

6 2oj



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

"COMPORTAMIENTO DEL ACERO NIQUELADO EN
SOLUCION DE KOH AL 28%"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
RUBEN ALVARADO ARROYO



MEXICO, D. F.

FALLA DE ORIGEN.

1990



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.

INDICE.

	PAGINA.
INTRODUCCION.	1
CAPITULO I. FUNDAMENTO TEORICO.	
I.1 OBTENCION DEL HIDROGENO.	
I.1.1. NOTA HISTORICA.	4
I.1.2. ALGUNOS PROCESOS UTILIZADOS PARA OBTENER HIDROGENO.	5
I.1.3. PROCESO ELECTROLITICO.	6
I.1.3.1. 1a. ETAPA. ACONDICIONAMIENTO DEL AGUA DE ALIMENTACION.	6
I.1.3.2. 2a. ETAPA. RECTIFICADOR DE CORRIENTE Y GENERACION DE HIDROGENO.	9
I.1.3.3. 3a. ETAPA. ALMACENAMIENTO DE BAJA PRESION Y COMPRESION.	12
I.1.3.4. 4a. ETAPA. SECADO Y FILTRADO.	12
I.1.4. PROPIEDADES FISICAS.	13
I.1.5. PROPIEDADES QUIMICAS.	14
I.1.6. USOS.	14
I.1.7. SEGURIDAD.	15
I.1.8. GENERALIDADES DE OPERACION.	16
I.2 MEDICIONES POTENCIODINAMICAS.	
I.2.1. INTRODUCCION.	19
I.2.2. PRINCIPIOS ELECTROQUIMICOS.	20

1.2.3.	RESISTENCIA A LA POLARIZACION (Rp).	22
1.2.4.	EXTRAPOLACION DE TAFEL.	25
1.3	COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DEL NIQUEL.	
1.3.1.	GENERALIDADES.	27
1.3.2.	PASIVIDAD.	28
1.3.3.	CORROSION POR PICADURA.	31
CAPITULO II. TECNICA EXPERIMENTAL.		
II.1	GENERALIDADES.	36
II.2	DESARROLLO PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.	37
II.2.1.	PREPARACION DE ELECTRODOS DE TRABAJO.	38
II.2.2.	ANALISIS GRAVIMETRICO.	40
II.2.3.	CURVAS DE POLARIZACION. (DIAGRAMAS DE EVANS-TAFEL).	41
II.2.4.	RESISTENCIA A LA POLARIZACION (Rp).	42
II.2.5.	DESPRENDIMIENTO DE GASES.	44
CAPITULO III. RESULTADOS.		
III.1	ANALISIS GRAVIMETRICO.	48
III.2	CURVAS DE POLARIZACION. (DIAGRAMAS DE EVANS-TAFEL).	48
III.3	RESISTENCIA A LA POLARIZACION (Rp).	53
III.4	METALOGRAFIA.	55
III.5	MICROSONDA.	57
III.6	ABSORCION ATOMICA.	60

CAPITULO IV. DISCUSION DE RESULTADOS.	
IV.1 ANALISIS GRAVIMETRICO.	62
IV.2 CURVAS DE POLARIZACION. (DIAGRAMAS DE EVANS-TAFEL).	63
IV.3 RESISTENCIA A LA POLARIZACION (Rp).	65
IV.4 Ecorr. VS. TIEMPO.	66
IV.5 DESPRENDIMIENTO DE GASES.	67
IV.6 METALOGRAFIA.	68
IV.7 ABSORCION ATOMICA.	69
CAPITULO V. CONCLUSIONES.	71
BIBLIOGRAFIA.	74
APENDICE	79

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

INTRODUCCION.

La corrosión es un fenómeno que presentan todas las estructuras o piezas metálicas en mayor o menor medida que se encuentran en contacto con alguna determinada atmósfera o medio acuoso. La mayoría de las veces el resultado es la pérdida o desgaste del metal.

Desde el punto de vista industrial lo más deseable sería el tener un metal o aleación lo más resistente a la corrosión, sin embargo el costo de producción de estos materiales resulta mucho más elevado que el de los recubrimientos, es por esto que en muchas ocasiones se opta por estos últimos.

