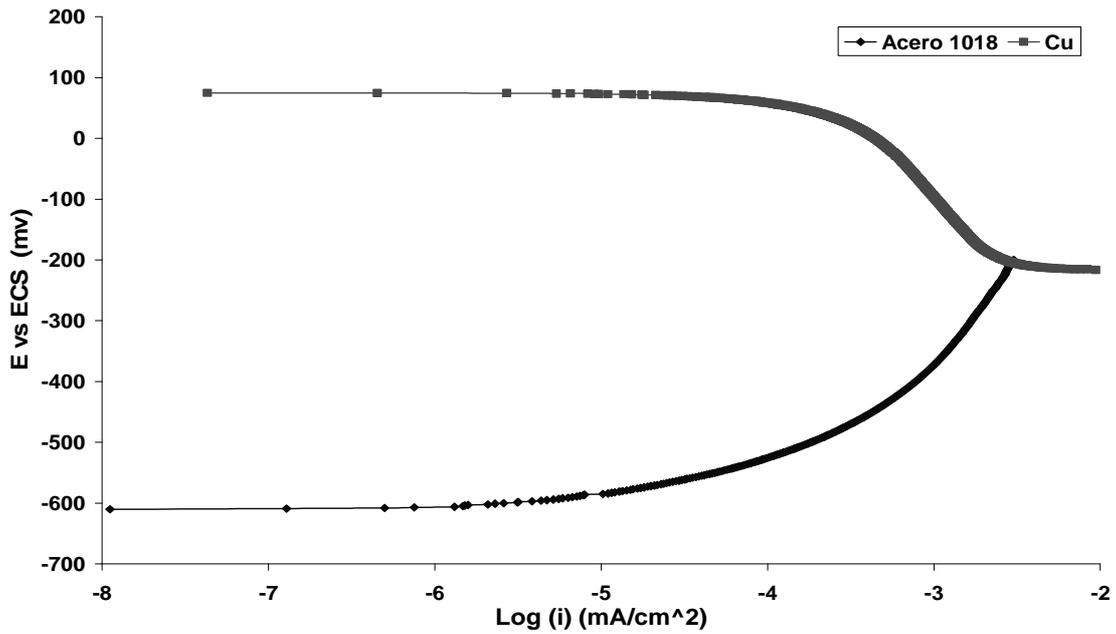


Figura 3.31 Curva catódica para Cu y anódica para acero.

La curva anódica interseca a la catódica en la región del proceso de difusión de la reacción de reducción del oxígeno.

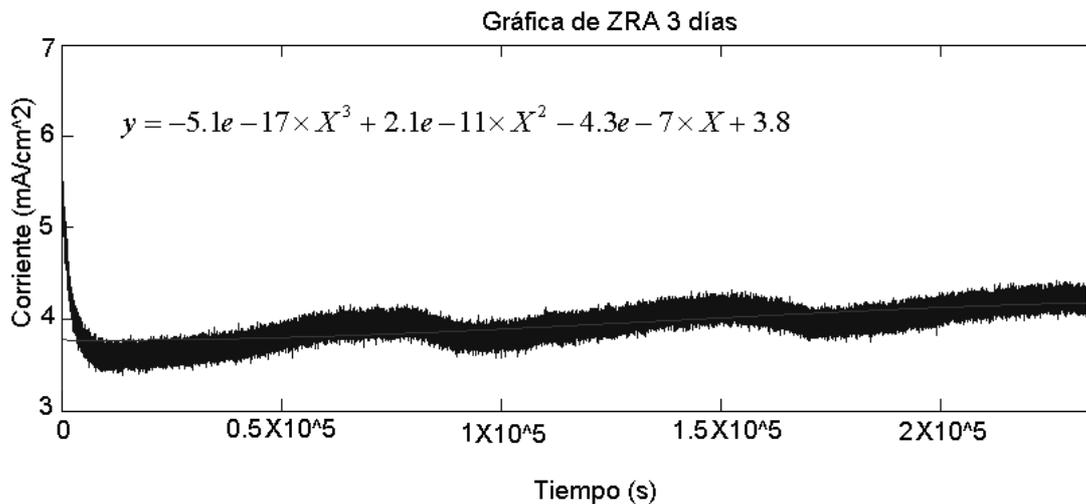


Figura 3.32 ZRA de 3 días en circuito cerrado obteniendo la ecuación e integrándola entre 0 y 23119 obteniendo como resultado 925194.3903.

En la Figura 3.32 se presenta la corriente del par galvánico acero-cobre en función del tiempo, concretamente durante un periodo de tres días bajo condiciones de circuito cerrado. Tal como puede observarse, el valor inicial de la corriente del par galvánico disminuye en los primeros minutos desde un

valor de 5.5 mA hasta un valor de 4 mA, el cual se mantiene sensiblemente constante durante el periodo estudiado.

Este comportamiento es una clara demostración de que el par galvánico se mantiene activo, al menos durante los primeros tres días, por lo que no hay evidencia de una posible pasivación del cobre o del acero.

La corriente límite de difusión es dependiente de la formación de las películas superficiales que puedan formarse en el cátodo y que pueden cambiar la relación

$$\frac{D}{\delta} \quad (21)$$

en la ecuación

$$i_L = \frac{nfDCo_2}{\delta} \quad (22)$$

Debido a lo anterior, en este caso, la velocidad de corrosión (la corriente) del par galvánico no depende de la diferencia de potencial entre ánodo y cátodo, si no del proceso catódico que tiene lugar en el cátodo.

