

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química



"EVALUACION DE UN METODO GRAFICO PARA
LA MEDICION DE VELOCIDADES DE CORROSION"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO METALURGICO

P R E S E N T A :

GLADIS CORDERO ZARCO

México, D. F.

1985



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 está 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.

C O N T E N I D O

INTRODUCCION	1
I.- Concepto e Importancia de la Corrosión.	2
II.- Importancia de los Métodos para Medir la Velocidad de Corrosión.	3
III.- Objetivo de este Estudio.	4
CAPITULO I GENERALIDADES	5
1.1 La transferencia de Carga a través de la Interfase y sus Implicaciones Químicas y Eléctricas.	6
1.2 La Velocidad de las Reacciones en la Interfase Bajo un - Campo Eléctrico Igual a Cero.	6
1.3 La Velocidad de una Reacción de Transferencia Electrónica Bajo la Influencia de un Campo Eléctrico.	8
1.4 La Interfase en Equilibrio. La Densidad de Corriente de Intercambio al Equilibrio.	10
1.5 La Interfase se Desvía del Equilibrio; la Densidad de Corriente al No Equilibrio i . El sobrepotencial η .	10
1.6 Aproximación de Alto y Bajo Campo para la Ecuación de Butler-Volmer.	11
2.0 Los Distintos Tipos de Sobrepotencial.	14
2.1 Sobrepotencial de Transferencia.	14
2.2 Sobrepotencial de Difusión.	15
2.3 Sobrepotencial de Reacción.	15
2.4 Corriente Límite de Difusión.	15
2.5 Sobrepotencial Ohmico o de Resistencia.	16
3.0 Métodos Experimentales.	17
3.1 Métodos de Medida para Procesos Estacionarios.	17
3.2 Métodos de Medida para Procesos No Estacionarios.	17
CAPITULO II TEORIA DE LOS METODOS: POLARIZACION LINEAL, EXTRAPOLACION DE TAFEL, GRAVIMETRICO Y CURVAS TEORICAS (GRAFICO).	20

1. Método Gravimétrico.	21
2. Método de Polarización Lineal.	24
3. Método de Extrapolación de Tafel.	28
4. Método Gráfico. (Método Empleado en Este Trabajo).	30
 CAPITULO III PARTE EXPERIMENTAL.	 38
1. Introducción.	39
2. Material y Equipo.	39
3. Condiciones de Trabajo.	39
4. Desarrollo del Trabajo Experimental.	44
A) Método Gravimétrico.	44
B) Método de Polarización Lineal.	46
C) Método de Extrapolación de Tafel.	48
D) Método Gráfico.	49
 CAPITULO IV RESULTADOS.	 52
Tabla 1. Resultados de las Pérdidas de Peso de Cu/HNO ₃ al 10%.	53
Tabla 2. Resultados de las Pérdidas de Peso del Acero 5LX60/ H ₂ SO ₄ 1N.	53
Tabla 3. Resultados de la Velocidad de Corrosión para el Cu/ HNO ₃ al 10%.	55
Tabla 4. Resultados de la Velocidad de Corrosión para el Acero 5LX60/H ₂ SO ₄ 1N.	55
Tabla 5. Resultados de la Velocidad de Corrosión Acumulativa - para el Cu/HNO ₃ al 10%.	58
Tabla 6. Resultados de la Velocidad de Corrosión Acumulativa - para el Acero 5LX60/H ₂ SO ₄ 1N.	58
Tabla 7. Resultados de las Pruebas del Método de Polarización Lineal de Cu/HNO ₃ al 10%.	61
Tabla 8. Resultados de las Pruebas del Método de Polarización Lineal del Acero 5LX60/H ₂ SO ₄ 1N.	63
Tabla 9. Resultados de las Pruebas del Método de Extrapolación de Tafel para el Cu/HNO ₃ al 10%.	65
Tabla 10. Resultados de las Pruebas del Método de Extrapolación de Tafel para el Acero 5LX60/H ₂ SO ₄ 1N.	67
Tabla 11. Resultados de las Pruebas del Método Gráfico para el Cu/HNO ₃ al 10%.	70
Tabla 12. Resultados de las Pruebas del Método Gráfico para el Acero 5LX60/H ₂ SO ₄ 1N.	72

Tabla 13. Resultado de las Velocidades de Corrosión del Cu Obtenidas por los Diferentes Métodos.	74
Tabla 14. Resultado de las Velocidades de Corrosión del Acero 5LX60 Obtenidas por los Diferentes Métodos.	74
Tabla 15. Porcentaje de Error del Método Gráfico con Respecto a los Diferentes Métodos Empleados para el Cobre.	75
Tabla 16. Porcentaje de Error del Método Gráfico con Respecto a los Diferentes Métodos Empleados para el Acero -- 5LX60.	75
CAPITULO V CONCLUSIONES	76
Discusión.	77
Ventajas del Método Gravimétrico.	78
Desventajas del Método Gravimétrico.	78
Ventajas del Método de Polarización Lineal.	79
Desventajas del Método de Polarización Lineal.	80
Ventajas del Método de Extrapolación de Tafel.	81
Desventajas del Método de Extrapolación de Tafel.	81
Ventajas del Método Gráfico.	82
Desventajas del Método Gráfico.	82
Curvas Experimentales.	83
Datos de las Curvas Experimentales: b_a , b_c e i_{corr} .	86
Conclusiones.	91
BIBLIOGRAFIA	92

I N T R O D U C C I O N

INTRODUCCION.

El estudio de la corrosión consiste en la investigación del deterioro de los materiales por el medio en el que son usados. Sin recurrir a medios muy agresivos, sino considerando solamente la atmósfera, se encuentra que la mayoría de los metales en contacto con el medio ambiente forman un sistema termodinámicamente inestable.

Desafortunadamente la termodinámica sólo nos dice si una reacción puede ocurrir, pero no dice con que velocidad de reacción se lleva a cabo.

Desde el punto de vista cinético diremos que todos los metales pueden ser usados siempre y cuando su velocidad de corrosión sea aceptablemente baja.

I.- Concepto e Importancia de la Corrosión.

La corrosión se puede definir como el deterioro que sufren los metales debido a una reacción electroquímica que se lleva a cabo con el medio a que es expuesto.

Su importancia tiene como base a los diversos estudios que se han realizado en diferentes países sobre los daños causados por la corrosión, los cuales alcanzan valores del 3.5 % del Producto Bruto Nacional lo cual afecta la economía de cada país (Ref. 28, 39).

Estos estudios tienen aspectos como los siguientes:

- a) Económico
- b) Humano y Social

a) Aspecto Económico.

- 1) El deterioro de equipos y estructuras de trabajo.
- 2) La pérdida de eficiencia del equipo debido a la formación de capas de productos de la corrosión.
- 3) El diseño de métodos para evitar la corrosión.

b) Aspectos Humano y Social.

- 1) La seguridad es uno de los principales aspectos a cuidar en un área de trabajo ya que si no existe, constantemente se tendrán fallas ya sean humanas o mecánicas las cuales repercutirán en el aspecto económico.
- 2) La limpieza que se tenga en las áreas de trabajo ya que somos sen

sibles a lo que captan nuestros sentidos.

- 3) La apariencia física que tengan nuestros materiales es muy importante, ya que un material que está corroído no es agradable a la vista de nadie.

II.- Importancia de los Métodos para Medir la Velocidad de Corrosión.

Desde tiempos muy antiguos se ha tratado de evaluar la velocidad de --- corrosión que sufren los materiales al estar en contacto con el medio que los rodea, ya sea por métodos simples o complejos.

Existen tres métodos más comunes los cuales se aplican generalmente en la industria (Ref. 2).

- a) Químico
- b) Gravimétrico
- c) Electroquímicos

- a) Método Químico. Consiste en detectar analíticamente el producto de --- corrosión por el medio corrosivo basándose en la cantidad del ión metálico que entra en la solución.
- b) Método Gravimétrico. Consiste en hacer uso de testigos fabricados del material del equipo que se desea evaluar. Estos - testigos de corrosión se colocan en el medio ---- corrosivo que afecta al equipo y se extraen a intervalos predeterminados, pesándolos y evaluando el grado de oxidación sufrida y con los datos de: pérdida de peso, duración de exposición, área expuesta y propiedades del material se determinará la velocidad de corrosión del material.
- c) Métodos Electroquímicos. Existen 3 métodos más comunes: Extrapolación de Tafel, Polarización Lineal e Impedancia - Faradaica, estos dos últimos métodos consisten en medir el cambio de la resistencia causado por la formación de un óxido o hidróxido sobre las probetas de corrosión fabricadas del mismo material involucrado en el estudio. La Extrapolación de Tafel consiste -- en la extrapolación de las rectas de Tafel -

anódica y/o catódica correspondientes a una --
reacción de corrosión controlada por transfe--
rencia de carga.

III.- Objetivo de Este Estudio: Evaluación de un Método Gráfico para medir veloci--
dades de corrosión con respecto a otras técnicas convencionales.

Este método es propuesto por S. K. Roy y S. C. Sicar (Ref. 17) para --
obtener la velocidad de corrosión y las pendientes de Tafel anódica y ca--
tódica utilizando una porción de las curvas de polarización.

Ellos hacen una modificación a la ecuación de Butler - Volmer para ---
llegar a una expresión sencilla y trabajar con ella para obtener un nomo--
grama compuesto de curvas teóricas i vs η .

C A P I T U L O I
GENERALIDADES

CINETICA DE LAS REACCIONES ELECTROQUIMICAS.

1.1 La Transferencia de Carga a través de la Interfase y sus Implicaciones Químicas y Eléctricas.

La transferencia de carga en la interfase consiste en el intercambio de electrones entre el electrodo y las partículas en la solución. Dichas partículas pueden ser: una molécula neutra, un ión complejo o simple. Al suponer que un ión es localizado en el plano externo de -- Helmholtz y que acepta o dona un electrón en el electrodo, su estado de valencia aumentará es decir, el ión se oxidó.

La transferencia de carga a través de la interfase, implica transformaciones químicas y en algunos casos cuando es dirigida esta implica una corriente eléctrica a través de la interfase; controlando la - dirección, el grado y la velocidad de transferencia electrónica se -- puede ejercer un control sobre las reacciones químicas.

1.2 La Velocidad de las Reacciones en la Interfase Bajo un Campo Eléctrico Igual a Cero.

Se puede dar comienzo al tratamiento de la cinética electroquímica partiendo de un $t = 0$, cuando un electrodo metálico es sumergido en - una solución electrolítica. Lo que se tiene en el instante de la in--mersión es que a los lados de la interfase metal-solución estan des--cargados. Por lo tanto $|q_M| = |q_S| = 0$.

Esto implica que no exista ninguna diferencia de potencial, ni un campo eléctrico operando en la región interfacial.

Si la interfase metal-solución no está en equilibrio la termodinámica es la que indica si una reacción, de transferencia de electrones ocurrirá.

El criterio preciso para un equilibrio a través de una interfase, es la igualdad de los potenciales electroquímicos de las especies --- Ec.1.

$$(\bar{\mu}_{A^+})_{sol} = (\bar{\mu}_{A^+})_{Elec} \quad (1)$$

en dónde:

$(\bar{\mu}_{A^+})_{sol}$ = potencial químico de la solución

$(\bar{\mu}_{A^+})_{Elec}$ = potencial químico del electrodo

A^+ = es un aceptor de electrones

Al existir una diferencia en los potenciales químicos, el gradiente de potencial actúa como la fuerza motriz en un proceso de difusión llevándose a cabo la reacción de transferencia de carga bajo un campo cero, cuya velocidad estará dada por consideraciones puramente cinético-químicas. El proceso del paso de un ión de la solución hasta el metal es similar al de difusión, existiendo en ambos casos una barrera de energía potencial.

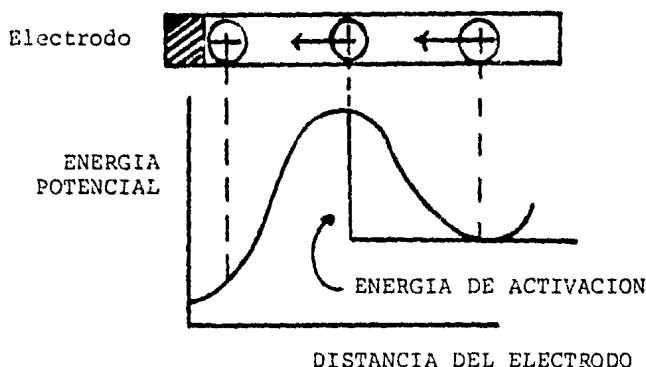


Fig. 1 Representación esquemática del proceso del paso de un ión de la solución hasta la superficie del electrodo.

La frecuencia con la cual un ión salta con éxito la barrera de energía de activación para lograr la reacción de transferencia de carga -- es de acuerdo a la Ec. 2.

$$\vec{k}_c = \frac{kT}{h} e^{-\Delta G^\circ / RT} \quad (2)$$

en donde ΔG° es la energía libre estándar de activación cuando existe un campo eléctrico cero. Si a esta frecuencia se le multiplica por la concentración del aceptor de electrones, C_{A^+} , se obtiene la velocidad de la reacción de reducción bajo un campo eléctrico cero, Ec. 3. Siendo sus unidades de seg^{-1} .

$$\vec{v}_c = \frac{kT}{h} C_{A^+} e^{-\Delta G^\circ / RT} \quad (3)$$

La flecha sobre v_c indica que es una reacción de reducción y el subíndice c indica que es puramente química.

$$\vec{v}_c = k_c C_{A^+} \quad (4)$$

1.3 La Velocidad de una Reacción de Transferencia Electrónica Bajo la Influencia de un Campo Eléctrico.

Una vez que la reacción de transferencia de carga ocurre, el metal y la solución se cargan. Produciéndose una diferencia de potencial por la separación de carga y crea un campo eléctrico.

Dicho campo afecta la velocidad de movimiento de las cargas; así - el trabajo realizado por el ión positivo para vencer la barrera de -- energía potencial, tiene que incluir el trabajo eléctrico.

Este trabajo eléctrico de activación del ión, está dado por la carga e_0 sobre el ión por la diferencia de potencial, el ión se mueve pa-
ra alcanzar el máximo.

Sin embargo la contribución de la energía libre estandar de activa-
ción para una reacción en que el ión vaya desde la solución hasta el electrodo, sólo será parcial, β , del $\Delta\phi_{total}$.

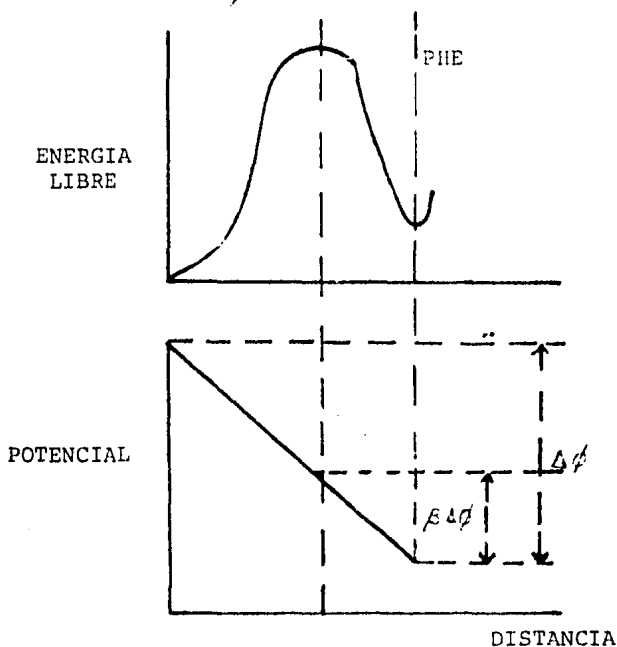


Fig. 2 Representación esquemática del efecto del gradiente del potencial eléctrico en la doble capa sobre la energía libre de activación.

Entonces $\beta \Delta \phi F$ es la cantidad abatida para la transferencia del ión al electrodo en una reacción y la contribución y la contribución eléctrica para la energía libre de activación es: $+\beta F \Delta \phi$. Por lo tanto en la presencia de un campo, la energía libre de activación total para una reacción de reducción es la suma de las energías libres de activación química y eléctrica.

$$\Delta \vec{G}^{\circ} = \Delta \vec{G}_c^{\circ} + \beta F \Delta \phi \quad (5)$$

y la velocidad

$$v_e = \frac{kT}{h} C_A + e^{-\Delta \vec{G}^{\circ}/RT} = \frac{kT}{h} C_A + e^{\Delta \vec{G}_c^{\circ}/RT} e^{-\beta F \Delta \phi / RT} \quad (6)$$

Al multiplicar \vec{v}_e por la carga por mol de cargas positivas se obtiene la densidad de corriente de reducción \vec{i} .

$$\vec{i} = F \vec{v}_e = F k_C C_A + e^{-\beta F \Delta \phi / RT} \quad (7)$$

dónde las unidades de \vec{i} son amperes/cm².

La expresión exponencial anterior fué establecida inicialmente por Butler-Volmer la cual simboliza la unión entre el campo eléctrico y la velocidad de la transferencia electrónica a través de la interfase. Muestra que para cambios pequeños en el campo, se producen grandes cambios en la densidad de corriente.

De acuerdo a lo anterior se puede pensar que la interfase debería comportarse como una interfase idealmente polarizada haciendo cada vez más difícil la transferencia de carga.

Si este campo dirigido estorba a la transferencia de carga de la solución al electrodo se lleva a cabo la reacción en sentido opuesto que es la reacción de oxidación.

$$+ F ((1 - \beta) \Delta \phi) \quad (8)$$

Siendo la velocidad de la reacción

$$\vec{v}_e = \vec{k}_c C_D e^{(1 - \beta) F \Delta \phi / RT} \quad (9)$$

en dónde D es un átomo que dona electrones.

Habiendo una reversibilidad de la reacción, debe de existir un valor del campo o de la diferencia de potencial $\Delta \phi$ en el cual la velocidad electródica de pérdida de electrones sea igual a la ganancia de electrones, es decir, que la corriente de reducción y la de oxidación son iguales, Ec. 10.

$$\vec{i} = \vec{i} \quad (10)$$

y corresponde al potencial de equilibrio $\Delta\phi_e$ que es propio de cada interfase.

1.4 La Interfase en Equilibrio. La Densidad de Corriente de Intercambio al Equilibrio.

Cuando la interfase metal-solución está en equilibrio no existe -- corriente neta, sin embargo, las reacciones de reducción y oxidación ocurren a la misma velocidad, y las corrientes son designadas por un mismo término denominado densidad de corriente de intercambio al equilibrio, i_0 .

$$i_0 = \vec{i} = Fk_c C_A + e^{-\theta F \Delta\phi_e / RT} = \overleftarrow{i} Fk_c C_D e^{(1-\theta) F \Delta\phi_e / RT} \quad (11)$$

Estas densidades reflejan las propiedades cinéticas de cada sistema interfacial particular pero no hay método para cuantificarlos ya que no existe un flujo neto de cargas.

1.5 La Interfase se Desvía del Equilibrio; la Densidad de Corriente - al No Equilibrio i . El sobrepotencial η .

En cada electrodo de la celda electrolítica, se establecen equilibrios dinámicos que representan a las reacciones que ahí se efectúan, cuyas velocidades se pueden expresar mediante densidades parciales de corriente, una anódica ($i_+ > 0$) y otra catódica ($i_- < 0$) y la velocidad de reacción neta es la suma algebraica de estas, $|i_+| = |i_-|$.

Al conectar un generador de voltaje externo, se perturba el equilibrio y circula entonces una corriente eléctrica neta a través de cada interfase. Por lo tanto las densidades de corriente anódica y catódica no son iguales. En un electrodo (ánodo) la corriente neta es:

$I = |I_+| - |I_-| > 0$ y en el otro (cátodo) $I = |I_+| - |I_-| < 0$. El paso de corriente produce un desplazamiento del potencial de cada electrodo de su valor en el equilibrio y se le conoce como polarización del electrodo. La diferencia entre el potencial del electrodo cuando circula corriente y su potencial de equilibrio se denomina sobrepotencial. El sobrepotencial anódico η_a es:

$$\eta_a = \Delta\phi_a - \Delta\phi_{e,a} \quad (12)$$

y el sobrepotencial catódico η_c es:

$$\eta_c = \Delta\phi_c - \Delta\phi_{e,c} \quad (13)$$

En forma general:

$$\Delta \phi = \Delta \phi_e + (\Delta \phi - \Delta \phi_e) = \Delta \phi_e + \eta \quad (14)$$

La expresión para el flujo de corriente al no equilibrio es:

$$i = F \bar{k}_c C_D e^{(1-\beta) F \Delta \phi / RT} - e^{(1-\beta) F \eta / RT} - (F \bar{k}_c C_A + e^{-\beta F \Delta \phi / RT}) e^{-\beta F \eta / RT} \quad (15)$$

correspondiendo los términos dentro de los paréntesis a la densidad de corriente de intercambio en el equilibrio i_0 .

$$i = i_0 (e^{(1-\beta) F \eta / RT} - e^{-\beta F \eta / RT}) \quad (16)$$

Esta ecuación es fundamental en transferencia de carga y se llama ecuación de Butler-Volmer y muestra como la densidad de corriente a través de la interfase metal-solución depende de la diferencia del sobrepotencial (η).

