



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

TESIS.

**“Evaluación de la corrosión en un bronce estándar, con ácido
úrico, cloruros y mezcla de cloruros y ácido úrico”**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA METALÚRGICA**

PRESENTA

Martha Marcela Arroyo Ginez

MÉXICO, Cd. de Mx.

2016





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 RODRIGUEZ GOMEZ

VOCAL: Profesor. CARLOS RODRIGUEZ RIVERA

SECRETARIO: Profesor. VIANEY TORRES MENDOZA

1er. SUPLENTE: Profesor. JOSE FERNANDO FLORES ALVAREZ

2º SUPLENTE: Profesor. ARMANDO GARNICA RODRIGUEZ

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: EDIFICIO “D” DE LA FACULTAD DE QUIMICA. UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.

ASESOR DEL TEMA: DR. FRANCISCO JAVIER RODRIGUEZ GOMEZ

FIRMA

SUPERVISOR TÉCNICO (Si lo hay):

SUSTENTANTE (S): ARROYO GINEZ MARTHA MARCELA

FIRMA

Dedicatorias

Deseo dedicar unas líneas para agradecer mucho a quienes vivieron de cerca este proceso de construcción de esta tesis, que se escribió mientras se llevaba a cabo durante el que sería mi último semestre de la carrera y además se realizaba en forma simultánea una estancia industrial en Querétaro.

Al **Doctor Francisco Javier Rodríguez Gómez**, a **Dra. Araceli Espinoza Vázquez**, **M. en I. Paola Roncagliolo Barrera**, **Janet**, al **M en C Carlos Rodríguez Rivera**, a todos muchas, muchas gracias por apoyarme durante el proceso experimental y durante el análisis de los resultados obtenidos.

De manera muy en especial a Araceli quien se hizo mi amiga, muchas gracias por la tolerancia.

Dedico esta tesis, en primer lugar, a mi madre, **María del Refugio Ginez Romero**, porque es una gran mujer, brillante y generosa, porque ser su hija me llena del más inmenso orgullo y, sobre todo porque sé que ella también se siente orgullosa de mí, gracias por los regaños, pero también por los abrazos, te amo. A **Eugenio Arroyo de la Cruz**, mi padre, a quien le agradezco mucho todo el cariño y todo el apoyo para terminar este proyecto, por ser aquel que siempre me saca una sonrisa y de igual manera por el orgullo de ser su hija. A mi hermana **Ana Arroyo**, porque siempre estuvo ahí para aconsejarme y apoyarme en mis muchos derrumbes emocionales, gracias, simplemente la mejor de las hermanas, a todos y cada uno de mis hermanos, **Carlos Arroyo**, **Brenda Arroyo** y finalmente a la más pequeña de ellos a **Andrea Arroyo**, porque ser su hermana me llena de orgullo y porque me encanta formar parte de su vida, los amo.

Dice que los amigos son la familia que uno escoge, así que quiero dedicar unas líneas a esa familia que para mí significa mucho, a mi amiga y hermana **Priscilla Chávez González**, por estar en esos momentos más complicados y cuidarme, gracias muchas gracias, a mi amigo y también hermano, **Edgar Luis Pineda**, porque me enseñas tantas cosas, por aconsejarme, por sorprenderme, por cuidarme y por estar ahí para mí siempre, te amo amigo. A mi amiga **Nely Cruz** por ser mi psicóloga favorita y porque siempre me saca una sonrisa, a mi hermana **Karina Cruz**, por ser tan dura conmigo y aconsejarme siempre que se lo pido y cuando no, también, te quiero amiga. A mi amiga **Lizbeth Andrade**, por ser una gran amiga y porque nunca perdió la fe en mí, gracias amiga, a **Clemente Bustamante** y **Ángel Osoy** por ser amigos como pocos, los quiero amigos. A mi amiga **Zaira González**, por ser tan buena conmigo, por entenderme y quererme. A **Lalo Garrido** por escucharme, a **JP Zavala**, **Reinaldo Guerrero**, **Aarón Núñez**, porque siempre es un gusto verlos y escucharlos los quiero y mucho; a **Alejandra**, **Gabriela**, **Kevin Villasana**, **Leidy Vanessa**, **Alejandro Madera** (mi flaquito consentido), a **Jorge Luis Jiménez** por ser tan lindo conmigo, y a todos mis amigos faltantes, a todos por ser como son, gracias por formar parte de mi vida. De todos he aprendido mucho, y ojalá nuestra amistad dure toda la vida. A mi buddy **Xiadani Barragán Lojero**, porque es increíble y porque se ha vuelto parte importante en mi vida, amiga te adoro mucho y gracias por enseñarme tanto en tan poco tiempo, de aquí hasta que seamos viejitas.

También quiero agradecer a **Leonel Amábilis**, por haberme enseñado de ingeniería ambiental y por haber confiado siempre en mí, por ser tan bueno conmigo, gracias.

AGRADECIMIENTOS

A mi hermosa universidad, la **Universidad Nacional Autónoma de México**, de la cual me siento sumamente orgullosa de pertenecer, por ser una comunidad tan grande e importante, por darme la oportunidad de crecer y aprender y por el camino que aún me falta por recorrer con ella.

A mi facultad, la **Facultad de Química**, la cual amo con todo mi ser, por darme las herramientas y los conocimientos necesarios para crecer, por todo lo que me dio.

Al **CONACyT**, por el apoyo a través del proyecto CIENCIA BÁSICA 239938.

A mi asesor de tesis, el **Dr., Francisco Javier Rodríguez Gómez**, por toda su paciencia, atención, por todo el apoyo brindado para la realización de este proyecto y por ser constante hasta no ver finalizado este trabajo.

Al **M. en C, Carlos Rodríguez Rivera**, por el apoyo que brindó para la realización de la parte experimental de este proyecto.

Al **Dr., Ciro Eliseo Márquez Herrera** por la ayuda brindada durante el análisis por ICP del bronce estándar.

Al **I. Q. Iván Puente Lee (MEB-USAI)** por ayudar a la obtención y caracterización del bronce estándar.

A la **Dra. Araceli Espinoza Vázquez**, por todos los consejos y correcciones que dio a este trabajo. Y por la paciencia mostrada durante todo el proceso.

A la **M. en I. Paola Roncagliolo Barrera**, por la paciencia y orientación que me brindo durante toda la parte experimental y parte del análisis.

Al departamento de corrosión de la carrera de Ingeniería Química Metalúrgica, por todas las facilidades otorgadas para la realización experimental.

Finalmente quiero agradecer a todos los profesores con quienes tomé clases, gracias por enseñarme tanto.

Contenido	
CAPÍTULO I	3
INTRODUCCIÓN	3
1.1 Introducción:	4
1.2. Generalidades	5
CAPÍTULO II	6
MARCO TEÓRICO	6
2. Marco teórico	7
Parte 1. Fundamentos de corrosión y técnicas electroquímicas	7
2.1. Corrosión	7
2.2. Corrosión química y electroquímica	7
2.3. Termodinámica de la corrosión	8
2.4. Cinética de la corrosión	10
2.5. Corrosión en el cobre (tipos de corrosión)	14
2.6. Técnicas de monitoreo y control.	15
2.6.1. Técnicas Gravimétricas o de Pérdida de Peso.	15
2.6.2. Técnicas electroquímicas	18
2.6.3. Potencial de corrosión	18
2.6.4. Resistencia de polarización (Rp)	18
2.6.5. Extrapolación de Tafel	19
2.6.7. Espectrometría de impedancia electroquímica (EIS)	22
2.7. El bronce y sus aplicaciones	28
2.8. Ácido úrico (C₅H₄N₄O₃)	32
2.9 Cloruro de sodio (NaCl)	34
CAPÍTULO III	35
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	35
3. Metodología experimental	36
3.1 Caracterización de la aleación base cobre (bronce estándar)	36
3.2 Preparación de soluciones	37
3.3 Ensayo gravimétrico.	38
3.4 Ensayos electroquímicos.	39
3.5 Medición de Potencial contra tiempo	40
3.6 Resistencia a la polarización	40
3.7 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	40

3.8 Extrapolación de Tafel.....	41
3.9. Curvas de polarización potenciodinámicas.....	41
CAPÍTULO IV	42
RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	42
4. RESULTADOS EXPERIMENTALES	43
4.1 Composición química de la aleación, caracterización de la muestra y metalografías. ...	43
4.2 Caracterización por SEM.....	45
4.3 Caracterización metalográfica.	46
4.4 Ensayo gravimétrico	47
4.5 Ensayos electroquímicos	49
4.5.1. Potencial en función del tiempo.	49
4.5.2. Resistencia a la polarización.....	52
4.5.4. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).....	56
4.5.5. Curvas de polarización potenciodinámicas.....	60
CONCLUSIONES.....	67
Conclusiones	68
Bibliografía.	69

CAPÍTULO I.

INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción:

El bronce es utilizado para trabajo de orfebrería como lo son campanas y estatuas, esta aleación fue la primera de importancia obtenida por el hombre y da su nombre al período prehistórico conocido como Edad de Bronce. Durante milenios fue la aleación básica para la fabricación de armas y utensilios, y orfebres de todas las épocas lo han utilizado en joyería, medallas y escultura. Las monedas acuñadas con aleaciones de bronce tuvieron un protagonismo relevante en el comercio y la economía mundial.

Cabe destacar entre sus aplicaciones actuales su uso en partes mecánicas resistentes al roce y a la corrosión, en instrumentos musicales de buena calidad como campanas, gongs, platillos de acompañamiento, saxofones, y en la fabricación de cuerdas de pianos, arpas y guitarras.

Las fallas que presentan en su mayoría las estatuas o campanas hechos de este material, están relacionadas directa o indirectamente con el hecho de que ellas se encuentran en interacción con atmósferas corrosivas, como lo son las corrientes salinas (fuente de cloruros), y las heces fecales de aves y reptiles, los cuales representan la fuente principal de ácido úrico.

El excremento de los pájaros es a menudo citado como agente de descomposición de productos al aire libre, en edificios y estatuas particularmente. Sin lugar a duda, representan una de las principales causas de daños estéticos en materiales. El daño químico que es capaz de inducir, para las aleaciones base cobre, no está bien estudiado.

Por otro lado, un ejemplo de corrosión localizada se identifica en las zonas costeras del país, pues poseen condiciones típicas para promover el fenómeno de la corrosión electroquímica. De forma evidente, se presentan en la actualidad deterioros estructurales por el ataque al bronce estándar, debido a la presencia de los cloruros disueltos en el aire que están presentes en ambientes marinos de alta humedad relativa y acción constante del viento. Sumado a esto, la problemática tiende a crecer gracias a la presencia de la actividad industrial intensa y variada, tanto química como petroquímica, como por ejemplo en el estado de Tamaulipas.

Puesto que es difícil aislar los componentes de la contaminación industrial, este trabajo se centró en el papel que tiene el ácido úrico como principal constituyente de la orina de aves y reptiles, además de los cloruros, principal constituyente de fuentes salinas, con respecto al

bronce estándar pues este tiene una importante contribución a elementos arquitectónicos de los edificios y esculturas a la intemperie.

En este trabajo, se aplicó el ensayo gravimétrico y las diferentes técnicas electroquímicas para evaluar el comportamiento corrosivo de un bronce estándar en presencia de ácido úrico (50 ppm), cloruros (3%) y la mezcla de estos dos.

1.2. Generalidades

Objetivo

- ♥ Evaluar y caracterizar el comportamiento corrosivo de un bronce estándar en medio de ácido úrico, cloruros y la mezcla de estos para la conservación de esculturas expuestas al ambiente.

Objetivos específicos:

- ♥ Evaluar el efecto en el bronce de los tres medios a través del ensayo gravimétrico y las diferentes técnicas electroquímicas como lo son, R_p , curvas de Tafel, impedancia electroquímica, curvas de polarización y curvas de polarización cíclicas.
- ♥ Determinar la velocidad de corrosión del bronce estándar en los tres medios (ácido úrico, cloruro de sodio y la mezcla de cloruro de sodio y ácido úrico).
- ♥ Determinar el tipo de ataque que causan los tres medios en la aleación de bronce estándar.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2. Marco teórico

Parte 1. Fundamentos de corrosión y técnicas electroquímicas

2.1. Corrosión

Se dice que la corrosión, “es la reacción química o electroquímica entre un material, usualmente un metal, y su medio, que produce un deterioro del material y sus propiedades” [1].

Entonces el comportamiento que tienen los metales al alcanzar estados más estables es a lo que se le denomina un proceso corrosivo, siendo sus formas más estables los sulfatos, sulfuros, carbonatos, óxidos, etc.

En general la corrosión puede clasificarse por los mecanismos de reacción:

- a) Por ataque químico (corrosión seca)
- b) Corrosión electroquímica (corrosión húmeda)

2.2. Corrosión química y electroquímica.

La corrosión seca tiene lugar a altas temperaturas en ambientes gaseosos, metales fundidos o sales fundidas, es un tipo de reacción química directa entre el metal y el medio, este tipo de corrosión es conocida también como corrosión por altas temperaturas.

La corrosión electroquímica tiene lugar una vez que existe reacción entre la superficie del metal y el ion que se encuentra presente en el medio que lo rodea, entonces este tipo de corrosión ocurrirá una vez que el metal entra en contacto con un electrolito que facilitando el transporte de corriente eléctrica. En un proceso corrosivo se encuentran reacciones de pérdida y ganancia de material, o bien las reacciones de reducción y oxidación [2].

Para que se lleve a cabo este tipo de corrosión son importantes tres variables fundamentales las cuales son la zona catódica, otra anódica y un electrolito, como se muestra en la figura 2.1, esto indicando que las zonas de oxidación y reducción no se lleva a cabo en la misma zona.

En el ánodo tiene lugar la reacción de oxidación (el metal pierde electrones, se encuentra en un estado oxidado) y en el cátodo tiene lugar la reacción de reducción (el metal gana electrones y se encuentra en un estado reducido).

Reacción de oxidación: $M \leftrightarrow M^{++} + 2e^{-}$

Reacción de reducción: $M^{++} + 2e^{-} \leftrightarrow M$

Aleación bronce (CuSn10%)

Para que un proceso corrosivo se lleve a cabo son necesarios varios elementos los cuales son:

- ♥ Un ánodo, el cual es positivo y en el suceden las reacciones de oxidación; se gana electrones.
- ♥ Un cátodo, el cual es negativo y en el suceden las reacciones de reducción; se pierden electrones.
- ♥ Conductor metálico, se lleva a cabo el transporte de electrones.
- ♥ Un electrolito, se genera el transporte de iones.
- ♥ Debe existir una diferencia de Potencial electroquímico (ΔE).

Entonces para que exista una migración de electrones entre el ánodo y el cátodo debe existir una diferencia de Potencial electroquímico entre ambos electrodos.

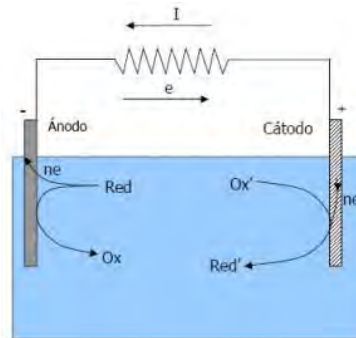


Figura 2.1 Representación gráfica de una Celda electroquímica. ^[3]

2.3. Termodinámica de la corrosión

Debido a los diferentes comportamientos que poseen los metales para corroerse es necesario el estudio termodinámico de las reacciones que se generan para conocer la posibilidad de que estas ocurran bajo condiciones dadas. Para dicho es necesario identificar el Potencial inicial del metal antes de corroerse y la energía que poseen al final los productos de la reacción.

La termodinámica indica entonces la posibilidad de que una reacción se lleve a cabo o no, pero nunca dirá la velocidad con la que se realice, si es que la reacción es posible, esto último se conoce como cinética de corrosión.

La energía que determinará la posibilidad o no de reacción es la que se conoce como energía libre de Gibbs (ΔG) de donde el signo de la energía libre de la reacción deriva tres casos particulares:

- ♥ Si el valor de la energía es menor a cero (negativo), se dice que el proceso es espontáneo ($\Delta G < 0$).
- ♥ Si el valor de la energía es mayor a cero (positivo), se dice que el proceso no se llevara a cabo de manera espontánea ($\Delta G > 0$).
- ♥ Si este valor es igual a cero, entonces el sistema se encuentra en equilibrio ($\Delta G = 0$).

La ecuación que representa el cambio de energía libre es la que se muestra a continuación:

$$\Delta G = \sum \Delta G_{\text{productos}} - \sum \Delta G_{\text{reactivos}} \quad (1)$$

Y conociendo la relación entre la energía libre y el trabajo reversible total, se tiene lo siguiente:

$$-\Delta G = \Delta W_e \quad (2)$$

Donde:

$-\Delta G$ = el cambio de energía libre de la reacción

ΔW_e = el trabajo eléctrico realizado secuencia del transporte de carga generado por diferencia del Potencial del sistema el cual está definido como: la carga total transportada por la diferencia del Potencial que existe entre los electrodos, entendiendo por electrodos el cátodo y ánodo.

$$\Delta W = nFE \quad (3)$$

Donde:

n = número de electrones involucrados en la reacción.