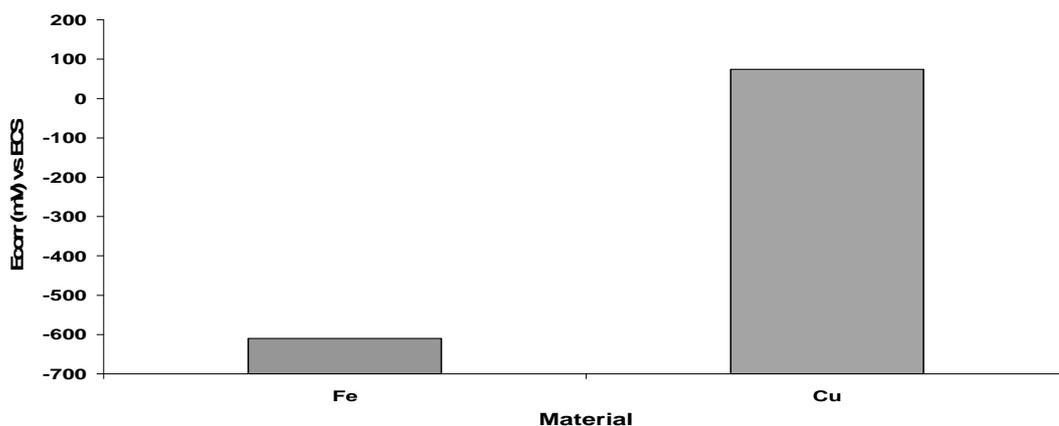


Figura 3.33 Potencial de corrosión para acero y cobre a temperatura ambiente

Tal como se observa en la Figura 3.33 el potencial más negativo como era de esperar corresponde al acero.

### 3.3.3 RUIDO ELECTROQUIMICO

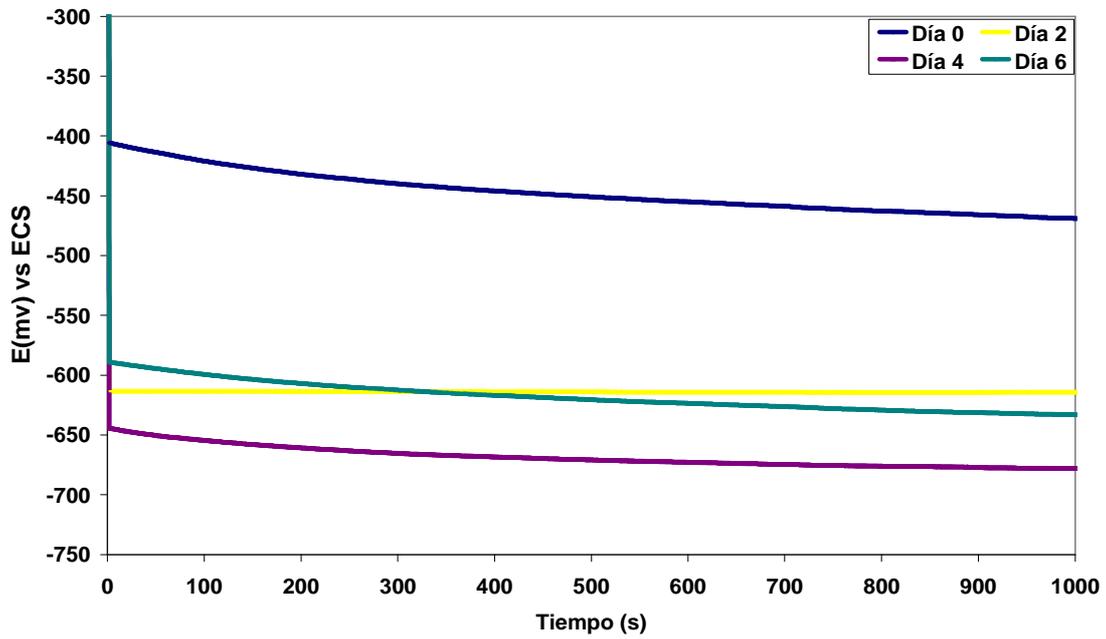


Figura 3.34 Ruido electroquímico en potencial para Fe-Cu semana 1.

