



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

“Evaluación electroquímica de pares galvánicos
Fe-Al para la industria automotriz”

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE
MATERIALES

PRESENTA
I.Q.M. FE ALICIA BORREGO SARÁCHAGA

TUTOR PRINCIPAL
DR. JUAN GENESCÁ LLONGUERAS
FACULTAD DE QUÍMICA

MÉXICO, D.F. MAYO 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Francisco Javier Rodríguez Gómez

PRIMER VOCAL: Profesor: Juan Genescá Llongueras

SEGUNDO VOCAL: Profesor: Carlos Alberto González Rodríguez

TERCER VOCAL: Profesor: José Trinidad Pérez Quiroz

SECRETARIO: Profesor: Gonzalo Galicia Aguilar

Agradecimientos.

A Dios,

Por dejarme seguir existiendo a mí y a las personas que más amo, no obstante de las adversidades que se han presentado y de las cuales agradezco porque gracias a ellas me he acercado más a ti, he valorado más la vida y he aprendido a vivir al máximo día a día. También te quiero dar las gracias por amarme tanto y haberme dado cualidades necesarias para poder haber cumplido uno de mis sueños. En general te doy gracias por todas y cada una de las cosas que soy y que seré.

A mis Papas,

A mis 2 grandes amores, mis héroes, que hicieron de su prioridad en la vida a sus hijos logrando una familia grande, unida y muy hermosa, de la cual orgullosamente soy parte y gracias a la cual soy lo que soy. Todo se los debo a ustedes, no existen palabras para agradecerles todo lo que han hecho, lo único que pudo decirles es: ¡¡Los amo con todo mi corazón!!

A mis Hermanos,

Rosario, Margarita, Bertha, Rafael, Rigo, Fede, Carmen, Juanito y Nadia por ser mis cómplices en esta aventura, por estar conmigo en las buenas y en las no tan buenas, por las palabras de aliento, por las risas y los llantos, por quererme sin querer cambiarme, por hacerme sentir que somos iguales a pesar de ser tan diferentes, por hacerme sentir en casa cuando estaba tan lejos. Por todo, ¡Los amo!

A Andrés,

Por llegar a mi vida a hacerme feliz, por ser mi compañero de viaje, por hacer mi vida más fácil, por entenderme, por amarme, por cuidarme, por compartir conmigo tantas experiencias e ilusiones, porque después de 6 años me tienes igual de enamorada que el primer día, pero sobre todo por ser simplemente tú. ¡Te amo!

A mi familia,

A mis abuelitos, a mi tía Martha, a mis primas Liz y Martha y a mis sobrinos Abraham, Josué, Karla, Karen, Natalia, Mariana, Fede, Roge, Helena, Zoé, Diego, Rafa y Mateo por compartir conmigo tantos momentos de risa y alegría.

A mis amigos,

A todos mis amigos, pero en especial a Víctor que vivió con Andrés y conmigo todos los momentos buenos, malos y regulares de la maestría, además del apoyo en algunos trámites de titulación.

Al Dr Gonzalo Galicia,

Por todo el apoyo y guía durante este proyecto. Gracias por ayudarme a conseguir la estancia en la Universidad de París y por todo el tiempo invertido en el desarrollo y conclusión de la tesis.

Al Dr Juan Genescá

Por dejarme trabajar con usted una vez más y, así mismo, le agradezco toda la ayuda que me ha brindado a lo largo de este proyecto.

Al comité sinodal,

Dr Francisco Javier Rodríguez Gómez, Dr Carlos Alberto González Rodríguez y Dr José Trinidad Pérez Quiroz por su interés y tiempo invertido en la revisión de esta tesis.

En especial

Al CONACYT por el apoyo económico de la maestría, además de la estancia en la Universidad de París.

Al Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE) de la Université P. et M. Curie, Paris, Francia y a los Doctores Vincent Vivier y Bernard Tribollet del mismo, por su apoyo en el transcurso de la estancia de investigación, de la cual se obtuvieron los resultados experimentales.

Para Andrés,

Por compartir este sueño.

“I am no poet, but if you think for yourselves, as I proceed, the facts will form a poem in your minds.”

Michael Faraday (1791 –1867)

Índice.

<u>Capítulo 1.</u> Resumen.	1
<u>Capítulo 2.</u> Corrosión Galvánica.	2
2.1. Termodinámica y cinética de las reacciones del electrodo	4
2.2. Teoría del potencial mixto	7
2.3. Factores que influyen en la cinética de la corrosión galvánica	10
2.4. Corrosión galvánica a nivel microestructural	12
2.5. Series galvánicas	14
2.6. Inversión de polaridad	16
2.7. Características de las curvas de polarización catódica en procesos de corrosión	17
2.8. Reacción de Reducción de Oxígeno	18
<u>Capítulo 3.</u> Microelectrodos.	22
3.1. Doble capa capacitiva.	23
3.2. Factores que influyen en el tiempo de respuesta del electrodo.	25
3.4. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica Local (LEIS).	26
3.4.1. Elemento de Fase Constante.	30

<u>Capítulo 4.</u> Problemática actual	32
<u>Capítulo 5.</u> Diseño Experimental	34
5.1. Pruebas Electroquímicas globales.	34
5.2. Pruebas Electroquímicas locales.	35
5.3. Cálculo del capacitor.	37
<u>Capítulo 6.</u> Resultados y Discusión	38
6.1. Pruebas individuales	38
6.1.1. Aluminio. Concentración 3%NaCl.	38
6.1.2. Aluminio. Concentración 0.3%NaCl.	42
6.1.3. Acero. Concentración 3%NaCl.	44
6.1.4. Acero. Concentración 0.3%NaCl	45
6.2. Pruebas en el par galvánico	48
6.2.1. Relación 1:1. Concentración 3%NaCl.	48
6.2.2. Relación 1:1. Concentración 0.3%NaCl.	49
6.2.3. Relación 1:0.5 Acero-Aluminio. Concentración 3%NaCl.	51
6.2.4. Relación 1:0.5 Aluminio-Acero. Concentración 3%NaCl.	55
6.3. Velocidad de corrosión y Cálculo del capacitor.	58
<u>Capítulo 7.</u> Conclusiones	61
<u>Capítulo 8.</u> Apéndice 1	63
Referencias	65

En el presente trabajo se realizó la evaluación electroquímica del par galvánico Acero-Aluminio para su uso en la industria automotriz. En la actualidad, rebajar el peso de los vehículos es uno de los principales objetivos de los fabricantes. Algunos han optado por la introducción de aleaciones aluminio, que son más ligeras que las aleaciones base hierro (ó aceros), para construir diversas piezas o, incluso, carrocerías completas. Sin embargo, su uso puede presentar inconvenientes, como la corrosión galvánica, entre otras, que se produce al poner en contacto partes de aluminio y de acero, en donde la pieza que se corroe es la aleación del material más electro-activo (aleación base aluminio).

Para evaluar este par galvánico se utilizaron pruebas electroquímicas, principalmente Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS por sus siglas en inglés) y Curvas de polarización.

Los resultados obtenidos en la investigación que se llevo a cabo sobre Aluminio y Acero se muestran en las siguientes páginas.

Corrosión Galvánica.

Cuando dos metales o aleaciones diferentes están conectados eléctricamente por medio de una solución conductora (electrolito) ocurre una transferencia de electrones entre ellos y al sistema se le denomina **par galvánico**, el cual, genera una diferencia de potencial¹. Esto se debe a que la fuerza motriz del sistema es el flujo de corriente que va del metal más activo (potencial más negativo) al metal más noble (potencial más positivo)².

En estas condiciones, el metal o fase activa sufre corrosión más rápidamente que si estuviera aislado; mientras que el metal o fase noble sufre menos corrosión que si estuviera aislado. Materiales con potenciales similares al del acero no modifican apreciablemente la corrosión de éste³.

Otro aspecto que conviene recordar es que la magnitud de la corriente resultante del par galvánico, está directamente relacionada con la velocidad de disolución del metal o fase activa, la cual no se puede predecir a partir de la diferencia entre los potenciales correspondientes de las reacciones anódica y catódica, puesto que es necesario tener en cuenta las pendientes de las curvas de polarización para ambas reacciones, de manera que, incluso, se pueden dar

intensidades de corriente superiores para diferencias de potencial inferiores, tal y como se refleja esquemáticamente en la Figura 2.1.

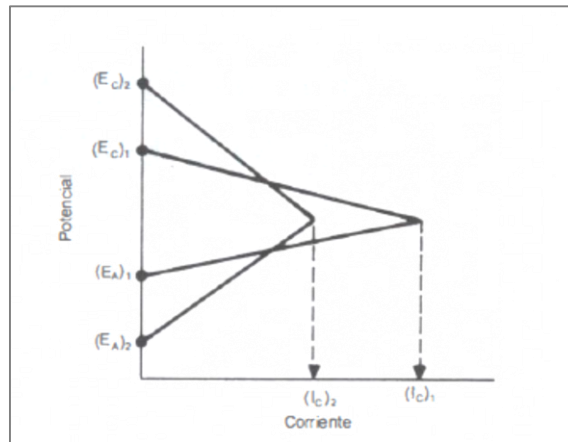


Figura 2.1. Influencia de las pendientes de las curvas de polarización sobre la velocidad de corrosión en pares galvánicos.³

En los sistemas en los que la reacción catódica es la reducción de oxígeno, las reacciones de corrosión están bajo **control catódico**. Ya que la intensidad de corriente puede ser la misma independientemente de cuáles sean los materiales que constituyan el par galvánico, tal y como se representa en la Figura 2.2. Esto suponiendo condiciones similares en cuanto a relación de áreas superficiales catódica/anódica.³

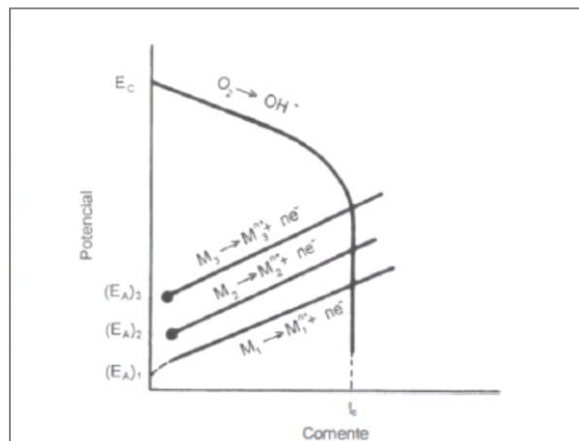


Figura 2.2. En sistemas bajo control catódico el tipo de par galvánico no influye de forma relevante en la intensidad de corriente.³

2.1. Termodinámica y cinética de las reacciones del electrodo.^{4,5}

Si se considera una reacción simple de electrodo bajo condiciones de equilibrio:



Donde O es la especie oxidada, R la especie reducida y n el número de electrones asociados con la reacción. Si todos los componentes de la reacción están en estado estándar, esto es, todos los iones presentes en el electrolito, tienen actividad unitaria que determinan los potenciales electroquímicos y los gases tienen una presión de una atmósfera, entonces el potencial estándar del electrodo se define por:

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} \quad 2.2$$

Donde ΔG^0 es la energía libre de Gibbs de la reacción. El potencial de electrodo bajo condiciones no estándar está dado por:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(R)}{a(O)} \quad 2.3$$

Donde a(R) y a(O) representan las actividades de R y O, respectivamente. La ecuación 2.3 es la ecuación de Nernst empleada para describir la variación del potencial de las reacciones de electrodo al equilibrio.

Si se considera la reacción 2.1, pero en esta ocasión bajo condiciones de no equilibrio, cuando una corriente de reacción fluye de un electrodo, existen 2 corrientes, una anódica i_a y una catódica i_c de la cual i_t es la corriente neta, así:

$$i_t = i_c - i_a \quad 2.4$$

Cuando el sistema llega al equilibrio no hay flujo de corriente:

$$i_t = i_c = i_a \quad 2.5$$

La relación entre la corriente y el potencial para la reacción 2.1 en ausencia de efectos de transferencia de masa está dada por:

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{-\alpha nF\eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right) \right] \quad 2.6$$

Donde i_0 se denomina la corriente de intercambio, α el coeficiente de transferencia y η es el sobrepotencial. Esta ecuación es la ecuación de Butler-Volmer. La densidad de corriente de intercambio está dado por:

$$i_0 = nFk_0 a(O)_s^\alpha a(R)_s^{1-\alpha} \quad 2.7$$

Donde $a(O)_s$ y $a(R)_s$ representan las actividades de O y R en la superficie del electrodo y donde k_0 es la constante de velocidad de reacción en m/s. La variación de sobrepotencial vs corriente descrita por la ecuación 2.6 se ilustra gráficamente en la figura 2.1 por la relación de los parámetros i/i_0 respecto de $\alpha nF\eta/RT$. La ecuación 2.6 generalmente se simplifica a sobrepotenciales elevados, donde la corriente de la reacción en sentido inverso puede despreciarse y obtener la ecuación de Tafel.

$$\log i = \log i_0 + \frac{\alpha nF\eta}{2.3RT} \quad 2.8$$

A sobrepotenciales pequeños o bajos, la expansión lineal de serie de Taylor de los términos exponenciales arroja:

$$i = i_0 \frac{nF\eta}{RT} \quad 2.9$$

Donde $2 \alpha = 1$. El intervalo de validez de esta expresión se ilustra en la figura 2.3 donde las ecuaciones 2.8 y 2.9 se representan y comparan con la

ecuación 2.6. La aproximación lineal desestima la corriente entre un 4 y 15% para valores de la expresión $\propto nF\eta/RT$ entre 0.5 y 1, respectivamente.

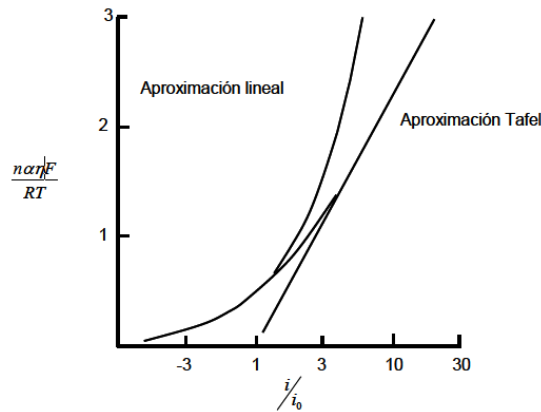


Figura 2.3. Representación gráfica de la ecuación Butler-Volmer junto con Tafel y la aproximación por extensión lineal.⁴

La influencia de la transferencia de masa puede introducirse en la ecuación 2.6, la cual toma la forma:

$$i = i_0 \left[\frac{i_1(a)}{i_1(a)-1} \exp\left(\frac{-\alpha nF\eta}{RT}\right) - \frac{i_1(c)}{i_1(c)-1} \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right) \right] \quad 2.10$$

Donde el término de concentración de i_0 se refiere a la concentración en el seno de la solución “bulk” más que a la de la superficie del electrodo y donde la $i_1(a)$ e $i_1(c)$ son corrientes de difusión límite anódica y catódica respectivamente descritas por:

$$i_1(a) = \frac{nFD(R)}{\delta} (C(R)_B - C(R)_s) \quad 2.11$$

$$i_1(c) = \frac{nFD(O)}{\delta} (C(O)_B - C(O)_s) \quad 2.12$$

Donde el término B se refiere a la concentración en el seno de la solución “bulk”, D(R) y D(O) son los coeficientes de difusión de R y O respectivamente y δ es el espesor de la capa de difusión. A sobrepotenciales elevados, la ecuación 2.10 generalmente se simplifica ignorando la reacción en el sentido de inverso, así la reacción catódica llega a describirse como:

$$i = \frac{i_0 \exp\left(\frac{-\alpha n F \eta}{RT}\right)}{1 + \frac{i_0}{i_1(a)} \exp\left(\frac{-\alpha n F \eta}{RT}\right)} \quad 2.13$$

La influencia de la transferencia de masa se puede ver en la figura 2.4 donde la ecuación 2.13 se compara con la ecuación de Tafel (2.8).

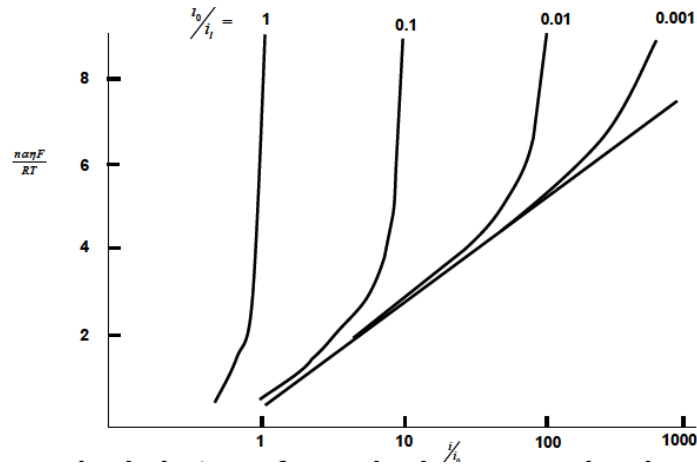


Figura 2.4. Influencia de la transferencia de masa sobre la ecuación de Butler-Volmer.⁴

Las ecuaciones 2.6 y 2.10 y la versión simplificada de éstas, sirven como una expresión general para la velocidad de reacción de un electrodo en términos de una constante de velocidad de reacción, concentración de las especies reaccionantes y el sobrepotencial del electrodo.