F= constante de Faraday que es el resultado de la multiplicación del número de Avogadro por la carga eléctrica (96500 C/eq).

E = Potencial que existe en el sistema.

Al sustituir la ecuación (3) en (2) se tiene:

$$-\Delta G = nFE \quad (4)$$

La ecuación (4) indica entonces que el cambio de la energía libre presente en la reacción electroquímica es directamente proporcional al Potencial electroquímico de celda que se genera.

Obteniendo de la ecuación (4) la ecuación de Nernst.

$$E = E^\circ - \frac{0.059}{n} \log Q \quad (5)$$

$$Q = \left(\frac{a_{\text{reactivos}}}{a_{\text{productos}}} \right) \quad (6)$$

donde la ecuación (5) se tiene que:

E= Potencial de un metal dado (M) en solución.

n= número de equivalentes intercambiados.

Y para la ecuación (6) donde a es igual a la actividad correspondiente a los productos y reactivos de la reacción.

2.4. Cinética de la corrosión

La cinética de la corrosión indica la velocidad a la que ocurrirán los procesos para predecir la cantidad de metal por unidad de tiempo que se disuelve en un tiempo dado, esto tiene lugar cuando el sistema se desplaza en una situación de equilibrio.

Para disminuir la velocidad de corrosión de un metal expuesto a condiciones dadas, suelen utilizarse métodos como lo son la protección catódica y anódica, empleo de inhibidores, películas superficiales protectoras, etc.; el uso de estas técnicas es para aumentar la vida de las estructura metálicas.

La polarización es el desplazamiento de un Potencial en equilibrio hacia otro valor por medio de un flujo de electrones.

$$\eta = E_{aplicado} - E_{equilibrio} \quad (7)$$

Dicho flujo da como resultado que el Potencial y la velocidad a la que ocurren las reacciones de óxido-reducción no sean constantes, ocurriendo en la interfase metal-electrolito.

El valor de Sobrepotencial (η) es considerado como la suma de los términos asociados con los diferentes procesos que se llevan a cabo, los cuales son:

- ♥ por transferencia de carga o polarización por activación.
- ♥ por reacción química o polarización por reacción química.
- ♥ por transporte de masa o polarización por concentración.
- ♥ Polarización Óhmica o resistencia que presenta la solución electrolítica.

Polarización por activación: se da cuando las velocidades en el proceso cinético son altas respecto a la reacción de transferencia de carga se dice entonces que este proceso se encuentra controlado por varias etapas de reacción, las cuales ocurren en la interfase metal-electrolito, a esto se le conoce como proceso de activación.

La corriente presenta entonces la transferencia eléctrica y es conocida como corriente de intercambio (I_0), que al ser multiplicada por el área de transferencia ($1/a$), da lugar a la densidad de corriente de intercambio (i_0). Si lo que se quiere es producir una disolución anódica se debe aplicar un Sobrepotencial (η) desde una fuente externa y ayudar de esta manera el paso de iones dentro del líquido, la expresión que describe a este proceso controlado por transferencia de carga es la de Butler-Volmer.

$$i = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{(1-\beta)\eta F}{R T}\right) - \exp\left(\frac{(-\beta)\eta F}{R T}\right) \right\} \quad (8)$$

Donde:

i = densidad de corriente neta

i_0 = densidad de corriente de intercambio al equilibrio

η = Sobrepotencial aplicado

β = coeficiente de simetría

R= constante universal de los gases

T= temperatura absoluta

F= constante de Faraday

Densidad de corriente neta se le define como a la suma de las densidades parciales catódica y anódica:

$$i = i_a - i_c \quad (9)$$

Cuando ambas reacciones se encuentran en equilibrio, la densidad de corriente de intercambio (i_0), es igual a las velocidades de las dos reacciones:

$i=0$ lo cual implica que como equilibrio se tendrá $i_a = i_c = i_0$

Lo anterior no quiere decir que la velocidad de la reacción de la disolución (i_a) o la reacción de reducción (i_c) sea cero, si no que las velocidades de reacción son iguales pero en sentidos opuestos.

Polarización Óhmica: este tipo de Sobrepotencial en un electrodo está originado en una caída óhmica localizada en el electrolito, así lo mismo por la formación de películas pasivas sobre la superficie del electrodo, siempre despreciándose la resistencia del metal, este tipo de Sobrepotencial está dado por:

$$\eta_{\Omega} = i(R_e + R_f) \quad (10)$$

Donde

R_e = resistencia eléctrica del electrolito

R_f = resistencia eléctrica de la capa pasiva

Se debe tomar en cuenta que la resistencia óhmica depende de la distancia entre electrodos, por lo tanto es imposible eliminar la contribución óhmica al Sobrepotencial total ^[5]

Polarización por concentración: cuando se llevan a cabo las reacciones los reactivos se van consumiendo, lo que producen cambios de concentración en el electrolito, por tal motivo es necesario un exceso de energía para lograr el transporte de materia hacia la superficie del electrodo.

El transporte de estos iones puede hacerse hacia o desde los electrodos por difusión, convección o por migración, el primero comprende el transporte de materia debido a un gradiente de concentración, el segundo se produce por un gradiente de densidad, existiendo dos tipos de convección, *convección forzada*, que se obtiene por agitación del electrolito, y *convección natural*, consecuencia de la producción de gradientes de densidad debido al depósito de iones en el electrodo.

Y finalmente el tercero, el cual comprende el transporte de iones debido a la existencia de un campo eléctrico, es decir, los iones positivos (cationes) se moverán hacia el electrodo cargado negativamente (cátodo), los iones negativos (aniones) se moverán hacia el electrodo cargado positivamente (ánodo)^[4].

Cuando el reactivo no es suficiente como para abastecer el que consume la reacción electroquímica, dará lugar a un Sobrepotencial denominado de concentración o de transferencia de masa (η_{con}), siempre que la difusión sea el mecanismo que gobierne el proceso. Los nuevos incrementos en el Sobrepotencial negativo no producirán ningún tipo de cambio en la corriente.

$$i = \frac{\eta * F * D * C_0}{\delta} \quad (11)$$

Donde

i= densidad de corriente

n= número de equivalentes intercambiados

F= constante de Faraday

D= coeficiente de difusión

C₀= concentración de ion (reactivo) en el seno de la solución

δ= espesor de la región en la cual se produce el gradiente

2.5. Corrosión en el cobre (tipos de corrosión)

Si bien desarrolla lo que se conoce como pátina (corrosión espontánea del cobre), el bronce jamás se oxida cuando está debajo de la superficie, aunque son más frágiles y tienen menor punto de fusión respecto del acero. Otra característica destacada en comparación con el acero es que el bronce es diez por ciento más pesado.

Por otro lado, al ser menos rígido que el acero, en aplicaciones como los resortes, acumularán menos energía que las piezas similares en acero.

Otra ventaja es que al no producir chispas cuando se lo golpea contra superficies duras, ha sido ampliamente usado para fabricar martillos, mazas, llaves ajustables y demás herramientas de uso en ambientes explosivos y de presencia de gases inflamables.

El cobre y sus aleaciones, igual como la mayoría de los otros metales y aleaciones, son susceptibles a diversas formas de corrosión dependiendo principalmente de las condiciones ambientales.

En la tabla 2.1 presenta las características de las formas de corrosión que comúnmente atacan a los metales de cobre así también como el medio más efectivo de combatirlos. ^[18]

Tabla 2.1 Formas de corrosión para aleaciones base cobre [18].

Formas de ataque	Características	Medidas Preventivas
Adelgazamiento general	Remoción uniforme de material	Seleccionar la aleación apropiada para las condiciones ambientales, en base a los datos de pérdida de peso.
Corrosión Galvanica	Corrosión preferente cerca de un metal más anódico.	Evitar la unión eléctrica de metales diferentes; mantener una relación óptima del área de cátodo a ánodo; mantener una concentración óptima de los constituyentes oxidantes en el medio corrosivo.
Pitting	Picado localizado de cañerías; cañerías de agua; corrosión en hendiduras; tuberías en contacto con objetos extraños o suciedad.	Seleccionar la aleación; diseñar para evitar hendiduras. Mantener el metal limpio.
Impacto Corrosión – Erosión. Cavitación.	Ataque erosivo por fluidos turbulentos junto con gases disueltos, generalmente como líneas de picaduras en la dirección de flujo del fluido.	Diseñar la trayectoria del flujo; mantener la velocidad baja; remover los gases de la fase líquida; usar la aleaciones resistentes a la corrosión.
Ludimiento (Fretting)	Rozamiento o raspado; a menudo ocurre durante el transporte.	Lubricar las superficies en contacto; intercalar hojas de papel entre las láminas de metal; disminuir la carga sobre las superficies en contacto.
Corrosión intergranular	Corrosión a través de los límites de grano, sin signos visibles de agrietamiento.	Seleccionar la aleación adecuada para las condiciones ambientales basadas en la examinación metalográfica de muestras en pruebas de corrosión.
Corrosión selectiva	Disolución preferencial del Zn o níquel, originando una capa de cobre esponjoso	Seleccionar la aleación adecuada para las condiciones ambientales basadas en la examinación metalográfica de muestras en pruebas de corrosión.
Corrosión - fatiga	Muchas grietas transgranulares	Seleccionar la aleación adecuada basada en pruebas de fatiga en el ambiente de servicio; reducir la tensión media o la alternante.
Agrietamiento por corrosión bajo tensiones (CBT)	Agrietamiento, usualmente intergranular pero algunas veces transgranular; a menudo esto es bastante rápido	Seleccionar la aleación adecuada, en base a las pruebas de corrosión bajo tensiones. Reducir la tensión aplicada o las tensiones residuales. Remover los compuestos de mercurio o NH ₃ del ambiente.

2.6. Técnicas de monitoreo y control.

2.6.1. Técnicas Gravimétricas o de Pérdida de Peso.

El monitoreo de corrosión con cupones (placas) es la forma de evaluación a la que se recurre más comúnmente. Un cupón de corrosión es una muestra metálica de pequeño tamaño especialmente preparada y colocada en un sistema en el que se le permite corroerse. Los cupones son cuidadosamente limpiados y pesados antes y después de la exposición. El examen visual revela características del ataque de corrosión, así, la profundidad de las picaduras son medidas y las velocidades de corrosión son calculadas de la información de la pérdida de peso. Además del medio al que son expuestos hay otros factores que afectan los resultados de los cupones tales como: el material del que está hecho el cupón; el procedimiento de preparación y limpieza; la localización y la orientación del cupón y el tiempo de exposición.

Los cupones del material deben tener propiedades de corrosión similares a los del material del sistema bajo evaluación y la preparación de la superficie y su limpieza debe ser consistentes y documentadas, preferentemente apegadas a un estándar internacional. Exposiciones cortas generan resultados rápidos, pero poco representativos. En algunos casos las velocidades iniciales pueden ser altas, pero decrecen con el tiempo. Por otro lado, el picado puede tomar tiempo en desarrollarse. Se aconseja la exposición durante un mes, a menos que el sistema presente una corrosión muy alta.

Los cupones se colocan en varios puntos a lo largo del sistema y su orientación respecto al flujo debe tomarse en cuenta. Deben colocarse para hacer contacto con el electrólito tan uniformemente como sea posible. En casos de flujo estratificado, los cupones se colocan en el fondo de la tubería, o en secciones verticales, para permitir el contacto con la fase acuosa. Al usar cupones planos, deben ser orientados de modo que el flujo choque contra las orillas del cupón. Esto expone la superficie del cupón más uniformemente al minimizar la protección.

Al ser introducidos al sistema, las velocidades de corrosión iniciales pueden ser diferentes de las velocidades en el largo plazo. El tiempo que toma alcanzar a una superficie un valor representativo de un sistema, puede tomar de horas a semanas dependiendo de la dinámica del sistema bajo estudio, sea porque se pasiva, se oxida o forma depósitos en la superficie metálica.

Debido a que la velocidad de corrosión depende de la temperatura, esto puede ser un problema para procesos que intercambian calor, ya que los valores de corrosión serán representativos solo si el cupón o la probeta tienen la temperatura del material que intercambia calor. Por ejemplo, se obtendrán velocidades de corrosión diferentes de un cupón colocado en uno de los fluidos y un cupón con la temperatura superficial de los tubos del intercambiador, por lo que se requiere un diseño especial de prueba y de no de simple inserción del cupón para obtener valores de corrosión representativos.

El manejo de cupones durante su instalación y retiro, afectará las velocidades de corrosión. Una gota de sudor o la impresión de una mano sudorosa pueden incrementar la velocidad de corrosión en el punto de contacto. Una impresión de un dedo con grasa puede proporcionar la protección en el área donde hubo contacto. Los guantes desechables son útiles para evitar

la contaminación durante su manejo. El almacenamiento de cupones en sobres con inhibidor prevendrá la corrosión antes y después de la exposición.

Una vez recogidos los cupones, el método de pérdida de peso consiste en obtener una medida directa de la velocidad de corrosión pesando al inicio y al final de la exposición la muestra metálica (probeta) una vez que se han eliminado los productos de corrosión mediante soluciones estandarizadas. Por diferencia de peso, se determina la velocidad media de corrosión en el periodo de tiempo considerado; una vez determinada, la velocidad de corrosión se obtiene mediante la ecuación:

$$vel_{corr} = \frac{W_i - W_f}{\rho AT} \quad (12)$$

En donde para una velocidad de corrosión en mm/año.

W_i = Peso inicial (mg)

W_f = Peso final (mg)

ρ = Densidad del material (mg/mm³)

A = Área de exposición (mm²)

T = Tiempo de exposición (años)

Esta técnica de pérdida de peso es ampliamente utilizada en los estudios de corrosión, dado que es relativamente simple y precisa. Se debe asegurar que los productos de corrosión se pueden retirar de la muestra sin gran ataque al metal base. Para ello, se emplean distintas soluciones específicas para cada metal y los productos de corrosión se eliminan mediante ciclos sucesivos de limpieza en estas soluciones. Este tratamiento de ciclos se repite hasta la completa eliminación de los productos de corrosión.

El método de limpieza por inmersiones sucesivas, aunque lenta, además de garantizar la eliminación total de los productos de corrosión, permite diferenciar la pérdida de peso del material debida a la corrosión de la debida por la solución empleada en la limpieza.

2.6.2. Técnicas electroquímicas

Las técnicas electroquímicas se han aplicado como una herramienta para determinar la velocidad de corrosión. Una de sus ventajas es que se pueden realizar en un periodo corto de tiempo y los resultados obtenidos son de alta confiabilidad. Así mismo se estudian los fenómenos involucrados en la reacción de corrosión que se lleva a cabo.

Estas técnicas consisten en la aplicación de una señal eléctrica en un sistema de tipo electroquímico, para obtener información a partir del análisis de la respuesta eléctrica generada, la aplicación de este tipo de señales puede ser directa o alterna.

2.6.3. Potencial de corrosión

En este se monitorea el cambio en el Potencial de corrosión (E_{corr}) el cual puede dar información sobre el comportamiento activo-pasivo de un material metálico en un determinado medio corrosivo. Este Potencial es medido respecto a un electrodo de referencia, el cual mide la diferencia entre el metal y el electrolito.

2.6.4. Resistencia de polarización (R_p)

Es una técnica de bajo campo que a partir del Potencial de corrosión (E_{corr}) aplica un Sobrepotencial de $\eta \pm 10-30$ mV, estos valores garantizan que la superficie no se afecte de manera significativa después del experimento, permitiendo medir la velocidad instantánea de corrosión y se define como la pendiente de la tangente a la curva de polarización en la vecindades del E_{corr} .

Stern y Geary escribieron: “se deriva una ecuación relacionando la pendiente de esta región con la velocidad de corrosión y las pendientes de Tafel, siendo una nueva aproximación experimental para el estudio de la electroquímica de los materiales corroyéndose” [6].

La ecuación desarrollada por Stern y Geary es la siguiente:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (13)$$

$$B = \frac{ba*bc}{2.303*(ba+bc)} \quad (14)$$

$$i_{corr} = \frac{ba+bc}{2.303*(ba+bc)} * \frac{1}{R_p} \quad (15)$$

Donde:

b_a = pendiente de Tafel anódica

b_c = pendiente de Tafel catódica.

R_p = resistencia a la polarización

i_{corr} = densidad de corriente

A continuación se muestran algunas de las ventajas al igual que las desventajas que esta técnica electroquímica tiene.