1.6 Aproximación de Alto y Bajo Campo para la Ecuación de Butler-Volmer.

Todas las relaciones derivadas hasta aquí, cubren solamente el caso en el cual la reacción de transferencia es de un sólo electrón en una sola etapa. En casos más complejos, aparecen cambios importantes, dependiendo precisamente de la trayectoria seguida y del mecanismo -- aplicado. La curva i vs η obtenida al graficar la ecuación de Butler-Volmer se asemeja mucho al gráfico de una función de seno hiperbólico si suponemos que el factor de simetría es 0.5, la ecuación básica se convierte en:

$$i = i_0 (e^{+F \eta / 2RT} - e^{-F \eta / 2RT}) \quad (17)$$

la cual será una curva de i Vs $\sinh \eta$ de forma simétrica, ya que:

$$i = 2 i_0 \sinh F \eta / 2RT \quad (18)$$

Por lo tanto a magnitudes iguales de η en ambos lados del cero producen corrientes iguales y viceversa, esta función de seno hiperbólico (\sinh), tiene dos casos límites. El primero es cuando el sobrepotencial η es grande y es llamada aproximación de alto campo, bajo las siguientes condiciones.

$$e^{+F \eta / 2RT} \gg e^{-F \eta / 2RT} \quad (19)$$

por tanto

$$2 \operatorname{Senh} \frac{F \eta}{2RT} \cong e^{F \eta / 2RT} \quad (20)$$

por lo que

$$i \cong i_0 e^{F \eta / 2RT} \quad (21)$$

o sea, la densidad de corriente se incrementa exponencialmente con el sobrepotencial η (ver Fig. 4).

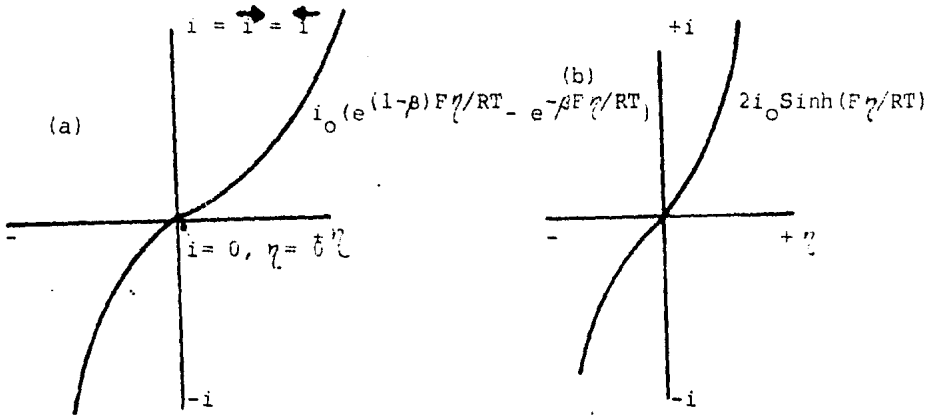


Fig. 3 En esta gráfica se observa la dependencia de la densidad de corriente respecto al sobrepotencial (a) es de la forma de una función hiperbólica (Senh).

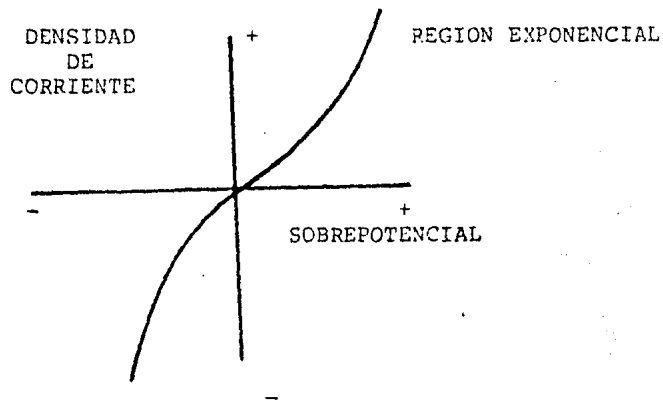


Fig. 4 En esta figura se observa que la densidad de corriente se incrementa exponencialmente con el sobrepotencial.

El segundo caso es cuando el sobrepotencial η es pequeño y es llamada aproximación de bajo campo, considerando que $(F\eta/2RT) \ll 1$.

$$\text{Senh } \frac{F\eta}{2RT} \approx \frac{F\eta}{2RT} \quad (22)$$

reduciendo la ecuación de Butler-Volmer a:

$$i = i_0 F\eta/RT \quad (23)$$

Por medio de la aproximación de alto campo se puede deducir la relación de Tafel, quién dió a conocer las primeras medidas que mostraban la conducta de la ecuación:

$$i = i_0 e^{(1-\beta)F\eta/RT} \quad (24)$$

Partiendo de:

$$\eta = \frac{-RT}{(1-\beta)F} \ln i_0 + \frac{RT}{(1-\beta)F} \ln i \quad (25)$$

$$\eta = \frac{2.303 RT}{(1-\beta)F} \log i_0 + \frac{2.303}{(1-\beta)F} \log i \quad (26)$$

y llegamos a su relación:

$$\eta = a + b \log i \quad (27)$$

dónde:

$$a = \frac{-2.303RT}{(1-\beta)F} \log i_0$$

$$b = \frac{2.303}{(1-\beta)F}$$

LOS DISTINTOS TIPOS DE SOBREPOTENCIAL.

Cuando un flujo de corriente es inducido a través de un electrodo, se puede asumir que se aplica una tensión eléctrica, igual al potencial eléctrico de equilibrio y un adecuado sobrepotencial. Si los cambios que ocurren en el electrodo durante una reacción electroquímica fueran perfectamente reversibles, una pequeña desviación del equilibrio sería suficiente para causar un cambio en el sistema y así, un sobrepotencial infinitesimal conduciría a un flujo de corriente finita, sin embargo las reacciones electroquímicas en realidad no son termodinámicamente reversibles.

Para inducir el paso de una corriente finita, es necesario proporcionar al electrodo un sobrepotencial finito de una magnitud adaptada a la magnitud de las fuerzas operantes en el sistema. Estas fuerzas que causan un sobrepotencial al cual se puede clasificar en: sobrepotencial de transferencia (η_t), de difusión (η_D), de reacción (η_R), de resistencia (η_a) y de cristalización (η_c). Los sobrepotenciales de difusión y reacción generalmente se consideran juntos, dentro del concepto de sobrepotencial de concentración η_c , ya que ambos se deben a variaciones de concentración en la interfase (Ref. 39).

2.1 Sobrepotencial de Transferencia.

Este sobrepotencial se puede entender al considerar el proceso electroquímico como una reacción química.

En el equilibrio ambas reacciones (anódica y catódica) tienen igual magnitud de transferencia de carga, la misma velocidad, por lo que no hay un cambio químico neto y se obtiene una corriente neta igual a cero.

El sobrepotencial de transferencia es el incremento (algebraico) en el potencial eléctrico que favorecerá el paso de cargas en la dirección correspondiente a una de las dos reacciones electroquímicas parciales y al mismo tiempo previene la transferencia de carga correspondiente a la otra reacción parcial.

El sobrepotencial de transferencia proporciona energía en una sola dirección y puede vencer la energía de activación de solamente una de las dos reacciones.

2.2 Sobrepotencial de Difusión.

Este sobrepotencial es causado por la velocidad limitada a la cual la sustancia electroquímicamente activa, es remplazada en el electrodo por difusión desde el seno de la solución. La reacción consume a la sustancia y su concentración tiende a disminuir cerca del electrodo, debiendo de ser abastecida desde el seno de la solución.

El sobrepotencial de difusión es debido entonces al hecho de que el potencial eléctrico en el equilibrio, al cual es referido el sobrepotencial, ha sido calculado a partir de una concentración de sustancias electroquímicamente activas que no corresponde a la de la sustancia que determina actualmente el equilibrio electroquímico en la frontera electrodo-solución, sino a la concentración existente en el seno de la solución.

2.3 Sobrepotencial de Reacción.

Este tipo de sobrepotencial compensa los efectos de cambios en la concentración debido a reacciones químicas secundarias que consumen o producen las sustancias electroquímicamente activas y por lo tanto un consecuente cambio en el verdadero potencial eléctrico en equilibrio, se requiere también un sobrevoltaje suplementario para mantener la intensidad de corriente y de aquí la velocidad de reacción constante.

2.4 Corriente Límite de Difusión.

Una consecuencia que se deriva del sobrepotencial de concentración es la corriente límite de difusión en un proceso electroquímico, pudiéndose explicar del siguiente modo: cuando una reacción de reducción está ocurriendo en una interfase, la igualdad del flujo de transferencia de carga y el flujo de transporte requiere que:

$$J_D = \frac{i}{nF} = -D(dc/dx)_{x=0} \quad (28)$$

dónde J_D es el flujo por difusión. En términos del concepto de capa de difusión (δ), la cual es aquella región paralela a la interfase en dónde ocurre la difusión, esta condición resulta:

$$\frac{i}{nF} = -D (dc/dx)_{x=0} = -D \frac{c^0 - c_{x=0}}{\delta} \quad (29)$$

el gradiente de concentración tiene un valor máximo para $c_{x=0}$ por lo tanto:

$$\lim_{c_{x=0}} (dc/dx)_{x=0} = \lim_{c_{x=0}} (c^0 - c_{x=0} / \delta) = c^0 / \delta \quad (30)$$

este gradiente de máxima concentración, corresponde a un máximo o densidad de corriente límite denotada por i_L :

$$i_L = -DnFc^0 / \delta \quad (31)$$

Para una reacción de reducción i_L es la corriente máxima que se puede obtener ya que la reacción no puede ir más rápido que i_L , debido a que el proceso de transporte en el seno del electrolito es incapaz de abastecer aceptores de electrones a la interfase a una velocidad más rápida.

2.5 Sobrepotencial Ohmico o de Resistencia.

Es necesario para vencer la resistencia óhmica del electrolito y de las otras partes conductoras de la celda de electrólisis. El voltaje eléctrico total aplicado en una celda de electrólisis sirve para efectuar un cambio químico en el electrodo y para vencer los obstáculos -- que le acompañan, para mover las cargas eléctricas dentro de las fases conductoras, venciendo su resistencia eléctrica. Si I es la intensidad de corriente y R es la resistencia óhmica total de la celda el sobrepotencial óhmico o de resistencia será IR .

MÉTODOS EXPERIMENTALES.

Por lo general al usar estos métodos lo que se mide es la velocidad de una reacción electroquímica o la corriente de reacción, las cuales dependen del sobrepotencial de trabajo y del tiempo, existiendo varios métodos para ello, siendo los más importantes:

3.1 Métodos de Medida para Procesos Estacionarios.

Al aplicar un potencial constante (método potenciostático) o una corriente constante (método galvanostático) en un tiempo más o menos largo se alcanza un estado estacionario en el que I , o η , no cambian con el tiempo, a la relación $I = F(\eta)$ entre los valores de I y η se conoce como "curva corriente-potencial" o "curva de polarización".

Estas curvas pueden obtenerse por:

A) Método Directo en el cual se mide el potencial V_{Ref} entre el electrodo de trabajo y el de referencia (Capilar de Luggin) cuando fluye corriente por la celda de trabajo.

En dicho V_{Ref} pueden incluirse caídas óhmicas considerables entre el electrodo de trabajo y la punta del capilar de Luggin.

B) Método Indirecto en el cual se hace uso de un conmutador mecánico o electrónico el cual se conecta al electrodo de trabajo ya sea con el contraelectrodo o con el electrodo de referencia. De este modo cuando se mide V_{Ref} no hay flujo de corriente, ni tampoco caídas óhmicas de potencial, ya que desaparecen al efectuarse la desconexión entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo pero hay que tomar en cuenta la variación del sobrepotencial que ocurre en el electrodo de trabajo luego de la interrupción de la corriente ($t=0$) para lo cual la medida de V_{Ref} debe efectuarse a tiempos diferentes y luego se extrapola a $t=0$.

3.2 Métodos de Medida para Procesos No Estacionarios.

A) Medidas Potenciostáticas.

En este método se aplica un potencial constante ($\eta = cte$) al electrodo de trabajo y se mide la variación de la corriente I con el tiempo. Se obtiene así una curva corriente-tiempo potenciostática, para mantener el potencial constante, independiente de la corriente que circula, es necesario hacer uso de los equipos correspondientes llamados --

"potenciostatos".

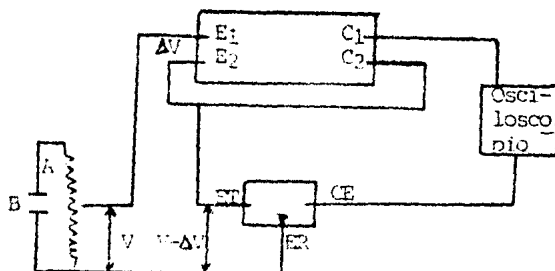


Fig. 5 Circuito Potenciostático.

En la Fig. 5 se observa que por medio de una fuente de poder B y un potenciostato A se aplica entre la entrada del potenciostato E_1 y el electrodo de referencia ER, el potencial constante ΔV , que corresponde al potencial deseado entre el electrodo de trabajo ET y ER, hasta que no se alcanza este valor, existe un potencial ΔV sobre la resistencia de entrada (que es muy alta ($E_1 - E_2$)) del potenciostato, y la corriente que circula es despreciable.

El potencial de entrada ΔV , se hace fluir una corriente de polarización $I(t)$ que depende de ΔV entre la salida C_1 y C_2 del potenciostato y la celda de trabajo ET + CE. De este modo cambia el sobrepotencial del electrodo de trabajo y la celda de referencia (ET + ER), toma el valor deseado V . Del mismo modo, si es debido a la reacción electroquímica en estudio, el sobrepotencial se aparta del valor V , cambiará también ΔV y con él la corriente de polarización hasta que el potencial vuelva a tomar el valor previamente fijado.

El potencial en la celda de referencia siempre difiere del valor -- que se fija V en el valor del potencial de entrada ΔV y representa un error inevitable, lo cual significa que el grado de amplificación de -- un potenciostato debe ser el máximo posible.

B) Medidas Galvanostáticas.

En este método se aplica al sistema una corriente constante y se -- determina la variación del sobrepotencial con el tiempo y se obtiene -- una curva potencial-tiempo galvanostática.

Los circuitos para mantener constante a la corriente son muy simples

en general,

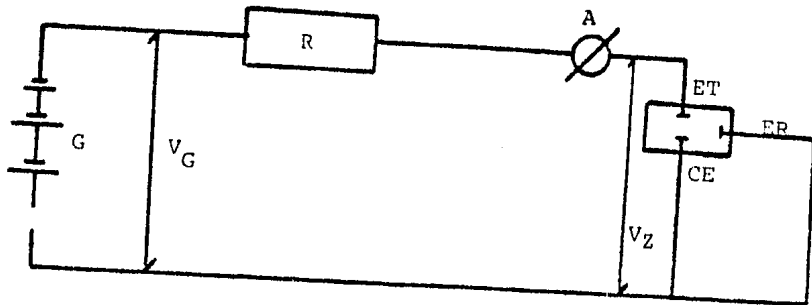


Fig. 6 Circuito Galvanostático.

La celda de trabajo se conecta en serie con una resistencia de gran valor, R , y un instrumento de medida A a una fuente de corriente continua G cuyo potencial V_G es mucho mayor que el potencial de la celda V_Z que la variación de potencial esperada.

Por la ley de Ohm:

$$I = (V_G - V_Z) / R \quad (32)$$

Al variar I cambia V_Z por lo tanto:

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{V_Z}{V_G - V_Z} \quad (33)$$

Se ve que la constancia de I será mayor cuanto mayor sea V_G .

C A P I T U L O II

TEORIA DE LOS METODOS: POLARIZACION LINEAL, EXTRAPOLACION DE TAFEL
GRAVIMETRICO Y CURVAS TEORICAS (GRAFICO).

1. METODO GRAVIMETRICO.

Fué el primer método para medir la velocidad de corrosión de los metales. El método consiste en medir el cambio de pérdida de peso causado por la formación de una capa de óxido o hidróxido sobre las probetas de corrosión fabricadas del mismo material que está involucrado en el estudio (Ver Ref. 2).

Ailor en su libro (Ref. 1) describe los parámetros que hay que tomar en cuenta para efectuar este método:

- a) Composición del medio
- b) Temperatura
- c) Aeración
- d) Volumen
- e) Método de suspensión de las muestras
- f) Duración de la prueba

También describe los pasos a seguir en una prueba utilizando este método:

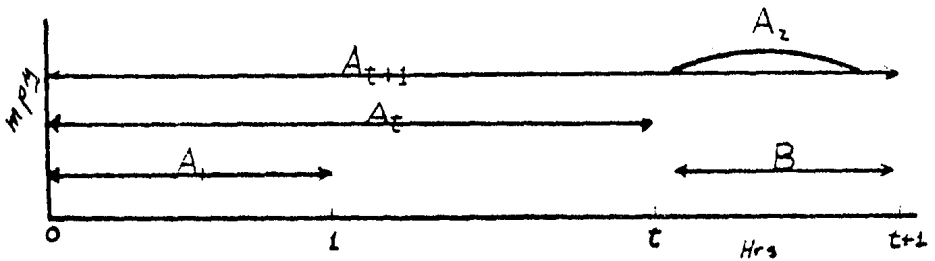
- 1) Se recomienda que la forma de las muestras sean cuadradas o circulares.
- 2) Las muestras serán pulidas o se les dará un tratamiento electrofítico para limpiarlas.
- 3) Se desengrasarán una vez que estén pulidas, con acetona, metanol o una mezcla metanol-agua al 50%.
- 4) Se pesarán las muestras en una balanza analítica que tenga un error de 0.5 miligramos.
- 5) Se tomará el valor del pH de la solución y durante los períodos de prueba.
- 6) No se debe hacer la prueba para varios metales a la vez debido a que los productos de corrosión de un metal pueden afectar la velocidad de ataque de otro metal.
- 7) Se debe controlar la temperatura con $\pm 2^{\circ}\text{C}$ de diferencia.
- 8) El volumen de la solución debe ser constante en todo el período de prueba.
- 9) Para eliminar el oxígeno de la solución se recomienda utilizar nitrógeno o un gas inerte.
- 10) Para suspender a las muestras, el soporte no debe de contaminar al medio corrosivo, ni afectar la velocidad de corrosión de las mues-

tras, para lo que se recomienda soportes de vidrio, cerámica, cuerdas de plástico de fluorcarbón, ganchos de vidrio, soportes metálicos aislados, etc.

- 11) Para la duración de la prueba recomienda la técnica de Wachter y -- Treseder, la cual se llama Prueba de Intervalos Planeados, en la -- que se observa el comportamiento del efecto que tiene el tiempo, -- con respecto a la corrosión del metal y del medio corrosivo. Esta técnica es muy útil debido a que no necesita períodos grandes de prueba para obtener las velocidades de corrosión y por medio de la ecuación 34 podemos predecir aproximadamente el orden de magnitud de las velocidades de corrosión.

$$\text{Duración de la Prueba (Hr)} = \frac{2000}{\text{mpy}} \quad (34)$$

Los períodos más comunes de las pruebas son de 48 a 168 horas. A -- continuación se muestra una gráfica conteniendo la prueba de intervalos planeados.



en dónde:

MUESTRA	INTERVALO (días)	PERDIDA DE PESO (mg)	MPY
A ₁	0 - 1	1080	620
A _t	0 - 3	1430	270
A _{t+1}	0 - 4	1460	210
B	3 - 4	70	40
A ₂	3 - 4 calculado	30	18

Estos son los datos y el diagrama para un acero bajo carbón tratado con una mezcla de AlCl₃-10% - SbCl₃-90% y burbujeando HCl a presión atmosférica y temperatura de 90°C.

- 2) Se limpian las muestras de los productos de corrosión y se pesaran

nuevamente.

Se calcularán las velocidades de corrosión por medio de la ecuación 35 utilizando la pérdida de peso general y no la localizada.

$$\text{mpy} = \frac{\text{PE} \times 534}{A \times t \times D} \quad (35)$$

en dónde:

mpy = velocidad de corrosión (milipulgadas por año)

PE = pérdida de peso (mg)

A = área (plg²)

t = tiempo (Hrs)

D = densidad del metal (g/cm³)

2. METODO DE POLARIZACION LINEAL.

Las técnicas electroquímicas que existen en la actualidad para medir la velocidad de corrosión son muy variadas, pero entre las más usadas está el método de polarización lineal.

Este método también se conoce con el nombre de Resistencia de Polarización ya que la relación que existe entre el incremento de potencial y de corriente ($\Delta E / \Delta I$) nos da unidades de resistencia.