2.2. Teoría del potencial mixto.^{4,6}

En cualquier fenómeno de corrosión, ocurren al menos 2 reacciones, una anódica y otra catódica, que normalmente se llevan a cabo casi a la misma velocidad. En algunos casos la ecuación 2.6 se puede usar para representar ambas reacciones y así permitir un análisis simple del sistema, lo cual resulta en un potencial mixto. Por ejemplo, en la figura 2.5 se muestra la disolución de un metal en un medio reductor.

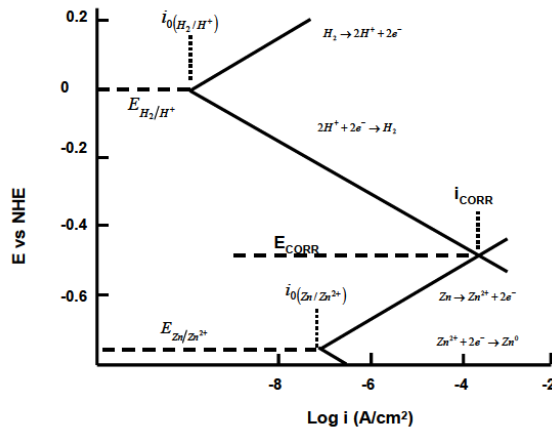


Figura 2.5. Comportamiento cinético de un metal en un reductor ácido (Zn en HCl).⁴

Si la aproximación de Tafel puede hacerse en la rama catódica del proceso de evolución de hidrógeno y la rama anódica del proceso de disolución del metal, entonces puede aplicarse la siguiente ecuación:

$$i(c, H^+ / H_2) = i_{corr} \exp \frac{-\eta_{corr}}{\beta_c} \quad 2.14$$

Donde

$$i_{corr} = i_0 \exp \frac{E^0 - E_{corr}}{\beta_c}$$

$$\eta_{corr} = E - E_{corr}$$

$$\beta_c = \frac{RT}{\alpha nF}$$

De manera similar para el proceso de disolución del metal:

$$i(a, M / M^{2+}) = i_{corr} \exp \frac{-\eta_{corr}}{\beta_a} \quad 2.15$$

La corriente resultante de cualquier desplazamiento del E_{corr} está dada por:

$$i = i_{corr} \left[\exp \frac{-\eta_{corr}}{\beta_c} - \exp \frac{\eta_{corr}}{\beta_a} \right] \quad 2.16$$

Bajo desplazamientos pequeños desde el E_{corr} el término exponencial puede expandirse para dar:

$$i = i_{corr} \eta_{corr} \left(\frac{1}{\beta_c} + \frac{1}{\beta_a} \right) \quad 2.17$$

La ecuación anterior es la base del método de resistencia a la polarización lineal para determinar la velocidad de corrosión. Esto ilustra en términos electroquímicos simples la teoría del potencial mixto usada para manejar velocidades de reacción y potenciales de corrosión. Cuando solo están involucradas dos reacciones. Situaciones más complejas involucran reacciones adicionales que pueden manejarse de manera similar.

Cuando dos metales se encuentran conectados entre sí como en un par galvánico, los principios involucrados se basan en la teoría de potencial mixto. La figura 2.5, representa al segundo metal o aleación del par galvánico, el cual tiene asociadas reacciones catódicas y anódicas. Este sistema muestra al menos cuatro reacciones, como se ilustra en la figura 2.6.

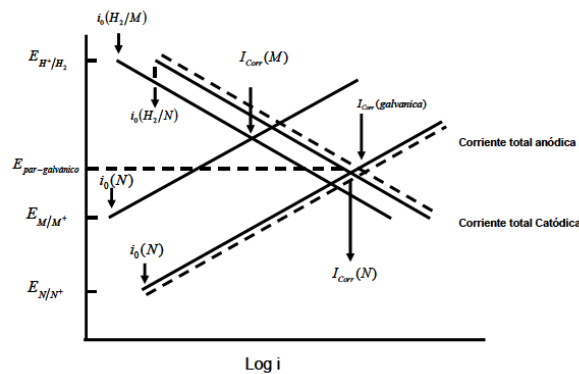


Figura 2.6. Representación del par galvánico.

La posición de estas curvas para una situación dada depende de la relación de áreas, distribución de área, conductividad de la solución, transporte de masa, etc. Para obtener predicciones cuantitativas de corrientes galvánicas es necesario considerar estos factores, sin embargo en algunos casos la información cualitativa sirve para este propósito, y curvas simples como las

mostradas en la figura 2.7, se usan a menudo para describir el potencial mixto descrito anteriormente.

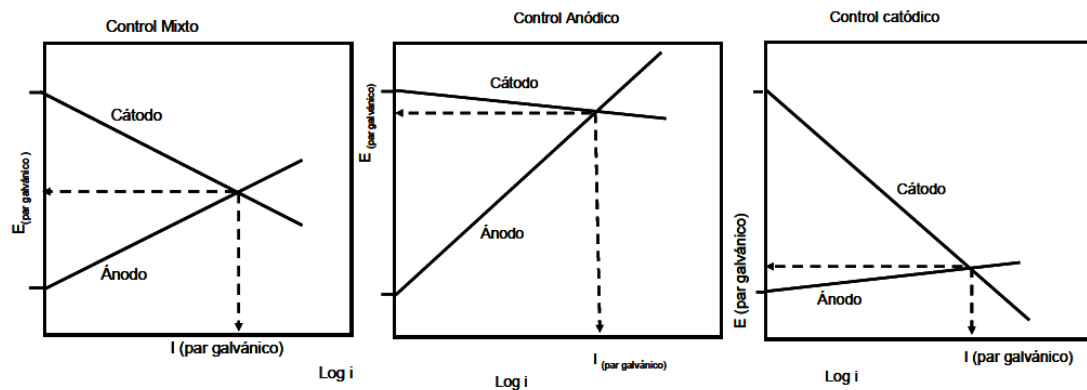


Figura 2.7. Teoría del potencial mixto aplicada a corrosión galvánica.⁴

2.3. Factores que influyen en la cinética de la corrosión galvánica.^{3,7}

Existen diversas variables que determinan los valores de intensidad de corrosión en fenómenos de corrosión galvánica. Estas variables son las siguientes:

Nivel de polarización de la reacción catódica. En procesos de corrosión donde la reacción es la reducción de oxígeno, la cinética de corrosión del metal anódico se determina mediante el trazado de la curva de polarización catódica, y en concreto por la extensión relativa de las zonas de activación y difusión que presente, de manera que la i_{corr} es la misma independientemente del par bimetálico considerado.

Relación de área ánodo-cátodo. La unión eléctrica de un ánodo de pequeña superficie con un cátodo de gran área conduciría a velocidades de disolución anódica elevadas como consecuencia de una alta densidad de corriente anódica. Para procesos de corrosión en los que la reacción catódica es la reducción de oxígeno el aumento de superficie catódica, prolonga la zona recta

de la curva de polarización que corresponde a fenómenos de polarización de activación, y el cambio de pendiente relacionado con procesos de polarización de concentración aparece para corrientes mayores, lo que origina aumentos en la velocidad de corrosión del metal de comportamiento anódico. Este efecto se muestra en la Figura 2.8, del par galvánico acero-latón en contacto con soluciones aireadas de cloruro de sodio (NaCl) al 2% en peso a temperatura ambiente. Las curvas catódicas corresponden a superficies de metal catódico (latón) expuestas, que van de la décima parte de la superficie anódica (acero) hasta 10.000 veces la superficie anódica (obsérvese que el sistema pasa de control catódico a control mixto a partir de una relación de áreas de 1:10.000).

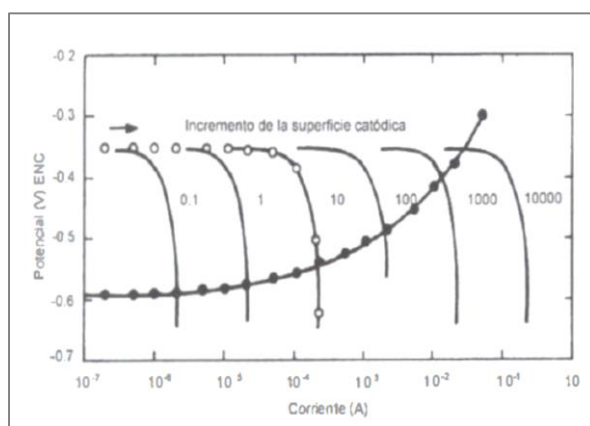


Figura 2.8. Efecto de la reacción de áreas sobre la cinética de corrosión donde la reacción catódica es la reducción de oxígeno.³

Presencia de películas estables de óxidos sobre las superficies de los metales anódico y/o catódico. Por ejemplo la capa de Al_2O_3 , poco conductora, introduce fenómenos de polarización de difusión en la reacción de oxígeno. Independientemente de este efecto, la presencia de la capa de aluminio originaría también fenómenos de resistencia a la polarización al introducir una mayor caída óhmica en el circuito electroquímico.

2.4. Corrosión galvánica a nivel microestructural.⁸

Un metal o aleación deformada mecánicamente puede experimentar corrosión galvánica debido a diferencias en la distorsión de los planos atómicos y a una alta densidad de dislocaciones, lo cual genera esfuerzos residuales. En general, las dislocaciones son defectos lineales en cristales.

La figura 2.9a muestra un clavo de acero con endurecimiento por deformación lo que conlleva a ánodos localizados debido a defectos cristalinos y a la presencia de esfuerzos residuales de compresión principalmente inducidos por el proceso de deformación mecánica. La punta y la cabeza del clavo actúan como puntos en donde la oxidación del hierro tiene lugar, siempre que el clavo este expuesto a un ambiente agresivo.

Además, un tratamiento térmico incorrecto puede provocar microestructura no uniforme y por lo tanto, la corrosión galvánica de fase se incrementa en medios corrosivos. En un metal cristalino, un par galvánico puede ocurrir entre los granos y los límites de grano. La figura 2.9b muestra una microestructura esquemática de un metal sometido a corrosión a lo largo de los límites de grano. Este tipo de corrosión se le puede llamar corrosión por límite de grano, porque los límites de grano actúan como ánodos debido a su falta de coincidencia atómica y la posible segregación de impurezas.

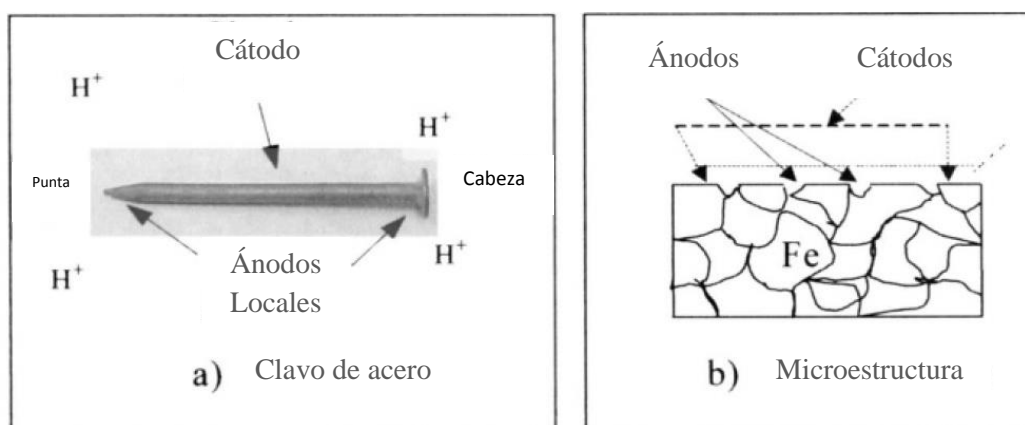


Figura 2.9. Se muestra la corrosión galvánica localizada en a) un clavo de acero con un endurecimiento por deformación y b) en una microestructura de un metal en donde la corrosión se lleva a cabo en los límites de grano.⁸

Las superficies tales como la parte inferior de la carrocería de los automóviles que se encuentran en contacto con una mezcla de barro, tierra y sal, puede deteriorarse debido a la corrosión galvánica. En este caso, la mezcla estancada hace la acción de electrolito y genera corrosión galvánica al poner en contacto eléctrico partes del automóvil fabricados de diferentes materiales. De hecho, los gradientes de temperatura y agitación pueden acelerar la acción de la corrosión galvánica debido a una mayor densidad de corriente y, por consiguiente, este tipo de corrosión se manifiesta como la disolución de uno de los metales. Si la parte de metal que se corroe está bajo la influencia de esfuerzos de tensión, entonces puede llegar a debilitarse y fallar debido a la reducción en el área de sección transversal.

Otro aspecto metalúrgico a considerar es el encuentro de dislocaciones en la red cristalina en aleaciones deformadas plásticamente. En general, las dislocaciones son defectos lineales, que pueden actuar como líneas de alta energía y, en consecuencia, son susceptibles de corroerse.

2.5. Series galvánicas.^{3,9}

Es interesante disponer de tablas en las que aparezcan los distintos materiales metálicos ordenados de mayor a menor potencial bien de reducción (mayor o menor tendencia termodinámica a aparecer en la forma reducida en la forma

elemental) o de oxidación (mayor o menor, tendencia termodinámica a aparecer en la forma oxidada).

Estas series, sin embargo, son poco útiles cuando se trata de resolver problemas prácticos de corrosión, fundamentalmente por tres razones:

- Difícilmente el metal aparecerá en contacto con un electrólito que contenga sus iones a una actividad unitaria.
- Industrialmente lo habitual es utilizar aleaciones y no metales puros.
- Conviene disponer de valores de potencial tanto de materiales metálicos que presenten su superficie limpia, como cuando aparecen pasivos.

Como consecuencia de ello es habitual el manejo de "series galvánicas" que, aunque presentan cierta imprecisión desde el punto de vista científico, son muy útiles para conocer el comportamiento anódico o catódico de los materiales metálicos cuando forman par galvánico y se sitúan en contacto con algún medio agresivo real.

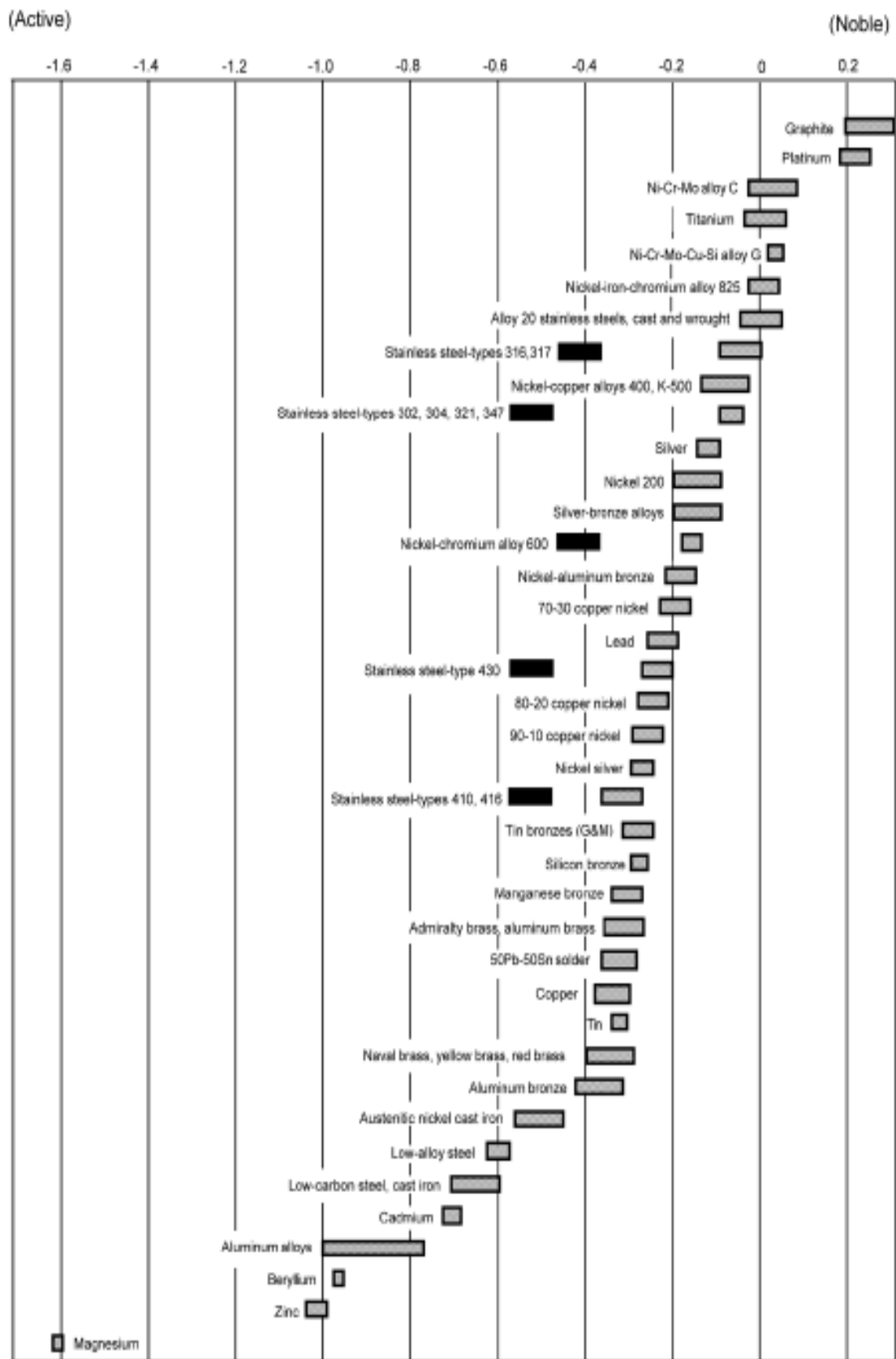


Figura 2.10. Serie galvánica en agua de mar.⁹

2.6. Inversión de polaridad. ^{3,10}

La diferencia de potencial entre dos materiales metálicos puede cambiar no sólo de magnitud, sino hasta de dirección (inversión de polaridad de la pila galvánica), debido a una modificación de las condiciones de trabajo (composición del medio, temperatura, etc.). Un ejemplo claro lo constituye el par Zn-Fe típico en tubería galvanizada.