Tabla 2.2: Ventajas y desventajas que presenta la técnica electroquímica de resistencia a la polarización. ^[7]

Ventajas	Desventajas
Proporciona velocidades de corrosión instantáneas.	No aprecia las caídas óhmicas
Método rápido	Solo puede ser empleado para sistemas controlados por transferencia de carga
Técnica no destructiva	No discierne de las contribuciones resistivas de cada elemento del sistema electroquímico.
No requiere personal altamente especializado para realizarse	Depende de las pendientes de Tafel para el cálculo de la velocidad de corrosión.
Técnica económica	

2.6.5. Extrapolación de Tafel.

Esta técnica es de alto campo, usada con Sobrepotenciales anódicos y catódicos mayores a los ± 120 hasta los ± 500 mV vs Potencial de corrosión (E_{corr}).

En esta técnica dos de los tres electrodos utilizados en la celda son polarizados: electrodo de trabajo (metal en estudio) y contra electrodo (grafito), la respuesta de corriente obtenida es medida con el cambio de Potencial a partir del Potencial libre de corrosión. Entonces el estado estacionario se caracteriza por el E_{corr} o también conocido como Potencial mixto. La extrapolación es la relación lineal entre E y $\log(i)$ a un Potencial de corrosión dado y

corresponde a un reacción de corrosión controlada por la trasferencia de carga, lo que permite determinar la corriente de corrosión, i_{corr} .

En otras palabras se puede decir que en el diagrama de Evans- Tafel (figura 2.2), el punto de intersección de las pendientes de Tafel se denomina Potencial de corrosión y a partir de este se determina la corriente de corrosión (i_{corr}).

La ecuación de Tafel es una aproximación de alto campo de la ecuación de Butler-Volmer para una reacción electroquímica controlada por el proceso de transferencia de carga, como se muestra a continuación:

$$i = i_0 \left\{ \exp \left(\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta \cdot \alpha}{R \cdot T} \right) - \exp \left(\frac{-(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta \cdot c}{R \cdot T} \right) \right\} \quad (16)$$

Para una $\eta > 120$ mV, donde $\eta = (E_{apli} - E_{corr})$, se tiene que:

$$i_a = i_0 \left\{ \exp \left(\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta \cdot c}{R \cdot T} \right) \right\} \quad (17)$$

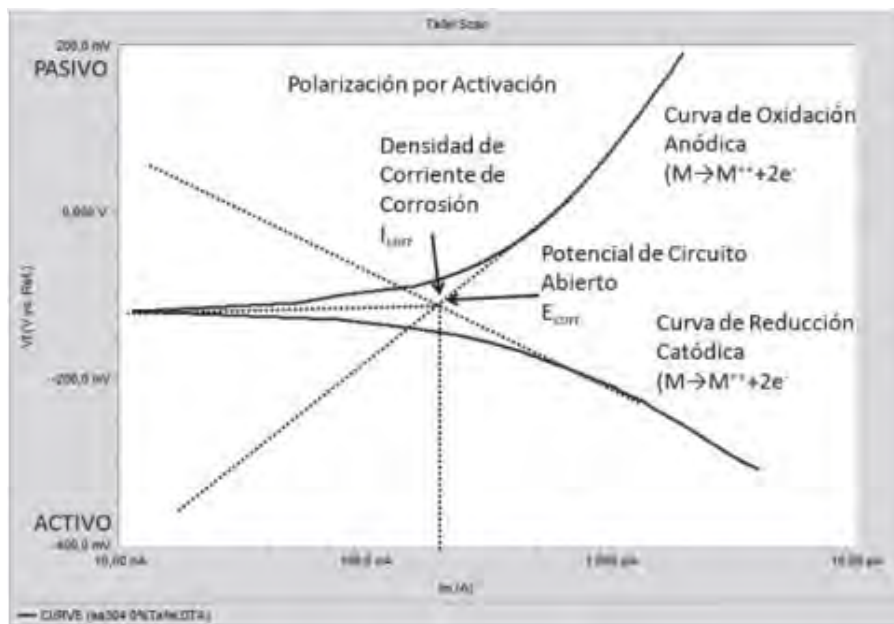


Figura 2.2 Diagrama característico de Evans-Tafel. [8]

Aplicando logaritmo a cada parte de la ecuación en función de las densidades de corriente:

$$\log i_a = \log i_0 + \frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta \cdot \alpha}{3.303 R \cdot T} \quad (18)$$

$$n_a = \frac{2.303 * R * T}{\alpha * n * F} \log \frac{i_a}{i_0} \quad (19)$$

$$n_a = b_a * \log \frac{i_a}{i_0} \quad (20)$$

La ecuación (19) es la expresión de la ecuación de Tafel para la rama anódica; se puede proceder de manera análoga para la rama catódica del diagrama de Tafel y aplicando la ley de los logaritmos correspondiente se tiene que:

$$n = b * \log \frac{i}{i_{corr}} \quad (21)$$

$$n = b(\log i \pm \log i_{corr}) \quad (22)$$

En donde b representa la pendiente Tafeliana.

En general la técnica de extrapolación de Tafel se lleva a cabo de la siguiente manera:

- I. Se polariza el material metálico de estudio a diferentes potenciales, en sentido catódico (negativo) y anódico (positivo), en valores de Sobrepotencial que comprenden por arriba de ± 120 mV y hasta ± 500 mV.
- II. Se identifican las zonas activacionales (lineales) de ambas curvas que abarquen 1 década de longitud de corriente.
- III. Se realiza la extrapolación de ambas zonas lineales hasta su intersección.
- IV. En la intersección identificada en el punto anterior se leen los valores de E_{corr} e i_{corr} .
- V. El valor de i_{corr} obtenido se convierte a velocidad de corrosión, leyes de Faraday.

La siguiente expresión contempla las leyes de Faraday, las cuales indican que la corriente involucrada en el proceso y la pérdida de peso del material por la corrosión, están directamente relacionadas [9].

$$V_{corr} = I_{corr}(A) * \left(\frac{c}{A \cdot s}\right) * \frac{1}{F} \left(\frac{1eq}{96500c}\right) * \frac{1}{n} \left(\frac{1mol}{\#eq}\right) * PM \left(\frac{g}{mol}\right) * \frac{1}{\rho} \left(\frac{1cm^3}{g}\right) * \frac{1}{A} \left(\frac{1}{cm^2}\right) = \frac{cm}{s} \quad (23)$$

$$V_{corr} (mpy) = V_{corr} * \left(\frac{cm}{s}\right) * \left(\frac{1plg}{2.54cm}\right) * \left(\frac{1mplg}{1 \times 10^{-3}plg}\right) * \left(\frac{3600s}{1h}\right) * \left(\frac{24h}{1día}\right) * \left(\frac{365días}{1año}\right) = mpy \quad (24)$$

Donde:

I_{corr} : corriente de corrosión (Amperes)

F: Constante de Faraday (C/eq)

n: Número de equivalentes

PM: peso molecular de la especie que se corroe (g/mol)

ρ : Densidad (g/cm³)

A: Área de exposición (cm²)

C: Coulomb

mpy: Milipulgadas por año

Este método está basado en la teoría electroquímica de los procesos de corrosión desarrollado por Wagner y Traud^[10].

2.6.7. Espectrometría de impedancia electroquímica (EIS)

La técnica de espectrometría de impedancia electroquímica (EIS) por sus siglas en inglés Electrochemical Impedance Spectroscopy, es un método electroquímica utilizado en los estudios de los procesos corrosivos, basado en el uso de una señal eléctrica alterna que es aplicada a un electrodo (metálico), registrando la señal de respuesta correspondiente.

La respuesta obtenida en un ensayo de EIS es la relación entre la señal de salida y la señal de entrada aplicada, basada en la impedancia que presenta el sistema a la señal eléctrica impuesta durante el ensayo.

La espectroscopia de impedancia electroquímica ha sido aplicada en el estudio de los procesos corrosivos durante varios años, demostrándose que es un método exacto y eficaz para medir las velocidades de corrosión, teniendo como ventaja en comparación con otras técnicas electroquímicas que puede ser utilizada en pequeñas amplitudes de señal sin perturbar las propiedades que son medidas.

En el procedimiento experimental más comúnmente empleado, se aplica una pequeña señal de potencial (E) al electrodo de interés, midiendo posteriormente su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. Así el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial-tiempo y corriente-tiempo, dando como resultado una serie de valores de

impedancia correspondiente a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina espectro de impedancias.

En esta técnica generalmente se aplica un barrido de frecuencias de 10^6 Hz a 10^{-4} Hz, obteniendo un espectro de impedancia con amplitudes de 5 a 50 mV^[11].

La impedancia es considerada una función de transferencia que relaciona la perturbación al sistema con la respuesta^[12].

Esta función de transferencia solamente puede llegar a ser impedancia cuando cumplen las siguientes condiciones:

- ♥ Causalidad: a respuesta del sistema debe ser consecuencia exclusiva del estímulo.
- ♥ Linealidad: la relación entre el estímulo y la respuesta es independiente de la magnitud de la perturbación.
- ♥ Estabilidad: el sistema regresa a su estado inicial después de la aplicación del estímulo.
- ♥ Valor finito: la impedancia debe tener un valor infinito en todo el espectro de frecuencia analizado, incluyendo $\omega \rightarrow 0$ y $\omega \rightarrow \infty$. Desde el punto de vista práctico la condición de valor finito no es crítica^[13].

En el caso de los estudios de corrosión que utilizan la técnica de EIS, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos, compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc. Combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos. Estos circuitos eléctricos son denominados “circuitos eléctricos equivalentes”.

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

$$E = IR \quad (25)$$

En donde:

E= es en volts

I= en amperes

R= en ohm.

En el caso de un señal alterna la expresión equivalente es la siguiente.

$$E = I * Z \quad (26)$$

En donde Z representa la impedancia del circuito, con unidades de ohm. Es necesario hacer notar que a diferencia de la resistencia, la impedancia de un circuito de CA depende de la frecuencia de la señal que sea aplicada. La frecuencia (f) de un sistema de CA se expresa en unidades de Hertz (Hz) o número de ciclos por segundo (s^{-1}).

De esta manera, es posible definir la admitancia (Y) de un circuito de CA. La admitancia es el recíproco de la impedancia y es un parámetro de importancia en los cálculos matemáticos que involucra la técnica y por otra parte, los equipos usados en estudios de EIS miden en realidad la admitancia.

$$Y = \frac{1}{Z} = \frac{I}{E} \quad (27)$$

La impedancia de un sistema a cada frecuencia está definida por, la razón entre la amplitud de la señal de corriente alterna y la amplitud de la señal de potencial alterno y el ángulo de fase. Un listado de estos parámetros a diferentes frecuencias constituye el “espectro de impedancia”. El desarrollo matemático de la teoría que fundamenta la técnica de EIS permite describir la impedancia de un sistema en términos de un componente real y un componente imaginario (asociado a la raíz cuadrada de -1).

Para tener una mejor comprensión de la teoría que soporta la técnica de EIS, es conveniente describir a la corriente y al voltaje como vectores giratorios o “fasores”, los cuales pueden ser representados en un plano complejo o “Diagrama de Argand” (figura 2.3).

Un voltaje sinusoidal puede ser representado por la siguiente expresión.

$$E = \Delta E * \text{sen}(wt) \quad (28)$$

En donde E es el valor instantáneo del potencial, ΔE es la amplitud máxima y ω es la frecuencia angular, misma que se relaciona con la frecuencia f de acuerdo a:

$$\omega = 2 * \pi * f \quad (29)$$

ΔE puede entenderse como la proyección, sobre el eje 0 del fasor E en un diagrama polar. Ver figura 2.2.4.4.1

En la mayoría de los casos, la corriente (I) asociada a una señal de potencial sinusoidal, es también sinusoidal, de la misma frecuencia (ω) pero de amplitud y fase diferente a la del potencial. Esto puede ser representado de acuerdo a la siguiente expresión.

$$I = \Delta I * \text{sen}(\omega t + \theta) \quad (30)$$

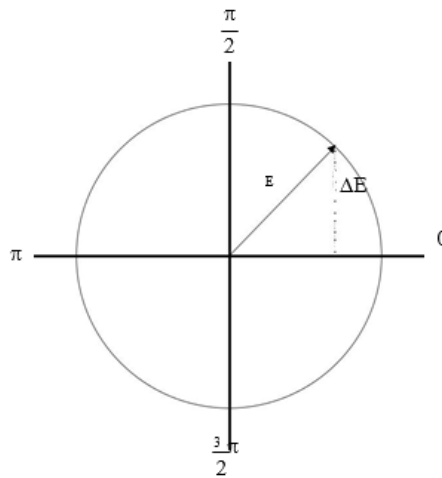


Figura 2.3 Diagrama correspondiente para el fasor E ^[14].

La ecuación (29) indica entonces que en términos de fasores, los vectores giratorios están separados en el diagrama de la figura 2.4 por un ángulo θ como se observa. La respuesta de un potencial E en un circuito simple con una resistencia pura R, puede ser descrita por la ley de Ohm. Si se habla en términos de fasores, esto corresponde a una situación en donde el ángulo de fase $\theta = 0$. Cuando un capacitor es considerado en el circuito eléctrico diferentes

aspectos deben tomarse en cuenta. La capacitancia (C), es definida a partir de la relación entre Potencial E aplicado entre las placas del capacitor y la carga (q), como se expresa en la siguiente ecuación:

$$q = C * E \quad (31)$$

Si se considera a la corriente (I) que circula por el capacitor puede expresarse como:

$$I = \frac{dq}{dt} \quad (32)$$

Donde t es el tiempo, y utilizando la ecuación (20) se tiene que:

$$I = E \frac{dq}{dt} \quad (33)$$

$$I = \omega * C * \Delta E \cos(\omega t + \theta) \quad (34)$$

Si el término $1/\omega C$ es reemplazado por X_c (denominado reactancia capacitiva) se tiene la siguiente expresión:

$$I = \frac{\Delta E}{X_c} \text{sen}(\omega t + \frac{\pi}{2}) \quad (35)$$

La ecuación anterior tiene una forma similar a la ley de Ohm, únicamente reemplazando R por X_c y considerando un ángulo de fase diferente a cero e igual a $\pi/2$. Como el ángulo de fase es positivo se dice que la corriente está adelantada con respecto al potencial.

Con el fin de simplificar la notación matemática, se puede definir el número $j = \sqrt{-1}$, tanto el potencial como la corriente pueden ser representados como vectores rotatorios, así, el fasor E se define como:

$$E = \Delta E * \text{sen} \quad (36)$$

En términos matemáticos los componentes real e imaginario, del fasor E y del fasor I, pueden representarse en un diagrama de Argand, con el eje de las abscisas correspondiente al componente real y el eje de las ordenadas al componente imaginario. La figura 2.4 muestra la representación de los fasores I y E para un circuito puramente resistivo.

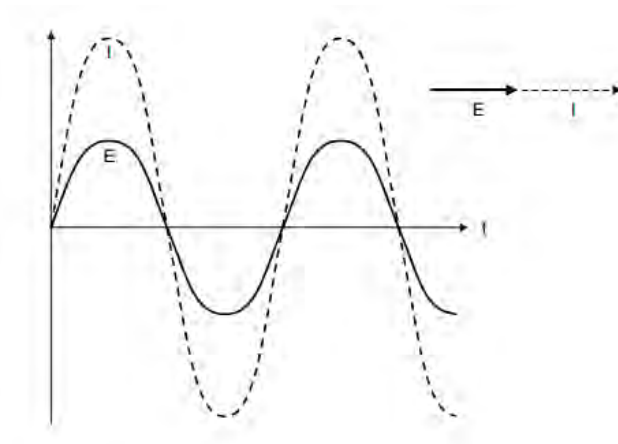


Figura 2.4 Representación en fasores del potencial y la corriente con el tiempo para un sistema resistivo con ángulo de fase $\theta = 0$ ^[15]

Cuando la impedancia es medida a un número determinado de frecuencias y es graficado en un plano cartesiano, a la gráfica se le llama como diagrama de Nyquist, algunas ocasiones referidas como gráfica de plano complejo, al no aparecer de manera explícita la frecuencia en el diagrama de Nyquist, esta es obtenida del diagrama de Bode^[16].

Es así como en un ensayo de EIS se obtienen valores de impedancia para cada valor de frecuencia obteniéndose lo que se conoce como *diagrama de Nyquist*, donde cada punto de este representa la impedancia a una frecuencia correspondiente, siendo éste una extensión de diagrama de Argand y conocido también como gráfico plano complejo y corresponde a graficar $-Z''$ contra Z' .

Otro tipo de representación de los resultados obtenidos durante el ensayo EIS son los conocidos como *diagramas de Bode*, donde se representan los diferentes parámetros de la impedancia contra la frecuencia.

Los diagramas de Bode más comunes son^[17]:

- i. Logaritmo base 10 del módulo de impedancia ($|Z|$) contra logaritmo base 10 de la frecuencia (f).
- ii. Ángulo de fase (θ) contra logaritmo base 10 de la frecuencia (f).