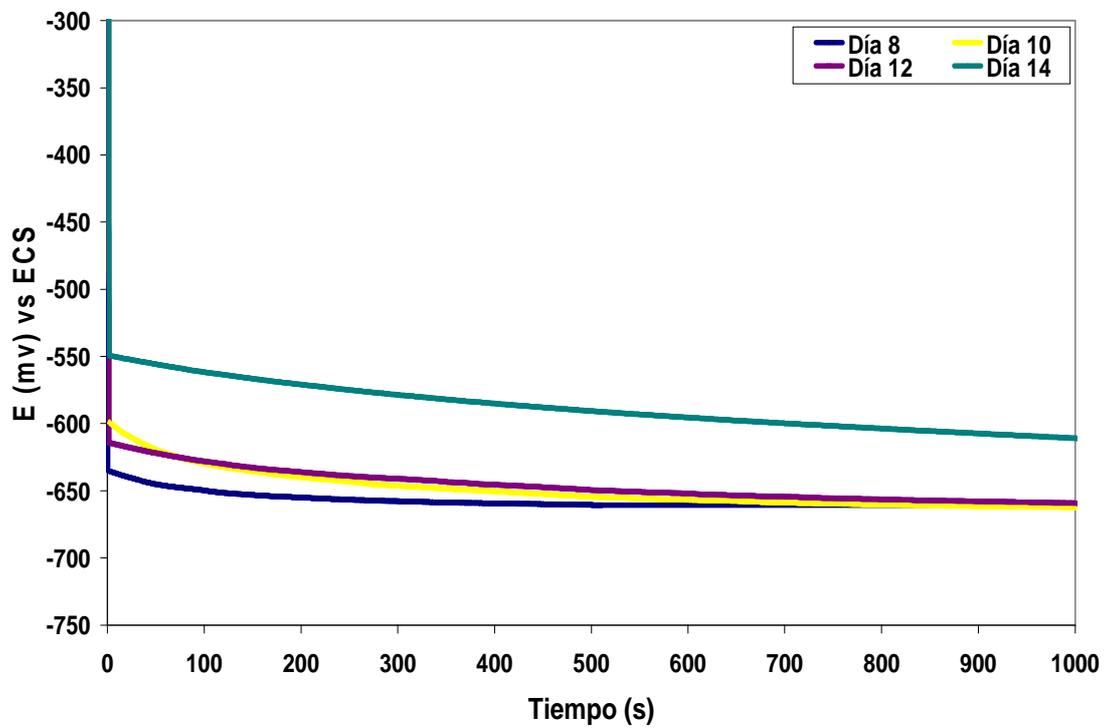


Figura 3.35 Ruido electroquímico en potencial para Fe-Cu semana 2

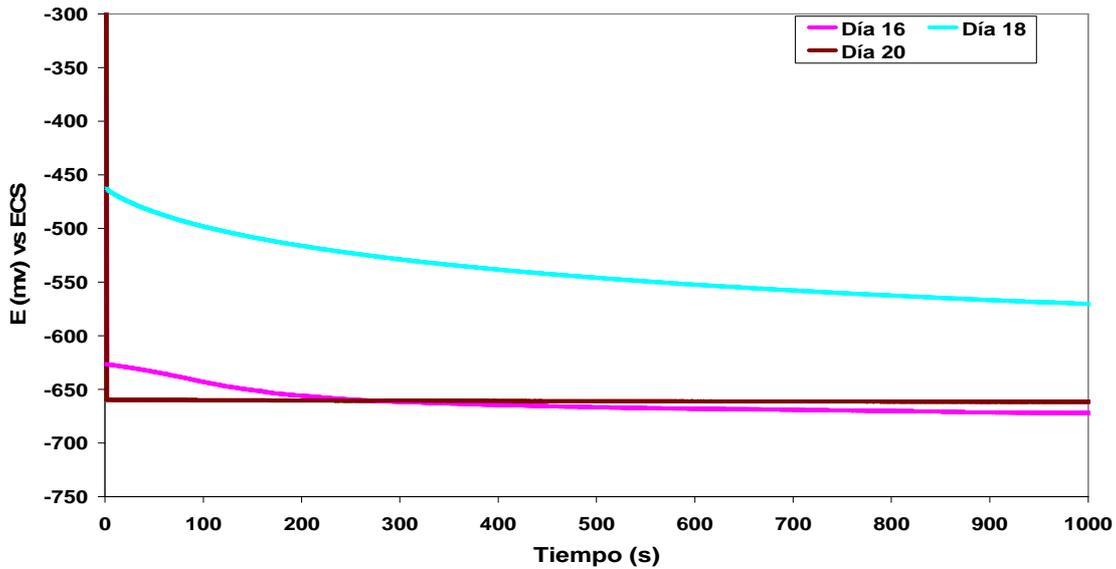


Figura 3.36 Ruido electroquímico en potencial para Fe-Cu semana 3

En las Figuras 3.34, 3.35 y 3.36 se presentan las series de tiempo en potencial para el par galvánico para el periodo de tiempo de estudio. En todos los casos puede observarse un comportamiento cuyos valores de potencial están en el orden de  $-600\text{mV}$ , lo cual indica que el acero predomina en el par galvánico estudiado.

Este comportamiento podría explicarse con un diagrama de Evans-Tafel admitiendo que la reacción anódica correspondiente a la disolución del acero debe estar mucho menos polarizada que la reacción catódica de reducción de oxígeno.

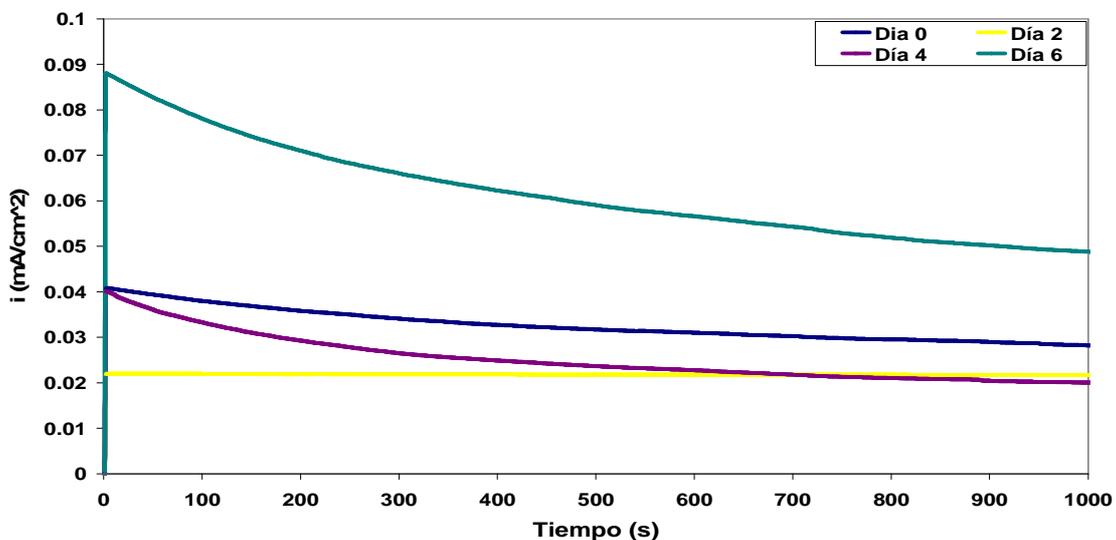


Figura 3.37 Ruido electroquímico en corriente para Fe-Cu semana 1.