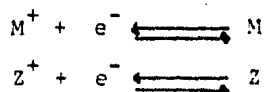
Esta técnica electroquímica fué descrita por Wagner-Traud y Stern-Geary y colaboradores (Ver Ref. 11), quienes fueron los primeros en usarla para determinar la velocidad de corrosión de los diferentes materiales en medio acuoso.

El rango de potencial que utiliza esta técnica es variable pero jamás excederá de ± 30 mV, siendo el rango más usado de ± 15 mV, del potencial de corrosión (E_{Corr}) y la corriente que resulte se leerá durante esta variación de potencial (Ver Ref. 3).

Es decir que se obtendrá una gráfica la cual es delineada por el sobrepotencial (ΔE) vs la intensidad de corriente (ΔI) la cual se espera de una relación lineal.

A) Teoría de la Corrosión Electroquímica.

Stern, Geary y colaboradores son los que proponen la teoría de polarización lineal para determinar la velocidad de un metal y nos dicen que en un sistema que se corroe hay 2 reacciones electroquímicas que están presentes, una reacción de oxidación y otra reacción de reducción de el metal:



en dónde M es el metal que se corroe y Z es una especie en solución.

En estos procesos, en dónde se tiene una relación corriente-potencial de cada sistema, se pueden tratar en un proceso global en función de cada reacción como en una pila galvánica. Luego entonces el potencial se puede escribir:

$$E = E_c - E_a \quad (36)$$

en dónde:

- E = potencial total de la reacción
- E_c = potencial del proceso catódico
- E_a = potencial del proceso anódico

Al considerar que un metal se corroe en un medio homogéneo habrá un intercambio de electrones en ambos procesos, en el proceso anódico se ceden los electrones y se lleva a cabo una oxidación y en el proceso catódico se aceptan los electrones y se lleva a cabo una reducción.

La magnitud de las intensidades de corriente de la oxidación del metal I_a y la de reducción I_c en el estado estacionario son igual es decir que la intensidad de corriente total es cero, y que tanto el potencial anódico como el potencial catódico toman el mismo valor en este punto al cual denominaremos como el potencial de corrosión (E_{corr}) del proceso.

En estas condiciones el valor de I_a será igual a la intensidad de corriente de corrosión (I_{corr}), la cual determina a la velocidad de corrosión del metal (Ref. 7, 13)

$$I_{corr} = I_a - I_c = 0 \quad \text{en } E_{corr} \quad (37)$$

por lo tanto:

$$I_{corr} = I_a = I_c$$

Ahora bien cuando un potencial es impuesto en el metal por medio de un potencióstato, la corriente pasará de acuerdo a la Ec. 38.

$$I_{medida} = I_a - I_c \quad (38)$$

y dichas ecuaciones obedecen a las ecuaciones de Tafel:

$$E = \beta_a \log \frac{I_a}{I_{corr}} \quad (39)$$

$$E = -\beta_c \log \frac{I_c}{I_{corr}} \quad (40)$$

en dónde ΔE es el sobrepotencial el cual es la diferencia del:

$$E_{aplicado} - E_{corr} = \Delta E \quad (41)$$

Agrupando los términos de los logaritmos en un sólo lado de las ecs. 39 y 40 tenemos:

$$\log \frac{I_a}{I_{corr}} = \frac{\Delta E}{\beta_a} \quad (42)$$

$$\log \frac{I_c}{I_{corr}} = \frac{-\Delta E}{\beta_c} \quad (43)$$

Aplicando el antilogaritmo de ambos lados de la Ec. tenemos:

$$\frac{I_a}{I_{corr}} = 10^{\Delta E / b_a} \quad (44)$$

$$\frac{I_c}{I_{corr}} = 10^{-\Delta E / b_c} \quad (45)$$

Restando las Ecs. 44 y 45 obtenemos:

$$10^{\Delta E / b_a} - 10^{-\Delta E / b_c} = \frac{I_a - I_c}{I_{corr}} \quad (46)$$

Al pasar la I_{corr} al otro término de la Ec. y sustituyendo la Ec.38 en esta queda:

$$I_{corr} (10^{\Delta E / b_a} - 10^{-\Delta E / b_c}) = I_{medida} \quad (47)$$

Si a 10^x se le aplican las series de Taylor ascendentes queda:

$$10^x = 1 + 2.3 x + \frac{(2.3 x)^2}{2} + \dots + \frac{(2.3 x)^n}{n}$$

de los cuales se pueden eliminar los términos a partir del tercero, si x es pequeña ya que sería eliminar un error mínimo, quedarían de la siguiente forma las Ecs. 44 y 45:

$$10^{\Delta E / b_a} = 1 + 2.3 \Delta E / b_a$$

$$10^{-\Delta E / b_c} = 1 - 2.3 \Delta E / b_c$$

Al sustituir estos valores en la Ec. 47 queda:

$$I_{corr} ((1 + 2.3 \Delta E / b_a) - (1 - 2.3 \Delta E / b_c)) = I_{medida}$$

$$I_{corr} ((1 + 2.3 \Delta E / b_a) + (-1 + 2.3 \Delta E / b_c)) = I_{medida}$$

$$I_{corr} ((2.3) (\Delta E / b_a + \Delta E / b_c)) = I_{medida}$$

$$I_{corr} ((2.3) (\Delta E) (1/b_a - 1/b_c)) = I_{medida}$$

$$I_{corr} ((2.3) (\Delta E) (b_a + b_c / b_a b_c)) = I_{medida}$$

y como I_{medida} es igual a ΔI , por lo tanto:

$$I = I_{\text{corr}} (2.3) (\Delta E) (b_a + b_c / b_a b_c) \quad (48)$$

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{b_a b_c}{I_{\text{corr}} (2.3) (b_a + b_c)} \quad (49)$$

rearréglalo la Ec. queda:

$$I_{\text{corr}} = \frac{b_a b_c (\Delta I)}{(b_a + b_c) (2.3) (\Delta E)} \quad (50)$$

como $\Delta E / \Delta I$ tiene unidades de resistencia se puede sustituir por: R_p quedando la Ec. 50 de la siguiente manera:

$$I_{\text{corr}} = \frac{b_a b_c}{(b_a + b_c) (2.3) (R_p)} \quad (51)$$

llegando a la ecuación fundamental del método de resistencia de polarización lineal.

En dónde R_p es la resistencia de polarización e I_{corr} es proporcional a la pendiente de la curva de polarización en el potencial de corrosión, este desarrollo que se ha seguido para obtener esta ecuación fundamental fué hecho por Wagner-Traud y por Oldham y Mansfeld a partir del planteamiento de la Ec. 47 (Ver Ref. 11).

3. METODO DE EXTRAPOLACION DE TAFEL.

El método de extrapolación de Tafel para la determinación de la velocidad de corrosión fué usada por Wagner y Traud para verificar la teoría del potencial mixto.

Esta técnica usa los datos obtenidos de las medidas de polarización anódica y catódica, siendo los datos de polarización catódica los preferidos para la extrapolación de la recta debido a que el metal se puede pasivar rápidamente en la reacción anódica.

Las pendientes de Tafel anódica y catódica pueden determinarse de las ramas anódica y catódica de la representación gráfica del sobrepotencial (η) vs $\log i$.

La ecuación de Tafel es una aproximación de la ecuación general de una reacción electroquímica controlada por el proceso de transferencia de carga la cual se basa en la ecuación de Butler-Volmer (Ref. 28).

$$i = i_0 \left(e^{(1-b)F\eta/RT} - e^{-(bF\eta)/RT} \right) \quad (52)$$

para el caso de una reacción catódica la ecuación 52 queda:

$$i = i_0 e^{(1-b)F\eta/RT} \quad (53)$$

aplicando logaritmos naturales de ambos lados de la ecuación queda:

$$\ln i = \ln i_0 + \frac{(1-b)F\eta}{RT} \quad (54)$$

rearrreglando la ecuación será:

$$\ln i - \ln i_0 = \frac{(1-b)F\eta}{RT}$$

despejando el sobrepotencial (η) obtenemos:

$$\eta = (\ln i - \ln i_0) \left(\frac{RT}{(1-b)F} \right) \quad (55)$$

$$\eta = \ln i \frac{RT}{(1-b)F} - \ln i_0 \frac{RT}{(1-b)F}$$

transformando el logaritmo natural a logaritmo decimal obtenemos:

$$\eta = \log i \frac{2.3 RT}{(1-b)F} - \log i_0 \frac{2.3 RT}{(1-b)F} \quad (54)$$

$$\eta = \frac{2.3 RT}{(1-b)F} \log i - \frac{2.3 RT}{(1-b)F} \log i_0$$

reordenando la ecuación (54) queda:

$$\eta = - 2.3 \frac{RT}{(1-b)F} \log i_0 + 2.3 \frac{RT}{(1-b)F} \log i$$

al conocer el valor de i_0 queda:

$$\eta = a + b \log i \quad (55)$$

Y a esta ecuación (55) la conocemos como la Ecuación de Tafel, la cual trabaja en un rango de ± 50 mV cercano al potencial de corrosión obteniendo una región lineal a la cual se denomina como la Región de Tafel.

4. METODO GRAFICO. (METODO EMPLEADO EN ESTE TRABAJO).

Este método es propuesto por S. K. Roy y S. C. Sicar (Ref. 17) para obtener la velocidad de corrosión y las pendientes de Tafel anódica y catódica utilizando una porción de las curvas de polarización.

Ellos hacen una modificación a la ecuación de Butler-Volmer para -- llegar a una expresión sencilla y trabajar con ella para obtener un no mograma compuesto de curvas teóricas i vs η .

A continuación se explica el tratamiento matemático hecho a dicha - ecuación:

$$i = i_{\text{corr}} (e^{((1-b)F\eta / RT)} - e^{-(bF\eta / RT)}) \quad (52)$$

derivando la ecuación será:

$$\frac{d\eta}{d \log i} = \frac{-2.3 RT}{bF}$$

$$\frac{bF}{RT} = -2.303 \frac{d \log i}{d\eta} = \frac{1}{b}$$

$$\frac{bF}{RT} = -\frac{2.303}{b}$$

por lo tanto:

$$i = i_{\text{corr}} (e^{(2.303\eta / b_a)} - e^{(-2.303\eta / b_c)}) \quad (56)$$

Una vez obtenida la ecuación 2 lo que se hace es:

a) Darles valores a b_a y b_c

b) Se le da un valor fijo de 1 mA/cm^2 a i_{corr}

estas condiciones se sustituyen en la Ec. 56 y se obtendrán diferentes curvas teóricas, las cuales serán graficadas en papel semilogaritmico (Ver Cap. IV).

A) Procedimiento par Determinar los Parámetros de Corrosión.

1) Se grafica la curva de polarización catódica experimental con só

lo 60 mV de sobrepotencial en papel semilogaritmico usando la - misma escala que en el nomograma.

2) La posición de los ejes de la curva deben de coincidir con los

ejes del nomograma.

3) Se desliza la gráfica sobre el nomograma a lo largo del eje X en ambos sentidos del origen y la curva selecta del nomograma es la curva semejante o igual a la experimental.

Los valores de b_a y b_c correspondientes a la curva semejante son tomados y el valor de la densidad de corriente en el trazo de la curva que se iguala con el valor de la densidad de corriente de $1\text{mA}/\text{cm}^2$ en el nomograma da directamente el valor de i_{corr} .

CALCULO DE LAS CURVAS DE POLARIZACION TEORICAS PARA EL METODO GRAFICO.

$$b_a = 330 \quad b_c = 340 \quad b_a = 300 \quad b_c = 310 \quad b_a = 280 \quad b_c = 290 \quad b_a = 260 \quad b_c = 270$$

33		32		31		30	
η	i	η	i	η	i	η	i
-8	-0.110	-8	-0.121	-8	-0.129	-8	-0.139
-16	-0.220	-16	-0.242	-16	-0.259	-16	-0.278
-24	-0.331	-24	-0.363	-24	-0.389	-24	-0.419
-32	-0.442	-32	-0.486	-32	-0.521	-32	-0.561
-40	-0.555	-40	-0.610	-40	-0.654	-40	-0.705
-48	-0.670	-48	-0.737	-48	-0.790	-48	-0.852
-56	-0.785	-56	-0.865	-56	-0.929	-56	-1.003
-64	-0.903	-64	-0.997	-64	-1.072	-64	-1.159

NOTA: El orden de estos cálculos pertenecen a el valor decreciente de i de b_c , y en algunos casos manteniendo constante el valor de b_a .
Para la obtención de estos cálculos se utilizó la ecuación 56 como es descrito en el método (Ver Cap.II, Secc.4, Ref. 17).

$$b_a = 230 \quad b_c = 260 \quad b_a = 220 \quad b_c = 250 \quad b_a = 190 \quad b_c = 250 \quad b_a = 160 \quad b_c = 240$$

29		28		27		26	
η	i	η	i	η	i	η	i
-8	-0.150	-8	-0.157	-8	-0.169	-8	-0.189
-16	-0.300	-16	-0.313	-16	-0.335	-16	-0.372
-24	-0.450	-24	-0.470	-24	-0.500	-24	-0.551
-32	-0.602	-32	-0.628	-32	-0.664	-32	-0.729
-40	-0.755	-40	-0.790	-40	-0.830	-40	-0.906
-48	-0.912	-48	-0.938	-48	-1.000	-48	-1.084
-56	-1.071	-56	-1.120	-56	-1.170	-56	-1.265
-64	-1.236	-64	-1.292	-64	-1.343	-64	-1.450

NOTA: Los números que aparecen abajo de los valores de b_a y b_c pertenecen al número de la curva del nomograma calculado para este método (Ver Cap. IV).

$b_a = 130 \quad b_c = 240$

$b_a = 90 \quad b_c = 240$

$b_a = 60 \quad b_c = 240$

$b_a = 60 \quad b_c = 210$

25

η	i
-8	-0.212
-16	-0.413
-24	-0.605
-32	-0.792
-40	-0.976
-48	-1.158
-56	-1.341
-64	-1.526

24

η	i
-8	-0.265
-16	-0.503
-24	-0.718
-32	-0.918
-40	-1.110
-48	-1.292
-56	-1.474
-64	-1.667

26

η	i
-8	-0.346
-16	-0.624
-24	-0.862
-32	-1.067
-40	-1.253
-48	-1.427
-56	-1.595
-64	-1.763

19

η	i
-8	-0.356
-16	-0.651
-24	-0.903
-32	-1.128
-40	-1.333
-48	-1.540
-56	-1.732
-64	-1.932

$b_a = 60 \quad b_c = 190$

$b_a = 60 \quad b_c = 180$

$b_a = 60 \quad b_c = 160$

$b_a = 60 \quad b_c = 150$

18

η	i
-8	-0.367
-16	-0.673
-24	-0.940
-32	-1.181
-40	-1.410
-48	-1.631
-56	-1.855
-64	-2.087

17

η	i
-8	-0.372
-16	-0.686
-24	-0.962
-32	-1.213
-40	-1.453
-48	-1.700
-56	-1.931
-64	-2.183

16

η	i
-8	-0.386
-16	-0.718
-24	-1.013
-32	-1.292
-40	-1.564
-48	-1.837
-56	-2.123
-64	-2.436

15

η	i
-8	-0.395
-16	-0.737
-24	-1.047
-32	-1.342
-40	-1.633
-48	-1.931
-56	-2.246
-64	-2.586

$b_a = 60 \quad b_c = 140$

$b_a = 50 \quad b_c = 130$

$b_a = 50 \quad b_c = 120$

$b_a = 50 \quad b_c = 110$

1

η	i
-8	-0.405
-16	-0.760
-24	-1.086
-32	-1.400
-40	-1.715
-48	-2.051
-56	-2.400
-64	-2.780

2

η	i
-8	-0.462
-16	-0.950
-24	-1.200
-32	-1.540
-40	-1.973
-48	-2.231
-56	-2.621
-64	-3.055

3

η	i
-8	-0.474
-16	-0.881
-24	-1.254
-32	-1.620
-40	-2.000
-48	-2.403
-56	-2.860
-64	-3.363

4

η	i
-8	-0.491
-16	-0.920
-24	-1.322
-32	-1.726
-40	-2.151
-48	-2.622
-56	-3.154
-64	-3.767

$b_a = 50 \quad b_c = 100$

$b_a = 50 \quad b_c = 90$

$b_a = 50 \quad b_c = 80$

$b_a = 50 \quad b_c = 70$

5

η	i
-8	-0.510
-16	-0.967
-24	-1.410
-32	-1.860
-40	-2.354
-48	-2.912
-56	-3.556
-64	-4.314

6

η	i
-8	-0.536
-16	-1.027
-24	-1.517
-32	-2.040
-40	-2.624
-48	-3.306
-56	-4.115
-64	-5.100

7

η	i
-8	-0.568
-16	-1.106
-24	-1.667
-32	-2.283
-40	-3.005
-48	-3.873
-56	-4.937
-64	-6.260

8

η	i
-8	-0.610
-16	-1.214
-24	-1.872
-32	-2.637
-40	-3.571
-48	-4.744
-56	-6.236
-64	-8.160

$$b_a = 50 \quad b_c = 60$$

$$b_a = 50 \quad b_c = 50$$

$$b_a = 50 \quad b_c = 40$$

$$b_a = 50 \quad b_c = 35$$

9	
η	i
-8	-0.668
-16	-1.370
-24	-2.191
-32	-3.136
-40	-4.487
-48	-6.203
-56	-8.505
-64	-11.612

10	
η	i
-8	-0.754
-16	-1.612
-24	-2.692
-32	-4.137
-40	-6.154
-48	-9.014
-56	-13.113
-64	-19.013

11	
η	i
-8	-0.894
-16	-2.033
-24	-3.651
-32	-6.083
-40	-9.846
-48	-15.747
-56	-25.058
-64	-39.785

21	
η	i
-8	-1.001
-16	-2.387
-24	-4.521
-32	-7.983
-40	-13.744
-48	-23.423
-56	-39.762
-64	-67.413

$$b_a = 50 \quad b_c = 30$$

$$b_a = 40 \quad b_c = 25$$

$$b_a = 60 \quad b_c = 20$$

$$b_a = 40 \quad b_c = 15$$

12	
η	i
-8	-1.156
-16	-2.950
-24	-5.981
-32	-11.436
-40	-21.410
-48	-39.731
-56	-73.545
-64	-136.004

22	
η	i
-8	-1.460
-16	-3.974
-24	-8.974
-32	-18.906
-40	-39.737
-48	-83.180
-56	-173.901
-64	-363.440

13	
η	i
-8	-1.777
-16	-5.771
-24	-15.460
-32	-39.545
-40	-99.872
-48	-251.270
-56	-631.574
-64	-1586.923

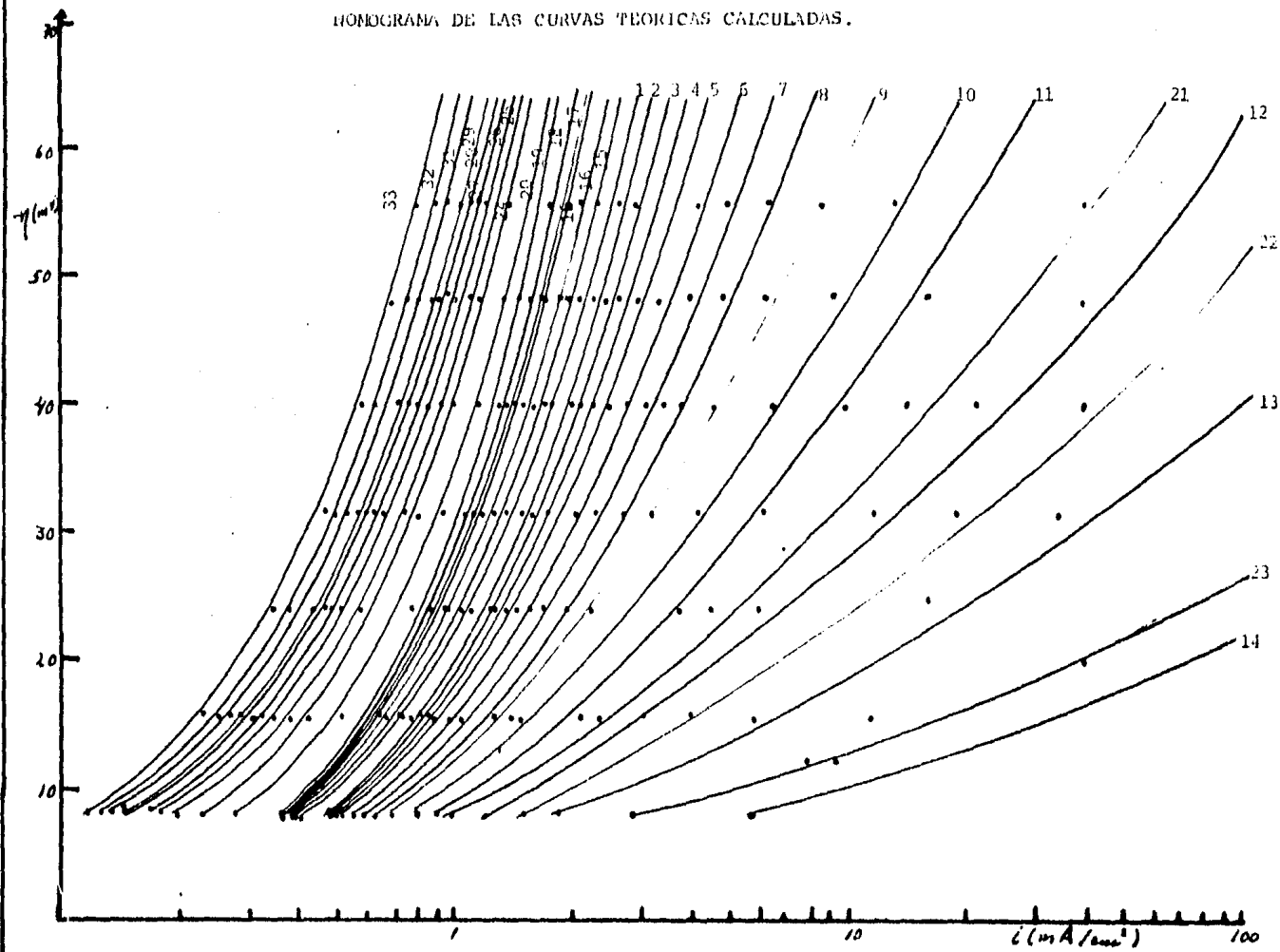
23	
η	i
-8	-2.785
-16	-11.267
-24	-37.586
-32	-136.000
-40	-464.573
-48	-1586.936
-56	-5420.059
-64	-18511.214

$$b_a = 60 \quad b_c = 10$$

14

η	i
-8	-5.577
-16	-39.296
-24	-251.041
-32	-1586.706
-40	-10016.395
-48	-63221.360
-56	-399033.130
-64	-2518565.300

HOMOGRAMA DE LAS CURVAS TEORICAS CALCULADAS.