A diferencia de los diagramas de Nyquist, las representaciones de Bode contienen toda la información de un ensayo de EIS, ya que las frecuencias se identifican claramente.

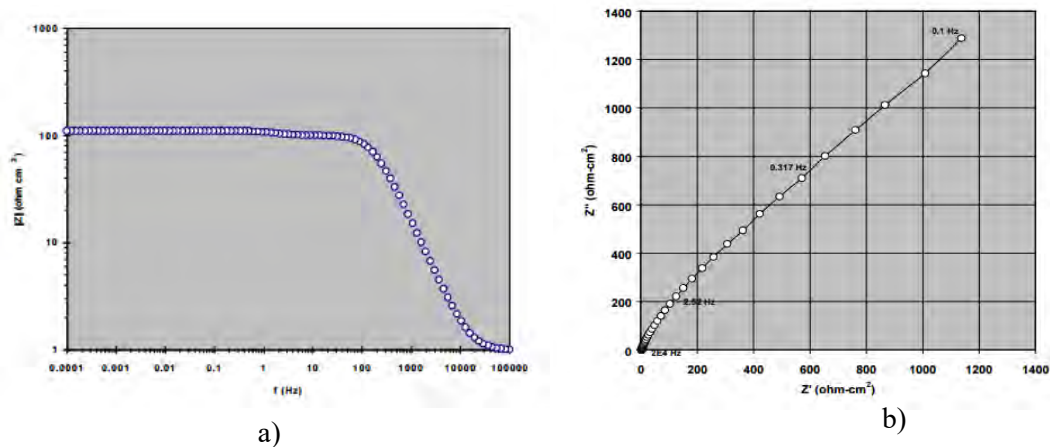


Figura 2.5: a) Representación de un Diagrama de Nyquist y b) Representación de un diagrama de Bode [17].

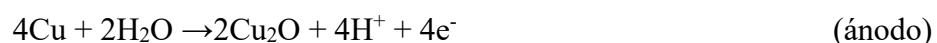
2.7. El bronce y sus aplicaciones

El cobre y sus aleaciones son ampliamente usados en una gran variedad de ambientes y aplicaciones debido a su excelente resistencia a la corrosión, la cual va acompañada con combinaciones de otras propiedades deseables, tales como la gran conductividad eléctrica y térmica, fácil fabricación y unión, la amplia gama de propiedades mecánicas obtenibles, y la resistencia a la biocontaminación. El cobre se corroe a velocidades casi imperceptibles en aire no contaminado, agua, y ácidos no oxidantes desaireados. Se han encontrado artefactos de aleaciones de cobre en las condiciones originales, después de haber estado en la tierra por miles de años; también se conoce que las techumbres de cobre en ambientes rurales se corroen a velocidades inferiores a 0.4mm en 200 años. Las aleaciones de cobre resisten muchas soluciones salinas, alcalinas y químicos orgánicos. Sin embargo, el cobre es susceptible a un ataque más rápido en ácidos oxidantes, sales metálicas fuertemente oxidantes, azufre, amoníaco (NH₃), y algunos compuestos de azufre y del amoníaco. La resistencia a las soluciones ácidas depende principalmente de la severidad de las condiciones de oxidantes de la solución. La reacción del cobre con azufre y sulfatos para formar sulfuros de cobre (CuS ó Cu₂S), usualmente impide el uso de cobre y sus aleaciones en medios ambientes conocidos por contener ciertas especies sulfuradas.

El cobre y las aleaciones de cobre proveen un servicio superior en la mayoría de las aplicaciones incluidas en la siguiente clasificación general:

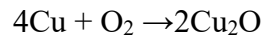
- ♥ Aplicaciones que requieren resistencia a la exposición atmosférica, tales como las techumbres y otros usos arquitectónicos, accesorios de computador, edificios, trabajos de enrejados, barandas, cerraduras, perillas y placas.
- ♥ Cañerías para agua dulce y accesorios para instalaciones sanitarias, para las cuales es importante la gran resistencia a la corrosión en diferentes tipos de aguas y suelos.
- ♥ Aplicaciones marinas, a menudo líneas de suministro en agua dulce y en agua de mar, intercambiadores de calor, condensadores, ejes, válvulas para vapor y accesorios marítimos, en los cuales es importante la resistencia al agua de mar, a los depósitos de sal hidratada y a la biocontaminación de los organismos marinos.
- ♥ Los intercambiadores de calor y los condensadores en servicios marítimos, plantas de vapor, y aplicaciones a procesos químicos, así también los intercambiadores de calor de líquido - gases o gas – gas, en los que en cualquiera de los procesos el flujo puede contener contaminantes corrosivos. Plantas de procesos industriales y químicos. con equipamientos que involucran una exposición a una amplia variedad de agentes químicos orgánicos e inorgánicos.
- ♥ Los tendidos eléctricos, accesorios computacionales y conectores; circuitos impresos; aplicaciones eléctricas que requieren combinaciones de propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas, tales como cubiertas de semiconductores, bastidores de plomo y conectores.

El cobre ^[18] y sus aleaciones son únicos entre las aleaciones resistentes a la corrosión en el hecho de que ellas no forman una película de productos de corrosión realmente pasiva. En ambientes acuosos a temperatura ambiente, el producto de corrosión predominantemente responsable de la protección es óxido cúprico (Cu₂O). Esta película de Cu₂O es adherente y sigue el crecimiento cinético parabólico. El óxido cúprico es un semi conductor tipo p formado por los procesos electroquímicos:





Con la reacción neta:



Para la reacción de corrosión que procede, los iones de cobre y los electrones deben migrar a través de la película de Cu_2O . Consecuentemente, reduciendo la conductividad iónica o la electrónica de la película por dopado con cationes divalentes o trivalentes, debería mejorar la resistencia de corrosión. En la práctica, se agregan elementos de aleación tales como aluminio, zinc, estaño, hierro, y níquel para dopar la película de productos de corrosión y ello, por lo general, reduce las velocidades de corrosión en forma significativa.

Se denomina Bronce, a la aleación de cobre con estaño, plomo, zinc, aluminio, silicio. Existen dos tipos de Bronces:

- Bronces ^[19] de baja contracción o Bronces Rojos; son aleaciones de Cobre con Estaño, Plomo, Zinc principalmente. Algunas de sus aleaciones más utilizadas son:

C90500 (SAE-62) bronce rojo, magnifico bronce al estaño, es un Bronce muy estable de gran resistencia al desgaste y al ataque a los elementos ácidos especial para engranes, coronas bujes, casquillos, tornillos sinfín, elementos de máquinas, campanas, cojinete soporte, anillos de guía, impulsor de bomba, aros de pistón, componentes de válvula, herrajes de vapor y en general para piezas que requieren un bronce fino.

C90700 (SAE-65) Bronce Rojo, conocidos como bronce de engranes y coronas resistentes a la corrosión. Adecuado para válvulas y cajas de bombas, cojinetes, tornillo sinfín, cuando el servicio es pesado y es necesario un bronce muy duro para mediana velocidad.

C93700 (SAE-64) Bronce Rojo, es un bronce al estaño y plomo, de buena manejabilidad, con resistencia mecánica al desgaste bajo cargas pesadas y altas velocidades en donde hay deficiente lubricación. Chumaceras y cojinetes para alta velocidad y alta presión, impulsor de bomba, cojinetes usados en máquinas-herramientas, trenes de laminación, grúas, dragas, molinos, trapiches, trituradoras y aplicaciones con resistencia a la corrosión.

- Bronces de alta contracción o Bronces Amarillos; son aleaciones de Cobre con Fierro, Aluminio, Manganeso, Silicio Etc. Algunas de sus aleaciones más utilizadas son:

C 61400 AMPCO 8.- es un bronce amarillo, resistente al desgaste y a la corrosión con una dureza de 84 Rockwell B, algunos de sus usos son en engranes, coronas, sinfines, volantes, sincronizadores, placa de desgaste, cuñas, bujes, cojinetes, asientos de válvulas, pernos, vástagos de bombas, cojinetes para juntas universales en molinos de laminación, tuberías, conexiones, tensores, unidades estructurales, coples, recipientes, placas de deslizamiento, etc.

C 95400 AMPCO 18.- es un bronce amarillo de gran dureza de 90 Rockwell B, buenas cualidades antifricción, resistencia al uso, abrasión, fatiga, deformación bajo cargas o corrosión: engranes, coronas, sinfines, volantes, sincronizadores, placas de desgaste, bujes, cojinetes, asientos de válvula, pernos, vástago de bomba con usos similares al Ampco 8 (tipo de aleación de cobre) pero con mayor dureza.

Existen dos corrientes para la utilización de los bronce en México, la tradicional que usa Bronces Rojos, y la moderna que usa Bronces Amarillos. En Estado unidos de Norteamérica se produce muy poco los Bronces Rojos por el contenido de Plomo y Zinc, usando principalmente los Bronces Amarillos.

En México es mayor la producción de Bronces Rojos, pero solo unos pocos fundidores lo producen con una calidad que cumpla con las Normas Internacionales importante mencionar que el proceso de producción de Bronces Rojos y Bronces Amarillos debe estar completamente separado, ya que son muy contaminantes el uno con el otro. Cabe resaltar que la mayor parte de las aleaciones con base cobre, contienen estaño, plomo o zinc, tienen una moderada tensión, un rendimiento de fuerza, baja a media dureza y una alta elongación, en cambio cuando se requiere una alta elongación y fuerza, es recomendable los bronce al aluminio, bronce al manganeso o bronce al silicio.

Bronce arsenical (este tipo de aleación de cobre con arsénico fue la primera en ser usada por el hombre; resulta dura y frágil), bronce sol (es muy utilizada en joyería), bronce para armas de fuego (compuesto por un 90 % de cobre y un 10 de estaño), bronce para campanas (la aleación que ostenta una mejor sonoridad para este tipo de elementos es de 78 % de cobre y 22 % de estaño) y el Kara Kane (es un bronce para campanas y orfebrería usado en Japón que agrupa un 60 % de cobre, 24 % de estaño, 9% de cinc, más hierro y plomo). Actualmente, su uso es múltiple y se da en diferentes ámbitos como ser: partes mecánicas que resistan roces

y corrosión, en la elaboración de instrumentos musicales de calidad excelente: campanas, gongs, saxofones, platillos y en la fabricación de cuerdas de instrumentos de música: guitarras, arpas y pianos.

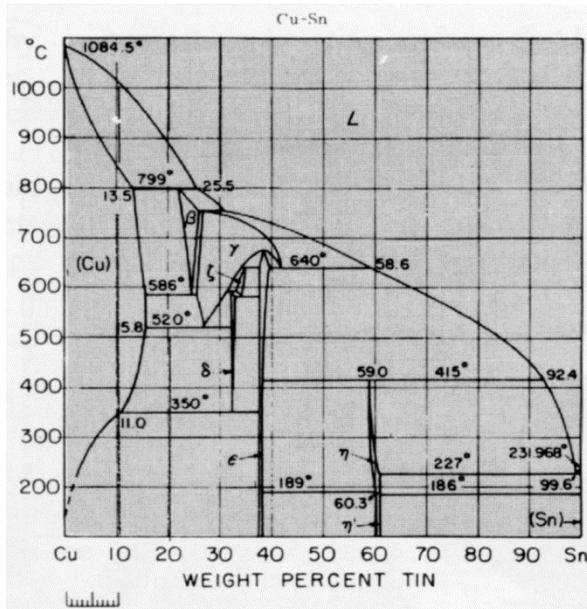


Figura 2.6 Diagrama binario de Cu- Sn [20].

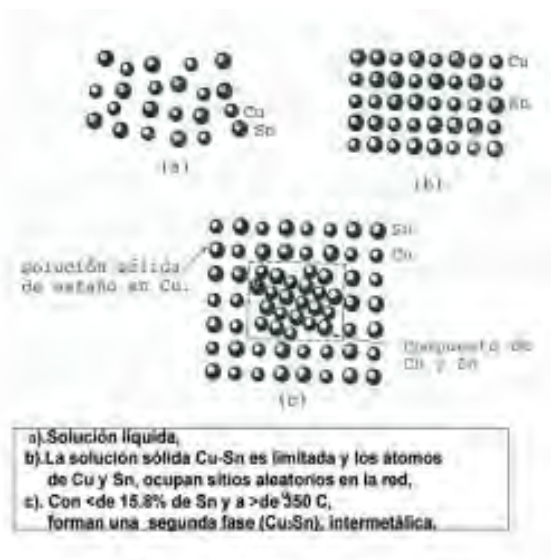


Figura 2.7 Mecanismo de solución sólida de cobre y de estaño [20].

En las figuras 2.6 y 2.7 a dicha composición de la aleación de interés se encuentra que el sistema binario Cu-Sn una solución sólida de estaño en cobre, ocupando una posición aleatoria en la red.

2.8. Ácido úrico (C₅H₄N₄O₃).

En aplicaciones particulares (es decir, pulido de semiconductor dispositivos, planarización mecánica química), el ácido úrico es indicado como un inhibidor de la corrosión eficaz para el cobre.

En estos casos el ácido úrico se utiliza para prevenir la corrosión de los agentes agresivos específicos, tales como aminoácidos y alcoholes, y en condiciones particulares: alta temperatura, alcalinas y pH tamponado, el estrés mecánico, etc; la acción se produce cuando

el inhibidor todo el objeto de cobre se trata con una cantidad suficiente de ácido úrico solubilizado

Esto indica que, en condiciones específicas, ácido úrico puede reaccionar con el cobre y formar productos bastante estables. Para los metales al aire libre, una inhibición de la corrosión por el ácido úrico de excrementos de aves no es probable, al menos para el revestimiento irregular de las superficies. Si formado y estable en las condiciones atmosféricas, estos productos dispersados en las superficies, incluso podría ser una causa de daño visual inducido químicamente ^[a].

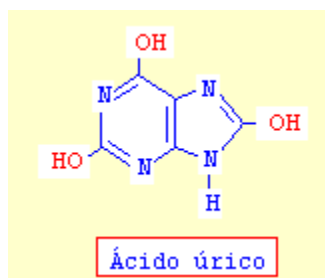


Figura 2.8. Estructura química del ácido úrico ^[21].

El ácido úrico, figura 2.8, (antiguamente llamado ácido lítico) es un sólido cristalino que no tiene el grupo funcional típico de los ácidos, pero puede formar sales (uratos) mediante un hidrógeno de propiedades “ácidas”. Tiene un origen interno o “endógeno” (por las reacciones de degradación de las células) y otro externo o “exógeno” (por el metabolismo de las purinas de los alimentos). Más de los 2/3 partes del ácido úrico que circula en nuestra sangre es producido por nuestro hígado a partir de nuestros alimentos. Su principal vía de eliminación es por la orina. Tanto el ácido úrico como los uratos son muy poco solubles en el agua y tienen propiedades “antioxidantes”. Se cree que a ellos se debe casi la mitad de la capacidad antioxidante de la sangre.

Las heces de aves, reptiles y murciélagos tienen elevadas cantidades de ácido úrico y, por ser ácidas, pueden dañar la pintura de los vehículos. El guano contiene casi un 25 % de ácido úrico, por lo que es una de las principales fuentes para obtenerlo comercialmente. Existe una amplia gama de pigmentos de insectos que son producidos a partir del ácido úrico y se los

llamó “pterinas” (del griego pteron = ala), por haber sido hallados en las alas de las mariposas. Por ejemplo xantopterina, eritropterina y drosopterina.

2.9 Cloruro de sodio (NaCl).

El cloruro de sodio (NaCl), es un compuesto iónico y una sal alcalina que se presenta comúnmente como un sólido granular, es muy soluble en agua, es decir, es higroscópico, con la presencia de humedad del medio ambiente es un producto corrosivo; una vez disuelto en agua es un electrolito comúnmente usado para ensayos electroquímicos que permitan medir la velocidad de corrosión en un metal, pues se disocia con facilidad y es el ion cloruro el responsable de que la velocidad de corrosión se lleve a cabo de manera más rápida.

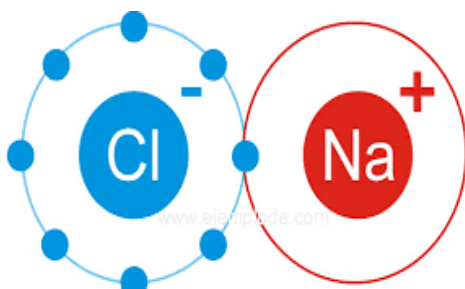


Figura 2.9. Estructura química del cloruro de sodio

CAPÍTULO III
METODOLOGÍA
EXPERIMENTAL

3. Metodología experimental

En este capítulo se describe el procedimiento utilizado desde la caracterización del bronce estándar, la preparación de los reactivos hasta el procedimiento para los distintos ensayos electroquímicos y el ensayo gravimétrico.