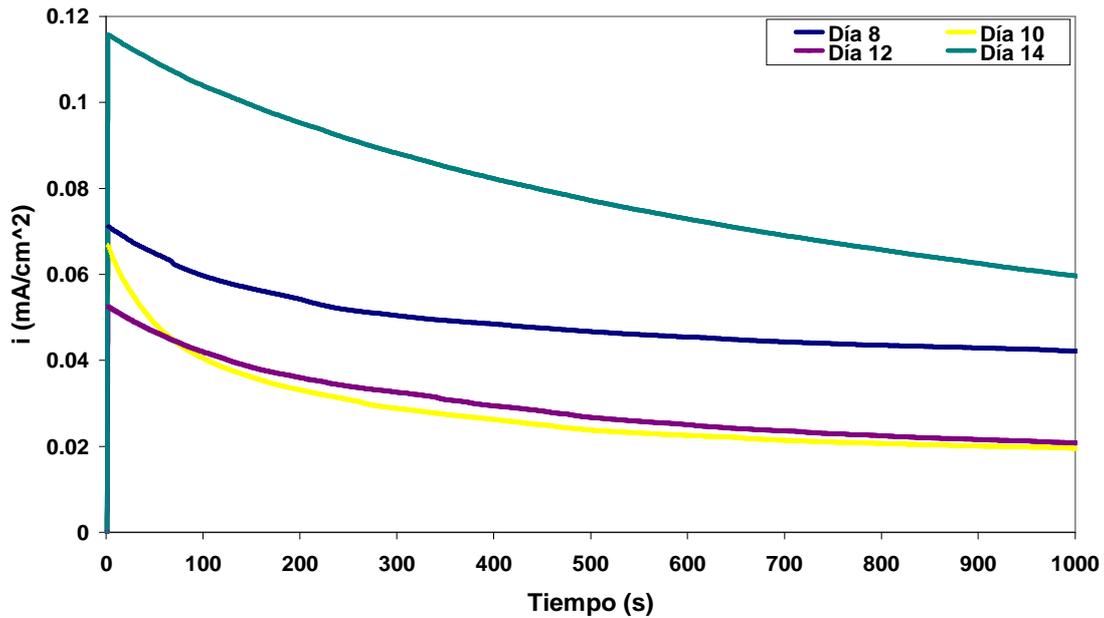


Figura 3.38 Ruido electroquímico en corriente para Fe-Cu semana 2.

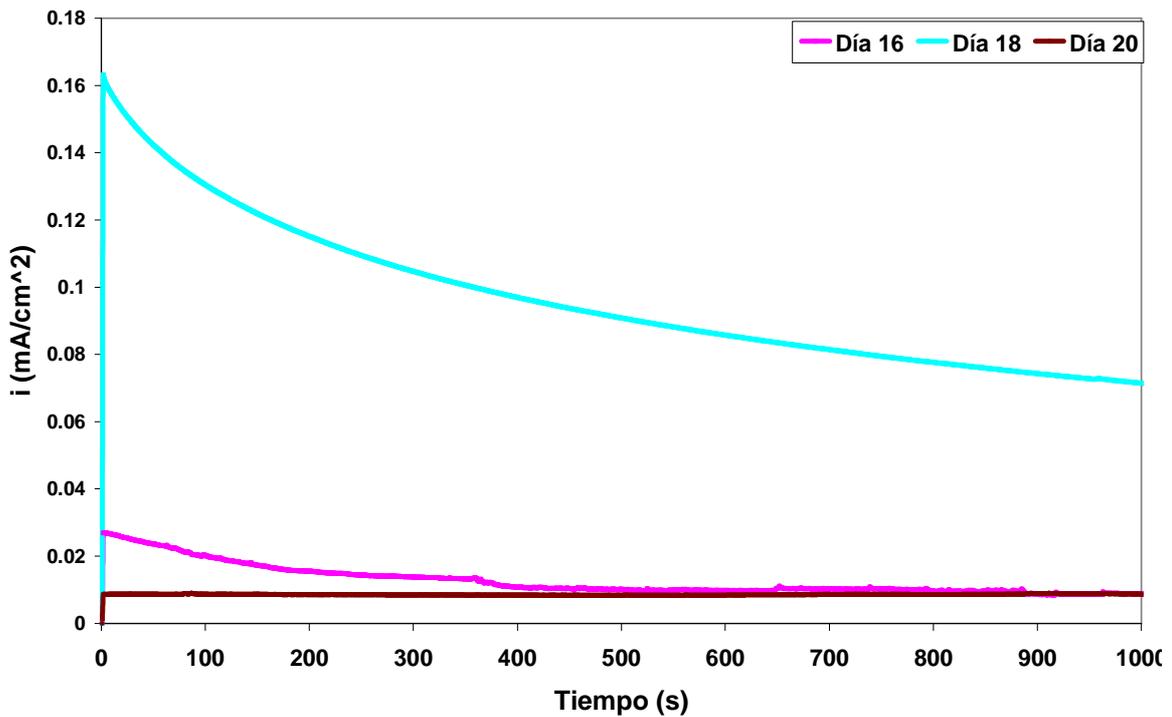


Figura 3.39 Ruido electroquímico en corriente para Fe-Cu semana 3.

En las Figuras 3.37, 3.38 y 3.39 se presentan las series de tiempo de la corriente del par galvánico en función del tiempo, en estas gráficas se observa claramente una tendencia a disminuir sus valores con el tiempo alcanzando valores del orden de 0.002 mA/cm<sup>2</sup>.