C A P I T U L O I I I
P A R T E E X P E R I M E N T A L

1. INTRODUCCION.

La parte experimental de este trabajo consiste en obtener curvas de polarización, con el fin de calcular la velocidad de corrosión a partir de éstas. Se emplean los métodos de Extrapolación de Tafel, Polarización Lineal y Graviné--trico o Pruebas de Pérdida de Peso, para hacer una evaluación de un método Grá--fico el cual es propuesto por S.K. Roy y S.C. Sicar (Ref. 17), los cuales ba--san su proyecto en el trabajo de Stern-Geary y Wagner-Traud.

Roy y Sicar introducen este método como una técnica nueva la cual es más rá--pida con respecto a los métodos clásicos e igual de confiable.

Las técnicas clásicas tienen como parámetro de comparación a las medidas de la velocidad de corrosión obtenidas por el método gravimétrico que fué la pri--mera técnica que se utilizó para medir la velocidad de corrosión de los materi--ales. En nuestro caso observaremos que relación tiene el método gravimétrico,--al igual que las otras técnicas con respecto al método gráfico.

2. MATERIAL Y EQUIPO.

El material y equipo utilizados en este trabajo son descritos e ilustrados a continuación:

- 1) Potenciostato-Galvanostato Modelo 703B Chemical Electronics
- 2) Generador de Barrido Lineal (o de Señales) Chemical Electronics
- 3) Registrador X-Y YEW Modelo 3036

Estos dos últimos son integrados al potenciostato-galvanostato (Ver Fig. 7).

- 4) Celda de 3 Electrodo

Esta celda consta de: un matraz de 1 litro de capacidad, con 5 bocas, 4 de las cuales se emplean para introducir los 3 electrodos: un electrodo de traba--jo, un electrodo de referencia al cuál se le adapta un capilar de Luggin y un electrodo auxiliar o contraelectrodo (la celda emplea 2 electrodos auxiliares de grafito con el fin de mantener simétrico el campo eléctrico y el gradiente de potencial en la solución), la quinta boca es para un burbujeador con punta porosa, por medio del cual se introduce nitrógeno a la solución para desplazar el oxígeno existente en ella (Ver Fig. 8).

3. CONDICIONES DE TRABAJO.

Las condiciones de trabajo son:

- a) Muestras (material y condiciones en que se llevaron a cabo las pruebas)
- b) Medios de Corrosión y sus Concentraciones

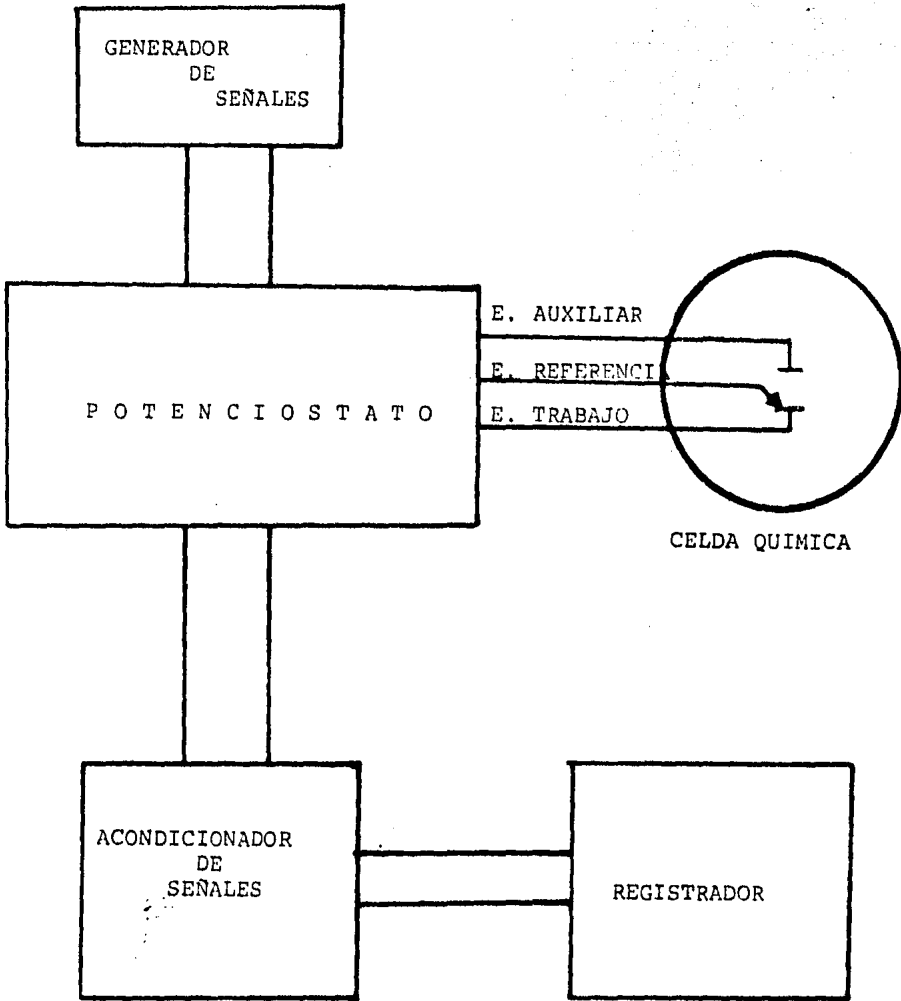


Fig. 7 Instrumental Electroquímico utilizado en las medidas de la velocidad de corrosión.

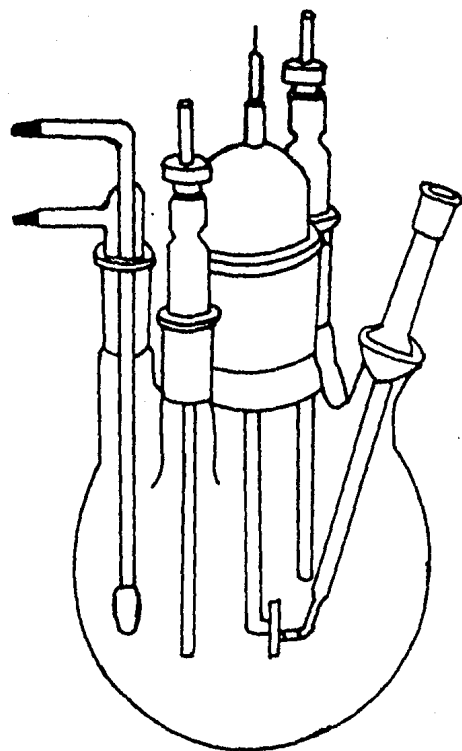


Fig. 8 Celda de Tres Electrodo con cinco bocas. Semejante a la celda Greene, modelo 9700.

- c) Temperatura del Sistema
- d) Tiempo de Medición
- e) Velocidad de Barrido del Voltaje
- f) Burbujeo de Nitrógeno
- g) Volúmen de la Solución

Para evitar las variaciones en los resultados y hacer una evaluación del mé todo de estudio se mantuvieron constantes todas estas condiciones en los expe- rimentos.

3.a) MUESTRAS.- La preparación de las muestras se realizó de la siguiente mane ra (Ver Ref. 1):

- 1) Se cortaron las muestras de los materiales seleccionados.
- 2) Se montaron las muestras en baquelita por duplicado para hacer los electro- dos de trabajo, en los métodos electroquímicos.
- 3) Se desbastaron todas las muestras con lija de agua del No. 120.
- 4) Se lijaron las superficies de las muestras con 4 tipos de lija de agua y se empezó con lija del No. 240 y se terminó con lija del No. 600.
- 5) Se pulieron a espejo las muestras con alúmina de 1.0μ y 0.05μ .
- 6) Se enjuagaron las muestras con agua bidestilada para eliminar a la alúmina por completo.
- 7) Se desengrasaron las superficies de las muestras con acetona y se secaron - con algodón.
- 8) Se midieron las dimensiones de las muestras, evitando hacer contacto direc- to con las manos para evitar que se engrasaran.
- 9) Se almacenaron las muestras en un desecador.
- 10) Se utilizaron las muestras lo más rápido posible para evitar que la humedad del medio ambiente alteraran los resultados.
- 11) Se pesaron las muestras ya preparadas cuando se utilizaron para el método - gravimétrico.

El material de trabajo es: cobre y un acero bajo carbón del tipo 5LX60, cu- yas composiciones son respectivamente:

COBRE	ACERO 5LX60	
99.9 % de Cu	C - 0.08 %	Mn - 0.034 %
	Si - 0.34 %	Ti - 0.005 %
	Mn - 1.39 %	Ni - 0.030 %
	S - 0.006 %	Cr - 0.011 %
	P - 0.022 %	Mo - 0.007 %
	Al - 0.043 %	Cu - 0.021 %

Dimensiones de las muestras para el método gravimétrico.

	COBRE	ACERO 5LX60
Largo	1.95 cm	2.45 cm
Ancho	1.25 cm	0.98 cm
Espesor	0.42 cm	0.30 cm
Area Expuesta	1.075 cm ²	0.993 cm ²

Dimensiones de los electrodos para los métodos electroquímicos.

	COBRE	ACERO 5LX60
Largo	1.3 cm	1.0 cm
Ancho	1.3 cm	0.5 cm
Area Expuesta	1.69 cm ²	0.5 cm ²

Peso de las muestras para el método gravimétrico.

MUESTRA	COBRE (g)	ACERO 5LX60 (g)
1	8.3049	5.3891
2	8.7290	6.1329
3	8.4632	5.8853
4	8.5552	6.2171
5	8.4292	6.2172

3.b) MEDIOS DE CORROSION Y SUS CONCENTRACIONES.- Se seleccionaron para los medios de corrosión al ácido sulfúrico (H₂SO₄) con una concentración 1 normal -- (1 N) y al ácido nítrico (HNO₃) con una concentración del 10 % (en volumen).

La preparación de los medios de corrosión es de acuerdo a la manera que se describe a continuación. Se utilizan reactivos (R.A.) para ello.

Acido Sulfúrico (H₂SO₄) 1 N .

$$D_{H_2SO_4} = 1.834 \text{ g/l}$$

$$V = m/D = (M.A./Eq)/D$$

$$V = (98/2) / 1.834$$

$$M.A. H_2SO_4 = 98 \text{ g}$$

$$V = 26.72 \text{ ml de } H_2SO_4$$

Se toman 26.72 ml de ácido sulfúrico los cuales se colocan en un matraz de 1 litro y se aforan a 1 litro con agua bidestilada y obtenemos una solución de ácido sulfúrico 1 normal.

Acido Nítrico (HNO_3) al 10 % (vol.).

Como esta solución está dada en porcentaje en volumen, lo que se hace es tomar una alícuota de 100 ml de ácido nítrico, los cuales se colocan en un matraz aforado de 1 litro y se aforan a 1 litro con agua bidestilada y obtenemos una solución de ácido nítrico al 10 % en volumen.

3.c) TEMPERATURA DEL SISTEMA.- Se mantiene constante a 25°C por medio de un baño termostático.

3.d) TIEMPO DE MEDICION.- El tiempo de medición depende del método -- empleado, para los electroquímicos su rango será de 5 a 20 min.

Con el fin de estabilizar el potencial de equilibrio, antes de empezar a -- correr las pruebas se hace una limpieza catódica en las muestras por un tiempo de 10 a 20 minutos.

3.e) VELOCIDAD DE BARRIDO DEL VOLTAJE.- La velocidad de barrido se mantuvo -- constante para todos los métodos electroquímicos y fué de 10 mV/min.

3.f) BURBUJEO DE NITROGENO.- Se hace burbujear nitrógeno por espacio de 1 hora antes de hacer las pruebas, obteniéndose así una atmósfera libre de oxígeno.

3.g) VOLUMEN DE LA SOLUCION.- El volumen de la solución de prueba se mantiene constante a 500 ml, con lo cual se aseguraba que el área expuesta de la muestra quedaba dentro de la solución.

4. DESARROLLO DEL TRABAJO EXPERIMENTAL.

A) Método Gravimétrico.

Las pruebas de pérdida de peso o método gravimétrico consisten en poner en contacto a las muestras preparadas (conociendo sus dimensiones y su peso) con el medio corrosivo durante cierto tiempo de exposición, después se limpian las muestras de los productos de corrosión y se vuelven a pesar.

La diferencia de peso y el tiempo de exposición son dos factores muy importantes para calcular la velocidad de corrosión de este método para lo cual se usa la ecuación 35 (Ver Cap. II, Secc.1).

$$\text{mpy} = \frac{\text{PE} \times 534}{A \times t \times D} \quad \text{Ec. (35)}$$

en dónde:

mpy = velocidad de corrosión (milipulgadas por año)

PE = pérdida de peso (mg)

A = área expuesta (plg^2)

t = tiempo de exposición (Hrs)

D = densidad del material (g/cm^3)

Una vez calculadas las velocidades de corrosión de las muestras se van a graficar la velocidad de corrosión en (mpy) vs el tiempo de exposición en (Hrs) se observará su comportamiento con respecto a los métodos electroquímicos para medir la velocidad de corrosión de los metales.

En el presente estudio se tuvo que adecuar un dispositivo para este método, como se muestra en la Fig. 9 .

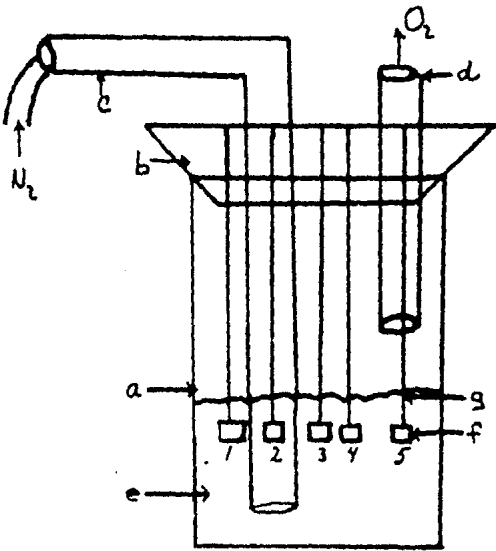


Fig. 9 . Dispositivo para las pruebas del Método Gravimétrico.

El dispositivo consta de:

- a) Un vaso deprecipitado de 1 litro
- b) Un tapón de hule con perforaciones
- c) Una conexión para burbujear nitrógeno
- d) Una conexión para la salida de oxígeno

- e) Medio corrosivo
- f) Muestras
- g) Medio de suspensión (Nylon)

El método de suspensión consiste en pasar un hilo de nylon a través de el - tapón de hule para suspender las muestras de cobre y del acero 5LX60, en diferentes dispositivos, evitando así las fugas de nitrógeno y la posible entrada de oxígeno.

CONDICIONES.

- a) Se burbujea nitrógeno las 168 horas que dura el experimento para mantener una atmósfera libre de oxígeno.
- b) Las muestras de cobre tendran ácido nítrico al 10 % (vol.) como medio corrosivo.

Las muestras del acero 5LX60 tendran ácido sulfúrico 1 N como medio corrosivo.

- c) Sus tiempos de exposición seran de: 4, 24, 72, 115 y 168 horas dentro del medio corrosivo (Ver Ref. 1).
- d) Su temperatura se mantiene constante a 25°C por medio de un baño termostático.
- e) Su presión es la atmosférica (535 mm Hg).
- f) Su volumen se mantiene constante a 600 ml.
- g) A las muestras se les da un pulido a espejo para tener un mejor control sobre las pruebas.

B) METODO DE POLARIZACION LINEAL (R_p).

El método de polarización lineal consiste en trazar la tangente ($\Delta E/\Delta I$) a la curva de polarización en el potencial de corrosión (E_{corr}), la I_{corr} está relacionada con R_p por la ecuación de Stern y Geary.

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)I_{corr}} = R_p \quad \text{Ec. (49)}$$

en dónde:

$\Delta E/\Delta I$ es la tangente de corrosión y tiene unidades de resistencia.

b_a y b_c son las pendientes de Tafel anódica y catódica, las cuales - deben ser determinadas previamente antes de trazar la curva de polarización, - para que una vez que se conozcan sus valores se sustituyan en la ecuación 49 (Ver Cap. II, Secc.2).

En el caso de una reacción sencilla controlada por transferencia de carga, los cambios en los valores de b_a y b_c son mínimos por lo que se puede asumir que los valores promedio de b_a y b_c son los de 0.12 volts, representando al sistema de corrosión, por lo tanto la ecuación 49 se reduce a (Ver Ref.3):

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{0.026}{I_{\text{corr}}}$$

$$I_{\text{corr}} = \frac{0.026}{\Delta E / \Delta I} \quad \text{Ec. (49)}$$

Una vez conocidas las gráficas de las curvas se utiliza la Ec.57 para conocer la intensidad de corrosión, la cual nos ayuda a conocer la velocidad de corrosión, por medio de la Ec. 58

$$\text{mpy} = \frac{0.129 (55.8) I_{\text{corr}}}{2D} \quad \text{Ec. (58)}$$

en dónde:

mpy = velocidad de corrosión del metal (milipulgadas por año)

I_{corr} = intensidad de corriente ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

D = densidad del metal (g/cm^3)

En el presente estudio, se prepararon probetas del material en estudio, que fueron cobre y acero 5LX60, en la forma de electrodos y se les somete a una preparación hasta llegar a un pulido a espejo.

Una vez terminadas se les dará una limpieza catódica de acuerdo a las siguientes características y se trazaran las curvas catódicas después de terminar la limpieza.

Limpieza Catódica Durante 15 min para Cobre en HNO_3 al 10 % (vol.).

$$V = 400.1 \text{ mV}$$

$$I = 65.416 \text{ mA}/\text{cm}^2$$

$$A = 1.69 \text{ cm}^2$$

$$R = 99.5 \text{ ohms}$$

$$T = 25^\circ\text{C}$$

E.R. = Electrodo de Calomel Saturado

Al medio corrosivo se le burbujeo nitrógeno durante 60 min antes de la prueba durante ella.

Condiciones para Obtener la Curva Catódica Después de la Limpieza.

$$A = 1.69 \text{ cm}^2$$

$$R = 99.5 \text{ ohms}$$

$$T = 25^\circ\text{C}$$

E.R. = Electrodo de Calomel Saturado

Vel. de Barrido = 10 mV/min

Limpieza Catódica Durante 15 min para el Acero 5LX60 en H_2SO_4 1 N.

$$V = 800 \text{ mV}$$

$$I = 44 \text{ mA/cm}^2$$

$$A = 0.5 \text{ cm}^2$$

$$R = 99.4 \text{ ohms}$$

$$T = 25^\circ\text{C}$$

E.R. = Electrodo de Calomel Saturado

Al medio corrosivo se le burbujeo nitrógeno durante 60 min antes de la prueba y durante ella.

Condiciones para Obtener la Curva Catódica Después de la Limpieza.

$$A = 0.5 \text{ cm}^2$$

$$R = 99.4 \text{ ohms}$$

$$T = 25^\circ\text{C}$$

E.R. = Electrodo de Calomel Saturado

Vel. de Barrido = 10 mV/min

C) METODO DE EXTRAPOLACION DE TAFEL.

El método consiste en la extrapolación de las rectas de Tafel anódica y/o - catódica correspondientes a una reacción de corrosión controlada por transferencia de carga, permitiendo determinar la densidad de corriente de corrosión, I_{corr} al potencial de corrosión (E_{corr}). Por medio de la Ec. 58, obtenemos la velocidad de corrosión (CapII, Sec. 3, Ref13).