El zinc (Zn) es normalmente anódico respecto al hierro. La corrosión del Zn en disolución acuosa a temperatura ambiente origina $Zn(OH)_2$, que no altera el proceso anódico. Sin embargo, a temperaturas superiores a los 60 °C, aproximadamente, tiende a formarse sobre la superficie del Zn una película compacta de ZnO, eléctricamente conductora y catódica frente al Fe. Entonces, el hierro sufre ataque acelerado debido a su comportamiento anódico respecto al zinc.

Otro ejemplo de importancia práctica es el del par Fe-Sn característico de las latas de conserva. Por lo regular el estaño es catódico respecto al acero, por lo que la corrosión del acero base en los poros de la hojalata viene agravada por la acción galvánica entre ambos metales. Sin embargo, frente a determinados medios, como zumos de frutas, leche, productos vegetales, etc., el estaño puede convertirse en anódico frente al acero, ya que ciertos ácidos orgánicos presentes en los productos alimenticios, son capaces de formar complejos con los iones estaño, disminuyen la actividad de estos iones, llevando el potencial del estaño hasta valores más activos que el del hierro.

2.7. Características de las curvas de polarización catódica en procesos de corrosión.³

En general las curvas de polarización catódica, al igual que las de polarización anódica, pueden mostrar componentes de polarización, de activación, de concentración y de resistencia.

En la figura 2.11 se ha representado el caso en que el oxidante más fuerte presente en el electrólito fuera el oxígeno. Cuando se alcanza la velocidad límite para este equilibrio cambia la pendiente de la curva a un trazado vertical (no se puede reducir más oxígeno en la unidad de tiempo porque no puede llegar a más velocidad). Aunque se reduzca el potencial no aumenta la respuesta en intensidad, ya que no es posible la captación de mayor número de electrones por la unidad de tiempo.

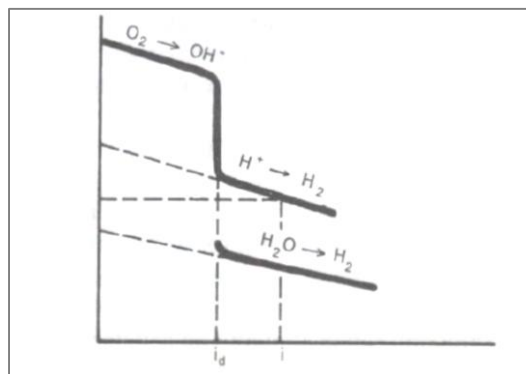


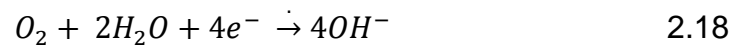
Figura 2.11. Forma general de la curva de polarización catódica mostrando la reducción de oxígeno, de protones o del disolvente a potenciales reductores.³

A un potencial mayor en valor absoluto (más negativo), es posible el desplazamiento en reducción de otro equilibrio y, simultáneamente con la descarga catódica de oxígeno, puede tener lugar, por ejemplo, la descarga de protones. En la curva de polarización catódica los cambios de pendiente no pueden deberse a fenómenos de pasivación, ya que estos son típicamente

anódicos, de manera que los saltos obedecen exclusivamente a la corriente límite de difusión.

2.8. Reacción de Reducción de Oxígeno.³

Constituye la reacción catódica típica de la corrosión metálica en medios acuosos expuestos al aire y en contacto con la atmósfera. La reacción global es:



Esta reacción ocurre a través de una serie de pasos intermedios, las etapas son las siguientes:

- a) Llegada por difusión del oxígeno hacia el cátodo a través de la capa límite.
- b) Adsorción del oxígeno sobre la superficie del electrodo (Proceso no Faradaico).
- c) $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$
- d) $H_2O_2 + 2e^- \rightarrow 2OH^-$

Conviene llamar la atención sobre los siguientes factores que justifican la aparición de fenómenos de polarización de difusión para la reacción de reducción de oxígeno, mientras que esta circunstancia no se da en el caso de la reducción del ión hidrógeno (H^+) como se verá en el próximo apartado.

- a) La concentración de oxígeno disuelto en el electrolito y disponible para la reacción de reducción es relativamente pequeña (8 a 12 mg/L)¹¹ debido a la limitada solubilidad de este gas en agua.

- b) En la reacción de reducción de oxígeno la sustancia reaccionante, esto es, las moléculas neutras de oxígeno disuelto, son transportadas exclusivamente por difusión y convección, puesto que al no estar cargadas no son sensibles a un campo eléctrico y, por migración. Por el contrario, la movilidad de los iones hidrógeno es mucho mayor, como resultado de la singularmente elevada velocidad de difusión (coeficiente de difusión alto para una temperatura determinada, ya que lo que se transporta tiene pequeño tamaño) y la migración en presencia de un campo eléctrico de estos iones. Asimismo, hay que decir que el hidrogeno es el que tiene mayor movilidad de todos los cationes y es el de menor peso de todos los iones.
- c) En la reducción del oxígeno, el alejamiento de los productos de reacción del cátodo (iones OH^-) debe hacerse por difusión y, en su caso, por convección. Tratándose de la descarga de protones, el hidrógeno resultante puede eliminarse en forma de burbujas, lo que produce agitación del electrolito y contribuye a hacerlo uniforme y a reducir el espesor de la capa límite de difusión.

Por todas estas razones, no es extraño que en la reducción catódica del oxígeno aparezcan fenómenos de polarización de concentración o difusión, consecuencia de la lenta llegada de oxígeno al cátodo, lo que se traduce en un cambio brusco de pendiente de la curva de polarización catódica. Como se observa en la figura 2.5.

Este oxígeno, cuando proviene de la atmósfera, alcanza las áreas catódicas a través de los siguientes pasos:

- En primer lugar debe atravesar la superficie de separación aire/electrólito; esta etapa limita la llegada de oxígeno al cátodo sólo en el caso de que la superficie de líquido en contacto con la atmósfera sea considerablemente menor que la superficie catódica, caso poco común.
- Una segunda etapa supone el movimiento del oxígeno a través de la masa del electrolito como resultado de fenómenos exclusivamente de convección y/o difusión (la convección natural existe siempre por el enfriamiento de las capas más externas de la solución a causa de la evaporación de agua). Esta etapa tampoco restringe, de ordinario, la llegada de oxígeno hacia el cátodo, pero sí condiciona una baja concentración de oxígeno sobre la capa límite.
- Por último, las moléculas de oxígeno tienen que atravesar exclusivamente por difusión la delgada capa de líquido adyacente al cátodo; esta etapa suele determinar la velocidad de llegada de oxígeno al cátodo, por lo que tiene una marcada participación en la polarización por concentración.

La polarización por concentración pierde importancia sólo cuando el proceso catódico procede a baja densidad de corriente y la velocidad de suministro de oxígeno es relativamente elevada. Bajo estas condiciones se cumple con la aproximación la ecuación de Tafel, característica de la polarización por activación, con una pendiente que se acerca al valor de 0.12V y a valores que dependen solamente de la concentración de oxígeno disuelto.

Al aumentar la densidad de corriente, aparece en la curva de polarización una zona de rápido crecimiento, debido a la polarización por concentración hasta que se produce el salto de potencial representado en la

figura 2.12. Este salto corresponde a la corriente límite o máxima posible para el proceso de reducción de oxígeno.

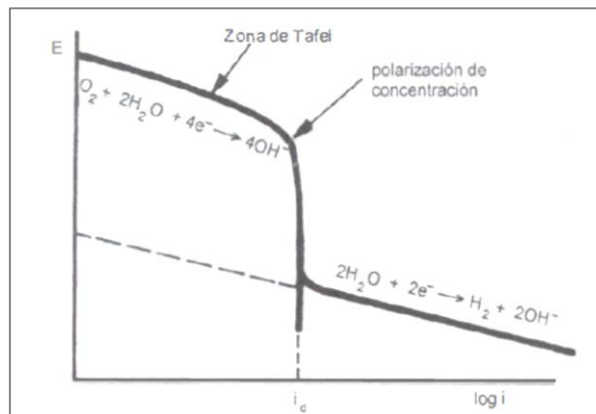


Figura 2.12. Trazado general de la curva de polarización catódica para un material metálico en contacto con un medio aireado a pH neutro o alcalino.³

Los microelectrodos son electrodos con dimensiones características en la escala de los micrómetros. En estos, se pueden llevar a cabo medidas cinéticas y termodinámicas más eficientes, tales como una mayor velocidad en la transferencia de masa, una reducción en la caída óhmica, y una carga de la doble capa más rápida. Con lo cual, los microelectrodos permiten quitar restricciones a los sistemas electroquímicos como los siguientes:

Soluciones conductoras: Tradicionalmente, las medidas electroquímicas solo se podían hacer en soluciones altamente conductoras. Esta restricción existe debido a la resistencia entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, limitando la precisión se controlaba el potencial aplicado. En los microelectrodos se observa una corriente de electrolisis pequeña lo cual elimina este efecto óhmico.

Pequeños volúmenes: Algunos métodos electroquímicos pueden ofrecer ventajas significativas cuando se trabaja con pequeños volúmenes. Los

microelectrodos permiten que los límites de detección en la transferencia de electrones que se produce en la superficie del electrodo no sea un problema cuando se tiene un volumen de muestra pequeño, ya que el tamaño de los sistemas electroquímicos usados con microelectrodos es mucho menor.

Tiempos cortos: El uso de microelectrodos con dimensiones en los intervalos de micro o nanosegundos, abre nuevas posibilidades para estudios de sistemas de cinética rápida debido a la gran disminución de la capacitancia, y es posible medir constantes de velocidad bajo una amplia gama de condiciones experimentales, tales como la fuerza motriz, la temperatura, etc¹²

3.1. Doble capa capacitiva.^{12, 13}

La existencia de la doble capa capacitiva en el electrodo de trabajo complica las mediciones electroquímicas en escalas de tiempo cortas. La figura 3.1 muestra un circuito equivalente de una celda electroquímica donde Z_f es la impedancia faradaica correspondiente a la reacción electroquímica.

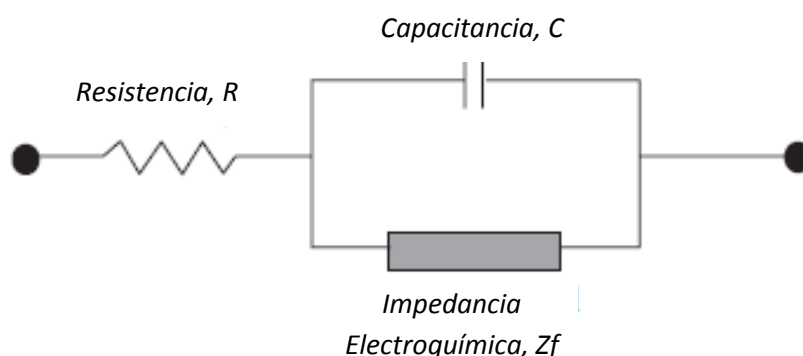


Figura 3.1. Circuito equivalente para una celda electroquímica y su proceso asociado.¹²

La celda electroquímica debe responder al potencial aplicado más rápido que el proceso que se busca medir. Sin embargo, el potencial a lo largo del

capacitor no se puede cambiar instantáneamente y la doble capa capacitiva debe ser cargada por medio de la resistencia de la solución para cambiar el valor del potencial a través de la impedancia farádica. La constante de tiempo para este proceso de carga se muestra en la ecuación 3.1:

$$RC = \frac{\pi r_0 C}{4k} \quad 3.1$$

Donde R es la resistencia de la celda (Ω), C es la capacitancia interfacial total (F), r_0 es el radio del electrodo (cm) y k es la conductividad de la solución (S/cm). La constante de tiempo RC generalmente está dada en microsegundos.

Para un electrodo sumergido en una solución diluida que no contiene ninguna especie electro activa y con una corriente de carga i_c , el flujo irá según la ecuación 3.2:

$$i_c(t) = \frac{\Delta E}{R} \exp\left(-\frac{t}{RC}\right) \quad 3.2$$

Donde ΔE es la magnitud del gradiente de potencial y t el tiempo. La ecuación 3.2 indica que una gráfica semi-logarítmica de la corriente capacitiva en función del tiempo debe ser lineal con pendiente $1/RC$ e intersección en $\ln \Delta E/R$, lo que permite determinar la resistencia de la celda y la capacitancia del electrodo.

De datos experimentales se obtiene la ecuación 3.3, en donde la resistencia de la solución para un microelectrodo en forma de disco es inversamente proporcional al radio de electrodo:

$$R = \frac{1}{4kr_0} \quad 3.3$$

La ecuación 3.3 muestra que R aumenta a medida que el radio del electrodo disminuye. Una característica importante de la ecuación 3.3 es que los cambios de la resistencia del sistema con la disminución del radio del electrodo no tienen el efecto deseado de reducir la constante de tiempo RC.

La alteración del potencial aplicado a un electrodo hace que la carga en la superficie del metal cambie y esto produzca la reorganización de los iones y los dipolos de disolvente en la doble capa. Este proceso produce flujo de electrones dentro o fuera de la superficie incrementando la respuesta capacitiva. La doble capa para un microelectrodo en forma de disco es proporcional al área ($A = \pi r_0^2$) en la superficie del electrodo y está dada por:

$$C = AC_d = \pi r_0^2 C_d \quad 3.4$$

Donde C_d es la capacitancia específica de la doble capa del electrodo. Por lo tanto, la reducción del tamaño del electrodo provoca que la capacitancia interfacial disminuya con la disminución de r_0^2 .

3.2. Factores que influyen en el tiempo de respuesta del electrodo.^{12,13}

Tamaño del Electrodo. La ecuación 3.1 sugiere que el tiempo de respuesta del electrodo debe disminuir con la reducción del radio del electrodo. Por lo tanto, para tener una constante de tiempo de decenas de nanosegundos se necesita un microelectrodo con radio de micras.

Concentración de la solución. La resistencia total de la celda influye en la constante de tiempo. Por lo tanto, la disminución de la resistencia de la solución, a través de la cual fluyen las corrientes faradaica y de carga, disminuirá la constante de tiempo de la celda.

3.3. Aplicaciones de los microelectrodos. ^{13, 14}

Las ventajas de microelectrodos son explotados en muchas áreas ya que es posible obtener información electroquímica en escalas de longitud que van desde metros a micrómetros e incluso nanómetros. Como se ilustra en la figura 3.2, la microelectroquímica es un campo en rápido desarrollo ya que genera enlaces interdisciplinarios entre áreas tales como medicina, la investigación a la corrosión, la microelectrónica y la biología. Esto se debe a que el tamaño de los microelectrodos permite que las dimensiones de las celdas electroquímicas se reduzcan dramáticamente, lo que con lleva a mediciones directas en volúmenes de nanolitros o incluso picolitros.

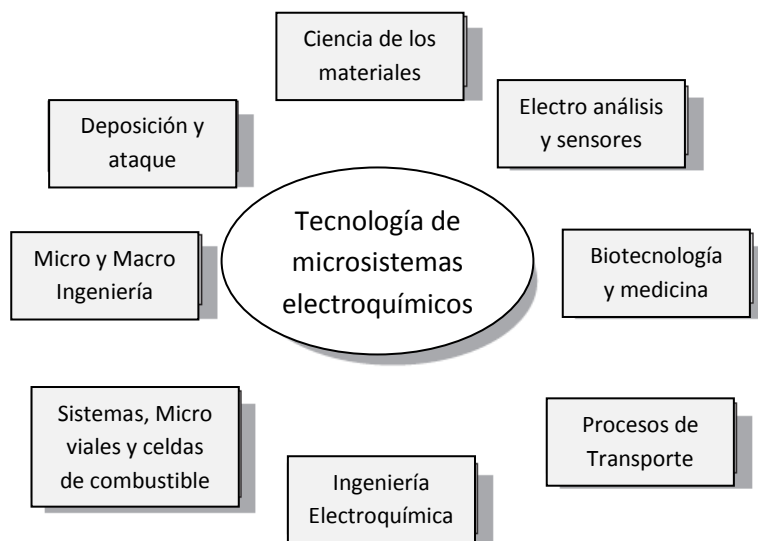


Figura 3.2. Relación entre diferentes campos tecnológicos de desarrollo con la microelectroquímica.¹²

La figura 3.2 ilustra el desarrollo de celdas electroquímicas que se han desarrollado para mediciones microelectroquímicas. Las características más significativas incluyen el volumen de la celda, la distancia de los electrodos, el flujo del electrolito, y la transparencia óptica.