3.1 Caracterización de la aleación base cobre (bronce estándar)

El bronce se presentó en condiciones iniciales en forma de barra cilíndrica, adquirida en aceros fortunas; de ella se obtuvieron 15 probetas de aproximadamente de 3-3.5 cm de longitud y 1cm de ancho. Los cortes se llevaron a cabo con la cortadora del edificio D, de la Facultad de Química.

Se tomó una de las probetas para hacer la caracterización del material, se hizo metalografía a la placa siguiendo la norma ASTM E3-01^[22], realizando un desbaste con papel abrasivo de carburo de silicio (SiC) de número 240, 320, 400, 600, 1000 y 1200.

La muestra fue pulida con alúmina de 1 μ m y posteriormente atacada con una solución de cloruro férrico, se llevó a microscopio óptico y se observaron las fases presentes en la aleación, se tomaron micrografías a aumentos de 10x y 100x.

Esta misma muestra fue llevada al microscopio electrónico de barrido (SEM), modelo JEOL JSM-5900LV (ver figura 3.1) para hacer análisis químico.

Por otro lado también se llevó a cabo un análisis químico vía húmeda, para esto se envió una muestra de rebaba del bronce de aproximadamente 1g. La muestra fue llevada a análisis químico por espectroscopia de emisión atómica.



Figura 3.1 Microscopio electrónico de barrido (SEM)

3.2 Preparación de soluciones

Las soluciones utilizadas durante la parte experimental fueron preparadas en el laboratorio de corrosión de la Facultad de Química, UNAM. Mismos que fueron utilizados en vasos de precipitados, matraces aforados (ver figura 3.2) de 250 ml y 1000 ml, según la concentración a preparar.

Por cuestiones de seguridad todas las soluciones fueron preparadas con el equipo de protección adecuada, guantes y lentes de seguridad, bata, zapatos cerrados y trabajado en campana. La solución para decapar las probetas, después de la prueba gravimétrica, fue de ácido sulfúrico en una concentración de 10% en volumen de acuerdo a la norma ASTM G1-03^[9].



Figura 3.2. Representación gráfica del material utilizado durante la preparación de las sustancias.

También se preparó una solución de ácido úrico con una concentración de 50ppm. Esta concentración es la cantidad máxima de ácido úrico que se disuelve en agua, es decir, es la concentración en saturación.

Por otra parte, se preparó la solución de NaCl con una concentración al 3% en peso, se pesaron en una balanza analítica 30g de NaCl y de igual manera se llevó a aforo en un matraz de 1000 ml.

La última solución a preparar fue una mezcla de cloruros y del ácido, es decir, se preparó una solución de ácido úrico (50 ppm) y a esa se le agregaron los 30g de NaCl.

Todas las soluciones fueron aforadas con agua destilada.

3.3 Ensayo gravimétrico.

Para este ensayo, se perforó cada placa con una broca de 1/8 de pulgada en la parte superior central. Se procedió a desbastar las probetas pasando por papel abrasivo de carburo de silicio del número 240, 320, 400, 600, y 1000. Posteriormente se tomaron medidas de cada una de las caras para sacar el área total de contacto de cada placa, se midió por triplicado con un Vernier.

Posteriormente las placas se desengrasaron con acetona. Una vez secas se pesaron en una balanza analítica marca Sartorius BD 210S, de igual manera cada peso fue tomado por triplicado. Una vez obtenidos los pesos iniciales, se colocaron tres placas en cada medio, suspendidas por hilo; las probetas 1-3 fueron expuestas al medio de ácido úrico, las probetas 4-6 fueron expuestas al medio mixto (Cl^- y H^+) y finalmente las probetas 7-9 fueron expuestas al medio con cloruros. Ver figura 3.3.

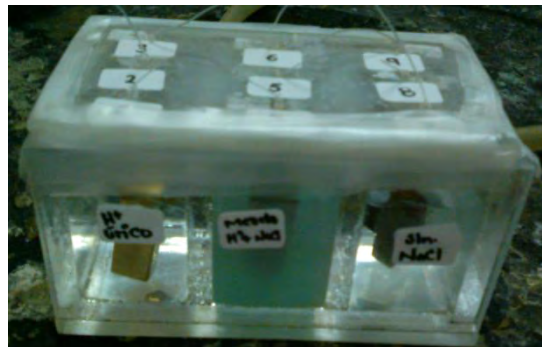


Figura 3.3 Arreglo del ensayo gravimétrico.

Para cada medio expuesto se tomó el pH de manera periódica una vez por semana, hasta completar el ciclo de ocho semanas de exposición de las probetas en cada medio.

Al finalizar el periodo de experimentación, se realizó un decapado para quitar los productos de corrosión y así definir el peso perdido de cada probeta en cada medio. Este decapado se hizo basado en la norma ASTM G1-03^[9]. La solución que se utilizó para decapar fue una solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 10% en volumen, y aforada a 1000ml.

El tiempo de inmersión de cada probeta osciló entre los 4-7 min.

3.4 Ensayos electroquímicos.

Los ensayos electroquímicos realizados fueron hechos en una celda vertical, con un arreglo de tres electrodos; electrodo de trabajo (bronce estándar), electrodo de referencia (electrodo de Ag/AgCl) y el electrodo auxiliar (electrodo de grafito). El área de exposición del electrodo de trabajo fue de 0.785 cm^2 . Las técnicas electroquímicas a realizar fueron resistencia a la polarización, espectroscopia de impedancia electroquímica, extrapolación de Tafel y curvas de polarización cíclicas, todas se realizaron por triplicado en un potenciostato Gill AC de ACM Instruments, también se midió el potencial de reposo en función del tiempo.

En la figura 3.4 se observa el montaje experimental utilizado en la realización de los ensayos electroquímicos, de igual manera se muestra el sistema de tres electrodos.



Figura 3.4 Montaje experimental utilizado en los ensayos electroquímicos.

La secuencia experimental de pruebas electroquímicas es la que se muestra a continuación.

3.5 Medición de Potencial contra tiempo

Para la evaluación de la estabilidad electroquímica de la aleación de bronce estándar, se realiza seguimiento del potencial durante hora y media, tomando mediciones de potencial cada segundo contra electrodo de Ag/AgCl, se utiliza el mismo arreglo de la figura 3.5.



Figura 3.5 Arreglo de celda electroquímica en vertical, con tres electrodos.

3.6 Resistencia a la polarización.

Una vez obtenido el potencial de reposo se aplica un sobrepotencial ± 30 mV respecto al potencial mencionado. Primero en sentido catódico (-30 mV) y después en sentido anódico ($+30$ mV) con un seguimiento de potencial igual a 1 mV/s entre medición y medición.

Después de hacer la prueba de resistencia a la polarización se programa una pausa de 10 minutos y se hace la siguiente prueba.

3.7 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

La prueba se realizó con ayuda del potencial Gill AC el cual permite generar polarizaciones a altas y bajas frecuencias, mismo que se encuentra acoplado a un programa de cómputo que permite la manipulación de la información obtenida.

Se empleó un intervalo de frecuencias de 10, 000 Hz a 0.01 Hz, con una amplitud de perturbación de ± 20 mV.

3.8 Extrapolación de Tafel.

Al ser considerada como un ensayo electroquímico destructivo, esta prueba es realizada al final de la secuencia. Se realizan curvas de polarización tomando ± 500 mV de sobrepotencial con una velocidad de barrido de 1 mV por segundo.

3.9. Curvas de polarización potenciodinámicas.

La velocidad de barrido será 1 mV/s, empleando potencióstato Gill AC, electrodo de referencia de plata/cloruro de plata y contraelectrodo de grafito. Los Sobrepotenciales serán -500 mV y 800 mV.

*Nota: esta última prueba fue llevada a cabo después de haber hecho los demás ensayos, con una probeta nueva para cada medio y cada prueba fue llevada a cabo en el Gill AC.

CAPÍTULO IV
RESULTADOS Y ANÁLISIS DE
RESULTADOS

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

En seguida se presentan los resultados de la manera en la que fueron obtenidos durante el desarrollo experimental, teniendo como objetivo principal el observar y analizar las distintas condiciones del medio corrosivo al que el bronce fue expuesto.

Los resultados presentados en los diferentes puntos servirán como parámetros de comparación y así determinar la velocidad de corrosión de cada medio y concluir cuál de los tres medios es el más agresivo para esta aleación base cobre.

4.1 Composición química de la aleación, caracterización de la muestra y metalografías.

Las tablas 4.1, 4.2 y 4.3 presentan la composición química de la aleación; la tabla 4.1 corresponde a la composición química teórica, en la tabla 4.2 a la composición química obtenida por espectroscopia de emisión atómica y finalmente la tabla 4.3 la composición química arrojada por el microscopio electrónico de barrido (SEM).

Tabla 4.1 Composición química de un bronce estándar, bronce S.A.E. 65^[10]

ELEMENTO	Cu	Sn	Pb	Zn	Ni	Fe	Sb	P
%	89	11	0.5 _{max}	0.5 _{max}	0	0.15 _{max}	0	0.2

Tabla 4.2. Composición química de bronce estándar arrojada por espectroscopia de emisión atómica.

ELEMENTO	Cu	Sn	Pb	Zn	Mn	Fe	TOTAL
%	90.178	8.455	0.088	1.131	0.0002	0.148	100

Tabla 4.3 Composición química de bronce estándar arrojada por el microscopio electrónico de barrido.

Elemento	Cu	Sn	Zn	Total
%	90.4	8.49	1.110	100

Como se observa, la composición química que se obtuvo por espectroscopia de emisión atómica y la obtenida por el microscopio electrónico de barrido son prácticamente las mismas. La causa de que en la técnica de espectroscopia de emisión atómica se muestren más elementos de aleación, es porque esta tiene una mayor sensibilidad a cantidades más pequeñas de los elementos. Los elementos Pb, Mn y Fe, obtenidos por emisión atómica, tienen la función de modificar las propiedades mecánicas de la aleación, justo como se muestra en la tabla 4.4.

De acuerdo a la literatura^[3], el bronce bajo estudio es un bronce duro, pues su contenido de cobre en la aleación es muy alto. Por otro lado, se sabe que el cobre por si mismo es un elemento resistente a la corrosión, y que, los elementos tales como el Fe, Ni, Sn, y el Zn son elementos de aleación que ayudan a retardar el proceso corrosivo.

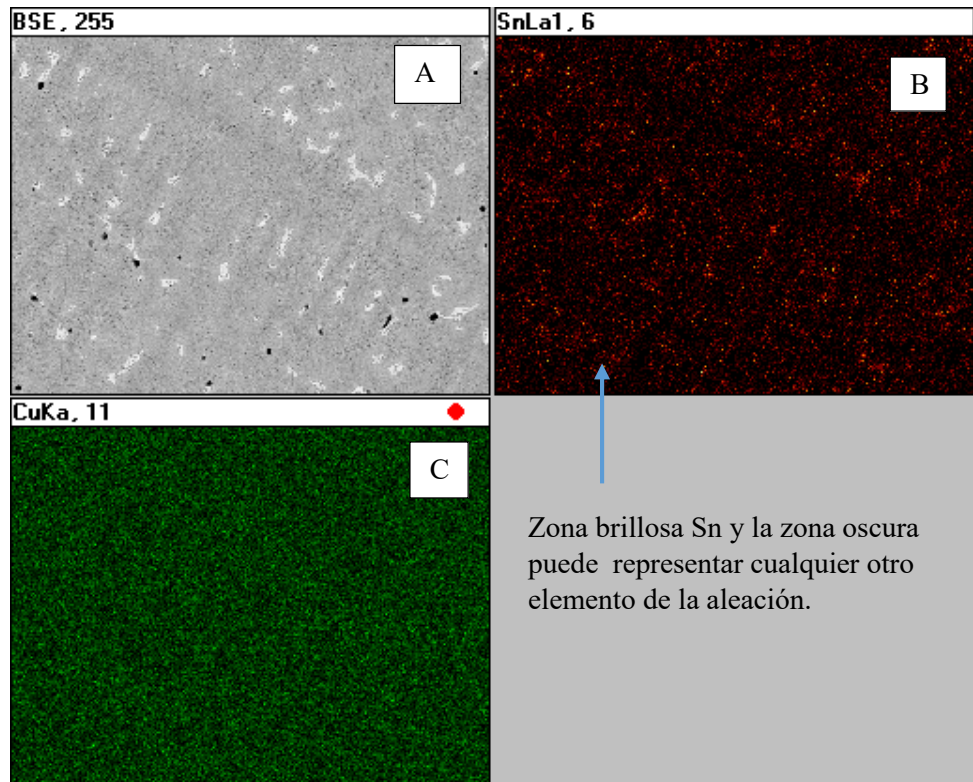
La aleación de trabajo (bronce S.A.E.65) está dentro de la composición química teórica, esto en ambos resultados arrojados por los dos métodos de análisis químico.

Tabla 4.4 Influencia de los elementos aleantes en bronce^[23].

ELEMENTO	INFLUENCIA	RESULTADO
Fierro	Afinador del grano.	Aumenta propiedades mecánicas.
Níquel	Aumenta solubilidad del fierro.	Mejora propiedades mecánicas.
Manganeso	Desoxidante del cobre	Mejora propiedades mecánicas.
Plomo	< 2 % mejora la fricción y maquinabilidad.	Decrece el alargamiento y la resistencia al impacto.
Zinc	> 0,75% no produce efecto en las propiedades mecánicas	Afecta la resistencia a la corrosión.
Estaño	< 0,2 % no es perjudicial.	Ninguno
Fósforo	> 0,05 %	Descenso muy considerado en el alargamiento.
Silicio	0,06 % afecta la resiliencia y el limite elástico.	Desciende el alargamiento y la tracción.

4.2 Caracterización por SEM

Se presentan una serie de figuras arrojadas por el SEM, se hará análisis de estas micrografías.



Zona brillante Sn y la zona oscura puede representar cualquier otro elemento de la aleación.

Figura 4.1 Micrografías tomadas por SEM de bronce estándar

Como he mostrado en la figura 4.1 el bronce se observa de manera homogénea, la parte más oscura muestra la zona de estaño, esto se debe a la densidad de este metal, pues los átomos de estaño son más pesados y dispersan los electrones que inciden sobre la muestra.

La micrografía A muestra una matriz a base de cobre, las zonas más claras son debidas a que puede existir una precipitación de la aleación que es menos densa que el resto del material y por eso se observa en un tono más claro que el resto de la matriz.

En efecto, con respecto a la micrografía C se puede decir que la estructura es homogénea y al parecer no hay impurezas en el material.

Guiada con la composición química arrojada por el mismo equipo, la parte oscura también puede representar cualquier otro elemento de la aleación.

4.3 Caracterización metalográfica.

Se muestran las micrografías de bronce estándar bajo estudio.



Figura 4.2 Micrografía de bronce estándar a 50x

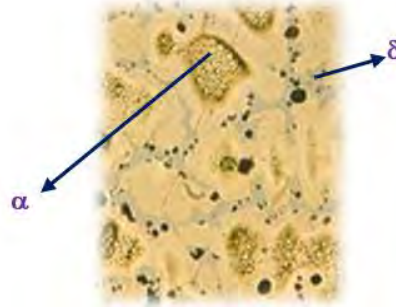


Figura 4.3 Micrografía de bronce estándar a 200x



Figura 4.4 Micrografía de bronce estándar tomada a 400x

La figura 4.2 muestra una estructura dendrítica. Por otra parte, en la figura 4.3 se distinguen claramente dos zonas, α y δ , α es la segregación que se encuentra dentro de las dendritas y δ ^[12] es la zona que se encuentra en un color grisáceo, esta fase es el producto de la descomposición de la fase γ , γ se transforma en $\alpha+\delta$, la fase δ normalmente se mantiene en estado meta-estable hasta temperatura ambiente, esto según el diagrama de fases del sistema binario Cu-Sn.

Para micrografía 4.4 de igual manera se distinguen las fases α y δ . Para las tres micrografías los puntos oscuros que se muestran pueden ser impurezas de la aleación o microrechupes.


4.4 Ensayo gravimétrico

En la tabla 4.5 se aprecian los pesos iniciales y finales después de las ocho semanas de experimentación y luego la diferencia de pesos.

Tabla 4.5. Pesos del bronce mediante el ensayo gravimétrico, sólo se presentan promedios.