Al igual que en el anterior método, se lleva a una limpieza catódica de acuerdo a las siguientes características.

Limpieza Catódica Durante 15 min para Cobre en HNO_3 al 10 % (vol.).

$$V = 400.1 \text{ mV}$$

$$I = 65.416 \text{ mA/cm}^2$$

$$A = 1.69 \text{ cm}^2$$

R = 10 ohms

T = 25°C

E.R. = Electrodo de Calomel Saturado

Al medio corrosivo se le burbujeo nitrógeno durante 60 min antes de la prueba y durante ella.

Condiciones para Obtener la Curva Catódica Después de la Limpieza.

A = 1.69 cm²

R = 10 ohms

T = 25°C

E.R. = Electrodo de Calomel Saturado

Vel. de Barrido = 10 mV/min

Limpieza Catódica para el Acero 5LX60 en H₂SO₄ 1N.

V = 300 mV

I = 44 mA/cm²

A = 0.5 cm²

R = 99.4 ohms

T = 25°C

E.R. = Electrodo de Calomel Saturado

Al medio corrosivo se le burbujeo nitrógeno durante 60 min antes de la prueba y durante ella.

Condiciones para Obtener la Curva Catódica Después de la Limpieza.

A = 0.5 cm²

R = 99.4 ohms

T = 25°C

E.R. = Electrodo de Calomel Saturado

Vel. de Barrido = 10 mV/min

D) METODO GRAFICO.

Este método consiste en el trazo de una curva catódica en un rango de potencial estrecho (60 mV), la cual se compara con las curvas teóricas - trazadas por este método (Cap. II, Secc. 4; Ref. 17). Se encuentra una curva con la cual coincide y se obtiene así la velocidad de corrosión y las pendientes de Tafel anódica y catódica.

Al igual que en los métodos anteriores, los electrodos son pulidos a espejo y a continuación se les da una limpieza catódica.

Limpieza Catódica Durante 15 min para Cobre en HNO_3 al 10 % (vol.)

$$V = 400 \text{ mV}$$

$$I = 65.416 \text{ mA/cm}^2$$

$$A = 1.69 \text{ cm}^2$$

$$R = 99.5 \text{ ohms}$$

$$T = 25^\circ\text{C}$$

E.R. = Electrodo de Calomel Saturado

Al medio corrosivo se le burbujeo nitrógeno durante 60 min antes de la prueba y durante ella.

Condiciones para Obtener la Curva Catódica Después de la Limpieza.

$$A = 1.69 \text{ cm}^2$$

$$R = 99.5 \text{ ohms}$$

$$T = 25^\circ\text{C}$$

E.R. = Electrodo de Calomel Saturado

Vel. de Barrido = 10 mV/min

Limpieza Catódica Durante 15 min para el Acero 5LX60 en H_2SO_4 1 N.

$$V = 800 \text{ mV}$$

$$I = 44 \text{ mA/cm}^2$$

$$A = 0.5 \text{ cm}^2$$

$$R = 99.4 \text{ ohms}$$

$$T = 25^\circ\text{C}$$

E.R. = Electrodo de Calomel Saturado

Al medio corrosivo se le burbujeo nitrógeno durante 60 min antes de la prueba y durante ella.

Condiciones para Obtener la Curva Catódica Después de la Limpieza.

$$A = 0.5 \text{ cm}^2$$

$$R = 99.4 \text{ ohms}$$

$$T = 25^\circ\text{C}$$

Vel. de Barrido = 10 mV/min

Una vez obtenidos los datos experimentales se haran las gráficas en papel

semilogaritmico para poder compararlos con las curvas teóricas calculadas por este método (Ver Cap. II, Secc. 4 y Cap. IV).

C A P I T U L O I V
R E S U L T A D O S

TABLA 1

RESULTADOS DE LAS PERDIDAS DE PESO DE COBRE EN HNO_3 AL 10% (vol.).

MUESTRAS	TIEMPO DE EXPOSICION (Hrs)	PERDIDA DE PESO (mg)
1	4	5.4
2	24	31.1
3	72	70.1
4	115	163.7
5	168	195.7

TABLA 2

RESULTADOS DE LAS PERDIDAS DE PESO DEL ACERO 51X60 EN H_2SO_4 1N.

MUESTRAS	TIEMPO DE EXPOSICION (Hrs)	PERDIDA DE PESO (mg)
1	3	35.8
2	24	253.4
3	72	787.5
4	115	1410.6
5	168	2153.2

Calculo de la Velocidad de Corrosión Para el Método Gravimétrico.

De acuerdo a los resultados anteriores obtenidos de las pruebas para el método gravimétrico se calcula la velocidad de corrosión en función a la ecuación 35 (Ver Cap. II, Secc.1, Ref. 1).

$$\text{mpy} = \frac{\text{PE} \times 534}{\text{A} \times \text{t} \times \text{D}} \quad \text{Ec. (35)}$$

Se sustituyen los datos de cada muestra en esta ecuación y se obtiene la velocidad de corrosión de cada una de las muestras.

Se debe de tener cuidado de calcular el tiempo y la pérdida de peso reales y no las aparentes o acumulativas para sustituir en esta ecuación, en nuestro caso haremos dos tablas de cada una de las muestras en las -- cuales tendremos : en una de ellas la velocidad de corrosión acumulativa y en la otra la velocidad de corrosión real.

La acumulativa es cuando se toma en cuenta el tiempo acumulativo al -- igual que la pérdida de peso, en la real el tiempo como la pérdida de pe so de cada muestra serán restadas de la muestra anterior.

Una vez obtenidos los datos se haran las gráficas de velocidad de --- corrosión vs tiempo de exposición.

TABLA 3

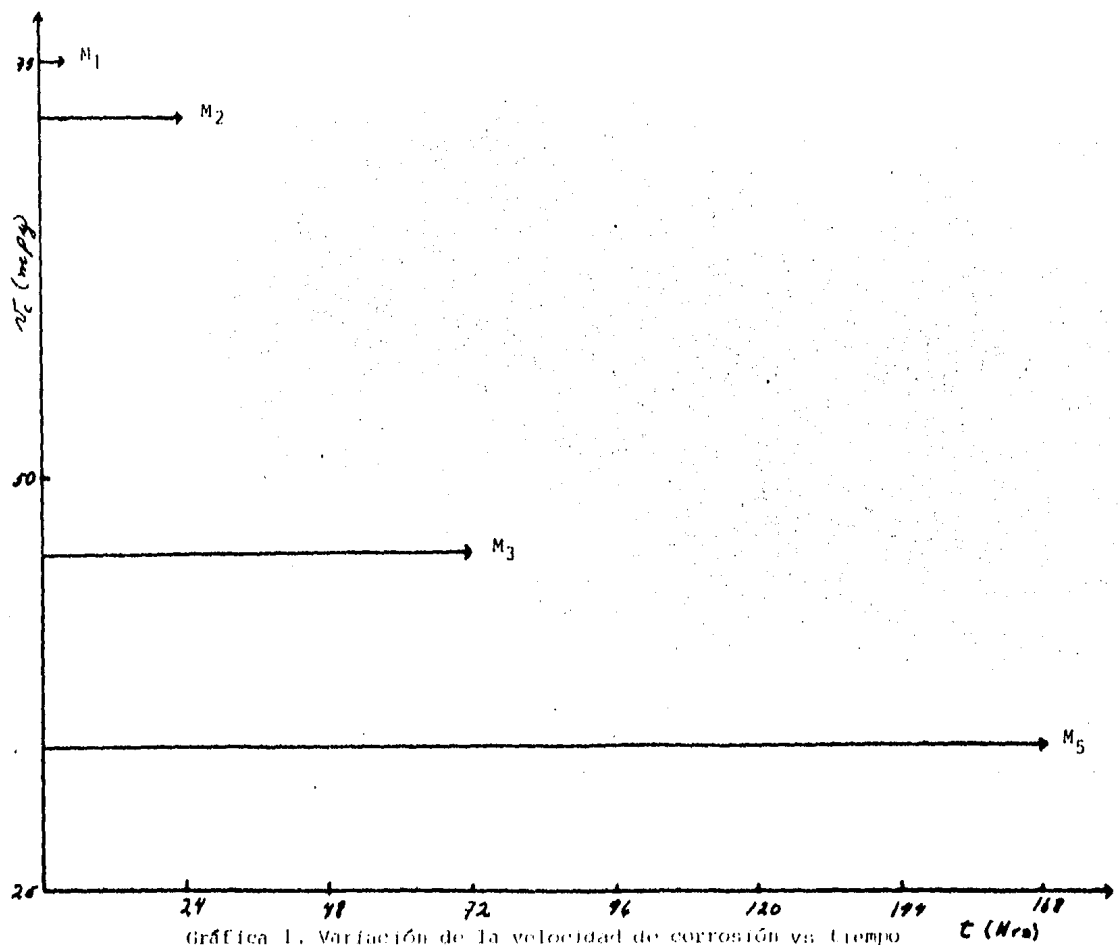
RESULTADOS DE LA VELOCIDAD DE CORROSION PARA EL COBRE EN HNO_3 AL 10 %.

MUESTRAS	VELOCIDAD DE CORROSION (mpy)	TIEMPO (Hrs)
1	75.35	4
2	71.72	24
3	45.35	72
4	121.49	115
5	33.70	168

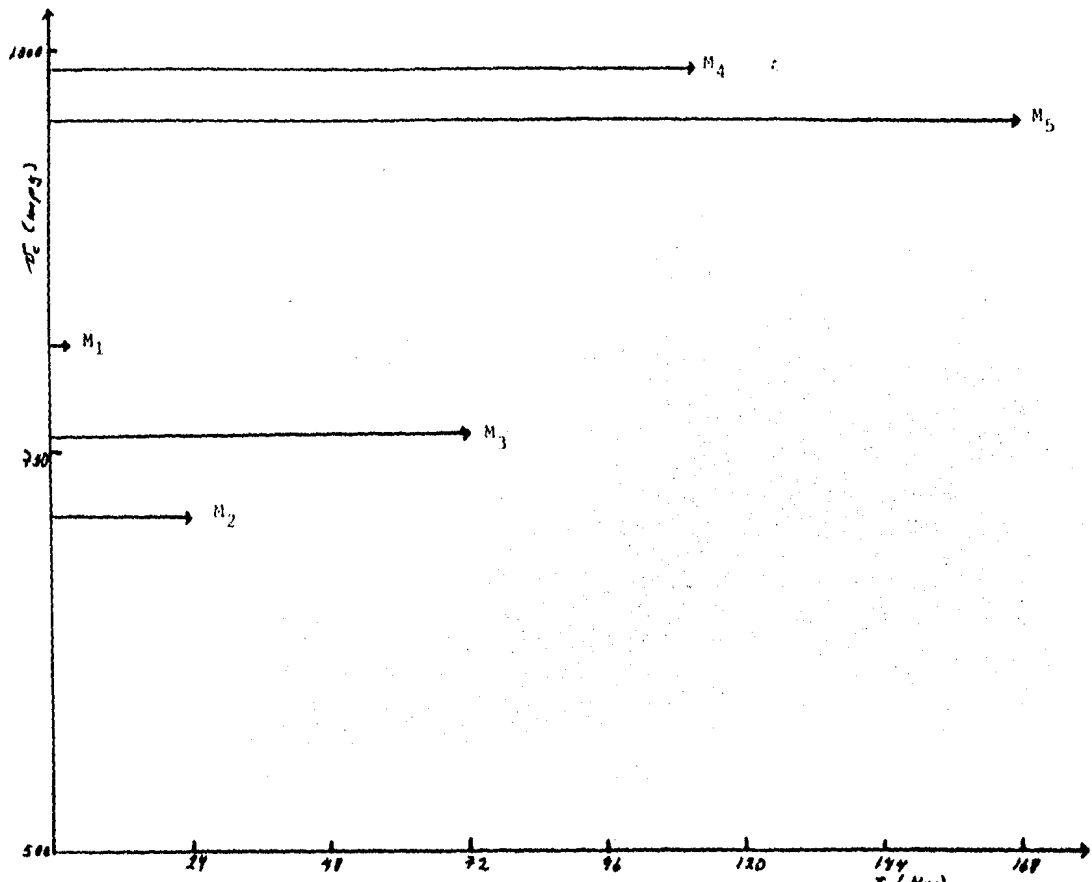
TABLA 4

RESULTADOS DE LA VELOCIDAD DE CORROSION PARA EL ACERO 5LX60 EN H_2SO_4 1N.

MUESTRAS	VELOCIDAD DE CORROSION (mpy)	TIEMPO (Hrs)
1	822.07	3
2	708.37	24
3	760.40	72
4	990.62	115
5	957.85	168



Gráfica 1. Variación de la velocidad de corrosión vs. tiempo obtenida por el Método Gravimétrico para el cobre en ácido nítrico al 10 %.



Gráfica 2. Variación de la velocidad de corrosión vs tiempo obtenida por el Método Gravimétrico para el acero 51X60 en ácido sulfúrico 1 N.

TABLA 5

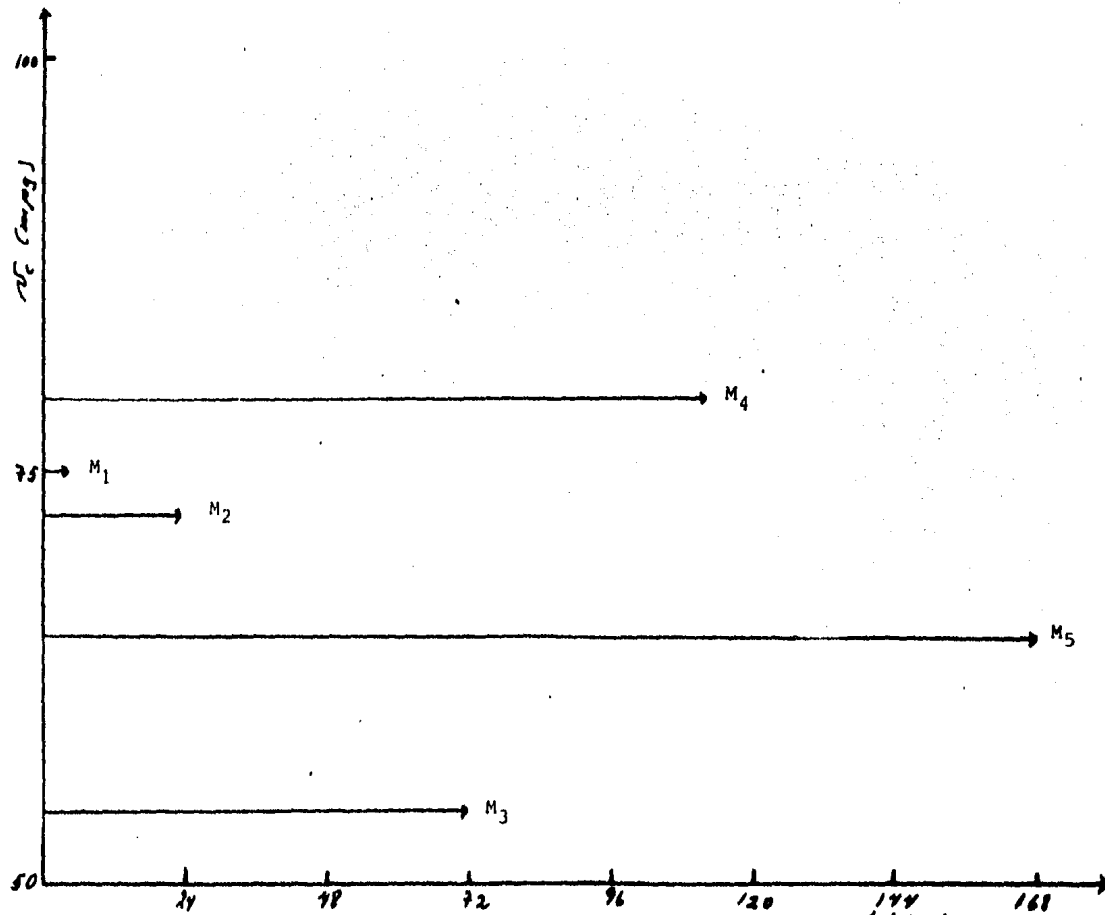
RESULTADOS DE LA VELOCIDAD DE CORROSION ACUMULATIVA PARA EL COBRE
EN HNO_3 AL 10 %.

MUESTRAS	VELOCIDAD DE CORROSION (mpy)	TIEMPO (Hrs)
1	75.35	4
2	72.33	24
3	54.34	72
4	79.45	115
5	65.02	168

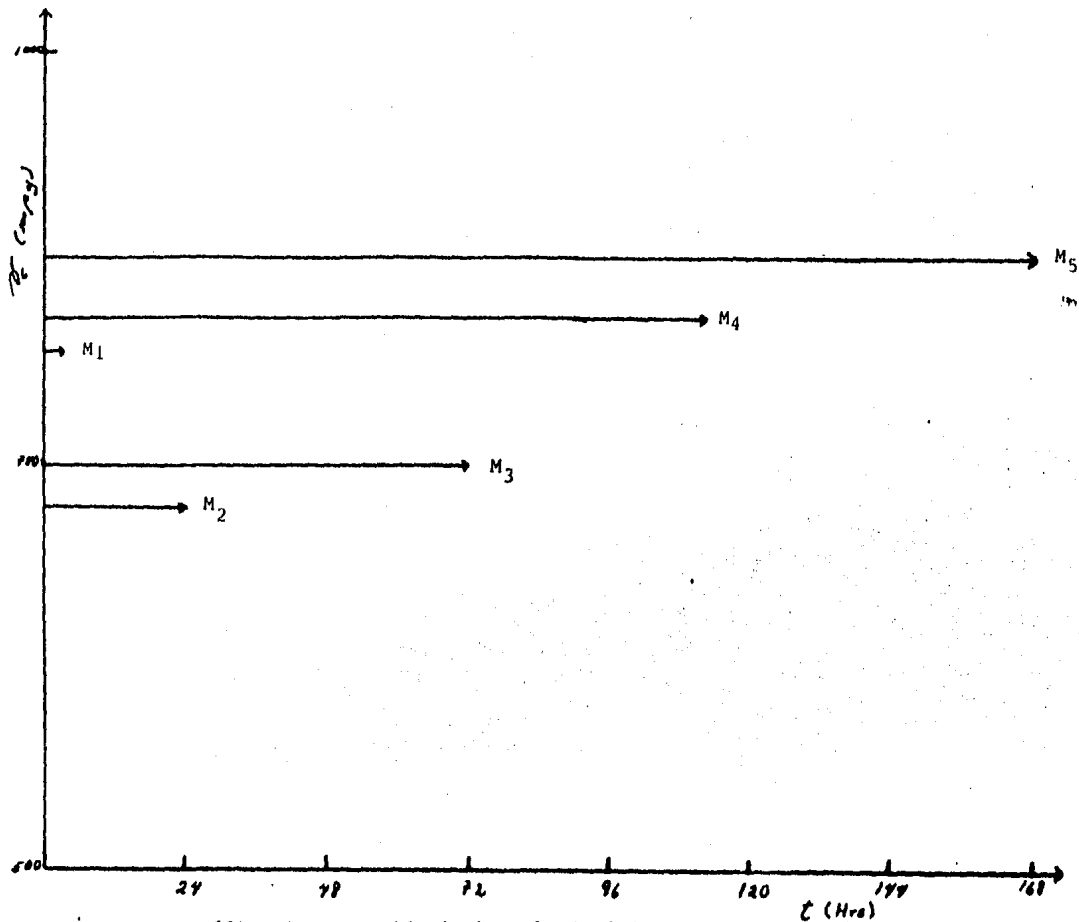
TABLA 6

RESULTADOS DE LA VELOCIDAD DE CORROSION ACUMULATIVA PARA EL ACERO
5LX60 EN H_2SO_4 1N.

MUESTRAS	VELOCIDAD DE CORROSION (mpy)	TIEMPO (Hrs)
1	822.07	3
2	721.80	24
3	747.72	72
4	838.54	115
5	876.18	168



Gráfica 3. Variación de la velocidad de corrosión Acumulativa vs. tiempo obtenida por el Método Gravimétrico para el cobre en ácido nítrico al 10 V.