3.4. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica Local (LEIS).

Espectroscopía de Impedancia Electroquímica Local (LEIS por sus siglas en inglés) es una técnica muy usada gracias al desarrollo de microelectrodos metálicos.

La técnica de LEIS ha sido estudiada y desarrollada en Estados Unidos desde comienzos de los 90's por Isaacs et, al. [15], a través de microelectrodos de Platino y Ag/Ag/Cl^{16,17,18}. La información que proporciona ayuda a entender los fenómenos que ocurren en una interfase metal/electrolito además de proporcionar información complementaria a las técnicas de laboratorio, específicamente a aquellas en corriente directa.

LEIS es una técnica no destructiva. Esto significa que en función del tiempo se puede hacer un seguimiento de una interfase metal/electrolito debido a la pequeña perturbación que se emplea. Entre las técnicas de corriente directa, se puede citar la Resistencia a la Polarización Lineal (R_p) también como una técnica no destructiva, sin embargo, hay que hacer énfasis que con R_p solamente se puede conocer una resistencia, la de polarización. La ventaja de trabajar con LEIS respecto a R_p es que con impedancia se pueden conocer distintas resistencias que existen en un sistema, por ejemplo, la resistencia del electrolito, la resistencia a la transferencia de carga, la resistencia a la polarización entre otras.

Como su nombre lo indica, el término *impedancia* se refiere a algo que impide u obstaculiza el paso de algo. Desde el punto de vista electroquímico, impedancia se refiere a aquello que impide el paso de electrones. En este

sentido, se puede pensar que se trata de una resistencia lo cual es correcto pero bajo una condición, Corriente Alterna.

Considerando la ley de Ohm para corriente alterna se tiene que:

$$Z * I = E \quad 3.5$$

Donde, Z representa la impedancia en Ohms, I es la intensidad de corriente en Amperes y E, el potencial en Volts.

Para el caso de la espectroscopía de impedancia electroquímica, la ecuación 3.6 se representa mediante la ecuación 3.6:

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad 3.6$$

Donde el término (ω) se refiere a la frecuencia angular y el término de la derecha se conoce por “Función de Transferencia” la cual debe cumplir con una condición de linealidad para que sea válida. La ecuación 3.6 muestra que la medición de impedancia electroquímica no es una medición puntual, es más bien, una medición en función de la frecuencia.

Como la medición de impedancia está basada en el uso de una perturbación de tipo alterna, el potencióstato envía una señal de tipo directa (en potencial o en corriente) que es modificada por una señal de tipo alterna y enviada a la celda electroquímica a diferentes frecuencias.

Lo anterior significa que la perturbación que llega a la celda electroquímica está compuesta de dos componentes; el primero mediante una señal de tipo directa y el segundo, mediante una señal de tipo alterna.

La señal de tipo directa es la responsable del valor al cual se lleva a cabo la medición de impedancia. Si el modo de perturbación es a través de un potencial, entonces se tendrá:

- Impedancia a potencial de corrosión ($Z_{E_{corr}}$)
- Impedancia a potencial anódico ($Z_{E_{anódico}}$)
- Impedancia a potencial catódico ($Z_{E_{catódico}}$)

La segunda componente de la perturbación permite que el potencial fluctúe en valores mayores y menores respecto al potencial de medición (señal alterna). Esto se conoce como amplitud de perturbación. En la figura 3.3, E_1 representa el potencial al cual se lleva a cabo la medición de la impedancia y E_2 el valor de la amplitud de perturbación.

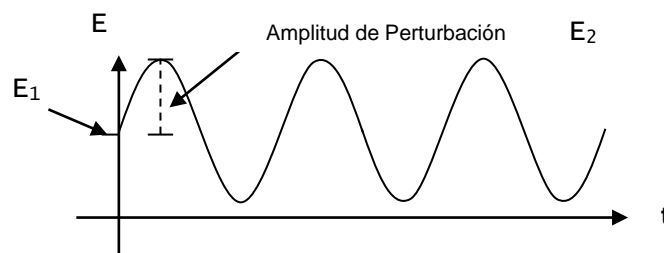


Figura 3.3. Componentes de una señal de perturbación en EIS.¹⁹

La figura 3.4 muestra de manera esquemática la variación de la onda sinusoidal en función del tiempo. Esto permite observar la zona de altas, medianas y bajas frecuencias.

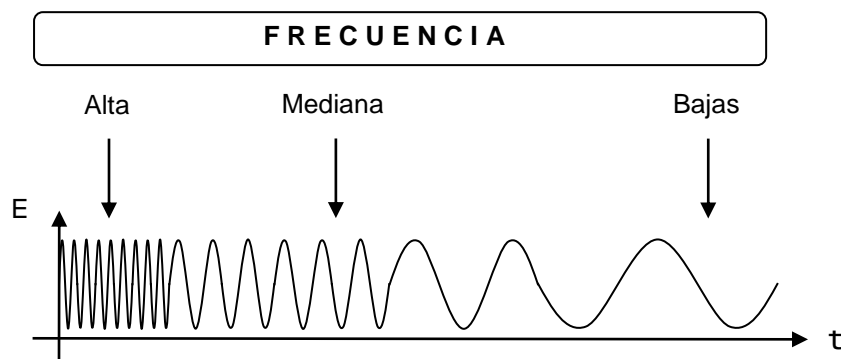


Figura 3.4. Variación del potencial de perturbación con el tiempo.

3.4.1. Elemento de Fase Constante.

Cuando el diagrama de impedancia muestra una línea recta intersecando el eje de la Z' en $(R_\Omega, 0)$, en un ángulo menor a 90° , o en otras palabras, la impedancia consiste de una resistencia (R_Ω) en serie con una impedancia Z_c con la propiedad especial de que su ángulo de fase es independiente de la frecuencia se llama a este fenómeno *ángulo de fase constante* y, con esto, da razones para designar a Z_c con el nombre de *Elemento de Fase constante* (CPE por sus siglas en inglés).

Por lo general, el CPE se origina de una distribución en 2D de la densidad de corriente a lo largo de la superficie del electrodo como resultado de una superficie heterogénea. En la figura 3.5 explica lo anterior.

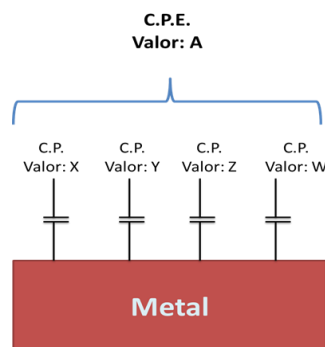


Figura 3.5. Esquema de lo que sucede en una interfase.

El esquema anterior se refiere a que la superficie de electrodo está constituida por capacitores puros (CP) pero de diferentes valores, que cuando se suman se convierten en un CPE, esto puede demostrarse con LEIS más adelante.

$$C = Q^{\frac{1}{\alpha}} * [R_\Omega^{-1} + R_{tc}^{-1}]^{\frac{1-\alpha}{\alpha}} \quad 3.7$$

La ecuación 3.7 fue desarrollada por Brug et. al[20] donde proponen un desarrollo matemático para calcular el valor del capacitor de la superficie. Se observa que, el CPE va a la par con la resistencia de la solución R_{Ω} y también con la resistencia a la transferencia de carga R_{tc} , o más generalmente a la Z Faradaica, si ésta es causada por heterogeneidades microscópicas o sub microscópicas de la superficie del electrodo. El término Q ($\Omega^* \text{ cm}^{2*} \text{ s}^{-(1-\alpha)}$) es una variable representativa del CPE.

4

Problemática actual.

Los problemas ambientales y de sustentabilidad son consecuencias del crecimiento económico a nivel mundial, en especial en el sector del transporte, y para solucionar estos problemas es necesario el desarrollo de nuevas tecnologías.

El mercado demanda vehículos más eficientes y que produzcan menos emisiones contaminantes. Además, las regulaciones en compañías de manufactura de automóviles europeas y de Estados Unidos tienen como objetivo producir vehículos más eficientes, seguros y ecológicos. Estas tendencias impulsan a la fabricación de vehículos más ligeros, ya que de esta manera se reduce el consumo de gasolina, como se muestra en la figura 4.1.

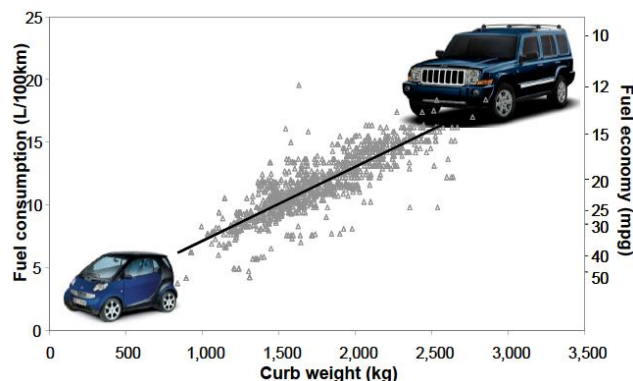


Figura 4.1 Relación entre el peso del vehículo y el consumo de gasolina.²³

La industria del automóvil ha decidido empezar con el desarrollo y comercialización de productos y/o tecnologías basados en nuevos materiales, principalmente aluminio (Al) y magnesio (Mg), para la construcción ligera de automóviles.²³

Las aleaciones de aluminio tienen varias propiedades que son muy atractivas para los fabricantes de autos. La densidad del Al es un tercio de la del acero, además de presentar buenas propiedades mecánicas (resistencia y formabilidad), son fáciles de maquinar, fundir y fabricar y tienen alta resistencia a la corrosión.

Sin embargo, las aleaciones de Al tienen baja resistencia a la fatiga y son más difíciles de soldar que los aceros. Además, los costos asociados con las aleaciones Al, evitan que supere al acero en la industria automotriz. Aproximadamente, solo el 9% de la masa de un auto es de aleaciones de Al, la mayoría se encuentra en el motor, transmisión y rines.²⁴

El magnesio es el metal con menor densidad utilizado en la industria automotriz, 30% menos que el Al y 75% menos que el acero. El Mg tiene una gran aplicación aleado con Al, ya que forman una aleación muy ligera y que puede usarse en partes internas de los autos. Sin embargo, su uso está limitado, básicamente a su alto costo y durabilidad, además de la baja resistencia a la corrosión, limitado almacenaje y su baja formabilidad.²⁵

5

Diseño Experimental.

En el presente trabajo se realizaron pruebas electroquímicas para evaluar el par galvánico Aluminio - Acero.

Primero se realizaron pruebas electroquímicas sobre Aluminio y Acero de manera individual para caracterizar su comportamiento electroquímico, y posteriormente se realizaron pruebas en las que los dos metales juntos, formando par galvánico. Por último, se evaluó el par galvánico con una relación de áreas 1:1/2.

5.1. Pruebas Electroquímicas globales.

Con la finalidad de obtener información electroquímica del Aluminio y Acero, se les sometió a tres pruebas. La primera fue la medición del potencial a circuito abierto que se evaluó durante 1 hora. Posteriormente se realizó el ensayo de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) en un intervalo de frecuencia de 10 kHz a 10 mHz, registrando 10 puntos por década y

empleando una amplitud de perturbación de ± 15 mV. Por último, se llevó a cabo una prueba de polarización cíclica de -1V a 1V aplicando una velocidad de 10 mV/min, para conocer el potencial de picado.

Se utilizó un electrodo saturado de calomel (SCE por sus siglas en inglés) como electrodo de referencia, como contra electrodo se empleó una malla de platino. Para realizar las pruebas electroquímicas se utilizó un potenciostato modelo Solartron. Cabe señalar que las pruebas se realizaron en 2 concentraciones 3% en peso y 0.3% en peso de NaCl, en una celda de acrílico con 60 mL de capacidad. Todas las pruebas se hicieron por triplicado.

Adicionalmente se hicieron pruebas de EIS anódicas y catódicas (± 50 mV a partir del potencial a circuito abierto). Estas últimas pruebas se realizaron conservando los intervalos de frecuencias, los puntos por década y la amplitud antes mencionadas.

5.2. Pruebas Electroquímicas locales.

Se fabricaron en el laboratorio micro-electrodos, con alambre de platino (Pt) de 20 μm de diámetro para llevar a cabo mediciones locales de impedancia. Para fabricar estos microelectrodos, se introdujeron 2 alambres de Pt en un tubo capilar con una separación en medio haciéndolo un tubo bicapilar. Posteriormente, se embebió el bicapilar con resina epóxica para llenar los espacios vacíos, después se pulió con papel abrasivo de carburo de silicio grado 1200 y 2000. La forma final de la punta se muestra en la figura 5.1

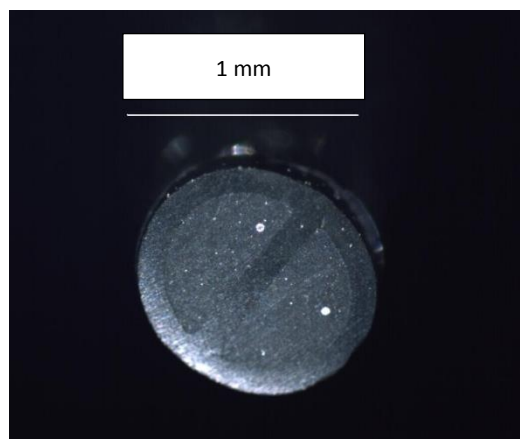


Figura 5.1. Imagen de la punta del micro-electrodo de platino.

Los dispositivos de platino se evaluaron mediante un sistema reportado en la literatura²⁶. El sistema consta de un electrodo de malla de platino como contra electrodo y un electrodo de calomel saturado como referencia, el microelectrodo era el electrodo de trabajo y todo estaba inmerso en una solución 1M KCl + 10 mM Fe³⁺-Fe²⁺. Esto se realizó para comprobar que los microelectrodos funcionaran adecuadamente.

Una vez que los microelectrodos se evaluaron se procedió a realizar las mediciones de LEIS sobre par galvánico Aluminio Acero en las relaciones de áreas 1:1, 1:½ y ½:1. La forma en la cual se conectaron se muestra en la figura 5.2, el electrodo de trabajo se conectaba a un amplificador de señal.

Las condiciones de operación de los equipos, las concentraciones y los electrodos fueron los mismos que se usaron en las pruebas electroquímicas globales.

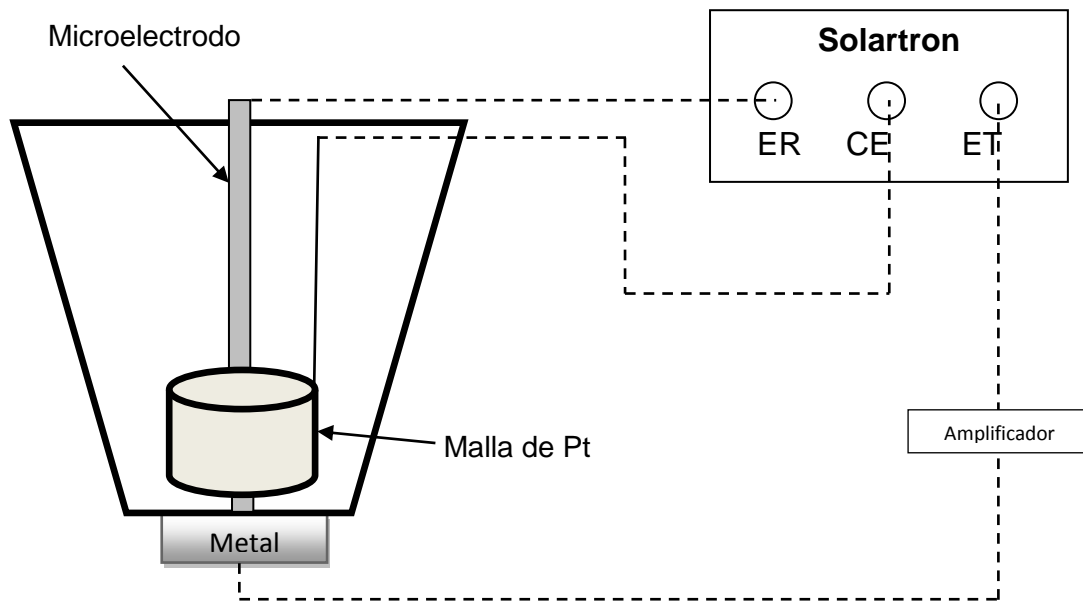


Figura 5.2. Representación de la manera en la que se conectaron los elementos de la celda.