En el presente trabajo de tesis se aborda un problema de corrosión real que se presentó en los ánodos de las celdas tipo Stuart en la producción industrial de hidrógeno por medio de celdas electrolíticas. El hecho de que se lleven a cabo reacciones de corrosión dentro de la celda influye directamente sobre la pureza de los productos por lo cual la consecuencia es el paro de planta con la implicación de pérdidas por falta de producción así como un alto costo tanto por mantenimientos continuos como por el elevado número de horas hombre empleadas en dichos mantenimientos. En algunos países como E.E.U.U. donde se llevan estadísticas sobre las pérdidas económicas por causa de la corrosión estas alcanzan sumas millonarias.

El material de los ánodos es un acero al carbón con un recubrimiento de níquel, el electrolito es una solución de hidróxido de potasio al 28 % en peso o 1.28° Baumé (a temperatura ambiente) y la temperatura de operación es de 65° C.

De acuerdo a la teoría el material debería de resultar adecuado para el uso al que es destinado, pero esta no fue la realidad por lo que se realizaron estudios tanto al material base como al recubrimiento tales como : técnicas electroquímicas (diagramas de Evans-Tafel y resistencia a la polarización), análisis gravimétrico, metalografía y microsonda, y simulación de condiciones de operación con desprendimiento de gases, después de los cuales se pueden comentar algunas de las posibles razones por las que fallo el material. Dichas causas son : pésima elección del material base en el cual se encontro un alto contenido de inclusiones lo que trae como consecuencia una deficiente adherencia del recubrimiento en esas zonas , inadecuada preparación de la superficie antes de la depositación del recubrimiento, inestabilidad de las capas de óxido de níquel en estas condiciones con la consecuente aceleración de la corrosión; en fin estos son algunos de los aspectos que se pueden mencionar al respecto.

F
U
N
D
A
M
E
N
T
O
T
E
O
R
I
C
O

I FUNDAMENTO TEORICO.

I.1 OBTENCION DEL HIDROGENO

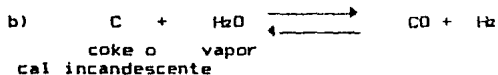
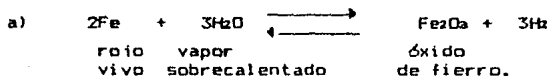
I.1.1 NOTA HISTORICA.

El hidrógeno era conocido desde tiempos remotos y por primera vez lo obtuvo el suizo Paracelso en el siglo XVI, tratando el hierro con aceite vitriolo, nombre que por aquel entonces le daban al ácido sulfúrico.

Habiéndolo confundido varias veces con otros gases que también ardían, Van Helmont en 1609 descubrió que era combustible y no comburente.

Cavendish en 1766 aisló por primera vez el hidrógeno y señaló algunas propiedades específicas demostrando que al arder en el aire forma agua en estado gaseoso, la cual condensó por enfriamiento. Atendiendo a esa propiedad Lavoisier en 1783 le dió el nombre de Hidrógeno que se deriva de dos raíces griegas : "Genos " que significa generación e "Idor" que significa agua. De aquí que la palabra hidrógeno significa "generador de agua".

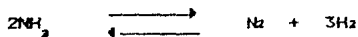
I.1.2 ALGUNOS PROCESOS UTILIZADOS PARA OBTENER
 HIDROGENO SE RESUMEN A CONTINUACION :



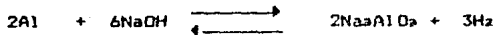
c) Se obtiene también como subproducto por descomposición térmica usando vapores de petróleo.

d) Es posible obtenerlo también a partir del gas natural, haciéndolo reaccionar en presencia de un catalizador como por ejemplo CH_3COONa o NaOH .

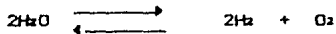
e) Disociación de amoníaco.



f) Ferrosilicio o virutas de aluminio con NaOH .



g) Hidrógeno por electrólisis del agua.



1.1.3 PROCESO ELECTROLITICO.

El método usado en la actualidad para la obtención de hidrógeno es el electrolítico por su alta rentabilidad y elevado grado de pureza de los productos, así como también por la factibilidad de llevarse a cabo el proceso.

El proceso se divide en las siguientes etapas para su mejor comprensión :

- 1a. Etapa Acondicionamiento del agua de alimentación.
- 2a. Etapa Rectificación de corriente y generación de hidrógeno.
- 3a. Etapa Almacenamiento de baja presión y compresión
- 4a. Etapa Secado y filtrado.

1.1.3.1 1a. ETAPA. ACONDICIONAMIENTO DEL AGUA DE ALIMENTACION.