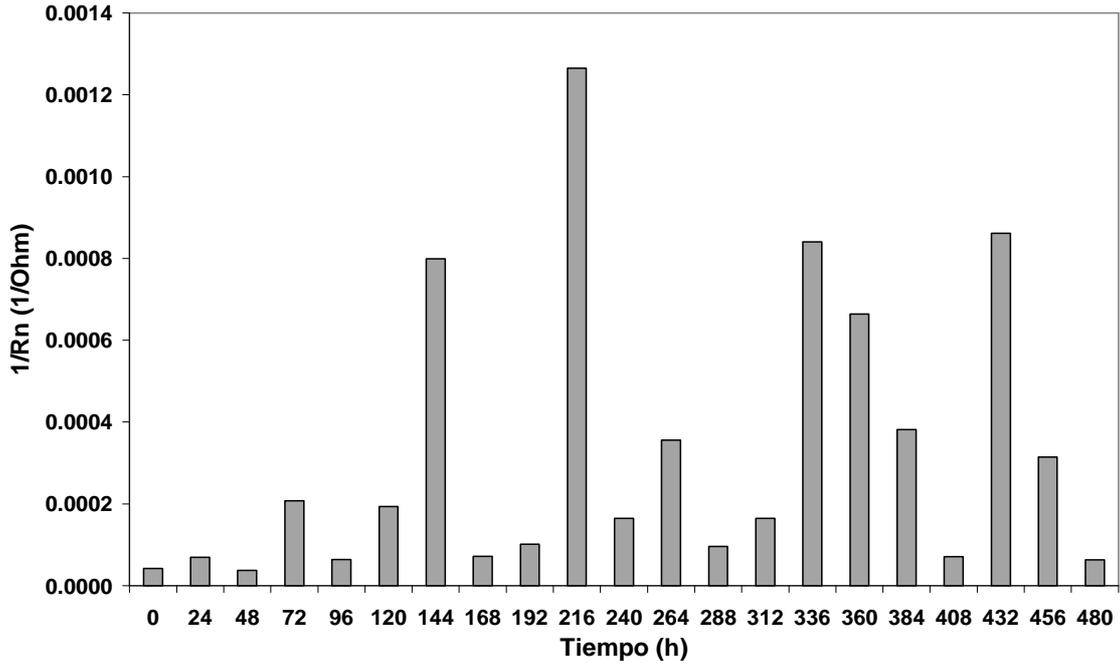


Figura 3.40 1/Rn Fe-CU vs tiempo

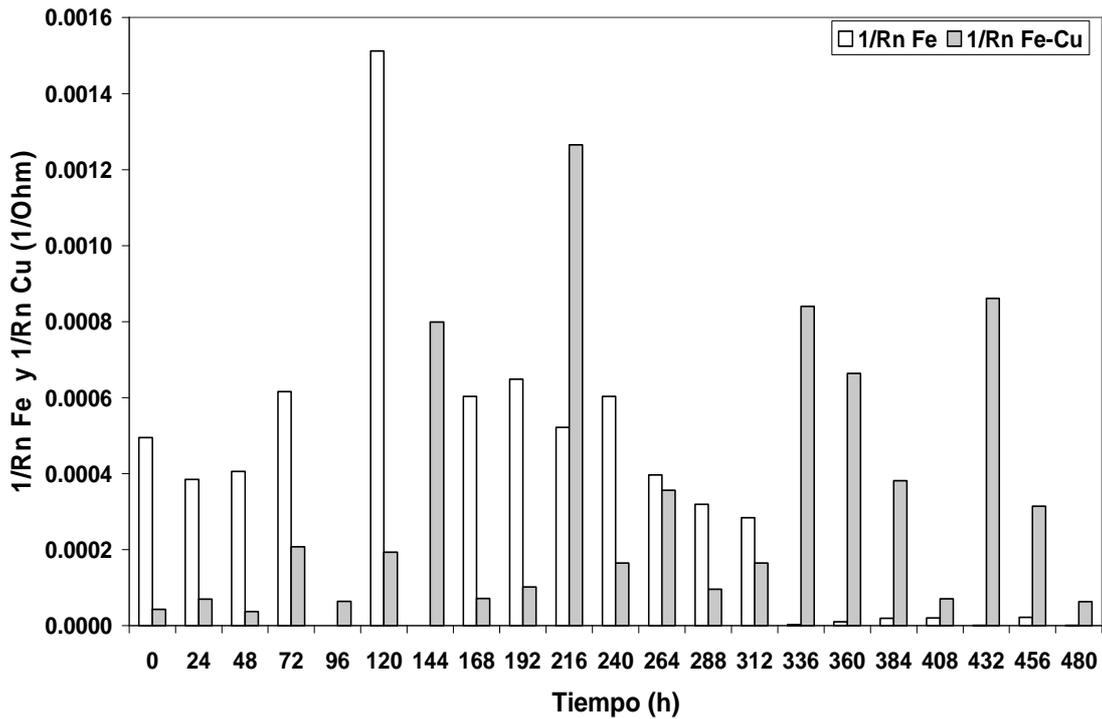


Figura 3.41 1/Rn Fe, 1/Rn Fe-Cu vs tiempo

En la Figura 3.40 se presenta una estimación de la velocidad de corrosión en función del tiempo como:

$$\frac{1}{Rn} \quad (23)$$

La cual al ser comparada con la Figura 3.40

$$\left(\frac{1}{Rn} \text{ y } \frac{1}{Rtc}\right) \quad (24)$$

pone en evidencia que la corriente de corrosión únicamente en el acero muestra un comportamiento muy semejante, lo cual nuevamente confirma que en el par galvánico acero-cobre la reacción de disolución del acero no se polariza y se mantiene activa durante el periodo estudiado.

# Capítulo 4

#### 4. CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos se puede concluir lo siguiente:

1. El par galvánico acero-cobre puede ser una alternativa para evaluar la corrosión de ductos de acero enterrados en el suelo.
2. Las condiciones bajo las cuales se desarrolla la prueba corresponden a las de un ensayo acelerado, ya que el par galvánico favorece la corrosión del acero.
3. El electrolito utilizado, solución simuladora de suelo según ASTM G-97, es una buena opción, pero debería tomarse en cuenta el efecto de la resistividad de un suelo real.
4. De las diferentes técnicas electroquímicas utilizadas, ni la impedancia ni el ruido electroquímico, proporcionan información fácilmente interpretable a nivel ingeniería, sin embargo son técnicas que proporcionan información determinante para el presente trabajo.
5. La mejor alternativa en cuanto a técnicas electroquímicas resultan ser las curvas de polarización y el amperímetro de resistencia cero, debido a la fácil interpretación de los resultados.
6. Es destacable la diferente velocidad de corrosión determinada por técnicas de curvas de polarización y gravimétrica, siendo siempre mayor esta última, ya que en su determinación no se toma en cuenta la formación de los productos de corrosión generados.