5.3. Cálculo del capacitor.

Se realizó el cálculo del capacitor de la interfase metal/electrolito, por medio de la ecuación 3.7 y los datos experimentales obtenidos por medio de la técnica de EIS.

6.1. Pruebas individuales.

6.1.1. Aluminio. Concentración 3%NaCl.

Los resultados de las pruebas sobre Aluminio con concentración de 3%NaCl se muestran a continuación. La primera prueba fue potencial vs tiempo, en la que se obtuvo un potencial de -0.730 V/SCE. Una vez que se conoció este valor se aplicó un sobrepotencial a través de una señal directa o alterna.

A partir del valor del potencial de corrosión, el electrodo de trabajo se polarizó mediante una señal alterna en ± 15 mV/Ecorr como se indicó en el “Desarrollo experimental” de este trabajo para obtener mediciones de la impedancia electroquímica a potencial de corrosión (Z_{Ecorr}). Del mismo modo, se realizaron perturbaciones con la misma magnitud pero a diferentes valores de potencial:

- 1) a potencial anódico (+ 50 mV/Ecorr) por simplicidad se notará Z_{Eanod} y
- 2) potencial catódico (- 50 mV/Ecorr) por simplicidad Z_{Ecat} .

Los resultados experimentales de estas mediciones de impedancia electroquímica se presentan en la figura 6.1 a través de un gráfico de Nyquist. Cabe señalar que la magnitud de esta perturbación debe garantizar la permanencia de la linealidad del sistema como también la mejor respuesta respecto a una señal de ruido propia de cualquier equipo eléctrico.

La figura 6.1 muestra la variación de la impedancia imaginaria frente a la impedancia real. La curva "a" corresponde a la impedancia a potencial de corrosión (Z_{Ecorr}), la curva "b" a la impedancia catódica ($-50\text{mV}/E_{corr}$, Z_{Ecat}) y la curva "c" a la impedancia anódica ($+50\text{mV}/E_{corr}$, Z_{Eanod}).

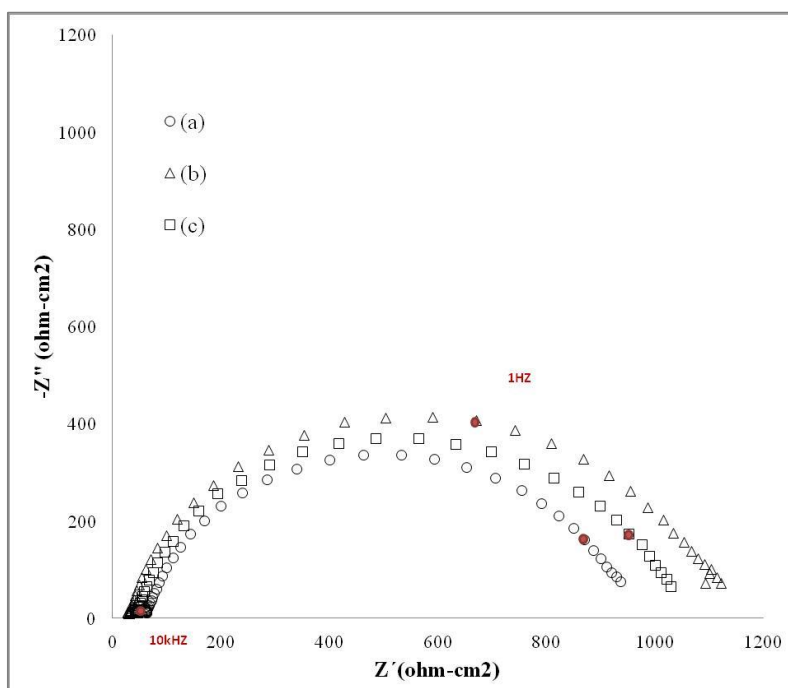


Figura 6.1. Diagrama de Nyquist de la Impedancia Global para el Aluminio en medio 3%NaCl en (a) potencial de corrosión, (b) potencial de corrosión -50mV y (c) potencial de corrosión $+50\text{mV}$.

En la curva "a", "b" y "c" de la figura 6.1 se observa una sola constante de tiempo a través de un semi-círculo capacitivo caracterizado por un valor alfa (ecuación 3.7) es de 0.72, 0.74 y 0.72 respectivamente. (Tabla 6.1)

El valor de alfa corresponde a la pendiente de un gráfico $\log |Z_{imag}|$ vs $\log \text{frec}$ en la parte de altas frecuencias. En cualquiera de los casos, el valor

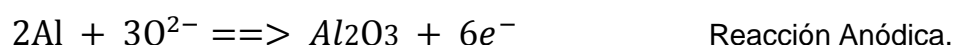
alfa revela la presencia de un capacitor no puro. La literatura demuestra que valores de alfa inferiores a uno ($\alpha < 1$) pueden ser asociados a un elemento de fase constante (CPE) (sección 3.4.1). Antes de que se desarrollaran las mediciones electroquímicas locales, el significado del CPE era explicado en términos de rugosidad superficial, porosidad en el sustrato o cualquier efecto físico en la superficie del material. Sin embargo, a partir de los trabajos de Brug et al. [20], se explica el CPE en términos de distribución radial de la corriente a través de una corriente primaria o secundaria.

La presencia del semicírculo capacitivo es justificada por la presencia del óxido Al_2O_3 en la superficie del sustrato. Es sabido que, debido a la alta reactividad del aluminio, la formación de este compuesto es prácticamente inevitable. En este sentido, la medición de impedancia Z_{Ecorr} obtenida corresponde al sustrato en presencia del óxido Al_2O_3 que además es de naturaleza semiconductor.

Las reacciones son las siguientes:



Donde,



La importancia de llevar a cabo mediciones fuera de la condición del equilibrio consiste en favorecer uno de los dos procesos, sea el anódico o sea el catódico. De acuerdo con Tait et al. [21] polarizar en ± 50 mV/ E_{corr} se obtiene el 90 % de la corriente de uno de los procesos favorecidos.

En este sentido, la medición de impedancia Z_{Eanod} (curva c) se llevó a cabo una vez que el electrodo de trabajo alcanzó la condición de estabilidad a $+ 50 \text{ mV}/E_{corr}$. A estas condiciones, se favoreció la formación de Al_2O_3 sin que se pueda hablar de un estado pasivo del material, además, como se mencionó anteriormente, tiene una naturaleza semiconductor lo cual se ve reflejado en la curva “b” de la figura 6.1 al tener una impedancia mayor que la correspondiente a la obtenida a Z_{Ecat} .

Vale la pena centrar ahora la atención en la curva “b” correspondiente a la impedancia Z_{Ecat} . La forma del diagrama es la misma, es decir, vuelve a aparecer una sola constante de tiempo sugiriendo que la presencia del Al_2O_3 permanece en la superficie del electrodo, lo cual puede ser cierto si se considera que la formación de este compuesto es a través de un proceso natural, es decir, sin la necesidad de realizar una polarización anódica. Si se observa la ubicación de alguna frecuencia característica del sistema (1 Hz), se puede notar claramente que hay un desplazamiento en la distribución de las frecuencias. Esto sugiere que el valor del capacitor no es del mismo orden que en el caso de Z_{Eanod} y Z_{Ecorr} .

Finalmente se puede observar que la mayor impedancia registrada corresponde a Z_{Ecat} . Como se señaló anteriormente, el proceso que es favorecido a este potencial es la reacción de reducción oxígeno. La curva “c” no muestra las características de un fenómeno de difusión, lo cual sugiere que el oxígeno tiene libre acceso sobre la superficie del electrodo para llevar a cabo su reducción. Considerando que la forma del diagrama es la misma que a Z_{Eanod} y Z_{Ecorr} y que no hay difusión en este sistema se puede asumir que el

valor del capacitor en este diagrama es afectado principalmente por el tamaño de las placas.

6.1.2. Aluminio. Concentración 0.3%NaCl:

Para la concentración de 0.3% NaCl se obtuvo un potencial de -0.710V/SCE para la placa de aluminio con la prueba de potencial vs tiempo. Con este valor se realizaron las pruebas de Impedancia.

En la figura 6.2 se muestran las pruebas de EIS para esta concentración (0.3%), a potencial de corrosión, potencial de corrosión -50mV y potencial de corrosión $+50\text{mV}$.

Una disminución de la concentración de electrolito no debería cambiar las etapas presentes en un mecanismo de reacción, sin embargo, la cinética de reacción sí puede ser modificada, al menos así lo muestra la literatura²² para el caso del aluminio. El potencial de corrosión obtenido a una concentración 0.3 % NaCl es de -0.710V/ECS , ligeramente menos negativo que a concentración de 3 % NaCl (-0.73 V/ECS), se puede decir que el potencial es prácticamente el mismo o, independiente de la concentración de cloruros en al menos estas dos concentraciones.

El potencial es un parámetro termodinámico, sin embargo, para obtener información acerca de la cinética se necesita variar este parámetro mediante el concepto de polarización.

En la figura 6.2a se observa la curva de potencial de corrosión en la cual se tiene una constante de tiempo, la cual se debe a la acción de la capa pasiva de óxido que se encuentra en la superficie del aluminio.

Además, se realizó la curva de EIS a potencial de corrosión $+50\text{mV}$ Z_{Eanod} , que se muestra en la figura 6.2c. En esta se ve la formación de un semi-círculo, relacionado a una constante de tiempo, y la posible formación de un pequeño círculo capacitivo el cual se debe a la estabilización de la capa de óxido que ocurre en este proceso anódico.

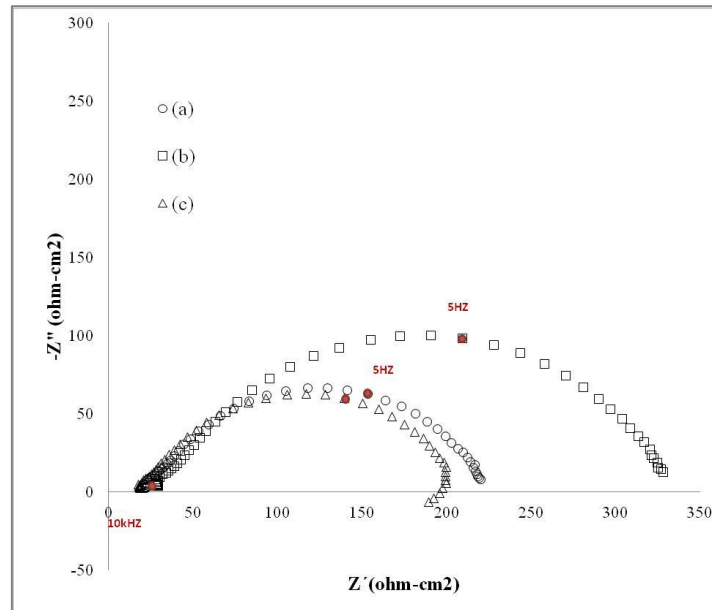


Figura 6.2. Diagrama de Nyquist de la Impedancia Global para el Aluminio en medio 0.3%NaCl en (a) potencial de corrosión, (b) potencial de corrosión -50mV y (c) potencial de corrosión $+50\text{mV}$.

En la figura 6.3 se muestran las curvas de polarización para el Aluminio a las 2 concentraciones antes mencionadas. En esta se observa que en la parte catódica existe un cambio de pendiente aproximadamente en -0.8V , esto se debe a un cambio en la cinética de la interfase, lo que indica que a esos potenciales existe una reacción que empieza a desplazar a la reacción predominante (Ver Capítulo 2 punto 8). La velocidad de corrosión para el aluminio para la concentración de 3% y 0.3% NaCl es de 4 y 2 mpy respectivamente (tabla 6.1). Para mayor información en los cálculos ir al apéndice.

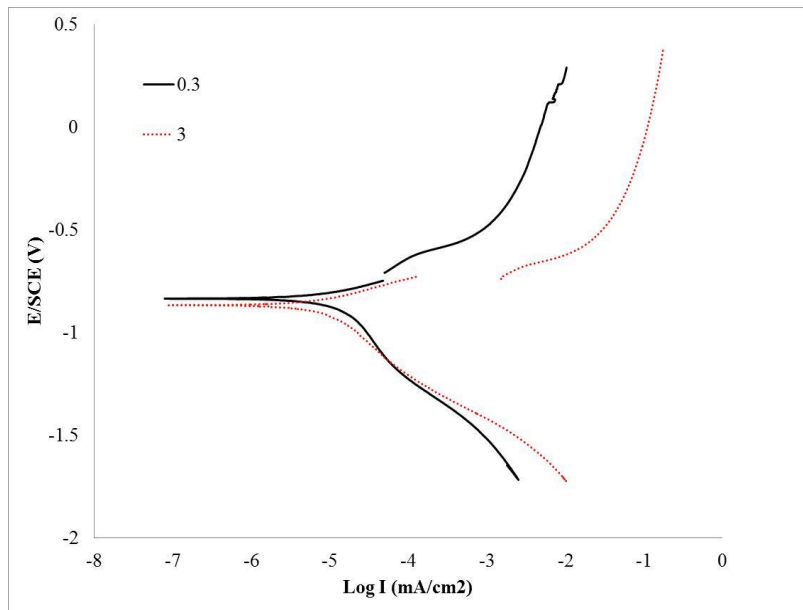


Figura 6.3. Curva de polarización para el Aluminio en medio 3% y 0.3% NaCl.

6.1.3. Acero. Concentración 3%NaCl:

Los resultados de las pruebas sobre Acero con concentración de 3%NaCl se muestran a continuación. La primera prueba fue potencial vs tiempo, en la que se obtuvo un potencial de -0.650 V/SCE. Las pruebas siguientes son las de Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). En la figura 6.4 se muestra la curva de EIS a potencial de corrosión, la curva de EIS a potencial de corrosión -50mV y la curva de EIS a potencial de corrosión +50mV.

En la curva "a" se observa la curva de EIS a potencial de corrosión $Z_{E_{corr}}$ en la cual se nota que comienza la formación de un semi-círculo lo que indica una constante de tiempo, la cual puede deberse a la capa de óxido que se formó en la superficie del Acero.

Después, se realizó la curva de EIS a potencial de corrosión -50mV, $Z_{E_{cat}}$, y se muestra en la curva b. En esta observa que los valores de impedancia son mayores que la curva anterior esto se debe a la reacción de oxígeno que se forma sobre la superficie del electrodo de trabajo.

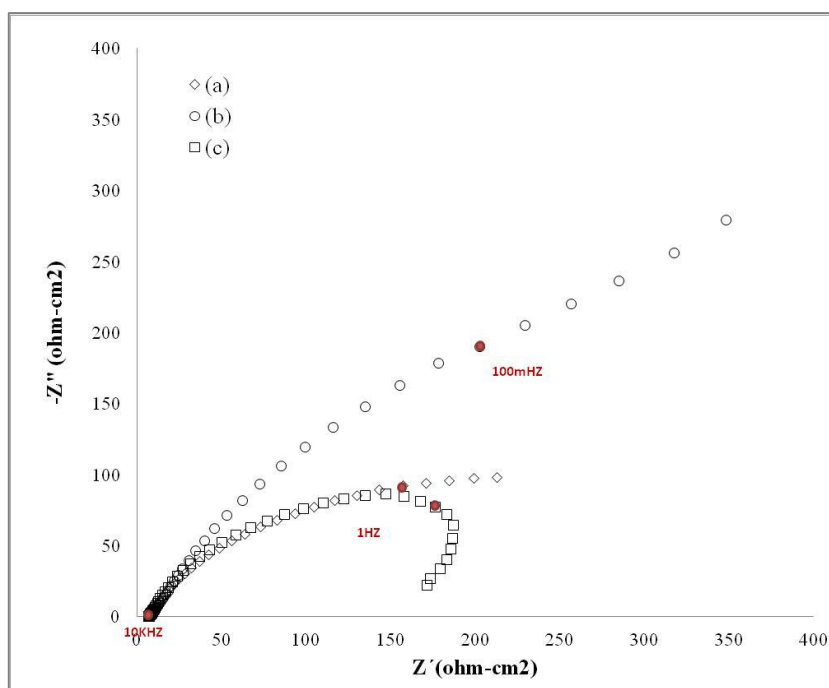


Figura 6.4. Diagrama de Nyquist de la Impedancia Global para el Acero en medio 3%NaCl en (a) potencial de corrosión, (b) potencial de corrosión -50mV y (c) potencial de corrosión +50mV.

En la curva de EIS a potencial de corrosión +50mV, que se muestra en la curva “c”, Z_{Eanod} . En esta se observa un semi-círculo, relacionado a una constante de tiempo el cual puede deberse a la estabilización de la capa de óxido que ocurre en este proceso anódico.

6.1.4. Acero. Concentración 0.3%NaCl:

Los resultados de las pruebas sobre Acero con concentración de 0.3%NaCl fueron los siguientes.