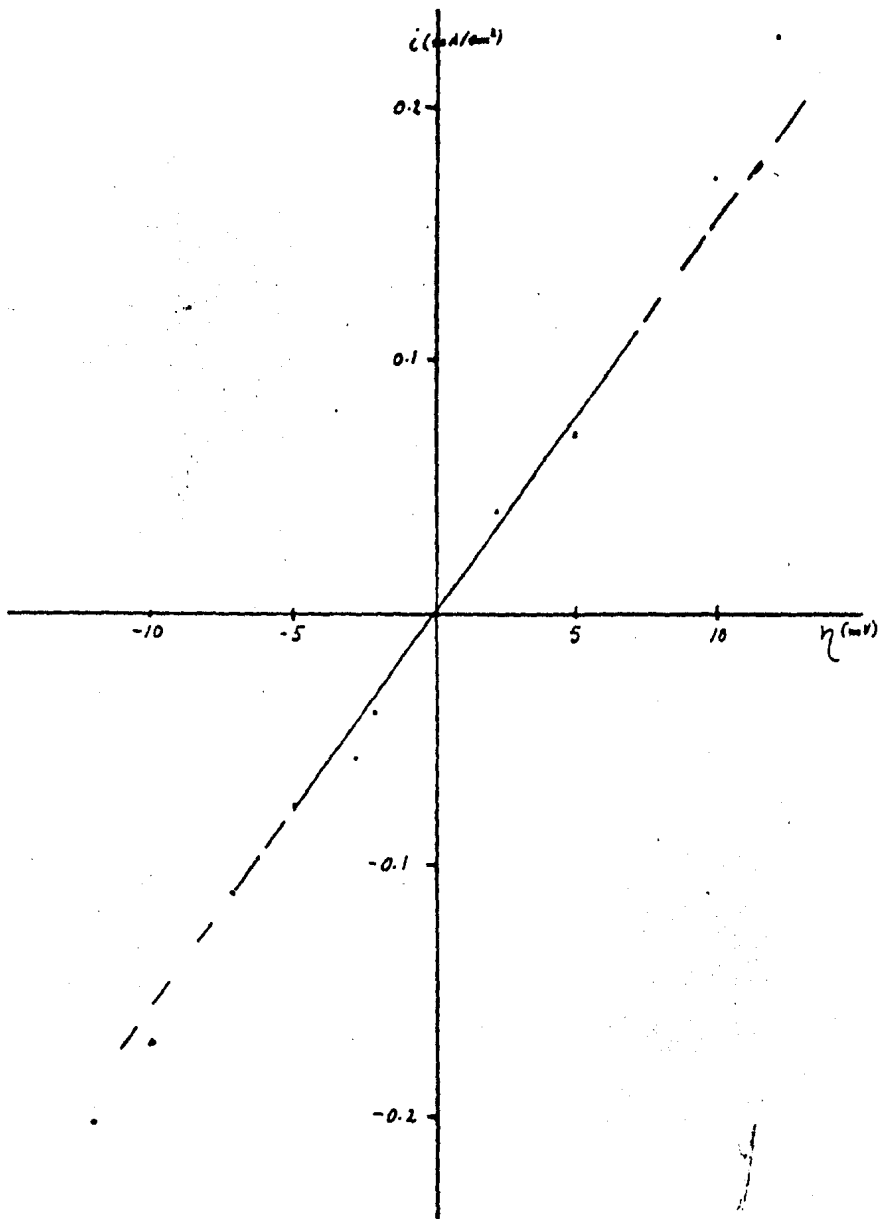


Gráfica 4. Variación de la velocidad de corrosión Acumulativa vs tiempo obtenida por el Método Gravimétrico para el acero 5LX60 en ácido nítrico 1N.

TABLA 7

RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DEL METODO DE POLARIZACION LINEAL DE COBRE EN HNO_3 10%.

η mV	i mA/cm ²
+ 15.0	+0.275
+ 12.5	+0.217
+ 10.0	+0.170
+ 7.5	+0.110
+ 5.0	+0.070
+ 2.5	+0.040
0.0	0.000
- 2.5	-0.040
- 5.0	-0.076
- 7.5	-0.110
- 10.0	-0.170
- 12.5	-0.202
- 15.0	-0.230

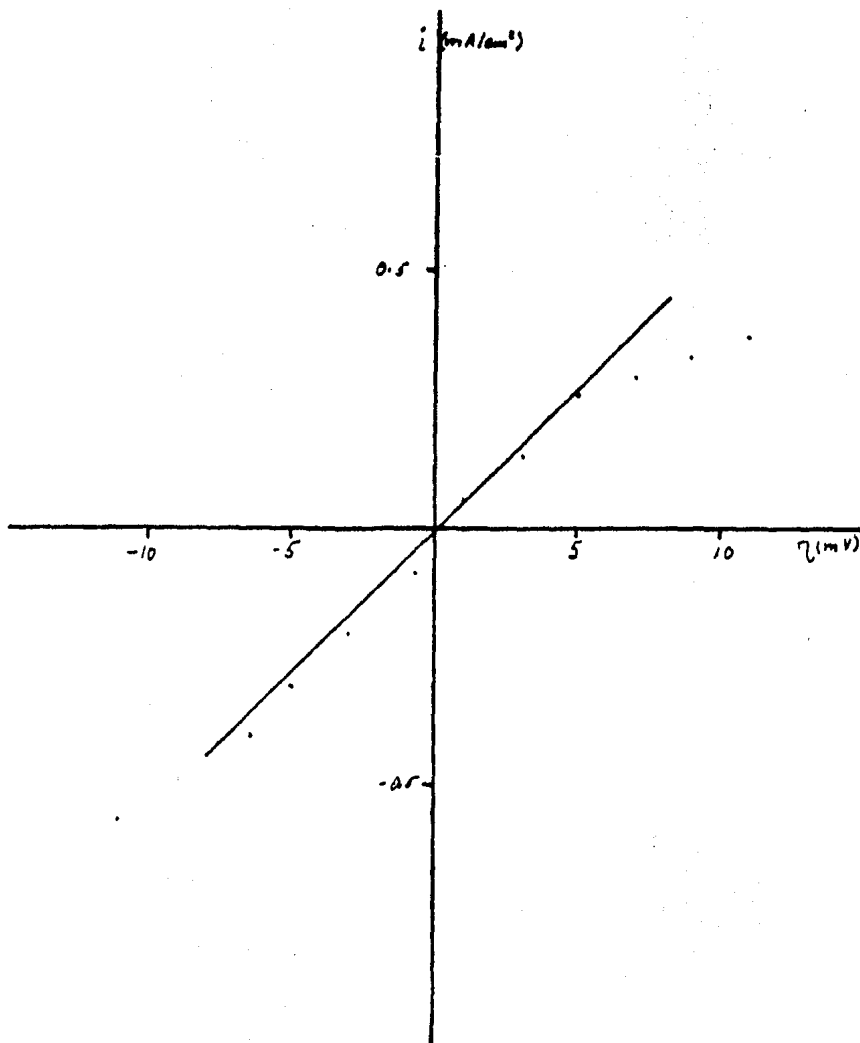


Gráfica 5. Resultados Experimentales para el cobre en ácido nítrico 10% trabajando con el Método de Polarización Lineal.

TABLA 3

RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DEL METODO DE POLARIZACION LINEAL DEL ACERO 5LX60 EN
 H_2SO_4 1 N.

η mV	i mA/cm ²
+ 17.0	+ 6.438 x 10 ⁻¹
+ 15.0	+ 5.432 x 10 ⁻¹
+ 13.0	+ 4.628 x 10 ⁻¹
+ 11.0	+ 3.822 x 10 ⁻¹
+ 9.0	+ 3.420 x 10 ⁻¹
+ 7.0	+ 3.018 x 10 ⁻¹
+ 5.0	+ 2.616 x 10 ⁻¹
+ 3.0	+ 1.410 x 10 ⁻¹
+ 1.0	+ 6.040 x 10 ⁻²
0.0	0.000
- 1.0	- 8.048 x 10 ⁻²
- 3.0	- 2.012 x 10 ⁻¹
- 5.0	- 3.018 x 10 ⁻¹
- 7.0	- 4.024 x 10 ⁻¹
- 9.0	- 4.829 x 10 ⁻¹
- 11.0	- 5.634 x 10 ⁻¹
- 13.0	- 6.641 x 10 ⁻¹
- 15.0	- 7.244 x 10 ⁻¹
- 17.0	- 8.853 x 10 ⁻¹

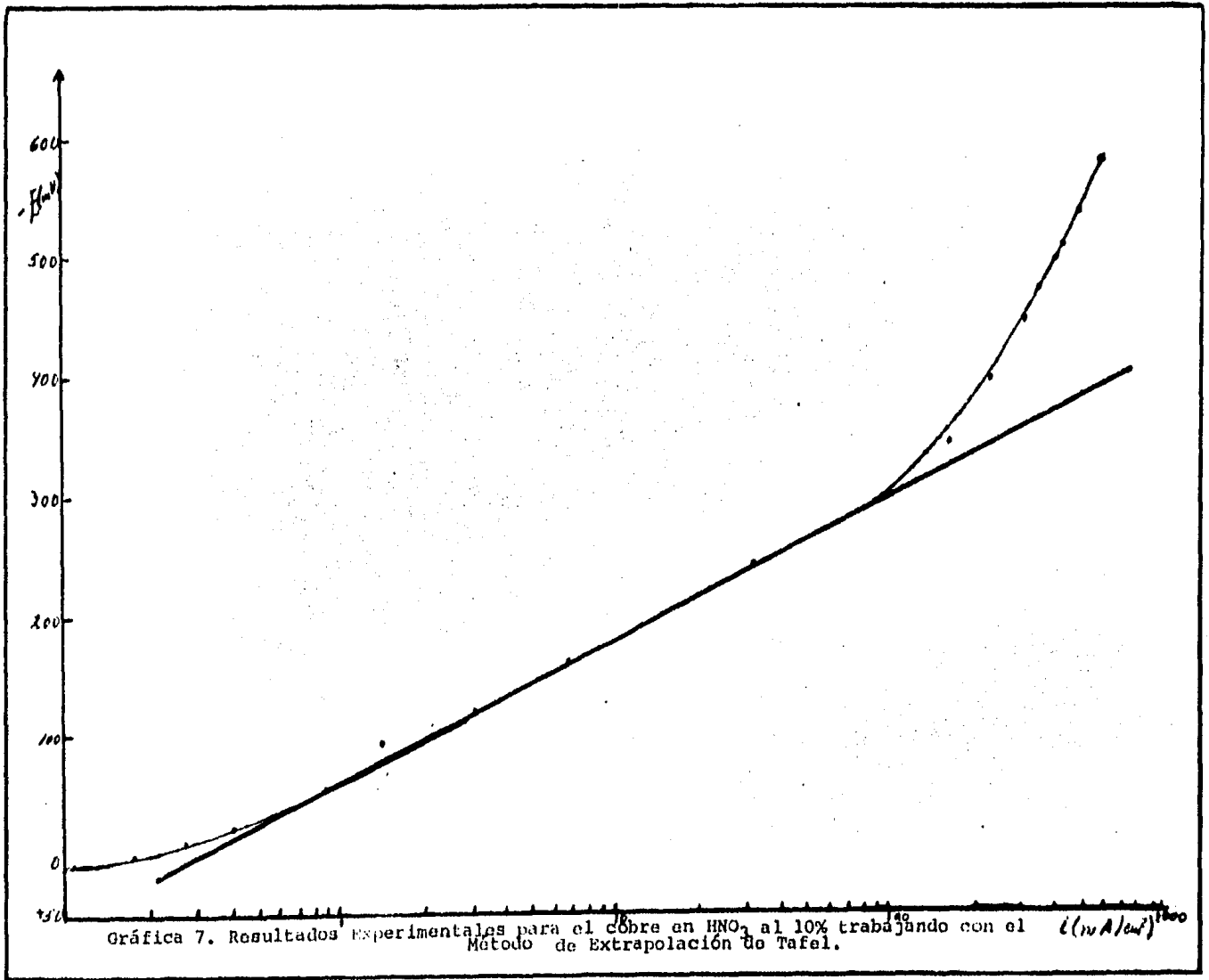


Gráfica 6. Resultados Experimentales para el acero 5LX60 en ácido sulfúrico 1N trabajando con el Método de Polarización Lineal.

TABLA 9

RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DEL METODO DE EXTRAPOLACION DE TAFEL PARA EL COBRE
EN HNO_3 10%.

E mV	i mA/cm ²
- 6	+0.000
- 94	+1.472
- 144	+2.960
- 194	+5.917
- 244	+29.586
- 294	+85.800
- 344	+171.598
- 394	+230.770
- 444	+316.568
- 494	+402.367
- 544	+488.166
- 584.13	+547.337



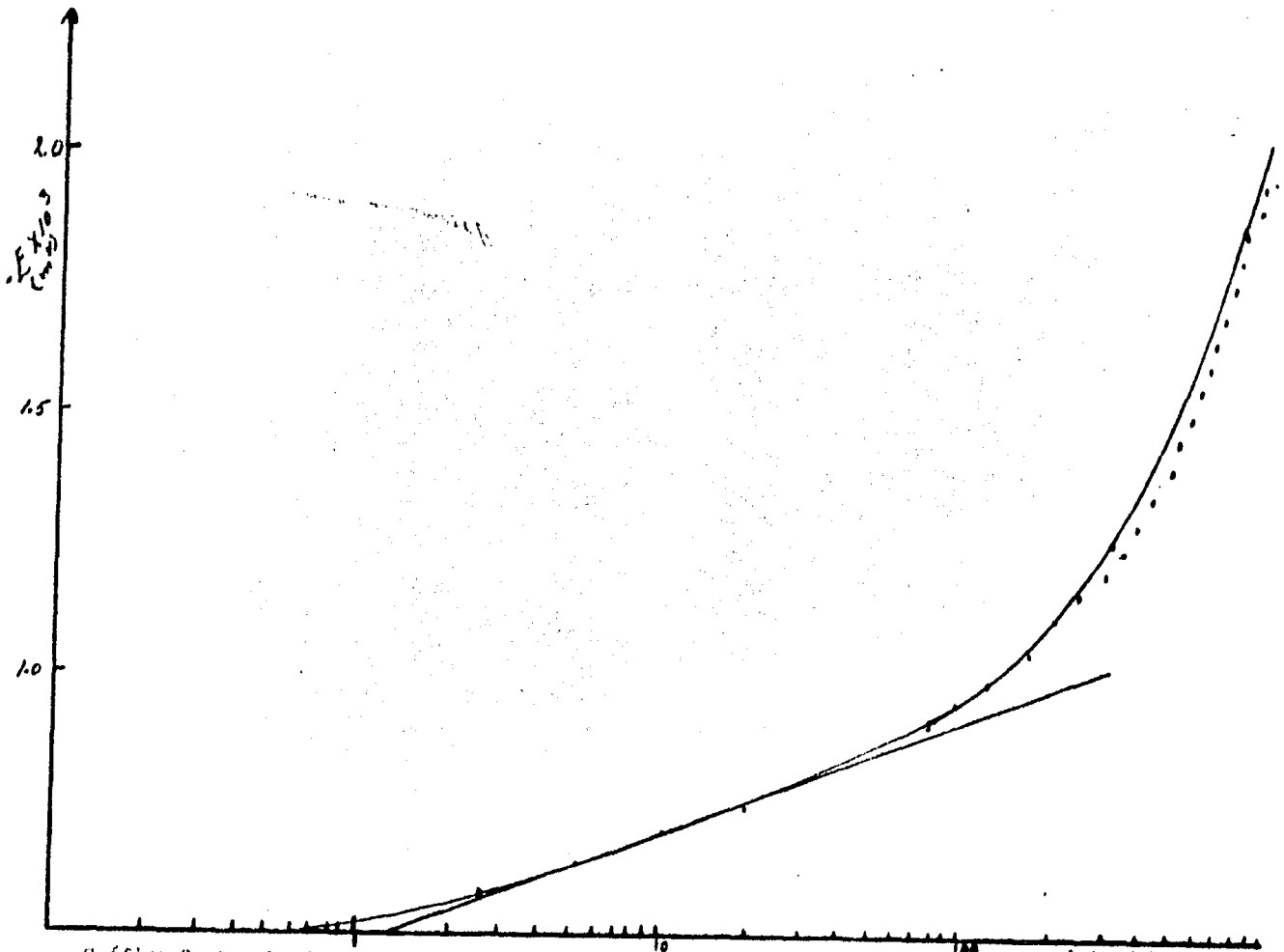
Gráfica 7. Resultados Experimentales para el cobre en HNO₃ al 10% trabajando con el Método de Extrapolación de Tafel. I (mA/cm²) vs t (min)

TABLA 10

RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DEL METODO DE EXTRAPOLACION DE TAFEL PARA EL
ACERO 5LX60 EN H_2SO_4 1N.

E mV * 10^3	i mA / cm^2
- 0.5188	+0.000
- 0.5288	+2.000 x 10^{-1}
- 0.5388	+4.024 x 10^{-1}
- 0.5488	+5.835 x 10^{-1}
- 0.5588	+8.048 x 10^{-1}
- 0.5688	+1.026
- 0.5788	+1.400
- 0.5888	+1.570
- 0.5988	+1.932
- 0.6088	+2.213
- 0.6188	+2.616
- 0.6688	+5.594
- 0.7188	+10.790
- 0.7688	+19.920
- 0.8088	+28.470
- 0.8588	+43.700
- 0.9088	+69.420
- 0.9588	+99.400
- 1.0088	+128.600
- 1.0588	+179.100
- 1.1088	+223.300
- 1.1588	+269.600
- 1.2088	+311.700
- 1.2588	+354.500
- 1.3088	+400.400
- 1.3588	+446.700
- 1.4088	+493.000
- 1.4588	+531.200
- 1.5088	+575.500
- 1.5588	+601.600
- 1.6088	+668.000
- 1.6588	+716.300

- 1.7088	+758.600
- 1.7588	+802.800
- 1.8086	+857.100
- 1.8588	+909.500
- 1.9088	+947.700
- 1.9588	+986.000
- 1.9620	+1006.000

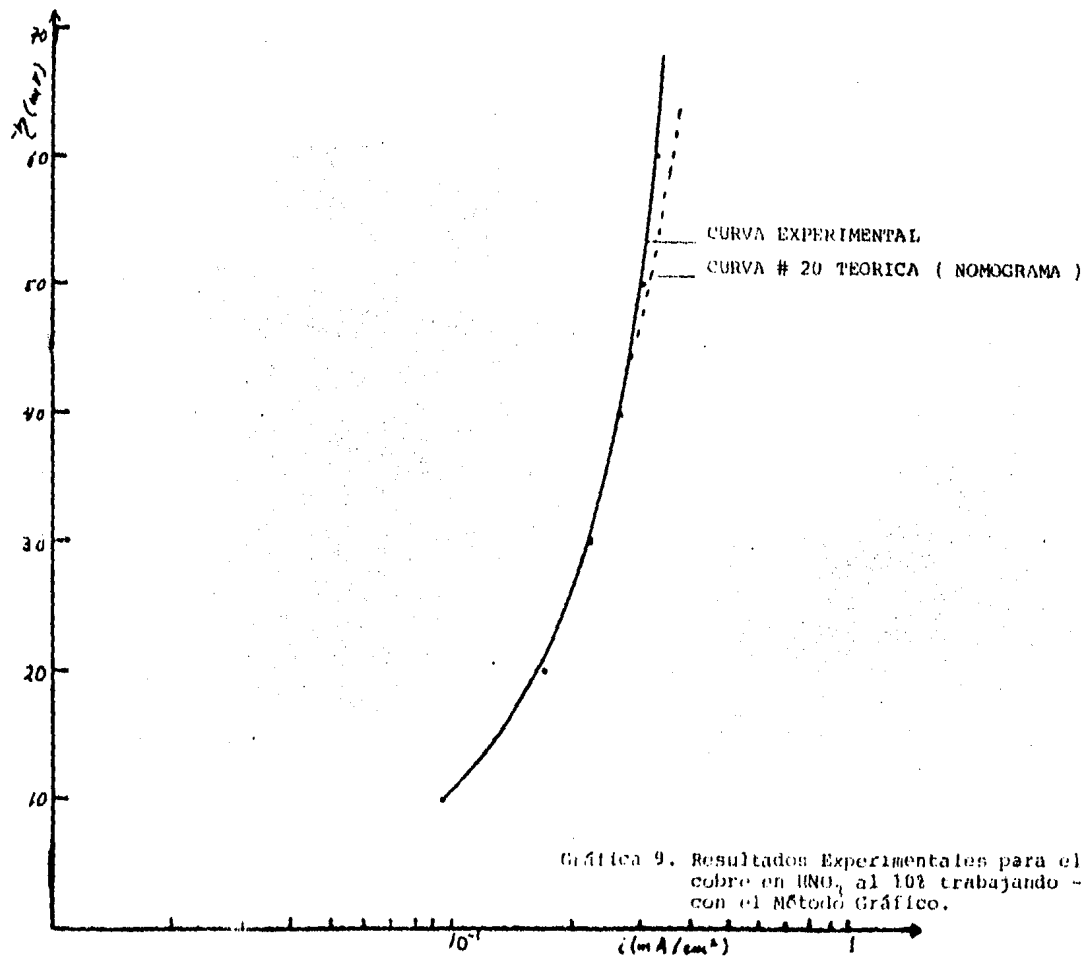


Gráfica 8. Resultados Experimentales para el acero SLX60 en H₂SO₄ 1N trabajando con el Método de Extrapolación de Tafel.

TABLA 11

RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DEL METODO GRAFICO DEL COBRE EN HNO_3 10%.