## Abreviaturas y unidades

Símbolo	Descripción	Unidades
A	Unidad de corriente eléctrica	Amperes
$b_a$	Pendiente de Tafel anódica	mV/década
$b_c$	Pendiente de Tafel catódica	mV/década
C	Capacitancia	$\mu F$
CA	Corriente alterna	Ampere
CD	Corriente directa	Ampere
Cdc	Capacitancia de la doble capa	$\mu F$
CE	Contra electrodo	--
D	Coeficiente de difusión	m <sup>2</sup> /s
E	Potencial de electrodo	Mv
$E_a$	Recta anódica de Tafel	--
$E_c$	Recta catódica de Tafel	--
ECS	Electrodo de calomel saturado	--
$E_{equilibrio}$	Potencial de equilibrio	mV
EIS	Espectroscopia de impedancia electroquímica	--
ER	Electrodo de referencia	--
ET	Electrodo de trabajo	--
ET1	Electrodo de trabajo 1	--
ET2	Electrodo de trabajo 2	--
F	Constante de Faraday	C/mol
I	Corriente eléctrica	(mA/cm <sup>2</sup> )
$I_0 / I_{intercambio}$	Densidad de corriente de intercambio	(mA/cm <sup>2</sup> )A
J	Unidad imaginaria	$\sqrt{-1}$
L	Inductancias	Henrios
ms	Conductividad	S/m
mpy	Milipulgadas por año	Mpy
$n$	Número de electrones intercambiados	--
$R^*$	Constante universal de los gases	J/K mol

<b>Símbolo</b>	<b>Descripción</b>	<b>Unidades</b>
R	Resistencia	Ohm
Re o Rs	Resistencia del electrolito o solución	Ohm-cm <sup>2</sup>
Rn	Resistencia en ruido	Ohm-cm <sup>2</sup>
Rp	Resistencia a la polarización	Ohm -m <sup>2</sup>
Rt	Resistencia a la transferencia de carga	Ohm-cm <sup>2</sup>
T	Temperatura absoluta	°K
Z	Impedancia	Ohm-cm <sup>2</sup>
Z'	Componente real de la impedancia	Ohm-cm <sup>2</sup>
Z''	Componente imaginario de la impedancia	Ohm-cm <sup>2</sup>
Z	Módulo de la impedancia	Ohm-cm <sup>2</sup>
ZRA	Amperímetro de resistencia cero	--
$\alpha$	Coficiente de transferencia de carga	
$\eta_a$	Sobrepotencial anódico	Mv
$\eta_c$	Sobrepotencial catódico	mv
$\sigma_I$	Desviación estándar en corriente	mA
$\sigma_V$	Desviación estándar de potencial	mV
$\omega$	Ángulo de fase	2 $\Pi$ f

## ÍNDICE DE FIGURAS

Número de Figura	Descripción	Página
Figura 1.1	Curva de polarización	11
Figura 1.2.	Técnica de extrapolación de Tafel	13
Figura 1.3	Montaje experimental para la medición de ruido electroquímico	14
Figura 1.4	Potenciostato como amperímetro de resistencia cero	16
Figura 1.5	Vector Impedancia	18
Figura 1.6	Diagrama de Nyquist con un circuito de Randles	20
Figura 1.7	Diagrama de Bode	21
Figura 2.1	Arreglo de tres electodos para pruebas electroquímicas	27
Figura 2.2	Arreglo de circuito abierto para ZRA	29
Figura 2.3	Arreglo de circuito cerrado para ZRA	29
Figura 2.4	Arreglo para ruido electroquímico	30
Figura 2.5	Arreglo para ruido electroquímico del par galvánico	31
Figura 2.6	Arreglo para realizar prueba de impedancia	32
Figura 3.1	Diagrama potencial -pH para el hierro	34
Figura 3.2	Prueba de pérdida de peso en cuatro semanas de acero con aireación normal	34
Figura 3.3	Velocidad de corrosión en mpy para acero en presencia y ausencia de oxígeno por la técnica de pérdida de peso	35
Figura 3.4	Curvas de polarización de acero	36
Figura 3.5	Potenciales de corrosión.	38
Figura 3.6	Diagramas de impedancia electroquímica de acero a temperatura ambiente	39
Figura 3.7	Diagramas de impedancia electroquímica de acero a 35°C	40
Figura 3.8	Circuito equivalente	40
Figura 3.9	Rtc a temperatura ambiente vs tiempo	41

Número de Figura	Descripción	Página
Figura 3.10	Rtc a 35°C vs tiempo	41
Figura 3.11	Comparación de Rtc a temperatura ambiente y 35°C	42
Figura 3.12	1/Rtc y Pérdida de peso VS tiempo	42
Figura 3.13	Ruido electroquímico en potencial para acero, semana 1	43
Figura 3.14	Ruido electroquímico en potencial para acero, semana 2	44
Figura 3.15	Ruido electroquímico en potencial para acero, semana 3	45
Figura 3.16	Ruido electroquímico en corriente para acero, semana 1	45
Figura 3.17	Ruido electroquímico en corriente para acero, semana 2	46
Figura 3.18	Ruido electroquímico en corriente para acero, semana 3	47
Figura 3.19	$\frac{1}{Rn}$ y pérdida de peso vs tiempo	47
Figura 3.20	$\frac{1}{Rn}$ , $\frac{1}{Rtc}$ vs tiempo	48
Figura 3.21	Diagrama E vs pH de Cu <sup>(26)</sup>	49
Figura 3.22	Efecto del oxígeno sobre la velocidad de corrosión del cobre por gravimetría	50
Figura 3.23	Curvas de polarización de Cobre	50
Figura 3.24	Pérdida de peso para acero y cobre por la técnica de gravimetría	51
Figura 3.25	ZRA circuito cerrado, semana 1	54
Figura 3.26	ZRA circuito cerrado, semana 2	54
Figura 3.27	ZRA circuito abierto, semana 1	55
Figura 3.28	ZRA circuito abierto, semana 2	55
Figura 3.29	Corriente medida en circuito cerrado y circuito abierto	56
Figura 3.30	Curva catódica para Cu y anódica para acero	57
Figura 3.31	ZRA de 3 días en circuito cerrado obteniendo la ecuación e integrándola entre 0 y 23119 obteniendo como resultado 925194.3903	58
Figura 3.32	Potencial de corrosión para acero y cobre a temperatura ambiente	58