Probetas en medio	Peso _{in} (g)	Peso _{fin} (g)	Δpeso (g)
AU	25,4246	25,4230	0,0015
Cl ⁻	27,1224	27,0889	0,0336
Mezcla (AU+Cl ⁻)	24,6413	24,6300	0,0113

Simbología:

 Probetas expuestas al medio (AU) ácido úrico ($C_5H_4N_4O_3$)

 Probetas expuestas a medio con Cl⁻

 Probetas expuestas al medio mixto o mezcla (AU+ Cl⁻)

Para resumir la tabla 4.5, donde hubo una mayor pérdida de peso fue en el medio de cloruros, antes que nada, se esperaba la mezcla del ácido úrico y de los cloruros como un medio más agresivo con el bronce que la acción efectuada por cada medio de manera separada. Las probetas numeradas del 1-3 tuvieron menor pérdida de peso fueron, y estas fueron expuestas a medio ácido, seguidas de la probetas expuestas al medio mixto o mezcla (AU+Cl⁻).

Con los valores de la diferencia de peso obtenidos en la tabla anterior se procedió a calcular la velocidad de corrosión en cada medio con la siguiente ecuación:

Memoria de cálculo, utilizando la ecuación 12:

$$\frac{\text{gramos perdidos de metal}}{(\text{tiempo total}) * (\text{area})} * \text{Densidad}^{-1} = \text{Vel corrosión}$$

Tiempo total de exposición: 0.1666 años.

Área expuesta, tabla 4.6.

Densidad del material (ρ) [g/cm³]: 8.7 y en [g/mm³]: 8.7E-3

$$\frac{0.0349}{0.1666 * 15.1449} * \frac{1}{8.7} = 1.589E - 3 \frac{cm}{año}$$

Tabla 4.6 Material perdido después de experimentación promedios

Placa	Área expuesta (cm ²)	Área expuesta (mm ²)
AU	14,0853	1408,5267
Cl	14,1401	1414,0133
Mezcla (AU+Cl)	10,8576	1085,7567

Tabla 4.7 Velocidades de corrosión en mmpy y mpy promedio.

Probetas	Vel corr (mmpy)	Vel corr (mpy)
AU	7.3444E-4	0.0289
Cl	0.0164	0.6451
Mezcla (AU+Cl)	7.1775E-3	0.2826

En la tabla 4.7 se muestran los valores de la velocidad de corrosión calculados en mpy.

Como se presenta en la tabla 4.7 el patrón de la tabla 4.5 se repite, pues en donde se muestra una mayor velocidad de degradación es en cloruros, así el promedio de esta es 0.6451 mpy, seguido de la solución mixta o mezcla de (AU + Cl⁻) en donde la velocidad de corrosión promedio es de 0.2826, la velocidad de corrosión es más baja, como ya se había mencionado, en el medio ácido úrico con un valor de 0.0289 mpy.

Del mismo modo se muestra en la tabla 4.8 los valores de pH tomados durante la experimentación, esta tabla muestra los valores de la resistencia a la solución de cada medio corrosivo; en el proceso de experimentación se comentó que estas medidas serían tomadas cada semana, el pH no varió durante el tiempo de exposición del experimento.

Tabla 4.8 Muestra la medición de la resistividad a la solución y el pH de las mismas.

Medios	pH	Resistividad de la solución. (mS)
AU	7.01	9.26
Cl ⁻	8.5	5.25
Mezcla (AU+Cl ⁻)	7.68	4.28

4.5 Ensayos electroquímicos

Los resultados de las pruebas electroquímicas son los siguientes:

4.5.1. Potencial en función del tiempo.

En las figuras 4.5 a 4.7 se muestra el comportamiento del potencial con respecto al tiempo. Como se puede observar entre los medios de cloruros y la mezcla (AU + Cl⁻) es muy parecido incluso ambos potenciales en cada corrida hecha es negativa, mientras que el comportamiento del medio ácido muestra un potencial positivo y estos comportamientos son constantes en cada una de las corridas hechas experimentalmente.

Se habla de una estabilización cuando el potencial entre la capa pasiva del óxido formada y el medio, que en este caso son el medio ácido, mixto o mezcla y el medio con cloruros, es constante, esto indica que tanto las reacciones anódicas como las reacciones catódicas se encuentran en estado estable esto en función del tiempo, este comportamiento es para cada una de las pruebas o corridas.

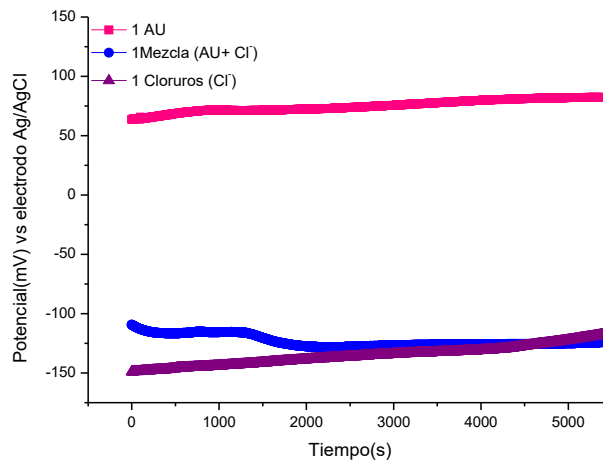


Figura 4.5 Curvas de potencial (referido al electrodo de Ag/AgCl) contra tiempo de cada uno de los medios corrosivos al que se expuso el bronce estándar.

Como se muestra en la figura 4.5 el potencial de reposo obtenido en medio mixto o mezcla es prácticamente igual al obtenido en el medio corrosivo con cloruros, la estabilización para el medio ácido se logra alrededor de los 1500 segundos, en cuanto a los otros dos medios corrosivos el potencial es prácticamente estable en los 4500 segundos.

El potencial para el medio ácido es positivo, como ya se había mencionado (82.35 mV), mientras que para la mezcla y los cloruros el potencial es -117.71 mV para la mezcla y -117.69 mV para cloruros.

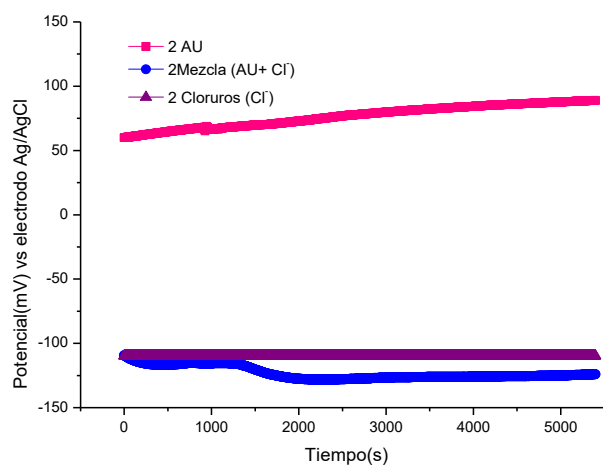


Figura 4.6 Curvas de potencial (referido al electrodo de Ag/AgCl) contra tiempo para la segunda corrida en cada uno de los medios corrosivos al que se expuso el bronce estándar.

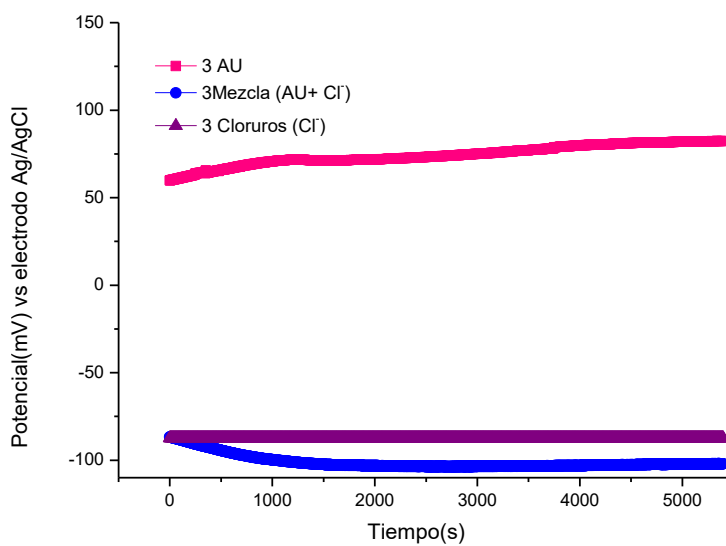


Figura 4.7 Curvas de potencial (referido al electrodo de Ag/AgCl) contra tiempo para la tercera corrida en cada uno de los medios corrosivos al que se expuso el bronce estándar.

La variación de potencial es similar en cada uno de los medios corrosivos de estudio, por ejemplo para la curva que representa al medio ácido, el potencial de reposo es positivo y varía entre 82-88.88 mV y este es una constante en las tres corridas que se llevaron a cabo. Con respecto al análisis de las figuras anteriores se puede confirmar que, en cualquier reacción electroquímica los potenciales más positivos tienden a reducirse mientras que los potenciales más negativos tienden a oxidarse ^[13] pues son más activos, luego entonces el medio de cloruros y la mezcla (AU + Cl⁻) corroe al bronce.

4.5.2. Resistencia a la polarización

En la figura 4.8 se muestra el comportamiento correspondiente a esta prueba electroquímica

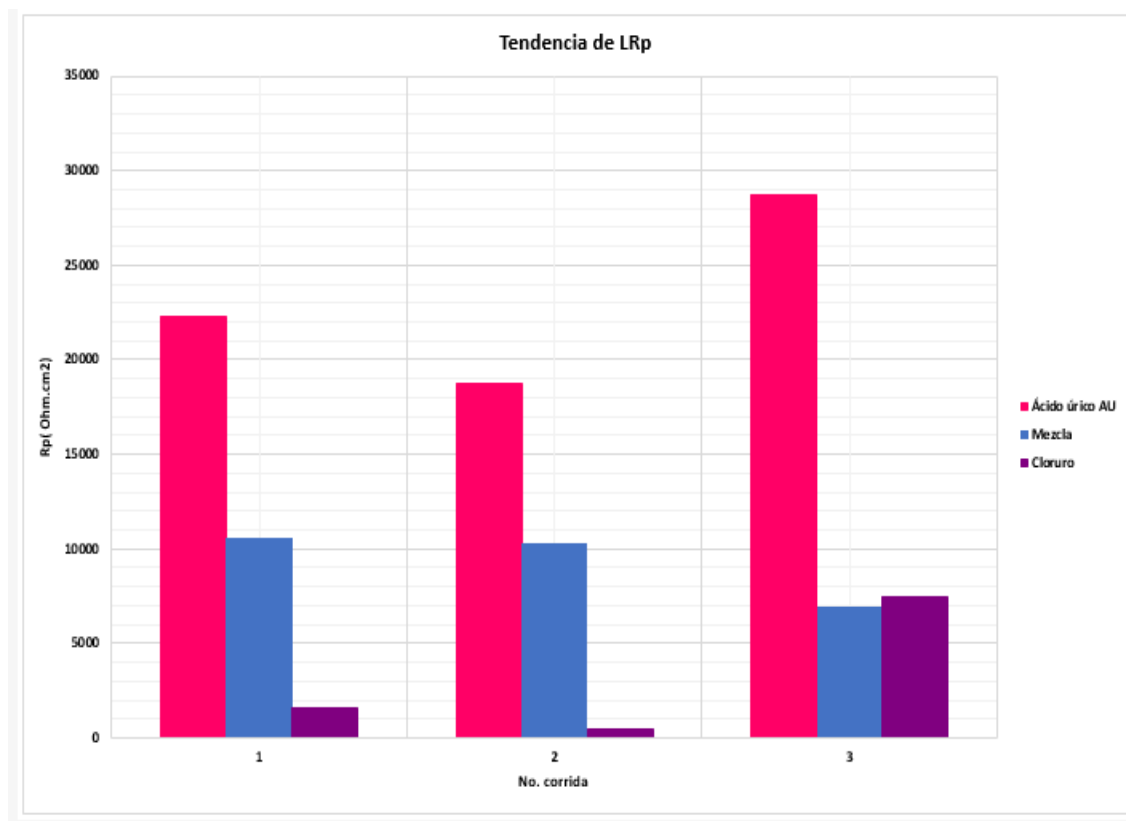


Figura 4.8 Comportamiento del Rp en cada corrida experimental para cada medio corrosivo trabajado.

A saber la resistencia a la polarización es inversamente proporcional al valor de la velocidad de corrosión, es decir que obtener valores grandes de R_p se obtienen valores menores de corrosión.

Como ya se mencionó, un valor de R_p muy grande indica velocidades de corrosión muy pequeñas, este comportamiento está bien visto en la figura 4.8. Relacionando estos resultados con los obtenidos en el ensayo gravimétrico, se confirma una vez más en este trabajo que el ácido úrico no corroe de manera significativa al bronce y que el medio con cloruros y la mezcla (AU + Cl⁻) degradan de manera más representativa a la aleación. Se observa en la figura 4.8 que el cloruro es quien más corroe al bronce, seguido de la mezcla, se esperaba que al tener una mezcla de los dos medios corrosivos, el comportamiento fuera más agresivo por parte del electrolito al material (bronce).

Al ser una técnica no destructiva, permite conocer de manera instantánea el valor de la densidad de corriente al aplicar la ecuación (15) (Stern y Geary); para ello se necesita el valor de las pendientes anódica y catódica. Que se obtiene de la extrapolación de Tafel.

$$i_{corr} = \frac{ba+bc}{2.303*(ba+bc)} * \frac{1}{R_p} \quad (15)$$

Como se muestra en las figuras 4.9-4.10 el comportamiento en las curvas de Tafel experimentales es prácticamente el mismo en cada corrida.

4.5.3 Extrapolación de Tafel

Los valores de la densidad de corriente de corrosión y los potenciales de corrosión, obtenidos de las curvas de polarización se muestran en la tabla 4.9, 4.10, 4.11, para el medio ácido, mezcla y cloruros respectivamente.

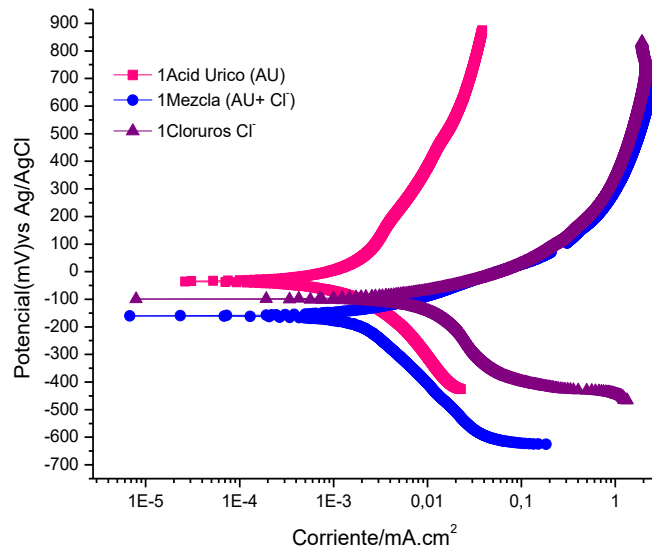


Figura 4.9 Curvas de Tafel de la primera corrida uno en cada uno de los medios corrosivos estudiados.

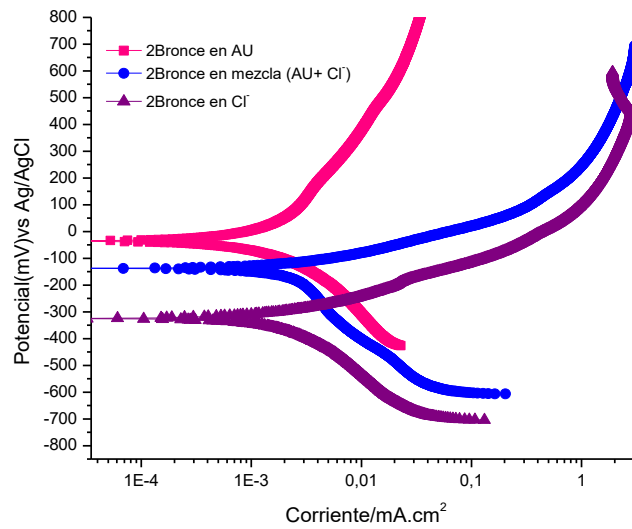


Figura 4.10 Curvas de Tafel de la segunda corrida en cada uno de los medios corrosivos estudiados.

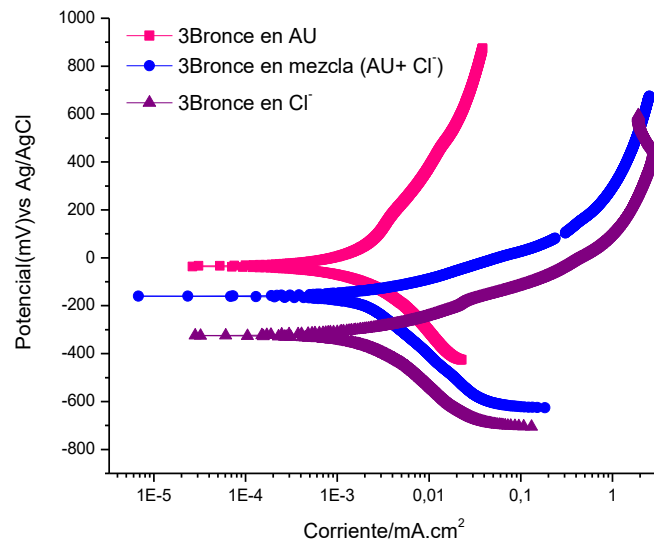


Figura 4.11 Curvas de Tafel de la tercera corrida en cada uno de los medios corrosivos estudiados.