El agua de lluvia al caer absorbe oxígeno, dióxido de carbono, nitrógeno, polvo y otras impurezas contenidas en el aire además de disolver algunas de las sustancias minerales contenidas en la tierra. Esta contaminación puede acrecentarse con ácidos procedentes de la descomposición de materias orgánicas.

Las sustancias contenidas en el agua se clasifican en solubles e insolubles. Dentro de las solubles (en ppm) se incluyen :

SUSTANCIA	CATIONES	ANIONES
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	Ca^{2+}	HCO_3^-
$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$	Mg^{2+}	HCO_3^-
NaHCO_3	Na^+	HCO_3^-
$\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$	Fe^{2+}	HCO_3^-
CaCl_2	Ca^{2+}	Cl^-
CaSO_4	Ca^{2+}	SO_4^{2-}
Na_2SiO_3	Na^+	SiO_3^{2-}
CaCO_3	Ca^{2+}	CO_3^{2-}
MgCO_3	Mg^{2+}	CO_3^{2-}

Todos estos compuestos se encuentran disociados en el agua y son removidos por el proceso de desmineralización. También se incluyen nitratos y gases como oxígeno y bióxido de carbono. Dentro de las materias no solubles o en suspensión se tienen lodos, arena y materia vegetal.

Los fines principales perseguidos con el tratamiento de agua para las celdas eletrolíticas es precisamente eliminar estas materias solubles y en suspensión contenidas en ella. Esto se hace necesario principalmente porque las celdas electrolíticas sólo deben de operar con agua de alta pureza, así como también para evitar incrustaciones en recipientes y tuberías, para proteger contra la corrosión al sistema y para impedir la formación de espumas en las celdas.

FILTRO.

El equipo utilizado es un filtro de tipo mecánico, el cual es un dispositivo que atrapa los sólidos y permite únicamente el paso del agua.

El filtro convencional utilizado consiste de un tanque cilíndrico vertical de acero, que contiene una cama de partículas finas (carbón activado) que forman el medio filtrante en compañía de otras partículas de mayor tamaño (grava fina) pero de la misma clase.

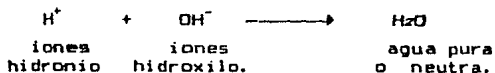
El agua que se ha de filtrar circula en sentido descendente a través de los medios filtrantes ya indicados para dirigirse posteriormente al suavizador y/o desmineralizador.

DESMINERALIZADOR.

El proceso de desmineralización elimina casi totalmente cualquier sal soluble en el agua a ser tratada.

En este proceso un solo recipiente contiene una mezcla de resinas para aniones y cationes, es decir se tiene una doble cama. Cuando el lecho de resina catiónica se agota (no intercambia más cationes), para volver a usarse es necesario regenerarla con ácido clorhídrico. Cuando la capacidad de intercambio de la resina aniónica se agota se efectúa la regeneración con hidróxido de sodio. El intercambiador de cationes elimina iones como el calcio, magnesio, hierro, sodio y potasio y los reemplaza por iones H^+ . La resina

para los aniones elimina iones tales como sulfatos, cloruros, nitratos, silicatos y carbonatos y los sustituye por iones OH^- . Cuando estos iones resultantes se neutralizan entre sí se tiene la siguiente reacción :



I.1.3.2 2a. ETAPA. RECTIFICADOR DE CORRIENTE Y GENERACION DE HIDROGENO.

Esta etapa se considera como la más importante del proceso , debido a que en ésta se lleva a cabo la generación de hidrógeno. Para la operación y buen funcionamiento de las celdas electrolíticas es necesario el suministro de corriente continua a las mismas, la cual se obtiene por medio de un rectificador de corriente.

La corriente generada en este rectificador es conducida a las celdas electrolíticas mediante soleras de cobre (BUS).

Antes de seguir adelante cabe recordar aquí el concepto de electrólito y el conocimiento de los fenómenos producidos en éste al paso de la corriente continua, ya que son fundamentales para entender el desarrollo de esta etapa del proceso.