<b>Número de Figura</b>	<b>Descripción</b>	<b>Página</b>
Figura 3.33	Potencial de corrosión para acero y cobre a temperatura ambiente	59
Figura 3.34	Ruido electroquímico en potencial para Fe-Cu semana 1	60
Figura 3.35	Ruido electroquímico en potencial para Fe-Cu semana 2	60
Figura 3.36	Ruido electroquímico en potencial para Fe-Cu semana 3	61
Figura 3.37	Ruido electroquímico en corriente para Fe-Cu semana 1	61
Figura 3.38	Ruido electroquímico en corriente para Fe-Cu semana 2	62
Figura 3.39	Ruido electroquímico en corriente para Fe-Cu semana 3	62
Figura 3.40	$1/R_n$ Fe-CU vs tiempo	63
Figura 3.41	$1/R_n$ Fe, $1/R_n$ Fe-Cu vs tiempo	63

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Número de Tabla</b>	<b>Descripción</b>	<b>Página</b>
Tabla 1	Ensayo de pérdida de peso	26
Tabla 2	Número de placas utilizadas para la prueba de pérdida de peso	27
Tabla 3	Condiciones bajo las que se realizaron las curvas de polarización	28
Tabla 4	Parámetros para la prueba de impedancia	32
Tabla 5	Condiciones	33
Tabla 6	Composición química	33
Tabla 7	Ecuaciones de las rectas de Tafel de acero	36
Tabla 8	Valores de la velocidad de corrosión para acero	37
Tabla 9	Ecuaciones de las rectas de Tafel para el cobre	52
Tabla 10	Valores de velocidad de corrosión para cobre	52

## REFERENCIAS

1. J. Ávila, J. Genescá. "Mas allá de la herrumbre I". La ciencia desde México, #9. Fondo de cultura económica. México D.F. 1986.
2. J. Ávila, J. Genescá. "Mas allá de la herrumbre II". La ciencia desde México, #79. Fondo de cultura económica. México D.F. 1989.
3. J. Soldevila. "La Corrosión en tuberías metálicas enterradas: Intentar evitar lo inevitable". Química Hoy. Junio/Julio. pg. 162-163. 2000.
4. E. Otero. "Corrosión y degradación de materiales" ED. Síntesis impreso en España. pg. 210-216. Madrid. 2004.
5. S. Feliu, M. Andrade. "Corrosión y protección metálicas". Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Vol. 1. pg. 25-52. Madrid. 1991.
6. S. Feliu, M. Andrade. "Corrosión y protección metálicas". Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Vol. 2. pg.107-152. Madrid. 1991.
7. Y. Meas, W. López. "Tres métodos para evaluar una velocidad de corrosión". Ingeniería hidráulica en México. pg. 21-35. 1991
8. E. Martínez. "Las técnicas electroquímicas aplicadas al estudio de la corrosión en la industria nuclear" CITCORR. pg. 1-15. 2001.
9. R. Vázquez, F. Rodríguez, y J. Genescá. "Ensayos electroquímicos de ánodos galvánicos de Aluminio". Rev. Iber. Corrosión y protección. pg. 52-56. 1991
10. Y. Choi, J. Kinf. "A galvanic sensor for monitoring the corrosion damage of buried pipelines: part 1 electrochemical test to determine the correlation of probe current to actual corrosion damage in synthetic groundwater". Corrosion. Vol. 61. (3). 2005.

11. Y. Choi, J. Kinf. "A galvanic sensor for monitoring the corrosion damage of buried pipelines: part 2 correlation of sensor output to actual corrosion damage of pipeline in soil and tap water environments". *Corrosion*. Vol. 62. (6). 2006.
12. S. Bullard, B. Covino. "Electrochemical noise sensors for detection of localized and general corrosion of natural gas transmission pipelines". Final Report for the Period July 2001 – October 2002, DOE/ARC-TR-03-0002.
13. S. Alegret, M. del Valle. "Sensores electroquímicos. Introducción a los quimiosensores y biosensores". Universidad Autónoma de Barcelona. Bellaterra. 2003.
14. A. Collazo, X. Nóvoa, C. Pérez. "Corrosion behavior of cement coatings in artificial seawater". *Electrochimica acta*. Vol. 44. pg. 4289-4296. 1999.
15. P. Broomfield, K. Davies, K. Hladky. "The use of permanent corrosion monitoring in new and existing reinforced concrete structures". *Cement & Concrete Composites*. Vol.24. pg. 27-34. 2002.
16. W. McCarter, Ø. Venneslandb. "Sensor systems for use in reinforced concrete structures". *Construction and Building Materials*. Vol. 18, pg. 351-358. 2004.
17. Trapanotto, S. Gwirc, D. Brengi. "Medidor de corrosión inteligente". Instituto Nacional de Tecnología Industrial Centro de Investigación en Tecnología Electrónica e Informática. 2004.
18. K. Kumar, S. Muralidharan, T. Manjula. "Sensor systems for corrosion monitoring in concrete structures". *Sensors & Transducers Magazine (S&T e-Digest)*. Vol. 67, pg.553-560. 2006.
19. L. Dykmarova, V. Nichoga, P. Dub. "On a possibility of determination of underground pipeline corrosion state by contactless methods". *IEEE*