η mV	i mA / cm ²
0.000	0.000
-10.000	$+9.650 \times 10^{-2}$
-20.000	$+1.710 \times 10^{-1}$
-30.000	$+2.230 \times 10^{-1}$
-40.000	$+2.650 \times 10^{-1}$
-50.000	$+3.030 \times 10^{-1}$
-60.000	$+3.350 \times 10^{-1}$
-70.000	$+3.800 \times 10^{-1}$
-80.000	$+4.260 \times 10^{-1}$
-90.000	$+4.850 \times 10^{-1}$

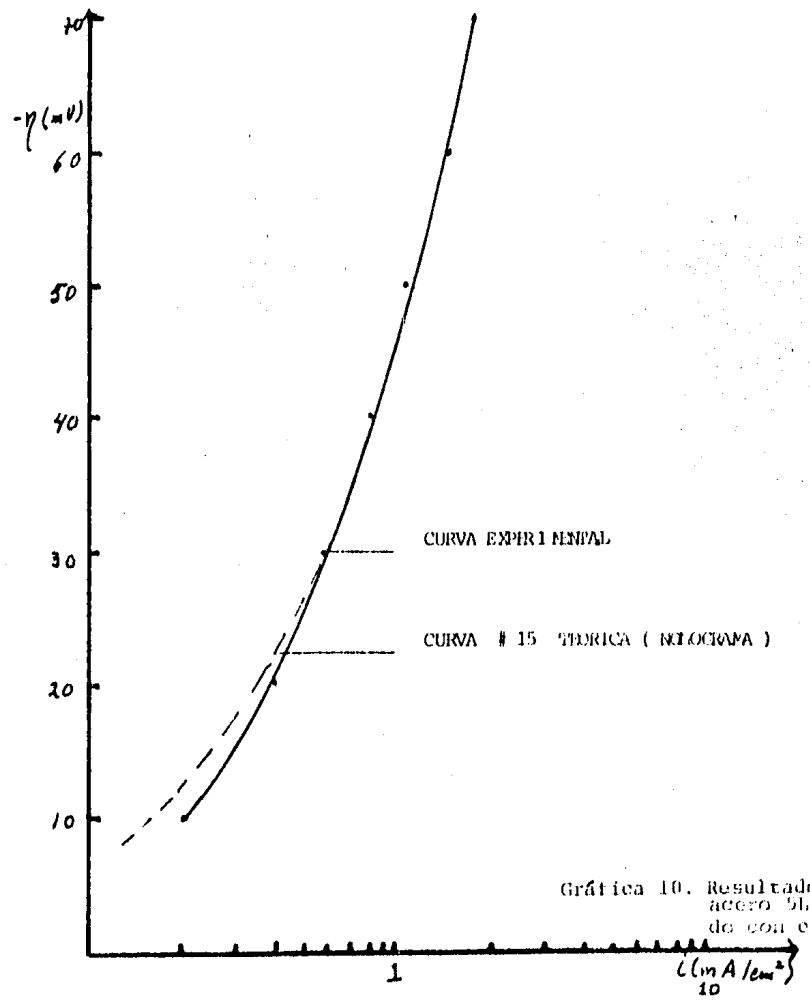


Gráfica 9. Resultados Experimentales para el cobre en HNO₃ al 10% trabajando con el Método Gráfico.

TABLA 12

RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DEL METODO GRAFICO PARA EL ACERO 5LX60 EN
 H_2SO_4 1N.

η mV	i mA / cm ²
0.000	0.000
-10.000	$+2.000 \times 10^{-1}$
-20.000	$+4.024 \times 10^{-1}$
-30.000	$+5.835 \times 10^{-1}$
-40.000	$+8.048 \times 10^{-1}$
-50.000	+1.026
-60.000	+1.400
-70.000	+1.570
-80.000	+1.932
-90.000	+2.213
-100.000	+2.616



Gráfica 10. Resultados Experimentales para el acero 5LX60 en H₂SO₄ IN trabajando con el Método Gráfico.

TABLA 13

RESULTADO DE LAS VELOCIDADES DE CORROSION DEL COBRE OBTENIDAS POR
LOS DIFERENTES METODOS.

METODO	VELOCIDAD DE CORROSION (mpy)
GRAVIMETRICO (4 Hrs)	75.350
POLARIZACION LINEAL	159.776
EXTRAPOLACION DE TAFEL	161.757
GRAFICO	141.537

TABLA 14

RESULTADO DE LAS VELOCIDADES DE CORROSION DEL ACERO 51X60 OBTENIDAS
POR LOS DIFERENTES METODOS.

METODO	VELOCIDAD DE CORROSION (mpy)
GRAVIMETRICO (3 Hrs)	822.070
POLARIZACION LINEAL	619.082
EXTRAPOLACION DE TAFEL	618.166
GRAFICO	595.271

TABLA 15

PORCENTAJE DE ERROR DEL METODO GRAFICO CON RESPECTO A LOS DIFERENTES
METODOS EMPLEADOS PARA EL COBRE.

METODO	% DE ERROR
GRAVIMETRICO (4 Hrs)	103.585
POLARIZACION LINEAL	11.415
EXTRAPOLACION DE TAFEL	12.500

TABLA 16

PORCENTAJE DE ERROR DEL METODO GRAFICO CON RESPECTO A LOS DIFERENTES
METODOS EMPLEADOS PARA EL ACERO 5LX60.

METODO	% DE ERROR
GRAVIMETRICO (3 Hrs)	30.229
POLARIZACION LINEAL	3.846
EXTRAPOLACION DE TAFEL	3.703

C A P I T U L O V
CONCLUSIONES

DISCUSION.

Se ha evaluado un método gráfico para calcular las velocidades instantáneas de corrosión y a su vez las pendientes de Tafel anódica (b_a) y catódica (b_c) partiendo de una curva de polarización catódica. La comparación de los resultados obtenidos para los sistemas estudiados cobre en ácido nítrico al 10% (Cu/HNO_3) y acero inoxidable 51X60 en ácido sulfúrico 1N (Acero 51X60 H_2SO_4) han sido reportados en las tablas 13, 14, 15 y 16 del capítulo anterior. De la tabla 16 observamos que el porcentaje de error del método gráfico propuesto con respecto a la técnica de polarización lineal y a la extrapolación de Tafel para el sistema Cu/HNO_3 es de 11.4 y 12.51 respectivamente. Existe una gran discrepancia en los resultados obtenidos con respecto al método gravimétrico la cual es de 13.8.

Para el sistema Acero 51X60 H_2SO_4 el porcentaje de error de este método gráfico con respecto al de polarización lineal y extrapolación de Tafel es de 3.8 y 3.7 respectivamente. Nuevamente existe una variación notable al comparar el método con el método gravimétrico la cual nos da una diferencia del 22.21.

De los resultados obtenidos de los dos sistemas ensayados se suiere que este método gráfico puede compararse favorablemente con las técnicas electroquímicas de polarización lineal y extrapolación de Tafel, siendo su porcentaje de error con respecto a ellas aceptable. Este método gráfico puede ser utilizado para determinar los valores de las pendientes de Tafel anódicas a partir de los datos de polarización, simplificando entonces las medidas experimentales. El método gráfico presenta una ventaja sobre el método de polarización lineal en el sentido de que además de ser muy rápido y simple, evita la necesidad de tener una región lineal mínima para ciertos sistemas, dándonos además los valores de las pendientes de Tafel instantáneas al proceso de corrosión estudiado. En otras técnicas, dichos valores se asumen que son constantes aunque en realidad varían considerablemente con el tiempo, con la composición del material y del electrolito, así como también con el tratamiento térmico del material.

No se puede decir lo mismo del método gravimétrico el cual por lo general muestra un porcentaje elevado de error con respecto a los métodos electroquímicos convencionales y por lo tanto con respecto al método gráfico. Esta diferencia surge de problemas inherentes en la técnica gravimétrica.

A continuación y a manera de discusión se presentan las ventajas y desventajas de los métodos más comunes para evaluar velocidades de corrosión.

VENTAJAS DEL METODO GRAVIMETRICO.

- 1.- Evita el uso de equipos electrónicos, muchas veces no asequible en plantas, para arrojar resultados por medios electroquímicos (Ref. 29).
- 2.- Es económico por tanto es la alternativa más inmediata a los métodos electroquímicos (Ref. 30).
- 3.- No es necesario conocimientos de las técnicas potencioestáticas electroquímicas - para la evaluación de la velocidad de corrosión (Ref. 30).

DESVENTAJAS DEL METODO GRAVIMETRICO.

- 1.- El método no proporciona una velocidad instantánea de corrosión (Ref. 19).
- 2.- Las medidas que se llevan a cabo en diferentes períodos de tiempo no son muy confiables debido a que en el inicio, la velocidad de corrosión en los testigos puede llegar a ser hasta tres veces mayor que la registrada posteriormente (Ref. 2, 18).
- 3.- El método gravimétrico es poco sensible para detectar cambios primarios durante los primeros instantes en un proceso de corrosión (Ref. 5).
- 4.- A mayor tiempo de exposición en el método gravimétrico da un porcentaje mayor de error (Ref. 30).
- 5.- Los tiempos de exposición son muy grandes comparados con los empleados por otras técnicas (Ref. 20).
- 6.- La exactitud de las mediciones de pérdida de peso dependerán de la exactitud de la balanza en que se pesan las muestras, ya que dicha balanza debe tener un error mínimo de 0.5 mg (Ref. 1).
- 7.- Stern y Weisert en su artículo nos dicen que el método gravimétrico es cuantitativo sólo cuando el proceso de corrosión produce un ataque muy uniforme (Ref. 5).
- 8.- Cuando en el método gravimétrico la velocidad de corrosión es muy pequeña no se detecta cambio alguno en la pérdida de material (Ref. 5).
- 9.- El método gravimétrico presenta dificultades al medir la velocidad de corrosión cuando los productos de corrosión son insolubles (Ref. 5).
- 10.- Un manejo inadecuado de las muestras en las medidas de pérdida de peso afectan su velocidad de corrosión debido a que se expondrían capas nuevas del material, con lo cual la velocidad de corrosión sería irregular y por lo tanto irreproducible (Ref. 5).
- 11.- Es un método el cual afecta el área real de la superficie del metal y es más no

table cuando tiene preferencia por el límite de grano (Ref. 5).

- 12.- Es un método en el cual se tiene que tener un control preciso de la temperatura en el sistema durante los períodos largos de exposición (Ref. 2, 5).

VENTAJAS DEL METODO DE POLARIZACION LINEAL.

- 1.- Es una técnica la cual mide velocidades de corrosión instantáneas (Ref. 19).
- 2.- Todos los autores que utilizan esta técnica nos dicen que es una técnica muy rápida para evaluar la velocidad de corrosión ya que se realiza en menos de 10 minutos (Ref. 3, 5, 8, 11, 13, 16, 17, 18).
- 3.- Es una técnica la cual no altera la superficie del electrodo (Ref. 5, 7 y 11).
- 4.- Se utiliza esta técnica para muestras que se corroen rápidamente (Ref. 2, 3, - 16).
- 5.- Es una técnica no destructiva (Ref. 7, 8)
- 6.- Al obtener la densidad de corriente por esta técnica, ésta puede ser referida - directamente a la velocidad de corrosión (Ref. 11).
- 7.- Es una técnica " in situ ", es decir que se puede efectuar en el lugar dónde se trabaja (Ref. 26).
- 8.- Por medio de esta técnica se miden velocidades de corrosión muy bajas (0.1 mpy), dónde las técnicas convencionales no pueden ser usadas debido a que son insuficientes en sensibilidad (Ref. 8, 14, 16, 19).
- 9.- Por medio de esta técnica se pueden estudiar los materiales, los cuales estan - fabricados de una forma especial (Ref. 5).
- 10.- Utilizando esta técnica, basta un intervalo pequeño de corriente para causar -- una polarización en el electrodo y realizar la medición de la velocidad de ---- corrosión en cualquier intervalo de tiempo (Ref. 5, 16). Esta técnica relaciona de una manera simple los valores de E y i , y por consiguiente la velocidad de - corrosión.
- 11.- Butler y Armstrong demuestran que cuando a un electrodo se le aplican sobrepotenciales pequeños, ligeramente alejados del potencial de corrosión (E_{corr}) --- éstos son una función lineal de la corriente aplicada. Esta misma relación lineal de el potencial y la corriente es presentada por Wagner - Traud en su artículo (Ref. 15).
- 12.- Por medio de esta técnica los datos experimentales han demostrado ser reproducibles (Ref. 13, 14, 18).
- 13.- No es necesario aplicar correcciones a las corrientes de corrosión obtenidas por

medio de este método (Ref. 13).

- 14.- Esta técnica al usar rangos pequeños de sobrepotencial (10-15 mV) lo que hace es minimizar los efectos de interferencia posibles a la competencia de las reacciones o a la modificación en el mecanismo de los procesos de corrosión como fué demostrado por LeRoy (Ref. 16).

DESVENTAJAS DEL METODO DE POLARIZACION LINEAL.

- 1.- Autores como Barnartt, Oldham y Mansfield demuestran que al tener rangos tan pequeños de potencial como $\pm 5, 10$ mV de el potencial de corrosión (E_{corr}) no necesariamente se debe de esperar una relación lineal de la gráfica de sobrepotencial (η) vs intensidad de corriente (I), ya que la curva experimental depende de la diferencia de los valores de las pendientes de Tafel anódica (b_a) y catódica (b_c) y puede llegar a desviarse de la linealidad sin llegar a cursar todo el rango (Ref. 5, 9, 11, 13, 16, 19).
- 2.- Skold y Larson demostraron que sin los valores propios de las pendientes de Tafel (b_a y b_c) se tendrá un error en la densidad de corriente (I_{corr}) ya que depende directamente de ellas (Ref. 20). Además los valores de las pendientes de Tafel deben de permanecer constantes (Ref. 5), ya que en muchos casos estos parámetros varían durante el proceso mismo de corrosión.
- 3.- Al suponer los valores de las pendientes de Tafel o extraerlos de la literatura para la evaluación del método de polarización lineal puede acarrear como consecuencia un error en la lectura de la densidad de corriente (I_{corr}) (Ref. 11).
- 4.- Mac Donald demostró que la resistencia de polarización o técnica de polarización lineal varía grandemente con la velocidad de barrido del potencial, ya que da un valor de polarización aparente (Ref. 18).
- 5.- Syrett y Mac Donald demostraron que no se usan valores grandes del sobrepotencial en ésta técnica debido a que se alteraría la morfología y la naturaleza de la superficie de la muestra (Ref. 18).
- 6.- LeRoy demuestra que al haber agitación o un cambio de temperatura cambian la forma de las curvas, por lo tanto cambian las pendientes de Tafel anódica y catódica. Observa también que hay pequeñas curvaturas en el rango de potencial de 10 - 20 mV desplazados del potencial de corrosión (E_{corr}) (Ref. 16).

- 7.- LeRoy nos indica que se tiene que corregir la caída óhmica en estas mediciones de la velocidad de corrosión, ya que en algunos casos suelen ser grandes y afectan a nuestras mediciones (Ref. 15).
- 8.- Stern nos dice que solamente si la corriente anódica y la corriente catódica -- son iguales, se obtendrá una línea recta (Ref. 6).
- 9.- En esta técnica, al igual que en otras, las medidas de polarización lineal son afectadas debido al grado de adsorción de los productos intermedios de la reacción (Ref. 26).
- 10.- Stern y Weisert nos dicen que la velocidad de corrosión al ser medida instantáneamente por este método, es afectada cuando el medio de corrosión se altera debido precisamente al proceso mismo de corrosión (Ref. 20).
- 11.- El método no puede usarse en donde existan procesos de oxidación diferentes al proceso de disolución del metal (Ref. 5).
- 12.- En medio ácido se presentan histéresis en las curvas de polarización obtenidas por este método (Ref. 7, 13, 26).

VENTAJAS DEL METODO DE EXTRAPOLACION DE TAFEL.

- 1.- El uso de este método permite medir la velocidad de corrosión rápidamente (Ref. 2, 3, 4).
- 2.- El método mide velocidades de corrosión muy pequeñas (Ref. 1, 2, 3, 4).
- 3.- El método mide velocidades de corrosión de sistemas difíciles de inspeccionar -- (ya sea que estén ocultos, cerrados, tuberías, etc.) (Ref. 2, 3, 5, 14).
- 4.- El uso de este método permite la determinación de los parámetros cinéticos de -- las reacciones controladas por transferencia de carga (Ref. 7, 11, 33).
- 5.- En muchos sistemas que presentan corrosión uniforme las velocidades de corrosión determinadas por este método presentan una buena concordancia con los resultados obtenidos para las mediciones en la pérdida de peso (Ref. 25, 33, 34).
- 6.- Para muchos sistemas se ha verificado experimentalmente que la relación lineal de $\log i$ vs $\log i$ se mantiene hasta en un rango de 2 ciclos logarítmicos de la corriente (Ref. 7).

DESVENTAJAS DEL METODO DE EXTRAPOLACION DE TAFEL.

- 1.- Este método es usado para sistemas que contienen un sólo proceso de reducción --

- ya que al existir más procesos se distorsiona dicha región (Ref. 3, 7, 16, 30).
- 2.- Para algunos sistemas, el uso de este método en la región catódica presenta problemas de polarización por concentración (Ref. 3, 6, 7).
 - 3.- El uso de este método exige sobrepotenciales de polarización altos existiendo una relación lineal entre el sobrepotencial (η) y el logaritmo de la corriente ($\text{Log } i$) (Ref. 3, 11).
 - 4.- El uso de éste método exige que el proceso electroquímico a medir este gobernado exclusivamente por transferencia de carga.
 - 5.- El sobrepotencial elevado empleado por éste método puede alterar seriamente la morfología (y por ende, el área específica) del electrodo, sobre todo en la rama anódica.

VENTAJAS DEL METODO GRAFICO.

- 1.- Al obtener el trazo gráfico de la curva al mismo tiempo se obtiene la velocidad de corrosión y las pendientes de Tafel anódica y catódica (Ref. 17).
- 2.- Compite en sensibilidad y exactitud con otros métodos electroquímicos convencionales (Ref. 30).
- 3.- Es un método más rápido que otras técnicas existentes (Ref. 30).

DESVENTAJAS DEL METODO GRAFICO.

- 1.- No se aplica para sistemas que sufren desviaciones de la conducta de Tafel a sobrepotenciales muy pequeños (Ref. 30).

En este estudio se presentan ensayos experimentales del método gráfico el cual puede ser aplicado de una manera rutinaria a un número grande de materiales en diversas soluciones.

Los resultados que se dan a continuación en forma de tablas de sobrepotenciales (η) vs densidad de corriente (i) y sus respectivas gráficas (Curvas Experimentales) son ilustrativas de ésta técnica.