Tabla 4.9. Muestra las pendientes catódica y anódica, potencial de reposo y la densidad de corriente para las tres corridas en medio ácido.

AU	β_c (mV)	β_a (mV)	E_{rep} (mV)vsAg/AgCl	i_{corr} (mA*cm ⁻²)
1	-161.242	78.758	-41.242	0.0001
2	-157.525	96.765	-37.525	0.0001

Tabla 4.10. Muestra las pendientes catódica y anódica, potencial de reposo y la densidad de corriente para las tres corridas en la mezcla (AU+Cl⁻).

Bronce mezcla	β_c (mV)	β_a (mV)	E_{rep} (mV)vsAg/AgCl	i_{corr} (mA*cm ⁻²)
1	-281.24	-41.24	-161,24	0,0013
2	-259.82	-19.82	-139,82	0,0012

Tabla 4.11. Muestra las pendientes catódica y anódica, potencial de reposo y la densidad de corriente para las tres corridas con Cl⁻.

Bronce en Cl ⁻	β_c (mV)	β_a (mV)	E _{rep} (mV)vsAg/AgCl	i _{corr} (mA*cm ⁻²)
1	-354.39	-114.39	-234,39	0,0234
2	-444.83	-204.83	-324,83	0,0015

Los resultados a través de la técnica de extrapolación de Tafel coinciden con los proporcionados por las técnicas aplicadas con anterioridad pues se confirma que el medio que más corroe al bronce estándar, son los cloruros, pues la densidad de corrosión en este medio es más alta. Por otra parte el medio que menos corroe al bronce estándar es el medio ácido.

4.5.4. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

Para determinar la resistencia del bronce estándar en cada medio corrosivo se realizaron pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), donde se aplicó una pequeña señal de potencial (E) y se midió su respuesta en corriente (I). Esto a diferentes frecuencias (10000 Hz a 0.01 Hz) y a partir de estos estímulos-respuestas el potenciostato procesa las mediciones de potencial-tiempo y corriente-tiempo, que arrojan como resultado los valores de impedancia que corresponden a cada frecuencia dada, conocido como espectro de impedancias.

A continuación se presentan los diagramas de Nyquist y de Bode obtenidos durante la experimentación.

Los diagramas de Nyquist de la figura 4.12 permiten predecir el comportamiento de la capa pasiva que se pueda formar en el material. El rango de valores que va de 0 hasta donde inicia

la gráfica, representa la resistencia de la solución y es prácticamente la misma en la solución de la mezcla y los cloruros, dando como resultado la baja agresividad del medio. En cambio la resistencia de la solución en los cloruros es alta, lo que muestra que este medio es más agresivo.

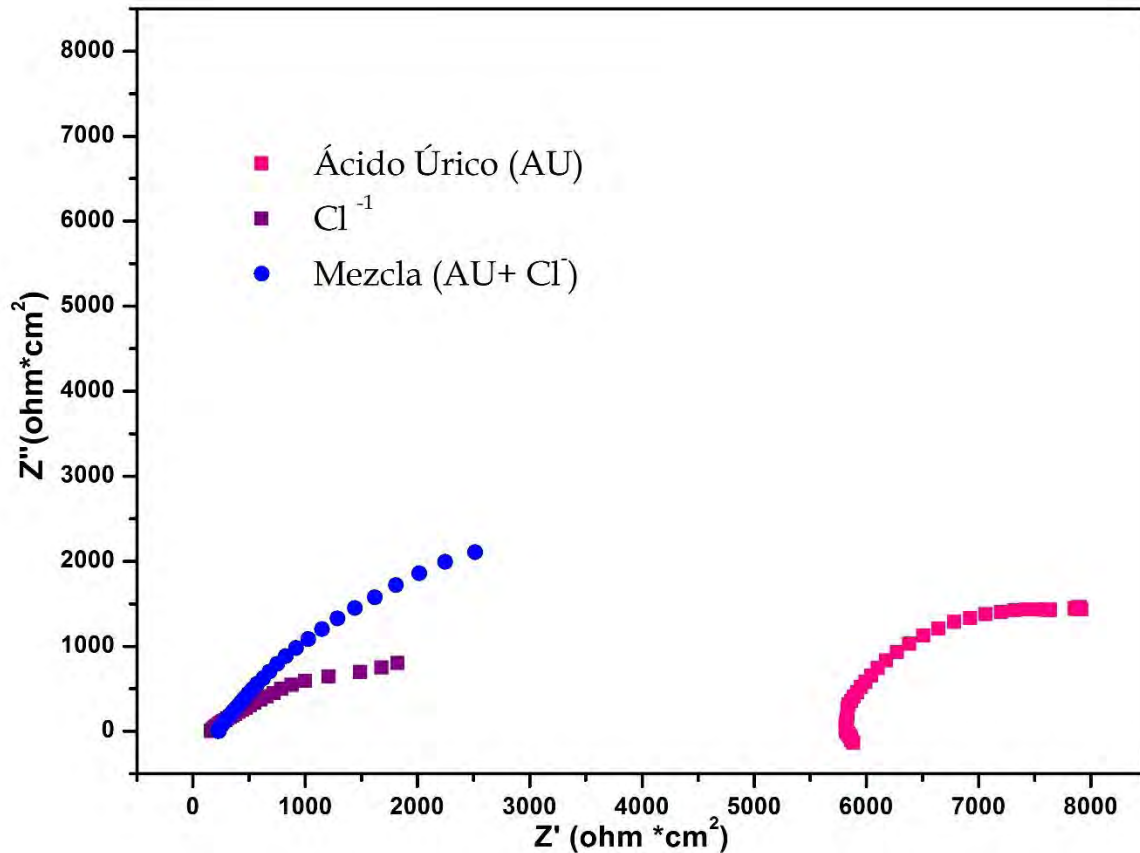


Figura 4.12 Diagrama de Nyquist del bronce inmerso en la soluciones de ácido úrico, cloruros y mezcla (AU + Cl)

En los diagramas de Bode (figura 4.13), la parte de bajas frecuencias de la curva en este tipo de diagramas representa la resistencia del material, en tanto la pendiente de estos gráficos representa un primer proceso corrosivo del material y la parte de altas frecuencias de las curvas representan las resistencias de la soluciones.

En medio ácido no hay pendientes bien definidas en comparación a los otros dos medios.

Así mismo, también se muestra el complemento de esta gráfica, de ahí es posible determinar los valores de la constante de tiempo para posteriormente calcular la capacitancia del material.

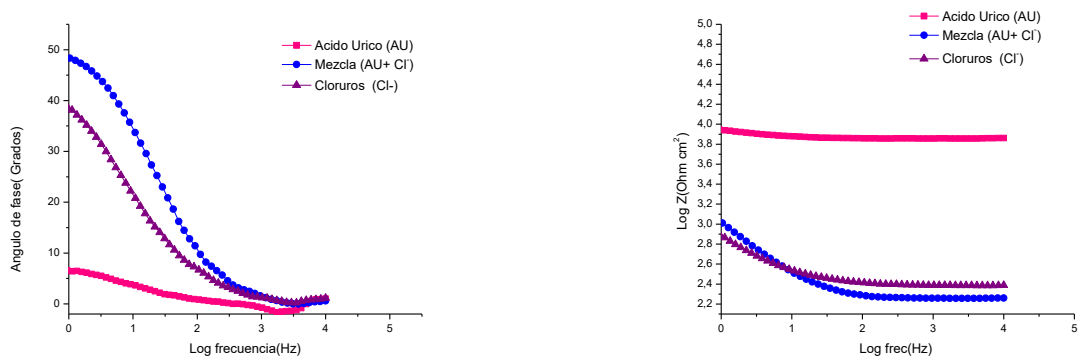


Figura 4.13 Diagrama de Bode del bronce inmerso en los tres medios corrosivos.

El circuito utilizado para ajustar con el diagrama fue el R (QR) (figura 4.14).



Figura 4.14. Circuito eléctrico utilizado para hacer ajuste con el diagrama de impedancia y sacar datos para calcular la C_{DL} .

En la tabla 4.12 se observa que en presencia del ácido úrico la resistencia a la transferencia de carga $>8500 \Omega\text{cm}^2$, en el caso de la mezcla, tabla 4.13, también presentó un comportamiento similar como en el de cloruros.

Cuando se tiene la mezcla el valor de R_{tc} aumenta ligeramente en comparación con los cloruros, lo cual se puede atribuir: a que el ácido úrico actuó como un inhibidor de cloruros que ayuda a retrasar la corrosión del material. En tanto que el valor de la capacitancia de la doble capa electroquímica disminuyó, para el mismo medio, lo cual se atribuye a que hay

menor tendencia a que el material pierda electrones y se disuelva en presencia de la mezcla del ácido úrico y de los cloruros. Hay que recordar que el dato de R_{tc} es el inverso de la velocidad de corrosión, siendo así que a mayores valores de R_{tc} menor es la velocidad de degradación del material, corroborando que el medio de los cloruros es quien más degrada al bronce estándar.

Tabla 4.12 Parámetros electroquímicos mediante el ajuste con los circuitos eléctricos en medio ácido.

BRONCE AU	$R_s(\Omega\text{cm}^2)$	$C_{dl} (\mu\text{F cm}^{-2})$	n	$R_{tc} (\Omega\text{cm}^2)$
1	7813	168,3711	0,8	8951
2	7177	140,4767	0,8	9934

Tabla 4.13 Parámetros electroquímicos mediante el ajuste con los circuitos eléctricos en medio de mezcla.

BRONCE MEZCLA	$R_s/\Omega\text{cm}^2$	$C_{dl}/\mu\text{F cm}^{-2}$	n	$R_{tc} (\Omega\text{cm}^2)$
1	223,7	283,44	0,8	5766
2	174,6	194,7522	0,8	3050

Tabla 4.14 Parámetros electroquímicos mediante el ajuste con los circuitos eléctricos en medio de cloruros

BRONCE Cl	$R_s(\Omega\text{cm}^2)$	$C_{dl} (\mu\text{F cm}^{-2})$	n	$R_{tc}(\Omega\text{cm}^2)$
1	239,8	326,8	0,8	4663
2	164,6	285,2	0,6	3781

Para concluir esta parte experimental, se muestra una gráfica sobre la tendencia de la capacitancia durante la experimentación.

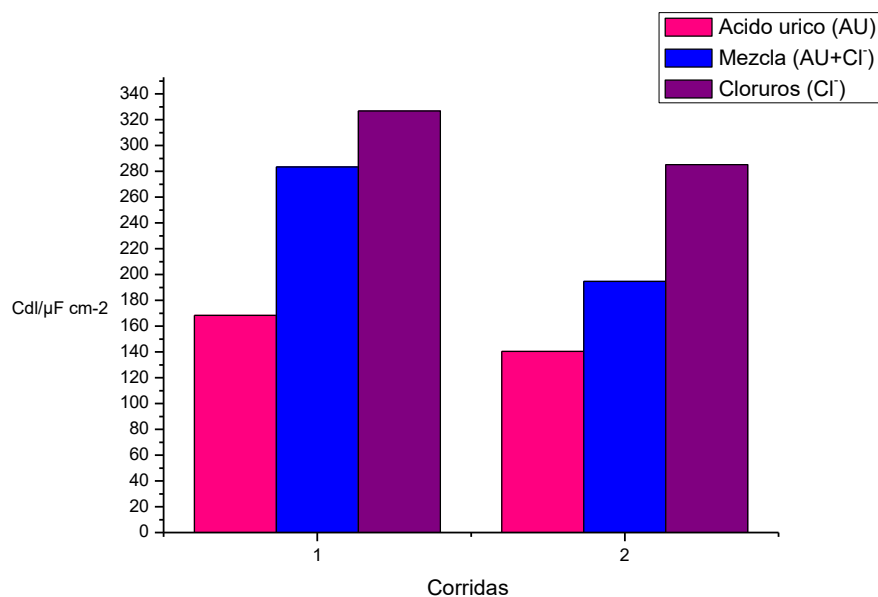


Figura 4.15. Gráfica que muestra el comportamiento de la capacitancia durante la experimentación en los tres medios corrosivos que trabajamos.

En la figura 4.15 se observa la tendencia de la capacitancia durante la experimentación en los tres medios trabajados, en esta prueba el comportamiento de los cloruros como el medio más agresivo no cambia, esto es indicado porque que hay una mayor transferencia de carga en el medio de los cloruros que en el medio ácido, de esta manera el bronce se degrada más rápido en presencia de cloruros que en presencia del ácido; seguido por la mezcla.

4.5.5. Curvas de polarización potenciodinámicas.

En las figuras 4.17 a 4.19 se muestran las curvas obtenidas a partir del potenciostato GILL AC para el bronce estándar evaluado en los tres medios corrosivos trabajados, ácido úrico, mezcla de ácido úrico - cloruros y finalmente la solución de cloruros, de manera general el control catódico de las gráficas en cada uno de los medios es menor, siendo de esta manera la reacción anódica la que predomina. En este caso se podría presumir que es debido a la formación de una capa de óxido formada de manera natural, pues no se está trabajando con ningún tipo de inhibidor y tampoco se está haciendo algún tipo de anodizado.

En el momento en que se produce la corrosión, la velocidad de oxidación anódica ha de ser igual a la velocidad de reducción catódica. Por lo tanto, la intersección de las curvas de polarización anódica y catódica dará el potencial de corrosión y la densidad de corriente, que será proporcional a la velocidad de corrosión.

En la figura 4.16 se muestra el comportamiento teórico de una curva de polarización de un metal capaz de pasivarse. Las zonas que se muestran son: zona activacional, zona pasiva-activa (potencial pasivo primario), zona de pasivación y finalmente la zona de transpasivación. Este diagrama será de ayuda para hacer el análisis del comportamiento del bronce estándar en cada uno de los medios corrosivos trabajados.

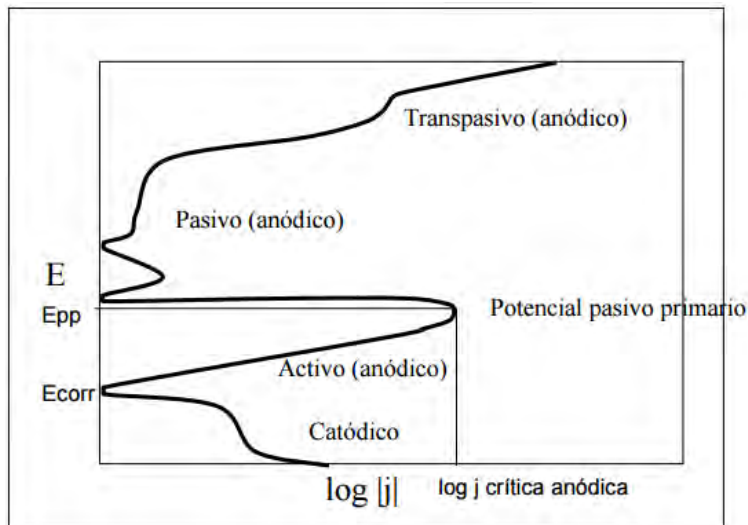


Figura 4.16. Representación teórica de las zonas en una curva de polarización de la rama anódica²⁴.

Otro comportamiento que se muestra en cada una de las corridas hechas durante la experimentación es que, cuando se aumenta el potencial (E) aumenta la corriente (i_{corr}), por tanto se tiene un proceso activacional, figura 4.17, este proceso se identifica en todos los casos; también se puede traducir en un comportamiento tafeliano.

En todas las curvas de polarización (figuras 4.17 a 4.19), cuando se evalúa en ácido úrico, se observa que éstas siguen el mismo camino de la curva de oxidación durante el proceso de reducción (las curvas no se desplazan); entonces no hay formación de la capa pasiva, además la velocidad de corrosión no aumenta, por tanto, el material no se ve dañado por el ácido. Por

otro lado, los otros medios (mezcla y cloruro) muestran tendencia al desplazamiento de las curvas hacia la derecha ($\log i_{\text{corr}}$), es decir la velocidad de degradación aumenta.

También se muestra que el ácido úrico puede ser utilizado como un tipo de inhibidor, pues cuando se analiza la curva (figura 4.17) obtenida de la mezcla del ácido con los cloruros, se observa, en comparación a la curva de los cloruros, que la velocidad de corrosión se retrasa, lo cual se repite en cada una de las corridas experimentales, figuras 4.18 y 4.19.