Electrólito es toda sustancia capaz de disociarse y

conducir la corriente eléctrica migrando por el paso de la misma. Faraday observó que los productos obtenidos por el paso de la corriente continua en electrolitos se presentaban cerca de los electrodos. Posteriormente el físico sueco Svante Arrhenius en 1887 emitió su teoría de la disociación electrolítica que postula que al pasar la corriente continua a través del electrolito (formado en este caso con agua pura y potasa cáustica) y en virtud de las leyes físicas de la atracción y repulsión de las cargas eléctricas, el cátodo atrae a los cationes y rechaza a los aniones que son atraídos por el electrodo contrario, el ánodo. Los iones liberan su carga al estar en contacto con los electrodos correspondientes desprendiéndose como átomos neutros.

Son precisamente estas reacciones las que nos provocarán el desprendimiento de H₂ y O₂ de la siguiente forma :

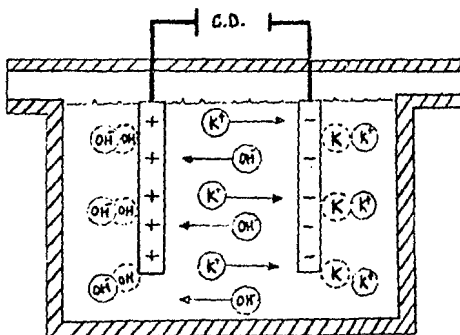
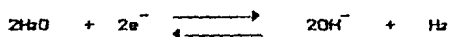


Figura 1.3.2.1

Al disolver la potasa caústica en agua pura se disocia, y al paso de la corriente continua los iones potasio (K^+) y los iones hidroxilo (OH^-) migran dirigiéndose hacia su electrodo correspondiente donde depositan su carga al ponerse en contacto con éste.

De esta manera obtenemos el desprendimiento de hidrógeno en el cátodo (por ser un elemento electropositivo) debido a la reducción del agua de acuerdo con la siguiente reacción :



De la misma forma el OH^- reacciona desprendiéndose oxígeno siguiendo la reacción que a continuación se muestra:

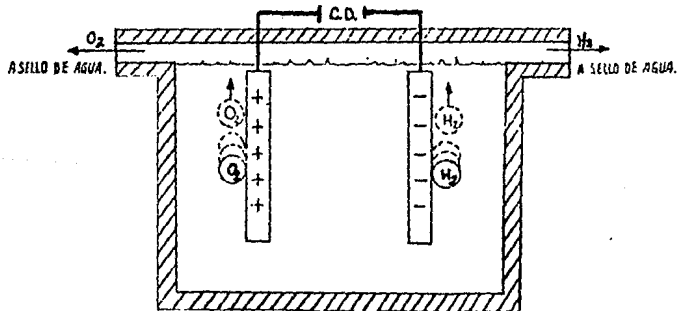
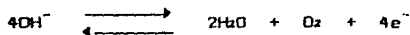


Figura 1.3.2.2

Dentro del sistema de alimentación a las celdas se tiene previsto un depósito de potasa caústica (KOH) con la finalidad de alimentar por gravedad a las celdas cuando la gravedad específica del electrólito desciende por debajo de 1.28° Baumé a temperatura ambiente o KOH al 28 % en peso.

I.1.3.3 3a. ETAPA ALMACENAMIENTO DE BAJA PRESION Y COMPRESION.

Una vez generados los gases (oxígeno e hidrógeno) fluyen a través de sus colectores al sello de agua cuya finalidad es la de igualar las presiones de los gases así como prevenir un flujo inverso de hidrógeno desde el gasómetro cuando las celdas estén fuera de operación. El oxígeno es venteado a la atmósfera y el hidrógeno es enviado al gasómetro. Una vez comprimido y enfriado el gas es enviado a los separadores de humedad.

I.1.3.4. 4a. ETAPA. SECADO Y FILTRADO.

La última etapa del proceso corresponde a la eliminación de humedad y polvos contenidos en el gas, lo cual se obtiene mediante separadores de humedad y secadores de alumina y un filtro en serie.

Los separadores de humedad funcionan de acuerdo al

principio de choque e inmediatamente después empieza el proceso de deshidratación del gas haciéndolo pasar a través de los secadores de alumina; esta deshidratación la produce la alumina por adsorción.

Una vez que se encuentra seco el gas se hace pasar a través de un filtro para la retención de los polvos que pudiera arrastrar a su paso por los secadores y ser enviado posteriormente a almacenamiento y distribución.

I.1.4 PROPIEDADES FISICAS.

En condiciones normales de presión y temperatura el hidrógeno es un gas incoloro, inodoro, insípido, no tóxico e inflamable.