La primera prueba fue las de potencial vs tiempo, en la que se obtuvo un potencial de -0.610 V/SCE. Después, se realizaron las pruebas de EIS. En la figura 6.5 se muestra la curva de EIS a potencial de corrosión, la curva de EIS a potencial de corrosión -50mV y la curva de EIS a potencial de corrosión +50mV.

En la curva 6.5a se observa la curva de EIS a potencial de corrosión en la cual se puede notar la formación de un círculo a altas frecuencias y la de un semi-círculo a medianas frecuencias, este último indica una constante de tiempo, la cual permite calcular el valor de resistencia a la polarización en el dominio de bajas frecuencias. Si se compara esta curva con la mostrada en la figura 6.4a se observa que el valor de impedancias es similar pero la forma de la curva es diferente esto se debe a que el medio se volvió más resistivo debido a la disminución de la concentración y se observan mejor los procesos que ocurren en la superficie.

La curva de EIS a potencial de corrosión -50mV , esto es catódicamente, y se muestra en la Figura 6.5b. En esta se observa que, al igual que la anterior se forma un círculo a altas frecuencias y un semi-círculo a medianas frecuencias, pero con valores de impedancia menores que los que presenta la figura 6.5a, esto es porque al disminuir la concentración la reacción de oxígeno en la superficie es de menor magnitud disminuyendo el valor de impedancia.

La figura 6.5c muestra la curva de EIS a potencial de corrosión $+50\text{mV}$. En esta se observa que, al igual que la anterior se forma un círculo a altas frecuencias y un semi-círculo a medianas frecuencias, pero en este caso los valores de impedancia son mayores que en las dos curvas anteriores y esto se debe a que el óxido que se formó es más compacto, esto se debe a que al cambiar el potencial se favorece la formación de la capa de óxido en la superficie.

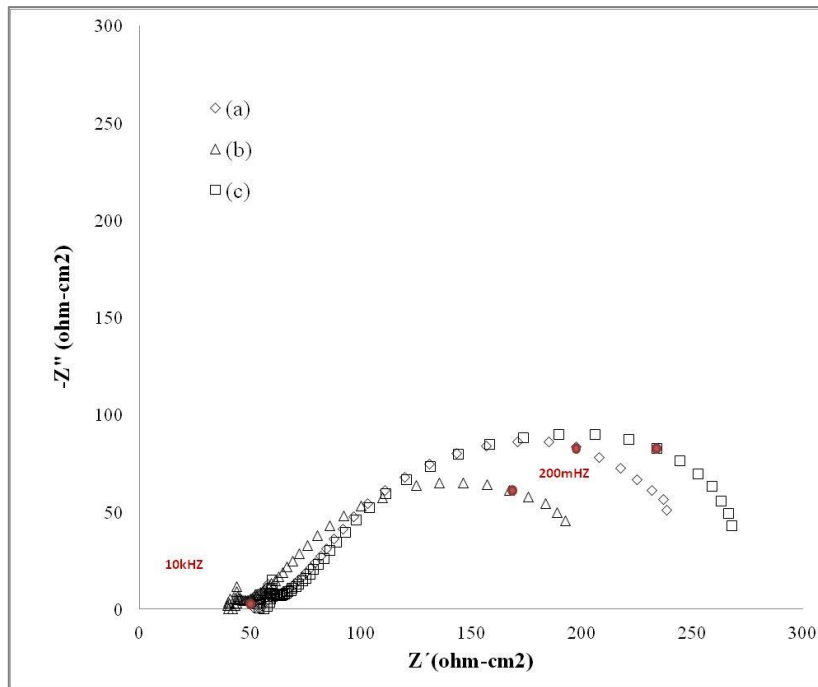


Figura 6.5. Diagrama de Nyquist de la Impedancia Global para el Acero en medio 0.3%NaCl en (a) potencial de corrosión, (b) potencial de corrosión -50mV y (c) potencial de corrosión +50mV.

En la figura 6.6 se muestra las curvas de polarización para el Acero 3 y 03% NaCl. En esta se observa que en la parte catódica existe un cambio de pendiente aproximadamente en -1V, esto se debe a un cambio en la cinética de la interfase, lo que indica que a esos potenciales existe una reacción que empieza a desplazar a la reacción predominante.

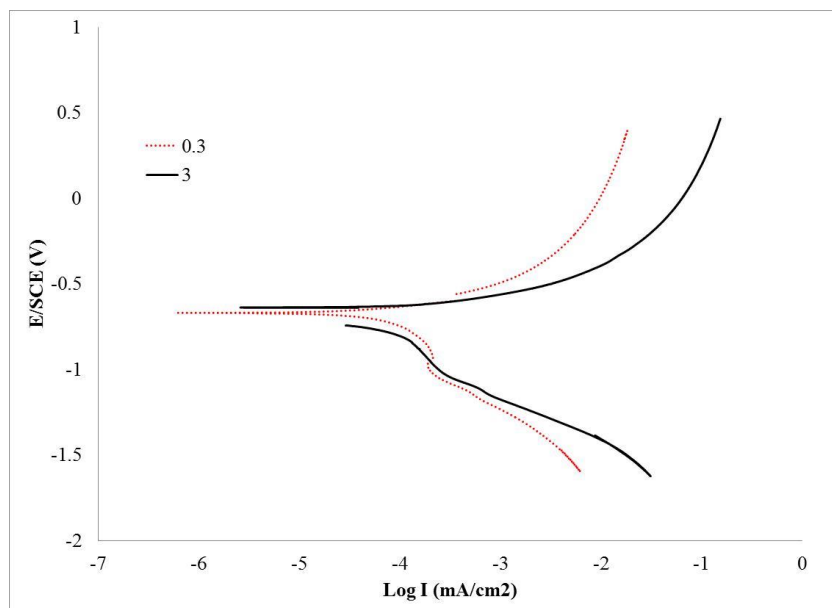


Figura 6.6. Curva de polarización para el Acero en medio 3% y 0.3% NaCl.

6.2. Pruebas en el par galvánico.

6.2.1. Relación 1:1. Concentración 3%NaCl:

Los resultados de las pruebas sobre el Par galvánico 1:1 con concentración de 3%NaCl son los siguientes.

La primera prueba fue potencial vs tiempo, en la que se obtuvo un potencial de -0.760 V/SCE. Después, se realizaron las pruebas de EIS. En la figura 6.7 se muestra la curva de EIS a potencial de corrosión, la curva de EIS a potencial de corrosión -50mV y la curva de EIS a potencial de corrosión +50mV.

En la curva 6.7a se observa la curva de EIS a potencial de corrosión en la cual se puede notar la formación de dos constantes de tiempo. La primera constante de tiempo se ve en el semicírculo pequeño a altas frecuencias y la segunda se debe al inicio del segundo semi-círculo a medianas frecuencias. Las cuales dejan ver dos procesos bien definidos que corresponden a la transferencia de carga del aluminio y a la difusión del oxígeno sobre éste.

La curva de EIS a potencial de corrosión -50mV, esto es catódicamente, se muestra en la Figura 6.7b. En esta se observa que, al igual que la anterior dos constantes de tiempo bien definidas, pero de menor valor en impedancia que en la curva 6.7a, esto es por la presencia de oxígeno en la solución. Es importante decir que se observa una mayor resistencia a la transferencia de carga y esto es debido al mecanismo de difusión del oxígeno.

La figura 6.7c muestra la curva de EIS a potencial de corrosión +50mV, es decir, anódica. En esta curva se observa una constante de tiempo a altas

frecuencias y la posible formación de otro a bajas frecuencias. Esto se deber al flujo de electrones del aluminio.

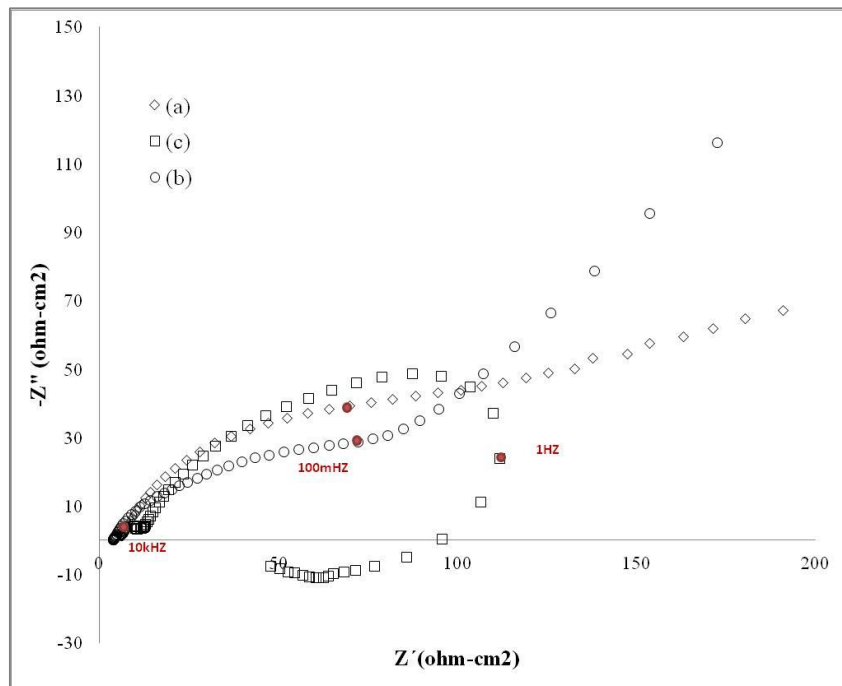


Figura 6.7. Diagrama de Nyquist de la Impedancia Global para el Par Galvánico 1:1 en medio 3%NaCl en (a) potencial de corrosión, (b) potencial de corrosión -50mV y (c) potencial de corrosión $+50\text{mV}$.

6.2.2. Relación 1:1. Concentración 0.3%NaCl:

Los resultados obtenidos de las pruebas sobre el Par galvánico 1:1 con concentración de 0.3%NaCl se muestran a continuación.

La primera prueba fue potencial vs tiempo, en la que se obtuvo un potencial de -0.720 V/SCE . Después, se realizaron las pruebas de EIS. En la figura 6.8 se muestra la curva de EIS a potencial de corrosión, la curva de EIS a potencial de corrosión -50mV y la curva de EIS a potencial de corrosión $+50\text{mV}$.

En la curva 6.8a se observa la curva de EIS a potencial de corrosión en la cual se puede notar la formación de dos constantes de tiempo. La primera constante de tiempo se ve en el círculo pequeño a altas frecuencias y la

segunda se debe al semi-círculo a medianas frecuencias. En comparación con la figura 6.7a los valores de impedancia son menores y la forma es diferente, la forma de la curva 6.8a es más parecida a la figura 6.5, en donde la concentración es 0.3%NaCl, esto se debe a que al disminuir la concentración de iones en el sistema, la transferencia de carga en el acero empieza a observarse.

La curva de EIS a potencial de corrosión -50mV, esto es catódicamente, y se muestra en la Figura 6.8b. En esta se observa que, al igual que la anterior dos constantes de tiempo bien definidas, pero de menor valor en impedancia que en la curva 6.8a, esto es por el mecanismo de difusión de oxígeno.

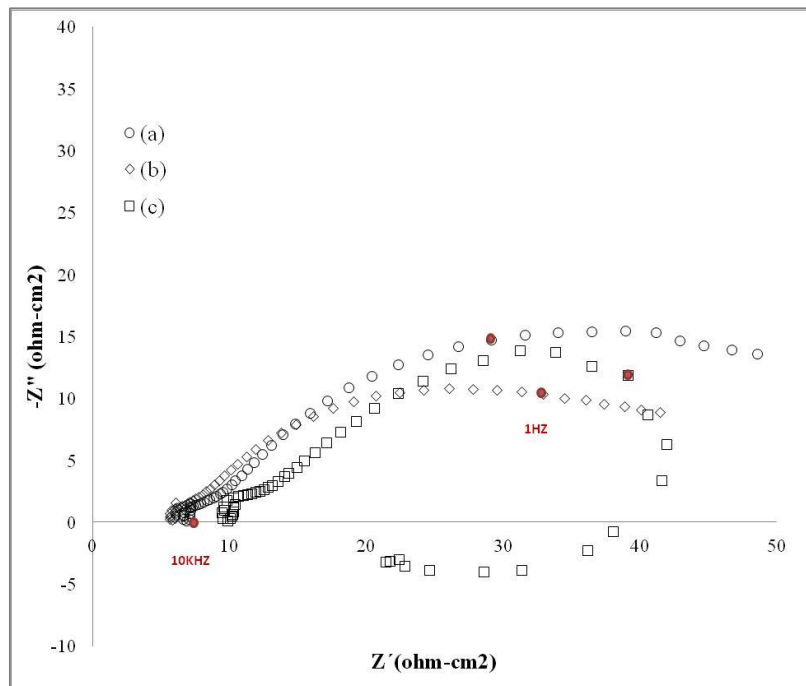


Figura 6.8. Diagrama de Nyquist de la Impedancia Global para el Par Galvánico 1:1 en medio 0.3%NaCl en (a) potencial de corrosión, (b) potencial de corrosión -50mV y (c) potencial de corrosión +50mV.

La figura 6.8c muestra la curva de EIS a potencial de corrosión +50mV, es decir, anódica. En esta curva se observa una constante de tiempo a altas frecuencias y la formación de otro a medianas frecuencias. En comparación

con la figura 6.7c los valores de impedancia son menores esto se debe a la disminución de la concentración.

Este par galvánico muestra control catódico, esto es, que la reacción catódica la reducción de oxígeno y donde existen condiciones similares en cuanto a relación superficie catódica superficie anódica, la intensidad de corrosión puede ser la misma independientemente de cuáles sean los materiales que constituyan la pila bimetálica. En la figura 6.9 se observa que la forma es muy similar pero al aumentar la concentración de la solución 10 veces la curva se desplaza hacia la derecha y hacia abajo, lo cual indica que el medio es más agresivo.

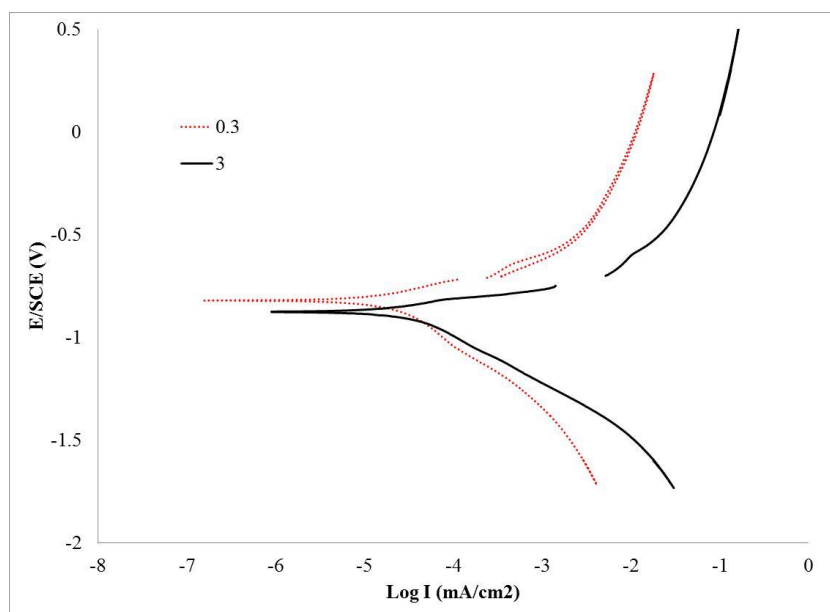


Figura 6.9. Curva de polarización para el Par Galvánico 1:1 en medio 3% y 0.3% NaCl.

6.2.3. Relación 1:0.5 Acero-Aluminio. Concentración 3%NaCl:

Los resultados de las pruebas sobre el Par galvánico 1:0.5 Acero-Aluminio con concentración de 3%NaCl son los siguientes.

La primera prueba fue potencial vs tiempo, en la que se obtuvo un potencial de -0.760 V/SCE. Después, se realizaron las pruebas de EIS. Cuando se realizaron las pruebas sobre la probeta se observó que superficie del acero presentaba corrosión, como se observa en la figura 6.10. Se decidió utilizar una prueba local, Espectroscopía de impedancia electroquímica Local (LEIS) para poder explicar a detalle lo que ocurría.



Figura 6.10. Fotos de la probeta del par galvánico 1:0.5 Ac-Al después de realizar las pruebas electroquímicas.

En la curva 6.11 se observa las curvas de EIS y LEIS a potencial de corrosión. En la curva 6.11a se puede notar la formación de un semi-círculo relacionada con una constante de tiempo.

Si se compara esta curva con la figura 6.1a con la 6.11^a, se notar que son parecidas, pero si se observa la curva 6.11b se puede ver que la contribución del Aluminio es más lineal en comparación de la del Acero. Esta forma lineal de la gráfica de Aluminio puede deberse a que en escalas micrométricas se puede ver el efecto capacitivo de la capa de óxido.

Además, como se observa en la figura 6.10, el cloruro en la solución está atacando al acero y esto se debe al cambio de polaridad momentáneo que esta ocurre en el sistema y así el Acero se oxida en lugar de reducirse en presencia de Aluminio.