El desplazamiento del potencial de reposo se mueve a valores más nobles en todos los casos. Por ejemplo, para el caso del ácido úrico, cuando se inicia el barrido, el material se está oxidando, luego, cuando se hace el barrido de regreso el material se está reduciendo. Por tanto la reacción de reducción no es cien por ciento reversible, lo que da como resultado el desplazamiento del potencial de corrosión; de manera cualitativa el potencial se desplaza 200mV para el ácido úrico. Para el caso de la mezcla el potencial se desplaza 250mV y finalmente para el caso de los cloruros el desplazamiento es de ~160 mV.

Durante la polarización se está permitiendo la formación de un óxido muy estable, esto en el caso del ácido úrico (H^+) pues no hay presencia de cloruros (Cl^-) que rompan la película del óxido formado. Entonces cuando se hace la curva de polarización de regreso, se intenta reducir la película y el proceso de reducción no es cien por ciento alterable. Cuando hay presencia de cloruros es más complicado que este proceso ocurra porque los cloruros son responsables de romper la película de óxido.

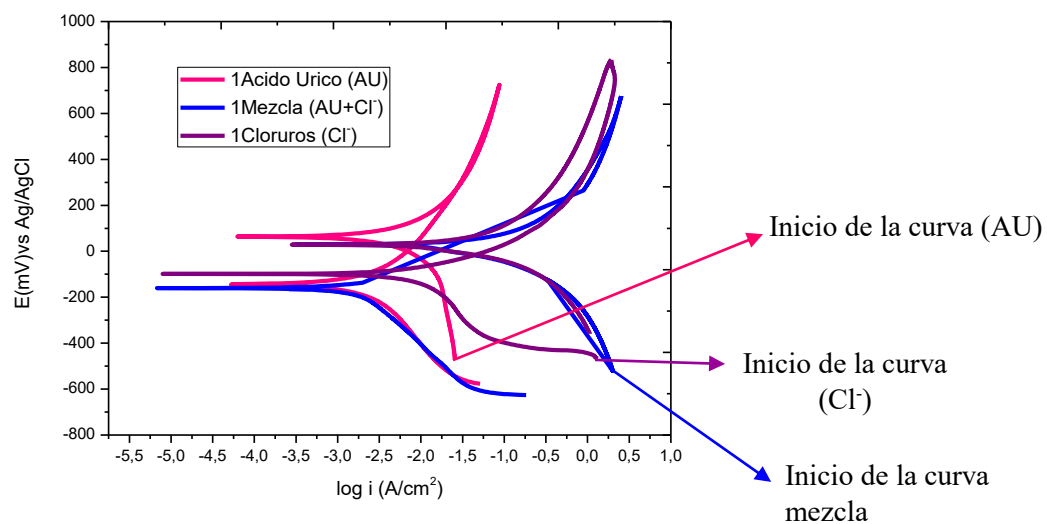


Figura 4.17. Curvas de polarización cíclica de bronce inmerso en los tres medios corrosivos para la primera corrida.

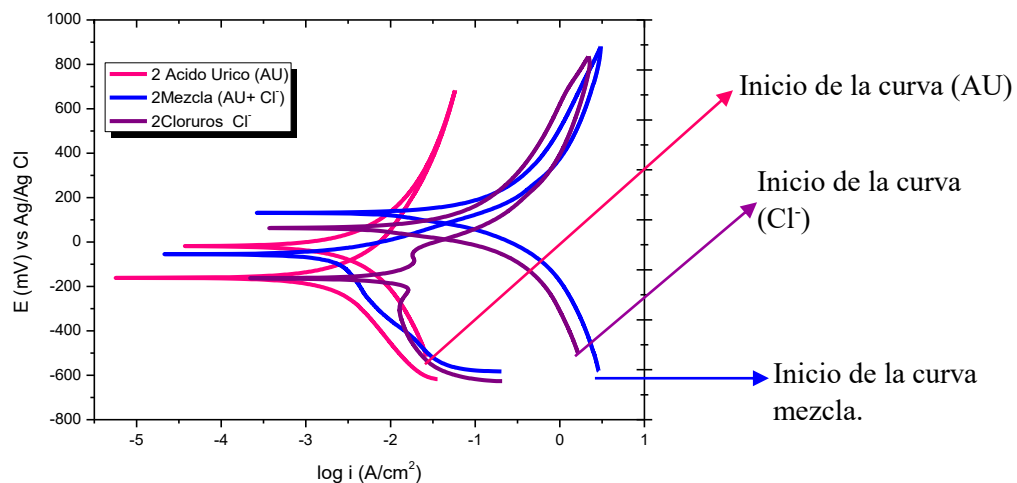


Figura 4.18. Curvas de polarización cíclica de bronce inmerso en los tres medios corrosivos para la segunda corrida.

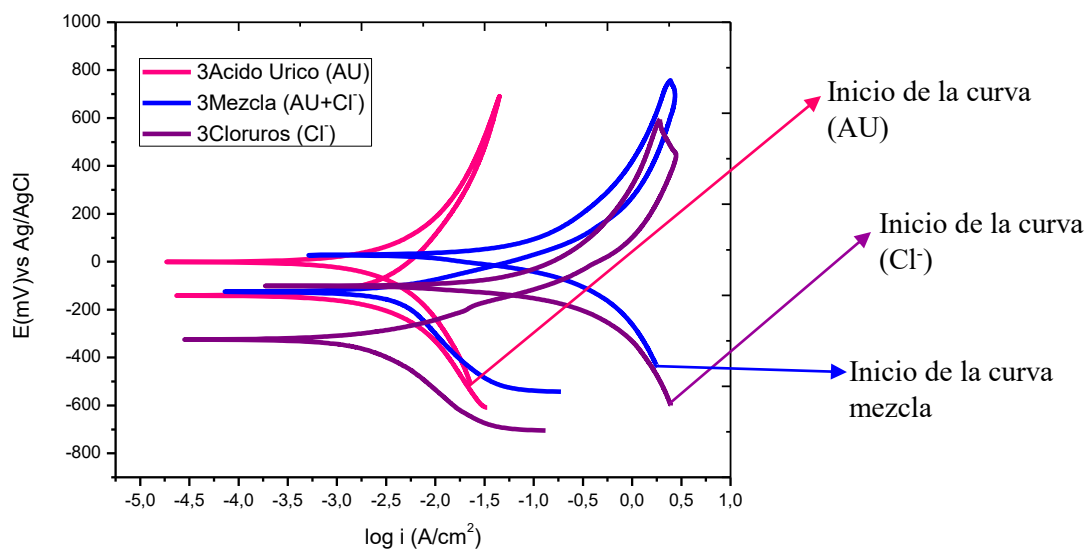


Figura 4.19. Curvas de polarización cíclica de bronce inmerso en los tres medio corrosivos para la tercera corrida.

Además del comportamiento tafeliano mostrado en todos los casos hay otro que se expresa en particular para el caso de los cloruros. Además de la zona activacional se presenta una zona de pasivación; la pasivación se refiere a la formación de una película relativamente inerte, sobre la superficie del bronce estándar, que lo enmascara o que lo protege en contra de la acción de agentes externos oxidantes o corrosivos. Aunque la reacción entre el metal y el agente externo sea termodinámicamente factible a nivel macroscópico, la capa o película pasivante no permite que éstos puedan interactuar, de tal manera que la reacción química o electroquímica se ve reducida o completamente frenada (si la película es lo suficientemente estable). La zona de pasivación se ve en todas las corridas experimentales (figuras 4.17 a 4.19) siendo muy corta, es decir el óxido o película que se forma en el material no es muy estable y en cuanto hay contacto de los cloruros ésta es rota o destruida.

Se podría esperar que por acción de los iones cloruros se cree en la superficie del material una serie de orificios, lo que se le conoce como corrosión por picaduras, pues esta se genera cuando se rompe localmente la pasividad. Sin embargo durante la observación del material, que se hizo de manera visual en el microscopio óptico, después de haberlo expuesto a las pruebas electroquímicas, este tipo de corrosión no se ve mostrada, en cambio se observa una

corrosión homogénea en el bronce. Se puede presumir que es debido al rango de potencial trabajado durante el barrido de las curvas de polarización, es decir, que no alcanza el potencial de rotura (E_r)²⁵ o potencial de picado. En las curvas (figuras 4.17 a 4.19) también se puede apreciar la transición actividad-pasividad pues se observa que se llega a un cierto potencial, en el cual la corriente ya no aumenta; posteriormente aumenta el potencial llegando a la zona de pasivación, este comportamiento se observa de forma clara en la figura 4.18 y también que este estado de pasivación es inestable.

Para resumir se presenta la tabla 4.19 que muestra los datos obtenidos de las curvas de polarización experimentales, como el potencial de corrosión (E_{corr}), la densidad de corriente (i_{corr}) y la velocidad de corrosión (Vel_{corr}).

Memoria de cálculo para la velocidad de corrosión.

$$10^{\log(i_{corr})} * \left(\frac{1mA}{cm^2}\right) \left(\frac{1A}{1000 mA}\right) \left(\frac{1c}{1A * s}\right) \left(\frac{1eq.mol}{96500c}\right) \left(\frac{1 mol Bronce}{2 eq}\right) \left(\frac{69.0624 g Bronce}{1 mol de Bronce}\right) \left(\frac{1cm^3 Bronce}{8.80 g Bronce}\right) \left(\frac{10mm}{1 cm}\right) \left(\frac{3600 s}{1hr}\right) \left(\frac{24 hr}{1 día}\right) \left(\frac{365 días}{1 año}\right)$$

Tabla 4.23. Datos obtenidos de la curva de polarización en los tres medios corrosivos.

Medios	E_{corr} (mV) vs Ag/AgCl	i_{corr} (mA/cm ²)	Vel _{corr} (mmpy)
AU	-148.86	1×10^{-3}	0.0128
Mezcla	-141.19	1.3×10^{-3}	0.0167
Cl ⁻	-219.54	4.1×10^{-3}	0.0526

Los resultados presentados en las tabla 4.23 corroboran que la velocidad de degradación aumenta en presencia de cloruros, de hecho los cloruros son demasiado agresivos para el bronce estándar pues la velocidad de deterioro se dispara. Este comportamiento es visto tanto en la zona catódica como en la zona anódica; para la zona catódica se percibe que el ácido úrico funciona retrasando un poco la reacción, pues cuando se analiza el dato de la mezcla, aún con presencia de cloruros, la velocidad de corrosión es casi la misma en comparación al dato del ácido. Por otra parte, en la zona anódica el ácido deja de comportarse como un

inhibidor, pues en la mezcla, el dato de velocidad de corrosión, es parecido al dato del cloruro, esto se puede deber a que no hay formación de la capa pasiva.

De manera general la resistencia de la capa natural del material es baja, es decir, hay baja resistencia a la corrosión.

Analizando la porosidad de la capa pasiva, la formación de la película no es muy estable u homogénea y la pendiente que se forma en las curvas de polarización (figuras 4.17 a 4.19) no es alta, dando como resultado una alta porosidad.

CONCLUSIONES

Conclusiones:

El bronce en presencia de ácido úrico presenta una menor velocidad de degradación en comparación a los otros dos medios estudiados, pues a la concentración estudiada el grado de disociación es muy bajo.

En presencia de la mezcla, la velocidad de corrosión del bronce aumenta, sin embargo, durante la realización de las curvas potenciodinámicas, el ácido úrico enmascara el efecto del cloruro en el cobre y sus aleaciones, pues retrasa la velocidad de corrosión del material.

El medio donde se presentó una mayor velocidad de corrosión es NaCl, y además presenta un potencial más negativo frente a los otros medios. Presentando el mismo grado de agresividad en las otras técnicas frente a estos medios.

La corrosión que presenta el bronce estándar frente a los tres medios es homogénea con base en la observación microscópica, debido a una microestructura homogénea formada por fases alfa y beta.

Bibliografía.

1. Durning D. E., Corrosion Atlas, Elsevier, pp. XVI-XIIX, Holanda, 1997.
2. Fontana M. G., and N. D Green, Corrosion Engineering, Mc Graw Hill Book Company, pp. 7-12, USA, 1967.
3. López Óscar, Celdas Electroquímicas, Notas de Química, 7 de Abril 2010, (<http://quimica.laguia2000.com/general/celdas-electroquimicas>, consultada 22 Noviembre 2015)
4. Editor Genescá Llongueras Juan Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión, , México D.F.: UNAM, programa universitario de materiales, 2002, p.p. 28-34.
5. Videla, H. A., Manual of Biocorrosion, Lewis Publisher, USA, 1996.
6. Evans U. R., An Introduction to Metallic Corrosion, Reading in the Science of Metallic Corrosion, Cmbridge University, 1981.
7. Ávila Mendoza Javier Genescá Llongueras Joan, Tres métodos para evaluar una velocidad de corrosión, Ingeniería Hidráulica en México, 1991.
8. Pérez Néstor, Electrochemistry and Corrosion Science, Kluwer Academic Publishers, New York, USA, 2004, p.p. 83-110
9. Sheir L., Corrosion Metal/Enviroment Reactions, vol. 1, Newnes-Butterworths, USA, 1979.
10. Corrosion Science, Edited by: G.S. Frankel, H.S. Isaacs, J.R. Scully and J.D. Sinclair, The Electrochemical Society, Volume 2002-13, New Jersey, USA, p.p. 33-39
11. Vargas A, Aperador W, Ortiz C, Betancur JD, Wang CJ, Estudio de la corrosión en ambiente marino de aleaciones del sistema fermanal mediante técnicas electroquímicas, Rev. LatinAm. Metal. Mater. (2009) S1(1): 249-257.
12. Catarina Hernández, Capitulo 1. Conceptos básicos sobre corrosión, (http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/mgd/hernandez_m_js/capitulo1.pdf, consultado 20 Noviembre 2015)
13. Winston, R., Uhlig's Corrosion Handbook, 2nd Edition, Ed. Electrochemical Society Series, New York, March 2000.

14. Cottis, R. A., Graham M. J., Richardson, J. A. (Editors), SHREIR'S CORROSION, Fourth Edition, Vol. 1. Basics Concepts, Corrosion and Protection Centre, University of Manchester, UK, p. p. 1-12
15. Loveday D., Peterson P., Fundamentals Electrochemical Impedance Spectroscopy, JCT Coating Tech, Warminster, 2004, pp. 46-48
16. Ogata, Katsuhiko. Ingeniería de Control Moderna“, Pearson, Prentice Hall, 2003, 4ª Ed., Madrid.
17. Mendoza Flores Juan, Durán Romero Rubén y Genescá Llongueras Juan, Espectroscopia de Impedancia Electroquímica en Corrosión, IPM y FQ UNAM. (<http://labcorr.net/libro/Manual-EIS-IPM-UNAM.PDF>- Consultado 16 Enero 20016).
18. Raúl Henríquez Toledo, Universidad de Antofagasta, La Corrosión en el Cobre y sus Aleaciones, (<http://www.uantof.cl/cobre/pdfs/COBREcorrosion-aleaciones.pdf>, Consultada 14 Noviembre 2015)
19. Página web: CATALOGO BROPOSA 2009: <http://www.broposa.com/documentacion/que-es-el-bronce.pdf>, (consultada Noviembre 20)
20. Página web: El Cobre y sus Aleaciones 2013: http://biblio3.url.edu.gt/Libros/2013/cmI/12-Cobre_aleaciones.pdf, (consultada Noviembre 20).
21. Página Web: Q.F. JUAN JOSÉ LEÓN CAM <jjleon@lamolina.edu.pe> Departamento de Química. U. Nacional Agraria La Molina. Martes 4 de Septiembre 2012 http://agendaquimica.blogspot.mx/2012_09_01_archive.html, Consultada Enero18, 2016.
22. Norma ASTM, G1-03 “Standard practice for preparing, cleaning, end evaluating corrosion test specimens.”
23. Página web: Eusebio Dionicio Padilla, Víctor Vega Guillén y colab (Docentes de la Escuela Académico Profesional de Ingeniería Metalúrgica – UNMSM), “INFLUENCIA DE LOS MICROALEANTES EN LA ALEACIÓN DE LOS BRONCES”; año 2003,

http://sisbib.unmsm.edu.pe/bibvirtualdata/publicaciones/geologia/vol6_n12/a08.pdf ,
consultada Noviembre 15, 2015.

24. Página web: Curso IPE “Electroquímica Experimental Aplicaciones a Corrosión”;
año 2007, <http://www.fing.edu.uy/iq/cursos/ipeq/teorico/2007/11-9.pdf> , consultada
Agosto 09 2016.

25. Página web: libro PDF “Pasivación”;
http://cdigital.dgb.uanl.mx/la/1020146885/1020146885_011.pdf, consultada Agosto
16 2016

[a] E. Bernardia, D.J. Bowden, P. Brimblecombe, H. Kenneally, L. Morsellia, The effect of
uric acid on outdoor copper and bronze, S C I E N C E O F T H E T O T A L E N V I R O N
M E N T 4 0 7 (2 0 0 9) 2 3 8 3 – 2 3 8 9