- 
- international Workshop on intelligent Data Acquisition and Advanced Computing System: Technology and Applications September Ukraine. 2003.
20. U. Guth, W. Oelßner, W. Vonau. "Investigation of corrosion phenomena on chemical microsensors". *Electrochimica Acta*. Vol. 47. pg. 201-210. 2001.
21. S. Bullard, B. Covino. "Electrochemical noise sensors for detection of localized and general corrosion of natural transmission pipelines". Final report for the period. July 2001 - October 2002.
22. ASTM "Preparing, clearing, and evaluating corrosion test specimens. G1-90". West Conshohocken. pg. 15-21. 1999.
23. ASTM "Laboratory immersion testing of metals G31-72" West Conshohocken. pg. 99-106. 1999.
24. J. Calderon, C. Arroyave. "Evaluación de la técnica de alambre sobre tornillo, ensayos acelerados de laboratorio". *Latincorr* 98, paper S04-06. Cancun. 1998.
25. NACE Standard RP0775-2005, item No.20017
26. Potentiostat as Zero Resistance -Ammeter. [http:// www.bank.ic.de /encms/knowhow/1\\_praezisionsammeter.html](http://www.bank.ic.de/encms/knowhow/1_praezisionsammeter.html).
27. S. Lia, S. Jung. "Kinetic study on corrosion of steel in soil environments using electrical resistance sensor technique". *Materials Chemistry and Physics*. Vol. 103. pg. 9-13. 2007.
28. D. Eden, A. Rothwell. "Electrochemical noise data: analysis, interpretation and presentation". *Corrosion* 92. Paper 292. Houston. 1992.
29. R. Cottis, S. Turgoose. "Electrochemical noise measurements. A theoretical basis". UMITS. Corrosion and protection centre. pg. 1-10. Manchester. 1994.

- 
30. J. Chen, W. Bogaerts. "The physical meaning of noise resistance". Corrosion science. Vol. 37 (11), pg. 1839-1842. Oxford, 1995.
  31. Tan, Yong-Jun "Interpreting electrochemical noise resistance as a statistical linear polarization resistance". The Journal of Corrosion Science and Engineering. Vol. 1, pg. 1-9. New York 1999.
  32. R. Cottis, S. Turgoose, J. Mendoza-Flores. "The effects of solution resistances on electrochemical noise measurements. A theoretical basis". Corrosion and Protection Centre. pg. 1-10. 1994.
  33. J. Malo, J. Uruchurtu. "Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la corrosión: La técnica de Ruido Electroquímico para el Estudio de la Corrosión,". UNAM. México, D.F. pg.93-105. 2001
  34. J. Uruchurtu, M. Malo. "Electrochemical noise as a powerful electrochemical technique for corrosion studies". Trends in corrosion research. Research Trends. pg. 2-49. 1997.
  35. R. Cottis. "Interpretation of electrochemical noise data". Corrosion. Vol. 57. pg. 57-265. 2001.
  36. G. Bierwagen, V. Balbyshev, D. Mills. "Fundamental considerations on electrochemical noise to examine corrosion under organic coatings". Penintong NJ. Electrochemical society. 1994.
  37. G. Tres, R. Arriaga, J. Malo. "Monitoreo por ruido electroquímico de la corrosión del acero en una atmósfera contaminada". Revista Internacional de Contaminación Ambiental. Vol. 17, 004. 2001.
  38. X. Zhou, S. Lvov, X. Wei. "Quantitative evaluation of general corrosion of type 304 stainless steel in subcritical and supercritical aqueous solution via electrochemical noise analysis". Corrosion Science. Vol. 44. pg. 841-860. 2002.

- 
39. Y. Meas, J. Uruchurtu, F. Rodríguez. "Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión". Ed. J. Genescá. UNAM México. pg. 9-52. Diciembre 2002.
  40. R. Cottis, S. Turgoose. "Electrochemical impedance and noise". B.C. Corrosion international. San Antonio 1999.
  41. D. Loveday, P. Peterson. "Evaluation of organic coating with electrochemical impedance spectroscopy". JTC coatings tech. "Part 1: Fundamentals of Electrochemical Impedance Spectroscopy". pg.46-52. 2004.
  42. E. Barsoukov. "Impedance spectroscopy theory, experiment, and application". Journal of Solid State Electrochemistry. Springer Berlin, Heidelberg. Vol. 12, (5). Mayo 2008.
  43. G. Davis, C. Dacres, M. Shook. "Development of an electrochemistry-based corrosion sensor to monitor corrosion of boiler tubes, pipes, and painted structures". DACCO SCI, INC. 10260 Old Columbia Road Columbia, MD 21046.
  44. Sridhar, Nacasi. "Sensor array for electrochemical corrosion monitoring". Patent cooperation treaty application, October 2002.
  45. C. Gabrielli. "Identification of electrochemical processes by frequency response analysis". Technical report number 004/83, Université P et M Curie, T22 75230 Paris Cedex 05, France. 1998.
  46. V. Feliu, J. González. "Equivalent circuit for modeling the steel concrete interface. I. experimental evidence and theoretical predictions". Corrosion Science, Vol. 40, No. 6. pg. 975-993, 1998.
  47. Yang, N. Sridhar. "Sensor array for electrochemical corrosion monitoring". San Antonio. January 2006.

48. S. Alegret, M. Valle. "Sensores electroquímicos". Universidad Autónoma de Barcelona. Bellaterra. 2003.
49. R. Myrdal. "The electrochemistry and characteristics of embeddable reference electrodes for concrete". European Federation of Corrosion Publications. Vol. 43. Cambridge. pg. 1-26. 2007
50. A. del Valle, T. Pérez. "El fenómeno de la corrosión en estructuras de concreto reforzado". Publicación técnica No. 182, Sanfadila. Qro. 2001.
51. PEMEX. "NRF-005 "Protección interior de ductos con inhibidores" 2000.
52. ASTM "Laboratory evaluation of magnesium sacrificial anode test specimens for underground applications G97-97". West Conshohocken. pg. 406-408. 2007.
53. ASTM. "Conducting and evaluating galvanic corrosion tests in electrolytes G71-81". West Conshohocken 1998.
54. <http://www.crct.polymtl.ca/ephweb.php>
55. <http://www.corrosion-doctors.com>
56. <http://www.cctechnologies.com>
57. L. Yang, N. Sridhar. " Evaluation of the coupled multielectrode array sensor as a real-time corrosion monitor". Corrosion Science. Vol. 47. pg. 1794-1809. 2005.