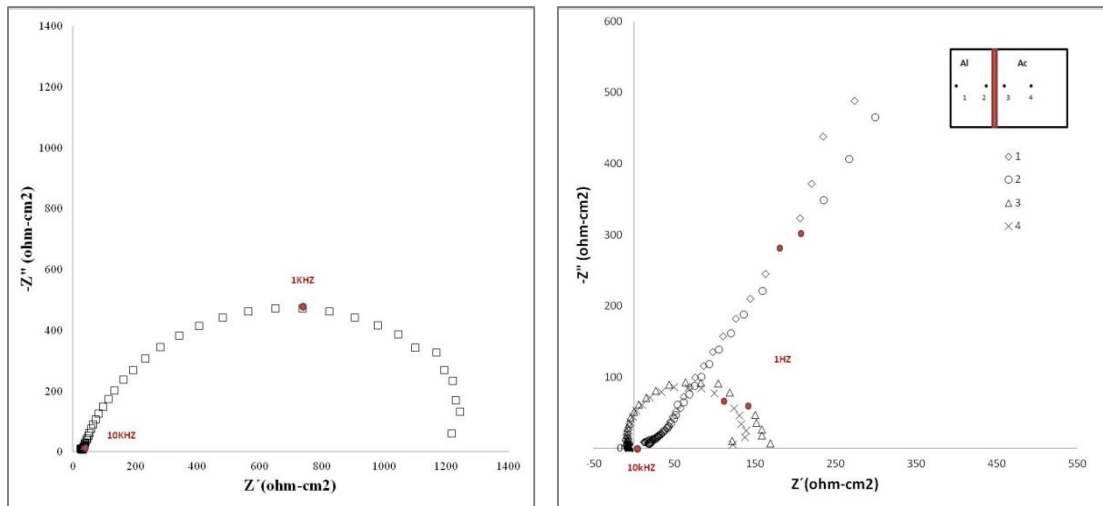


Figura 6.11. Diagrama de Nyquist de la Impedancia para el Par Galvánico 1:0.5 Acero-Aluminio en medio 3%NaCl en potencial de corrosión (a) Global (b) Local.

Para explicar mejor el comportamiento observado en la figura 6.10, se debe notar la figura 3.4 en donde se muestra el comportamiento sinusoidal de la prueba de EIS. Este comportamiento tiene un cambio de polaridad en el sistema, en altas frecuencias la longitud es corta, por lo tanto el efecto se ve minimizado, pero en bajas frecuencias, este cambio de polaridad empieza a afectar la superficie haciendo que el acero deje de estar protegido por el Al y comience a actuar como ánodo. Cabe señalar que una prueba normal de impedancia dura alrededor de 45min a 1 hora y la parte que más tarda en llevarse a cabo es en bajas frecuencias, en donde ocurre el cambio de polarización.

Las gráficas de EIS y LEIS a potencial de corrosión -50mV, esto es catódicamente, se muestran en la Figura 6.12. En la curva 6.12a se observa que, al igual que la anterior se tiene una constante de tiempo bien definida, pero de menor valor en impedancia que en la curva 6.11a, esto es por la presencia de oxígeno en la solución. Este efecto prevalece en la figura 6.12b.

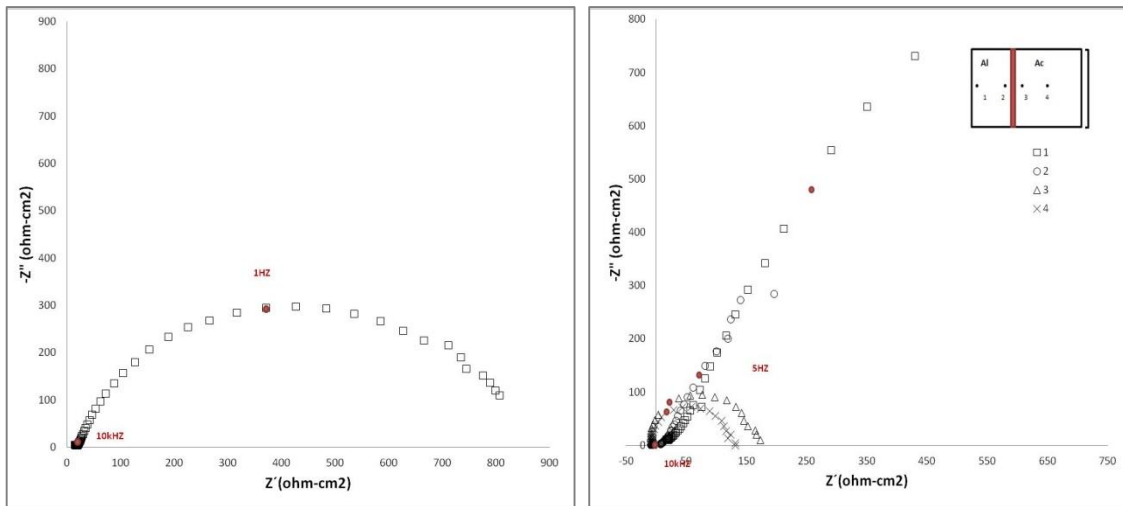


Figura 6.12. Diagrama de Nyquist de la Impedancia para el Par Galvánico 1:0.5 Acero-Aluminio en medio 3%NaCl en potencial de corrosión-50mV (a) Global (b) Local.

La figura 6.13 muestra las curvas de EIS y LEIS a potencial de corrosión +50mV, es decir, anódicamente. En la curva 6.13a se observa una constante de tiempo, pero con menor valor de impedancias que en las dos curvas anteriores, esto se debe a la transferencia de carga del aluminio. En la figura 6.13b se puede notar que la contribución de aluminio ya no es tan capacitiva y tiende a formar un semi-círculo, que corresponde a lo visto en las gráficas anódicas.

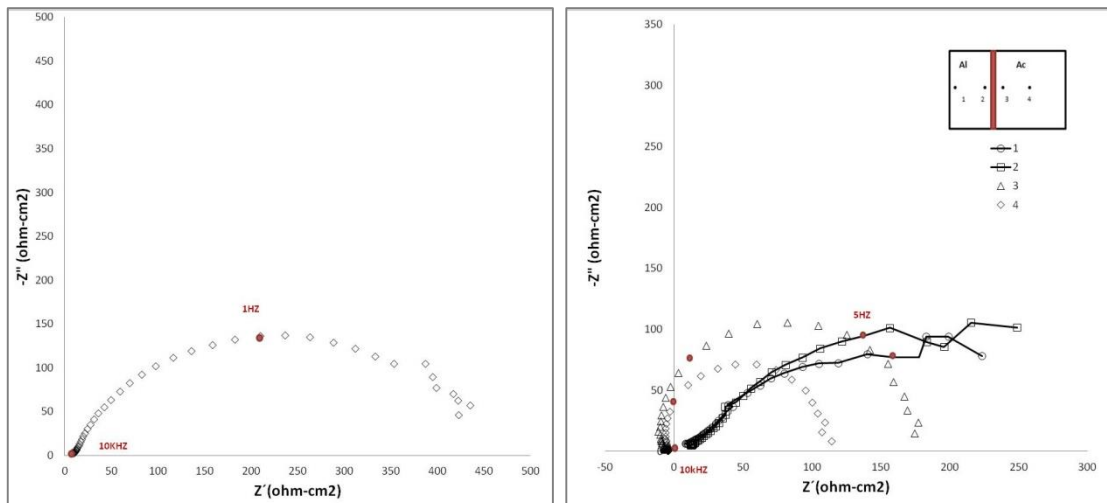


Figura 6.13. Diagrama de Nyquist de la Impedancia para el Par Galvánico 1:0.5 Acero-Aluminio en medio 3%NaCl en potencial de corrosión+50mV (a) Global (b) Local.

En la gráfica 6.14 se muestra la curva de polarización para el par galvánico con diferencia de Acero 1 y Aluminio 0.5 en 2 concentraciones

diferentes 3 y 0.3% NaCl. En ésta se observa que al igual que en la figura 6.9, cuando aumenta la concentración 10 veces la curva se mueve hacia la derecha y hacia abajo, también en comparación de las curvas de la figura 6.9 se puede notar que la diferencia de áreas afecta a la curva destacando los procesos de corrosión, ya que al tener mayor área catódica que anódica la corrosión se ve acelerada. Para comprobar esto, en la tabla 6.1 se muestran los valores de velocidad de corrosión.

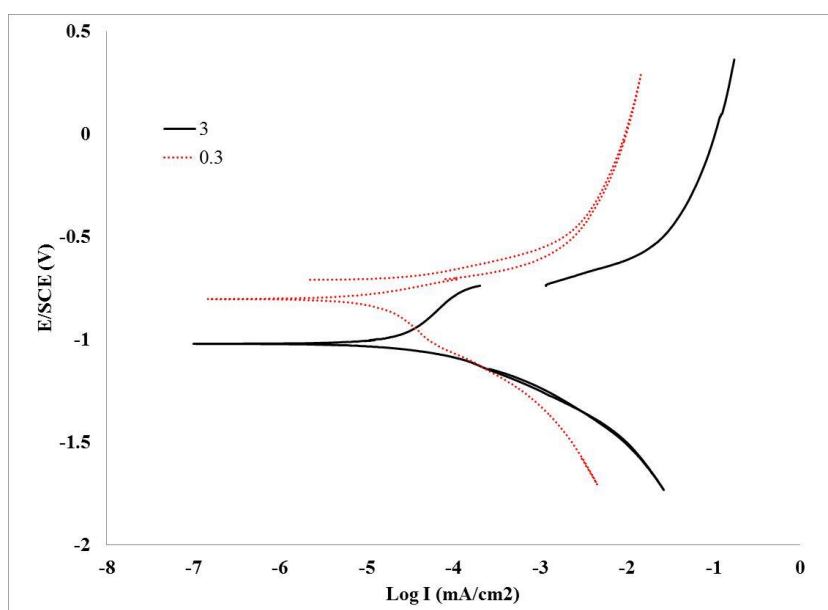


Figura 6.14. Curva de polarización para el Par Galvánico 1:0.5 Acero-Aluminio en medio 3 y 0.3%NaCl.

6.2.4. Relación 1:0.5 Aluminio-Acero. Concentración 3%NaCl:

Los resultados de las pruebas sobre el Par galvánico 1:0.5 Aluminio-Acero con concentración de 3%NaCl son los siguientes. La primera prueba fue potencial vs tiempo, en la que se obtuvo un potencial de -0.760 V/SCE. Después, se realizaron las pruebas de EIS y LEIS.

En la curva 6.15 se observa las curvas de EIS y LEIS a potencial de corrosión. En la curva 6.15a se puede notar la formación de un semi-círculo

relacionada a una constante de tiempo. En este caso el comportamiento es similar al que se observa en la figura 6.15b, lo cual quiere decir que al cambiar la relación de áreas el comportamiento microestructural cambia.

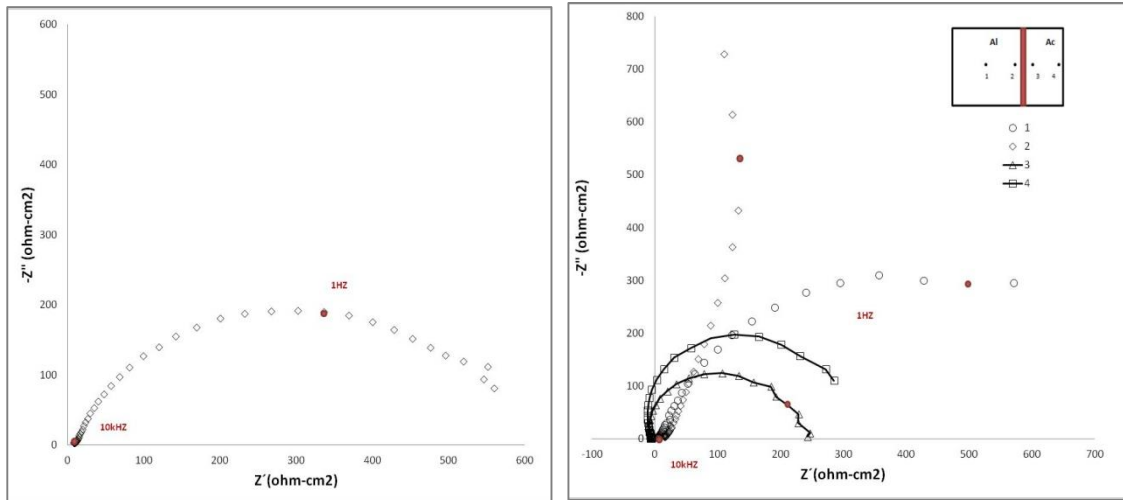


Figura 6.15. Diagrama de Nyquist de la Impedancia para el Par Galvánico 1:0.5 Aluminio-Acero en medio 3%NaCl en potencial de corrosión (a) Global (b) Local.

Las curvas de EIS y LEIS a potencial de corrosión -50mV , esto es catódicamente, y se muestra en la Figura 6.16. En la curva 6.16a se observa que, al igual que la anterior se tiene una constante de tiempo bien definido, pero de menor valor en impedancia que en la curva 6.15a, esto es por la presencia de oxígeno en la solución. En la figura 6.16b se observa que la contribución del Aluminio es más lineal que en la gráfica 6.15b esto se debe a la presencia de oxígeno en la solución que actúa sobre el acero y la capa de óxido del aluminio no se altera.

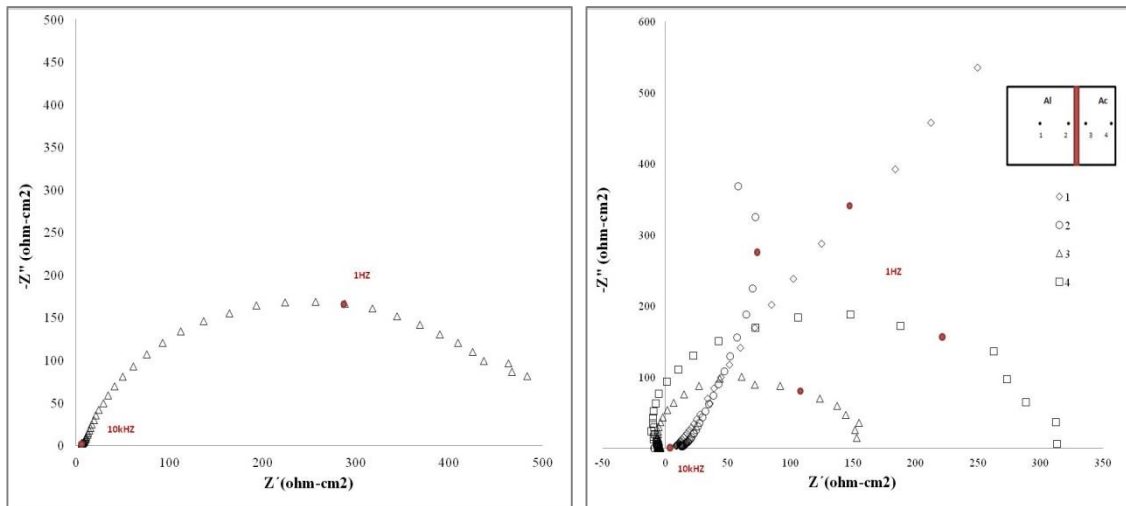


Figura 6.16. Diagrama de Nyquist de la Impedancia para el Par Galvánico 1:0.5 Aluminio-Acero en medio 3%NaCl en potencial de corrosión-50mV (a) Global (b) Local.

La figura 6.17 muestra la curva de EIS a potencial de corrosión +50mV, es decir, anódicamente. En la curva 6.17a se observa una constante de tiempo, pero con mayor valor de impedancias que en las dos curvas anteriores. En la figura 6.17b se puede notar que la contribución de aluminio es más lineal que en la gráfica 6.14b lo cual se debe a la diferencia de áreas.

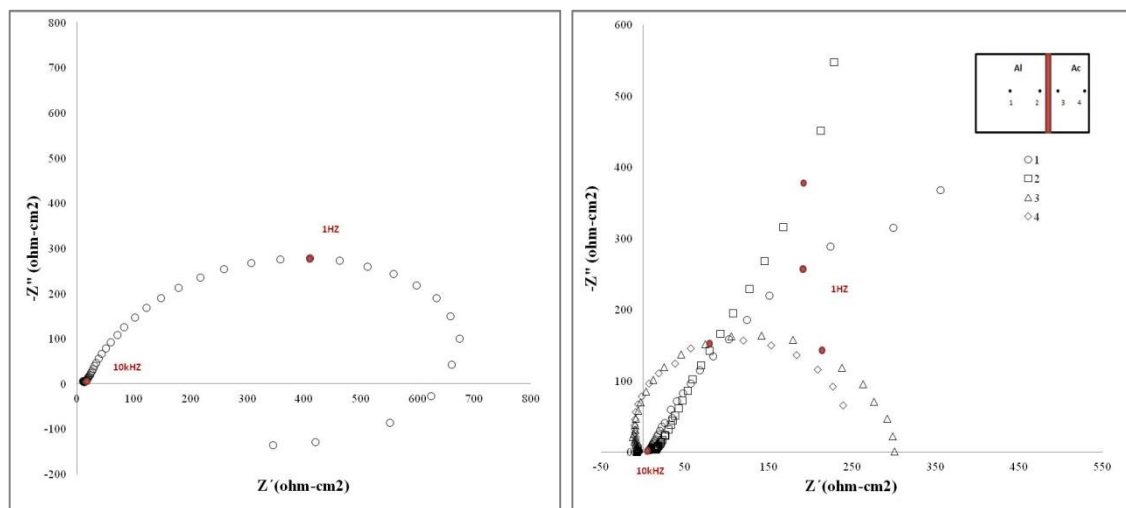


Figura 6.17. Diagrama de Nyquist de la Impedancia para el Par Galvánico 1:0.5 Aluminio-Acero en medio 3%NaCl en potencial de corrosión+50mV (a) Global (b) Local.