CURVAS EXPERIMENTALES

M A T E R I A L

M E D I O Y C O N D I C I O N E S

1) Acero bajo carbono	Agua de la llave, 25°C, aereada, sin agitar
2) Acero 304	Ac. Acético Glacial 100%, 25°C, deaereada, sin agitar
3) Acero 316	Ac. Acético Glacial 100%, 25°C, deaereada, sin agitar
4) Acero 304	Ac. Crómico 10%, 25°C, deaereada, sin agitar
5) Acero 316	Ac. Crómico 10%, 25°C, deaereada, sin agitar
6) Acero 316	Cloruro Férrico 40%, 25°C, deaereado, agitado
7) Acero 304	Ac. Nítrico 65%, 25°C, deaereado, sin agitar
8) Acero 316	Ac. Nítrico 65%, 25°C, deaereado, sin agitar
9) Acero 304	Ac. Nítrico 99%, 25°C, deaereado, sin agitar
10) Acero 316	Ac. Nítrico 99%, 25°C, deaereado, sin agitar
11) Acero 304	Hidróxido de Potasio 50%, 80°C, aereado, agitado
12) Acero 316	Hidróxido de Potasio 50%, 80°C, aereado, agitado
13) Acero 304	Carbonato-Bicarbonato de Sodio 1N, 25°C, aereado, sin agitar
14) Acero 316	Carbonato-Bicarbonato de Sodio 1N, 25°C, aereado, sin agitar
15) Acero 304	Cloruro de Sodio 3%, 25°C, aereado, sin agitar
16) Acero 316	Cloruro de Sodio 3%, 25°C, aereado, sin agitar
17) Acero 304	Ac. Sulfúrico 75%, 25°C, aereado, sin agitar
18) Acero 316	Ac. Sulfúrico 75%, 25°C, aereado, sin agitar
19) Acero 304	Ac. Sulfúrico 75%, 80°C, aereado, sin agitar
20) Acero 316	Ac. Sulfúrico 75%, 80°C, aereado, sin agitar
21) Hierro Puro	Ac. Sulfúrico 1N, 25°C, aereado, sin agitar
22) Acero bajo carbono	Agua de mar sintética, 25°C, aereada, sin agitar
23) Aluminio	Ac. Acético Glacial 100%, 80°C, deaereada, sin agitar
24) Cobre	Ac. Acético Glacial 100%, 80°C, deaereada, sin agitar

- | | |
|------------|--|
| 25) Cobre | Ac. Fosfórico 8.4%, 25°C, deaereada, sin agitar |
| 26) Cobre | Hidróxido de Amonio 1N, 25°C, aereada, sin agitar |
| 27) Estaño | Carbonato de Sodio 0.5M, 25°C, aereado, sin agitar |
| 28) Estaño | Hidróxido de Sodio 0.5M, 25°C, aereado, sin agitar |

CURVA EXPERIMENTAL

CURVA DEL NOMOGRAMA

1	22
2	9
3	22
4	9
5	22
6	8
7	8
8	8
9	8
10	6
11	7
12	4
13	11
14	10
15	7
16	8
17	22
18	24
19	11
20	7
21	8
22	4
23	13
24	26
25	8
26	8
27	9
28	7

η	i	η	i	η	i	η	i
18.0	0.210	17.0	0.160	15.0	0.590	19.0	0.138
22.0	0.300	28.8	0.345	25.1	1.010	27.5	0.210
27.0	0.450	34.9	0.500	34.0	1.420	23.0	0.280
33.9	0.700	43.9	0.700	46.0	2.120	40.0	0.360
43.0	1.120	53.0	1.100	55.0	2.700	49.0	0.490
47.5	1.440	-	-	64.0	3.350	61.2	0.710
13 $b_a = 50$ $b_c = 40$		14 $b_a = 50$ $b_c = 50$		15 $b_a = 50$ $b_c = 80$		16 $b_a = 50$ $b_c = 70$	
$i_{corr} = 0.11\text{mA/cm}^2$		$i_{corr} = 0.09\text{mA/cm}^2$		$i_{corr} = 0.54\text{mA/cm}^2$		$i_{corr} = 0.095\text{mA/cm}^2$	
mpy = 50.11		mpy = 40.85		mpy = 246.01		mpy = 43.12	

η	i	η	i	η	i	η	i
12.0	0.180	30.0	0.115	7.0	26.000	10.0	25.000
18.0	0.310	37.4	0.139	9.0	33.500	26.0	40.000
27.0	0.800	45.0	0.162	13.2	46.000	19.6	51.800
33.0	1.400	53.2	0.185	17.2	65.000	27.2	79.000
42.5	3.000	60.0	0.210	20.4	88.000	30.0	82.000
51.0	5.800	65.2	0.225	-	-	36.0	100.000
17 $b_a = 40$ $b_c = 25$		18 $b_a = 90$ $b_c = 240$		19 $b_a = 50$ $b_c = 40$		20 $b_a = 50$ $b_c = 80$	
$i_{corr} = 0.056\text{mA/cm}^2$		$i_{corr} = 0.13\text{mA/cm}^2$		$i_{corr} = 31\text{mA/cm}^2$		$i_{corr} = 36\text{mA/cm}^2$	
mpy = 25.51		mpy = 59.00		mpy = 14123.05		mpy = 16338.92	

η	i	η	i	η	i	η	i
11.8	1.920	12.8	0.345	14.0	0.840	10.0	4.600
23.8	4.400	15.0	0.410	18.8	1.500	16.8	7.230
33.9	6.980	21.8	0.600	29.6	4.800	23.0	10.200
41.5	9.700	29.0	0.810	33.9	6.980	33.5	14.800
48.0	12.500	40.0	1.140	42.0	15.000	45.0	18.800
58.9	17.950	54.5	1.155	47.0	24.200	56.2	22.500
21 $b_a = 50$ $b_c = 70$		22 $b_a = 50$ $b_c = 110$		23 $b_a = 60$ $b_c = 20$		24 $b_a = 60$ $b_c = 240$	
$i_{corr} = 2.36\text{mA/cm}^2$		$i_{corr} = 0.80\text{mA/cm}^2$		$i_{corr} = 0.136\text{mA/cm}^2$		$i_{corr} = 18.6\text{mA/cm}^2$	
mpy = 1080.65		mpy = 366.32		mpy = 181.29		mpy = 7504.85	

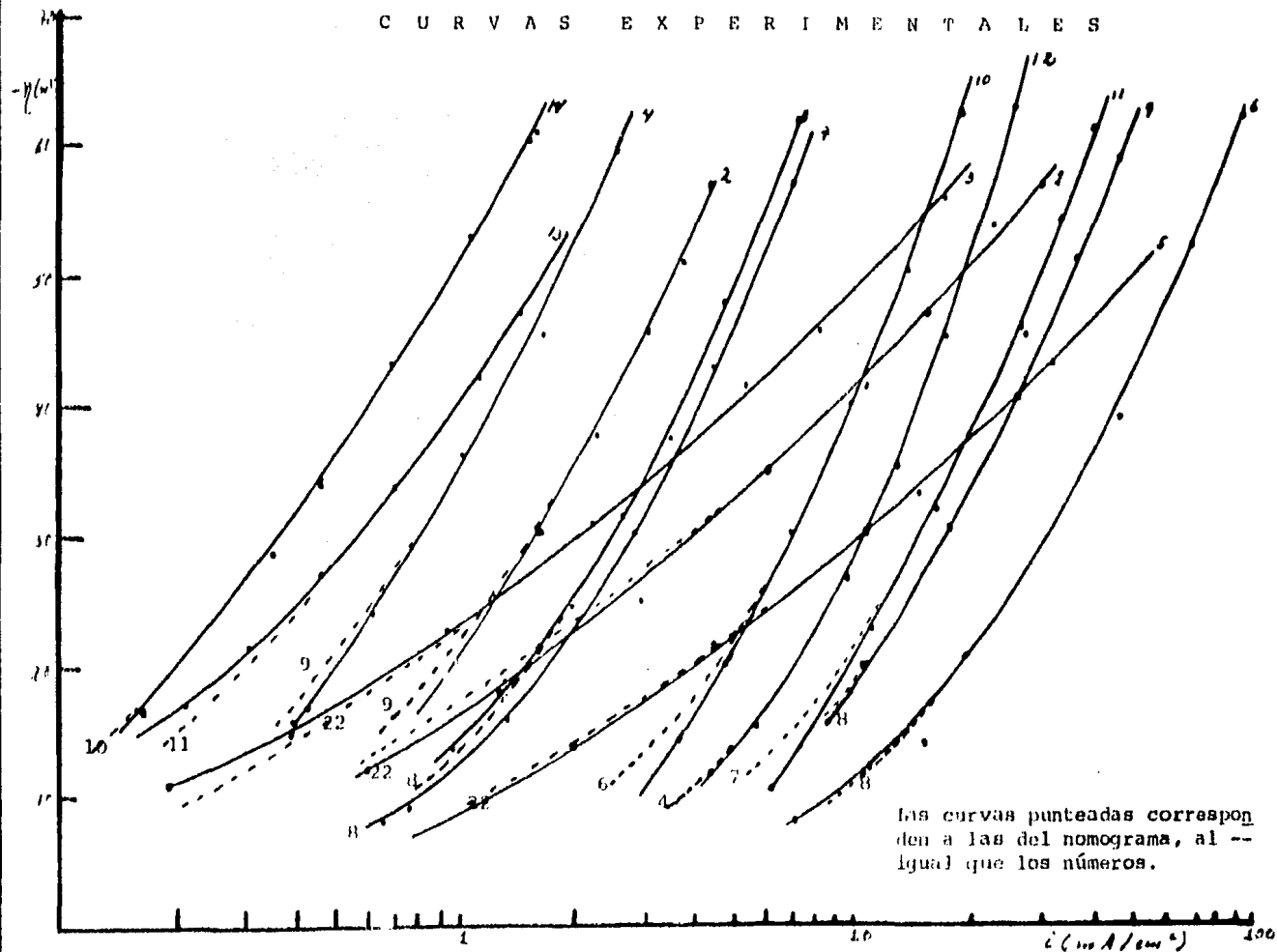
DATOS DE LAS CURVAS EXPERIMENTALES.

η	i	η	i	η	i	η	i
12.5	0.580	20.0	0.980	11.2	0.198	14.9	0.382
18.5	1.310	30.0	1.600	22.9	0.960	17.5	0.420
25.0	2.900	37.0	2.250	31.2	2.150	23.9	0.610
34.8	6.000	45.0	3.000	41.6	5.390	36.2	1.040
52.0	15.200	51.0	3.800	45.4	8.100	45.5	1.600
56.9	39.200	56.0	4.400	55.8	17.800	59.6	2.530
¹ $b_a = 40 \quad b_c = 25$		² $b_a = 50 \quad b_c = 60$		³ $b_a = 40 \quad b_c = 25$		⁴ $b_a = 50 \quad b_c = 60$	
$i_{corr} = 0.12 \text{mA/cm}^2$		$i_{corr} = 0.40 \text{mA/cm}^2$		$i_{corr} = 0.28 \text{mA/cm}^2$		$i_{corr} = 0.27 \text{mA/cm}^2$	
mpy = 54.95		mpy = 182.23		mpy = 127.08		mpy = 123.01	
η	i	η	i	η	i	η	i
13.8	1.150	7.9	7.190	8.0	0.660	13.5	0.980
22.2	4.410	14.1	15.500	9.0	0.760	24.9	1.920
29.5	10.500	20.6	18.900	16.0	1.320	32.0	2.700
33.0	15.000	38.5	46.200	30.0	2.750	36.1	3.450
39.0	25.000	52.1	71.000	43.2	4.500	47.0	4.800
42.5	31.500	62.2	98.000	57.0	7.100	61.8	7.400
⁵ $b_a = 40 \quad b_c = 25$		⁶ $b_a = 50 \quad b_c = 70$		⁷ $b_a = 50 \quad b_c = 70$		⁸ $b_a = 50 \quad b_c = 70$	
$i_{corr} = 0.58 \text{mA/cm}^2$		$i_{corr} = 12 \text{mA/cm}^2$		$i_{corr} = 1.06 \text{mA/cm}^2$		$i_{corr} = 0.99 \text{mA/cm}^2$	
mpy = 263.24		mpy = 5446.31		mpy = 482.92		mpy = 449.32	
η	i	η	i	η	i	η	i
19.2	10.800	14.0	3.600	10.0	6.100	15.4	5.700
29.8	17.700	20.0	4.700	23.0	11.000	26.9	9.600
39.0	25.000	30.0	7.000	31.9	16.000	35.0	12.900
50.7	37.000	39.9	9.800	44.9	27.000	45.0	17.000
58.0	46.200	50.0	13.700	53.0	34.200	54.4	22.400
-	-	62.4	18.900	60.0	40.000	63.0	25.000
⁹ $b_a = 50 \quad b_c = 70$		¹⁰ $b_a = 50 \quad b_c = 90$		¹¹ $b_a = 50 \quad b_c = 80$		¹² $b_a = 50 \quad b_c = 110$	
$i_{corr} = 7 \text{mA/cm}^2$		$i_{corr} = 3.60 \text{mA/cm}^2$		$i_{corr} = 6.80 \text{mA/cm}^2$		$i_{corr} = 6.40 \text{mA/cm}^2$	
mpy = 3189.08		mpy = 1633.89		mpy = 6214.14		mpy = 2904.70	

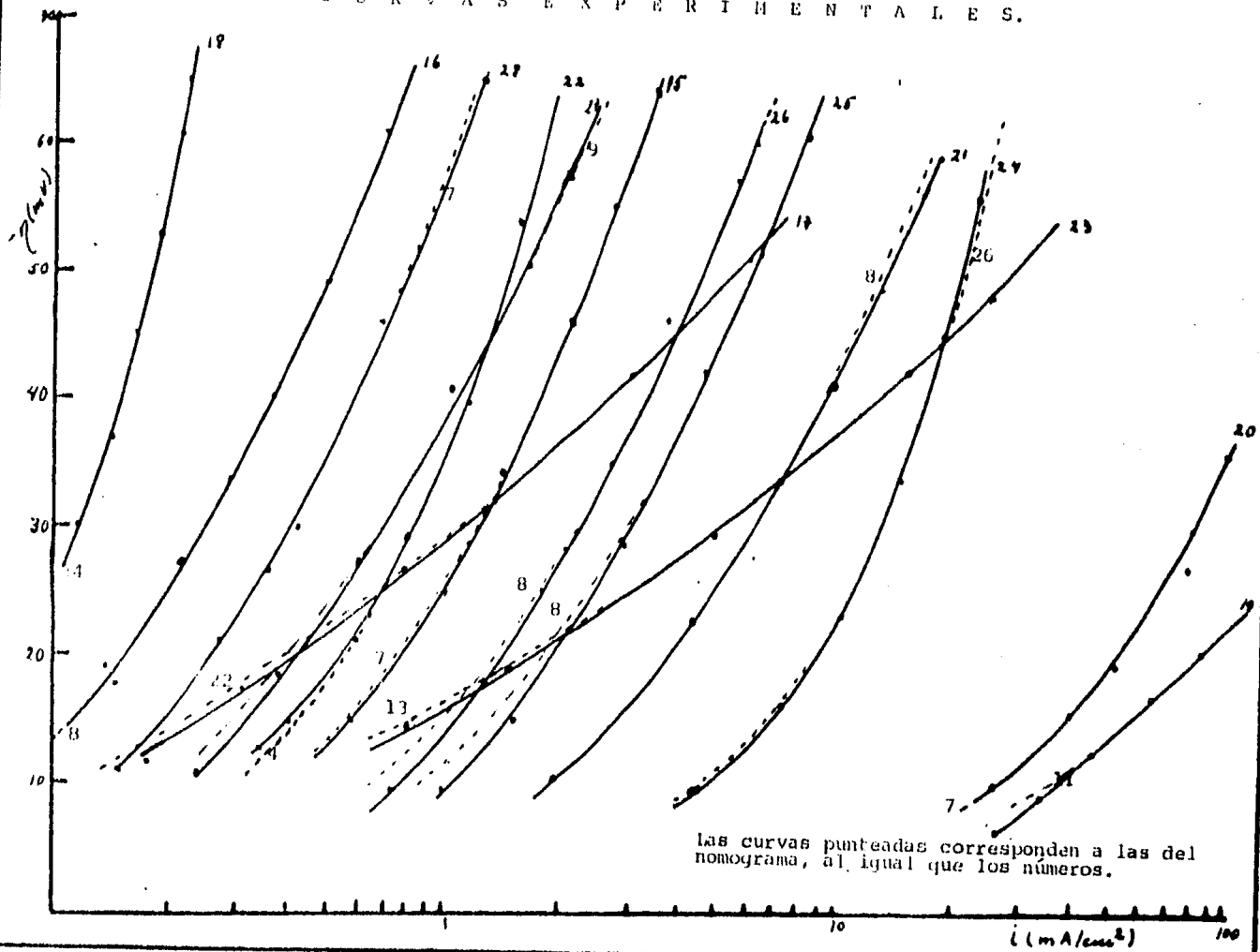
NOTA: Los números abajo de los datos significa el número de curva experimental.

η	i	η	i	η	i	η	i
3.8	1.300	3.8	0.710	10.0	0.225	11.1	0.148
15.0	1.500	17.2	1.200	18.5	0.385	21.4	0.272
28.2	2.700	25.0	1.520	27.8	0.638	26.5	0.352
42.7	4.600	35.0	2.580	40.8	1.000	29.0	0.422
52.0	6.400	46.5	3.610	50.0	1.550	46.2	0.682
61.0	9.250	60.0	6.000	57.0	2.020	65.0	1.220
25		26		27		28	
$b_a = 50$	$b_c = 70$	$b_a = 50$	$b_c = 70$	$b_a = 50$	$b_c = 60$	$b_a = 50$	$b_c = 80$
$i_{corr} = 1.15 \text{ mA/cm}^2$	$i_{corr} = 0.92 \text{ mA/cm}^2$	$i_{corr} = 0.23 \text{ mA/cm}^2$	$i_{corr} = 0.195 \text{ mA/cm}^2$				
$\text{mpy} = 464.01$	$\text{mpy} = 330.86$	$\text{mpy} = 113.55$	$\text{mpy} = 91.34$				

CURVAS EXPERIMENTALES



CURVAS EXPERIMENTALES.



Las curvas punteadas corresponden a las del nomograma, al igual que los números.

CONCLUSIONES.

- 1.- Se evaluó un método gráfico de polarización catódica para medir las velocidades de corrosión por medio del uso de un nomograma construido al graficar valores de η vs i de acuerdo a la ecuación de Butler-Volmer en papel semilogarítmico. Se usaron para ello diferentes valores de b_c y b_a con el valor de i_{corr} fijo a 1 mA/cm^2 .
- 2.- El procedimiento de esta técnica hace innecesaria la determinación independiente (a partir de medidas de polarización) de las constantes de Tafel para las dos reacciones parciales, simplificando considerablemente las medidas experimentales, por lo tanto esta técnica gráfica es sumamente rápida y sencilla.
- 3.- Los resultados obtenidos para un acero microaleado y cobre en soluciones de ácido sulfúrico y ácido nítrico respectivamente demostraron que las velocidades de corrosión obtenidas por esta técnica gráfica se comparan favorablemente con los resultados obtenidos por las técnicas de polarización de Resistencia de Polarización y Extrapolación de Tafel. Con respecto al método Gravimétrico el error es demasiado grande.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- W. H. Ailor. Handbook on Corrosion Testing and Evaluation. J. Wiley. New York 1979.
- 2.- R. Ruiz Vázquez. Corrosión. Centro de Asesorías Metalúrgicas, S.A., México -- 1981.
- 3.- Fontana and Greene. Corrosion Engineering. McGraw-Hill, New York 1979.
- 4.- J. M. West. Electrodeposition and Corrosion Processes. Van Nostrand 1968.
- 5.- M. Stern and E.D. Weisort. On Polarization Resistance and Corrosion Rate, --- 1280-1289.
- 6.- M. Stern. J. Electrochemical Soc., November 1955, 609-616.
- 7.- M. Stern and A. L. Geary. J. Electrochemical Soc. January 1957, 56-63.
- 8.- Rodney L. LeRoy. Corrosion NACE, 29(7), (1973), 272-275.
- 9.- A.C. Makrides. Corrosion NACE, 29(4), (1973), 148-152.
- 10.- Florian Mansfeld. Corrosion NACE, 29(10), (1973), 397-402.
- 11.- Florian Mansfeld. J. Electrochemical Soc., 120(3), (1973), 515-518.
- 12.- Florian Mansfeld. Corrosion NACE, 30(3), (1974), 92-96.
- 13.- Rodney L. LeRoy. Corrosion NACE, 31(5), (1975), 173-177.
- 14.- Paul A. Burda. Materials Performance, June 1975, 27-30.
- 15.- Sidney Barnartt. Corrosion NACE. 31(5), (1975), 164-169.
- 16.- Rodney L. LeRoy. J. Electrochemical Soc., July 1977, 1006-1012.
- 17.- S.K. Roy and S.C. Sicar. Br. Corros. J. 13(4), (1978), 193-194.
- 18.- Barry C. Syrett and Digby D. Macdonald. Corrosion NACE, 35(11), (1979), 505 - 509.
- 19.- Cao Chu-Nan. Corrosion Science, 22(3), (1982), 205-214.
- 20.- M. Stern. Corrosion NACE 14, September 1958, 60-64.
- 21.- R. J. Taylor and L.F.G. Williams. Corrosion NACE 36(1), (1980), 41-47.
- 22.- S. Wolynec and E. Escalante. Corrosion NACE 36(4), (1980), 327-334.
- 23.- S. Evans and E.L. Koehler. J. Electrochemical Soc. 334, 106(6), (1961), 509 - 514.
- 24.- E. Heltz and K. Schwank. Br. Corros. J. 11(2), (1976), 74-77.
- 25.- R. H. Hausler. Corrosion NACE.
- 26.- J. Avila M. y J. Genesá Ll. Métodos Electroquímicos para la Determinación de la Velocidad de Corrosión. IV Congreso de la Soc. Mexicana de Electroquímica 1984.
- 27.- Mazal Princenton Applied Research Linear Polarization.
- 28.- D. Posadas. Introducción a la Electroquímica. OEA, 1980.
- 29.- J. Avila M. Apuntes de Electroquímica, 1983.
- 30.- G. Cordero Z. Trabajo de Investigación, 1984.

- 31.- L. Victori. Técnicas Potenciostáticas su Aplicación en el Laboratorio. D.Q.A. del Inst. Químico de Sarrié, Barcelona, 371-376.
- 32.- J.J. Damborenea, J.A. González. J. Ruiz y A.J. Vázquez. Revista de Metalurgia, Junio 1983, 283-287.
- 33.- S. W. Dear, W.D. France, S.J. Ketcham. Electrochemical Methods. -- Cap. 8, 171-207.
- 34.- S. Barnartt. Corrosion NACE 27(11) (1974) 467-470.
- 35.- M. A. Hubbe. Br. Corros. J. 15(4), (1980), 193-197.
- 36.- R. Bandy. Corrosion Science 20, (1980), 1017-1028.
- 37.- Florian Mansfeld. Corrosion NACE, 32(4), (1976), 143-146.
- 38.- Skold y Larson. Corrosion, Vol. 13, (1956), 69-72.
- 39.- Galvelé José R. Corrosión. OEA 1979.