En la gráfica 6.18 se pueden ver las curvas de polarización para el par galvánico con diferencia de Aluminio 1 y Acero 0.5 en 2 concentraciones diferentes 3 y 0.3% NaCl. Como se mencionó anteriormente, este en un

sistema con control catódico y cuando se aumenta 2 veces el área anódica la diferencia de la curvas con diferentes concentraciones no es muy apreciable a diferencia de las grafica 6.9 y 6.14.

En este caso se tiene mayor área anódica que catódica y por lo tanto la velocidad de corrosión debe ser menor. Para comprobar esto, en la tabla 6.1 se muestran los valores de velocidad de corrosión.

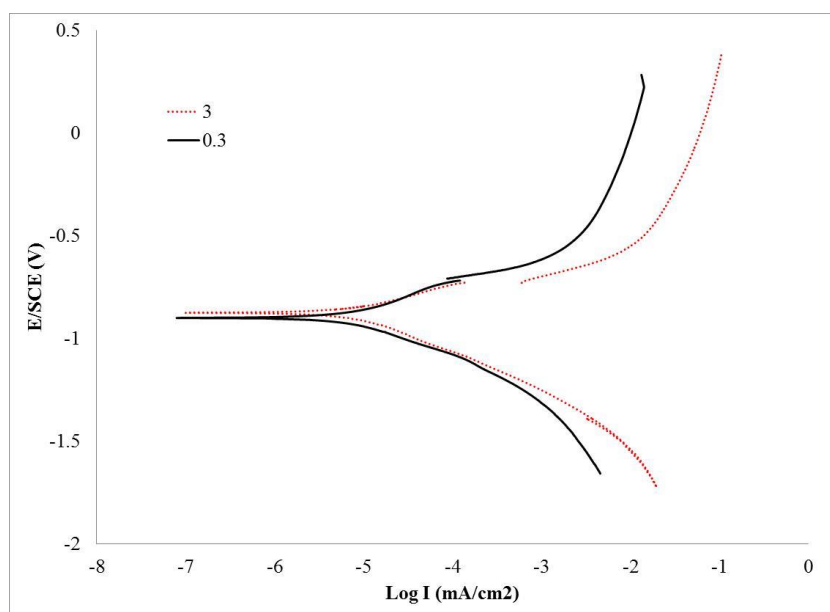


Figura 6.18. Curva de polarización para el Par Galvánico 1:0.5 Aluminio-Acero en medio 3 y 0.3%NaCl.

6.3. Velocidad de corrosión y Cálculo del capacitor.

El cálculo del capacitor de cada sistema se realizó para observar la relación que tenían con los resultados obtenidos mediante las técnicas electroquímicas y así poder explicar mejor los fenómenos que ocurren. Los números y formulas se detallan en el apéndice 1.

La tabla muestra los valores obtenidos para la velocidad de corrosión y los valores del capacitor.

Si se observa los valores de velocidad de corrosión, se puede notar que la velocidad de corrosión del Aluminio es menor que la que se calculo para el

Acero, esto es coherente debido a la capa de óxido protectora que tiene el Al. Debe notarse que la velocidad aumenta cuando se aumenta la concentración de sistema, esto se esperaba, debido a que existen más iones disueltos en la solución.

En cuanto al par galvánico, los cálculos de velocidad se hicieron tomando al ánodo para el cálculo. La velocidad de corrosión más elevada se tiene cuando el ánodo tiene un área menor 2 veces que el cátodo, esto es coherente a lo reportado en la literatura (Ver Capítulo 2 punto 3), ya que un área pequeña (ánodo) tiene que intercambiar electrones con un área mayor (cátodo).

De manera inversa, la velocidad de corrosión menor es cuando el ánodo está en mayor proporción, ya que existe un área mayor para el intercambio de electrones y masa. Con esto, se puede concluir que la diferencia de áreas si afecta directamente a la velocidad de corrosión.

El cálculo gráfico del valor del capacitor permite conocer más afondo el comportamiento de las interfases en los sistema bajo estudio. Los valores de α se observa que estamos hablando de elementos de fase constante (para mayor referencia ver Capítulo 3 punto 4.1) en los cuales se observan las mismas variaciones que en los valores finales del capacitor.

Los valores de capacitor para Aluminio a concentración 3%, son más pequeños que los de la concentración 0.3%, lo cual se debe a que el sistema con mayor concentración tiene un comportamiento más resistivo, lo cual corresponde a lo que se observa en la grafica 6.1 y 6.2.

Para los valores del Acero, se observa que el valor de capacitor es menor 10 veces a mayor concentración. Si se observan las grafica 6.4 (3%) y

6.5 (0.3%), se puede notar que las formas son diferentes. Para el caso de mayor concentración las curvas son más lineales que a menor concentración, esto se debe a que la difusión de oxígeno en el sistema aumenta a mayor concentración lo cual forma una superficie capacitiva en el sistema.

Tabla 6.1. Valores del capacitor.

Material	Concentración (%w/t)	Velocidad de Corrosion (mpy)	Potencial	α	Capacitor (F)
Al	3	4.289	Z_{Ecorr}	0.7201	1.56E-05
			Z_{Eanod}	0.7453	1.24E-05
			Z_{Ecat}	0.7225	1.03E-05
	0.3	2.149	Z_{Ecorr}	0.5361	7.54E-05
			Z_{Eanod}	0.5372	8.31E-05
			Z_{Ecat}	0.5348	5.22E-05
Acero	3	21.329	Z_{Ecorr}	0.6382	4.21E-04
			Z_{Eanod}	0.6532	5.71E-04
			Z_{Ecat}	0.6011	4.49E-04
	0.3	11.455	Z_{Ecorr}	0.4401	3.94E-03
			Z_{Eanod}	0.4470	2.39E-03
			Z_{Ecat}	0.4342	6.26E-03
Par 1:1	3	8.557	Z_{Ecorr}		
			Z_{Eanod}		
			Z_{Ecat}		
	0.3	5.399	Z_{Ecorr}		
			Z_{Eanod}		
			Z_{Ecat}		
Par Al-Ac 1:0.5	3	2.357	Z_{Ecorr}		
			Z_{Eanod}		
			Z_{Ecat}		
	0.3	2.053	-	-	-
Par Ac-Al 1:0.5	3	10.773	Z_{Ecorr}		
			Z_{Eanod}		
			Z_{Ecat}		
	0.3	6.797	-	-	-

Conclusiones.

En este trabajo se aplicaron tres técnicas electroquímicas en el estudio del par galvánico Aluminio – Acero para su aplicación en la industria automotriz. En este contexto, el trabajo experimental llevado a cabo se ha orientado fundamentalmente hacia la utilización de técnicas electroquímicas para establecer los fenómenos de corrosión presentes en el sistema, del conjunto de resultados obtenidos pueden extraerse las siguientes conclusiones:

- Cuando se favorece la reacción anódica o catódica se pueden observar procesos que a potencial de corrosión no son apreciables, y con esto, obtener más información de la superficie del metal.
- Para reacciones de corrosión bajo control catódico, como es el caso de este sistema, la reacción catódica es la reducción de oxígeno y donde existen condiciones similares en cuanto a relación superficie catódica superficie anódica, la intensidad de corrosión puede ser la misma independientemente de cuáles sean los materiales que constituyan la pila bimetálica.

- La velocidad de corrosión es mayor cuando el ánodo tiene un área menor 2 veces que el cátodo, ya que un área pequeña (ánodo) tiene que intercambiar electrones con un área mayor (cátodo). De manera inversa, la velocidad de corrosión es menor cuando el ánodo está en mayor proporción 2 veces que el área del cátodo.
- Existe un cambio de polaridad en el sistema, debido a que la prueba de EIS tiene una naturaleza sinusoidal. Cuando la prueba está en altas frecuencias la longitud es corta, y el cambio de polaridad es mínimo, por lo tanto el efecto en el Acero es nulo. Cuando la prueba llega a bajas frecuencias, este cambio de polaridad momentáneo que ocurre en el sistema hace que el Acero se oxide en lugar de reducirse en presencia de Aluminio. Cabe señalar que una prueba normal de impedancia dura alrededor de 45min a 1 hora y la parte que más tarda en llevarse a cabo es en bajas frecuencias, en donde ocurre el cambio de polarización.

Cálculo de la velocidad de corrosión.

Primero se obtiene el valor del $\log I_{corr}$, y después se obtiene i_{corr} , como se muestra a continuación.

$$I_{corr} = 10^{-7.62} = 2.35 * 10^{-8} mA$$

Este valor se divide entre el área de la muestra metálica,

$$i_{corr} = \frac{2.35 * 10^{-8} mA}{0.196 cm^2} = 1.19 * 10^{-10} \frac{mA}{cm^2}$$

Con este valor y las leyes de Faraday se obtiene la velocidad de corrosión de la siguiente manera,

$$V_{corr} = 1.19 * 10^{-10} \frac{A}{cm^2} \left(\frac{1C}{1A} \right) \left(\frac{1 eq}{96500C} \right) \left(\frac{1 mol}{2 eq} \right) \left(\frac{56g}{1mol} \right) \left(\frac{1 cm^3}{7.9 g} \right) \left(\frac{1 in}{2.54 cm} \right) \\ \left(\frac{1000 mili in}{1 in} \right) \left(\frac{3600 s}{1 h} \right) \left(\frac{24h}{1 D} \right) \left(\frac{365 D}{1 año} \right) = 5.46 * 10^{-5} mpy$$

Cálculo del capacitor.

Obtención gráfica del valor del capacitor a partir de los valores experimentales de la técnica de EIS. Primero se realiza la gráfica de $\log Z''$ vs \log Frecuencia, y se obtiene la pendiente (α).

- Si α es 1 entonces la interfase se comporta como un Capacitor Puro.
- Si $0 < \alpha < 1$, entonces la interfase se comporta como un Elemento de Fase Constante (C.P.E.).

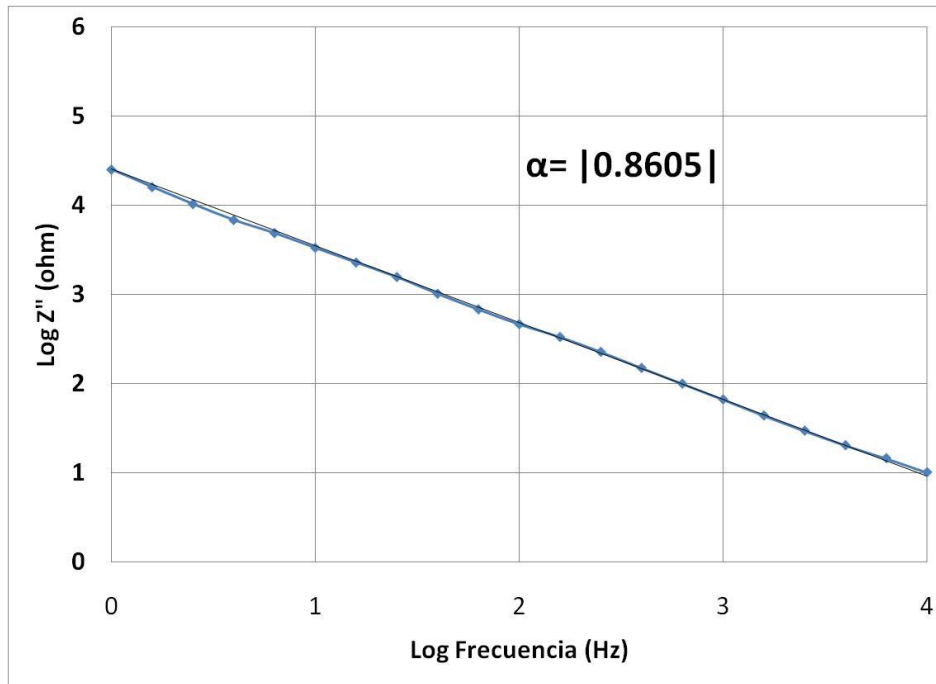


Figura 8.1. Representación gráfica de la obtención de α .

Como se puede ver en la figura 8.1 α es menor a 1, por lo que se trata de un elemento de fase constante (CPE). Una vez obtenida esta información se procede a utilizar la ecuación 3.7. En la cual, se puede notar que si α fuera 1 el único componente que importaría sería Q.

$$C = Q^{\frac{1}{\alpha}} * [R_{\Omega}^{-1} + R_{tc}^{-1}]^{\frac{1-\alpha}{\alpha}} \quad \text{Ecuación 3.7}$$

Referencias.

1. Stansbury, E.E; Buchanan, R.A. “*Fundamentals of electrochemical corrosion*”. ASM International. USA, 2002.
2. Schweitzer, P.A. “*Fundamentals of corrosion*”. Taylor and Francis Group. USA, 2010.
3. Otero, H. A. “*Corrosión y degradación de materiales*”. Síntesis S.A. España, 2001.
4. Tesis José Trinidad Pérez Quiroz. “*Evaluación de acero inoxidable para la rehabilitación de estructuras de concreto reforzado*”. UNAM, México, 2009.
5. Brenet, J.P; Traore, K. “Transfer Coefficients in Electrochemical Kinetics”. Academic Press. London, 1971.
6. Oldfield, J.W. “*Electrochemical Theory of galvanic Corrosion*”. ASTM STP. USA, 1988.
7. Davis, J.R. “Corrosion: Understanding the Basics”. ASM International, USA, 2000.
8. Perez, N. “*Electrochemistry and corrosion science*”. Kluwer Academic Publishers. USA, 2004.
9. Groysman, A. “*Corrosion for Everybody*”. Springer Science+Business Media B.V. USA, 2010.
10. Uhlig, H.H. “Corrosion Handbook”. John Wiley & Sons Inc. Canada, 2000.
11. Folleto Informativo Oxígeno Disuelto. (21/07/13)
http://www.waterboards.ca.gov/water_issues/programs/swamp/docs/cwt/guidance/3110sp.pdf
12. Zoski, C.G. “*Handbook of Electrochemistry*”. Elsevier B.V. USA, 2007.
13. Apuntes del curso “Les ultramicroélectrodes”. Dr Frédéric Lemaitre, París 2012.
14. Lutsey, N. “*Regulatory and technology lead-time: The case of US automobile greenhouse gas emission standards*”. Transport Policy, 21, 179–190, (2012).
15. Isaacs, H. S; Lillard, R. S; Moran, P. J. “*A novel Method for generating quantitative local Electrochemical Impedance Spectroscopy*”. J. Electrochem, 139, 1007-1012, (1992).
16. Galicia, G; Pébère, N; Tribollet, B; Vivier, V. “*Local and global electrochemical impedances applied to the corrosion behavior of an AZ91 magnesium alloy*”. Corrosion Science, 51, 1789–1794, (2009).

17. Annergrena, I; Zoub, F; Thierry D. "Application of localised electrochemical techniques to study kinetics of initiation and propagation during pit growth" *Electrochimica Acta*, 44, 4383-4393, (1999).
18. Zuo, F; Thierry, D. "Localized electrochemical impedance spectroscopy for studying the degradation of organic coatings" *Electrochimica Acta*, 42, 3293-3301, (1997).
19. Galicia, G. "Espectroscopía de Impedancia Electroquímica". Apuntes 2010.
20. Brug, G. J; Van Den Eeden, A. L. G; Sluyters-Rehbach, M; Sluyters, J. H. "The analysis of electrode Impedances complicated by the presence of a constant phase element". *J. Electroana Chem*, 176, 275-295, (1984).
21. Tait, W.S; HAndrich, K.A. and Martin J. W; "Analyzing and Interpreting Electrochemical Impedance Spectroscopy Data" ASTM STP 1188, 428-437 (1993).
22. Huang, J; Shih, H; Huang, H; Daugherty, J, and Mansfeld, F; "Evaluation of the corrosion resistance of anodized aluminum 6061 using electrochemical impedance spectroscopy". *Corrosion Science* 50, 3569–3575 (2008).
23. Apuntes conferencia "Construcción ligera de vehículos" Septiembre 2012.
24. Codd, D. "Advanced, Lightweight Materials Development and Technology for Increasing Vehicle Efficiency". KVA, Inc. (2008)
25. "Automotive Technology: Greener Products, Changing Skills". Center for Automotive Research (2011)
26. Apuntes del curso. "Electrochemical Impedance Spectroscopy". México, 2010.