Es el gas más ligero que se conoce, 14.43 veces más ligero que el aire. Es muy difusible, es decir atraviesa con gran facilidad materiales porosos y algunos metales. Debido a su poco peso específico tiende a elevarse fácilmente y además es buen conductor del calor y la corriente eléctrica. El hidrógeno se licúa a -240°C y a 13.2 kg/cm^2 de presión, permaneciendo incoloro, inodoro e insípido. Hierve a -253°C y a 1.0 kg/cm^2 de presión y se solidifica a -259°C y a 1.0 kg/cm^2 de presión.

I.1.5 PROPIEDADES QUIMICAS.

Es un elemento medianamente electropositivo por lo que durante el proceso electrolítico se dirige hacia el cátodo. Con el oxígeno del aire forma una mezcla cuyo manejo es peligroso, no hay reacción entre ellos sin previa ignición, más si ésta se provoca si la hay y muy violenta (mezcla detonante) que a los 550°C cataliza por huellas de humedad. Con el oxígeno puro forma una reacción exotérmica provocando una reacción muy violenta aún sin presencia de flama. Es un combustible (no un comburente) ya que arde en el aire o en el oxígeno puro con flama pálida (no luminosa) con gran desprendimiento de calor formando vapor de agua. Elimina fácilmente el oxígeno de las sustancias que lo contienen, razón por la cual se dice que es un reductor energético. En condiciones normales de presión y temperatura manifiesta poca actividad química, reaccionando únicamente con gran viveza con el flúor incluso a temperaturas muy bajas (del orden de los -240°C).

I.1.6 USOS.

Antiguamente se le empleó en gran escala para la navegación aérea (dirigibles y globos), pero en la actualidad se le ha abandonado para este fin por ser altamente inflamable. Se utiliza ampliamente para hidrogenar

los aceites líquidos y transformarlos en mantecas sólidas, así como para la obtención de amoníaco y alcohol metílico. Como combustible, en el soplete oxhídrico para soldar y cortar algunos metales como el aluminio y magnesio debido a que la flama producida en este soplete llega a alcanzar temperaturas de hasta 2200°C . Esta flama también se utiliza en diferentes trabajos durante la fabricación del cuarzo y vidrio. En la industria metalúrgica el hidrógeno es utilizado como agente reductor de óxidos y para prevenir la oxidación durante el tratamiento térmico de algunos metales y/o en la producción de algunas aleaciones. El hidrógeno líquido se utiliza actualmente como combustible en misiles y cohetes espaciales.

I.1.7 SEGURIDAD.

Los peligros asociados con el manejo de hidrógeno son el fuego, explosión y asfixia. La capacidad para formar mezclas inflamables conteniendo hidrógeno puede ser mayor que con otros gases inflamables porque :

- A.- El hidrógeno rápidamente se dispersa a través de pequeñas aberturas y materiales porosos.
- B.- La cantidad de energía para ignición de mezclas inflamables conteniendo hidrógeno es extremadamente mínima. (una chispa puede iniciar el fuego).

Adicionalmente el hidrógeno arde con flama invisible y

el personal puede resultar dañado por la flama porque es difícil de visualizarla o detectarla. Los peligros del fuego y explosión pueden ser controlados mediante un diseño apropiado y adecuados procedimientos de operación que prevengan la formación de mezclas oxidantes de combustibles así como eliminando cualquier chispa o fuente de calor en el área donde el hidrógeno vaya a ser utilizado. Una adecuada ventilación ayudará a reducir la posible formación de mezclas inflamables en el caso de fugas mínimas de hidrógeno, esto también ayudará a reducir los riesgos de asfixia.

I.1.8..GENERALIDADES DE OPERACION.

La planta de hidrógeno electrolítico con celdas del tipo Stuart está diseñada para generar 7060 ft³/h de Hidrógeno (200 SCMH*) y 3530 ft³/h de Oxígeno (100 SCMH).

El sistema consiste de un transformador-rectificador enfriado por aire, 32 celdas electrolíticas conectadas en serie, un sello de agua, un gasómetro, un compresor las tuberías necesarias de interconexión y equipos de control para una operación automática. El suministro de energía eléctrica es de 440 volts, 3 fases , 60 ciclos, es conectado

* Metros Cúbicos Standar Hora.

al transformador-rectificador el cual reduce el voltaje a 67.2 volts , la corriente alterna es convertida a corriente directa por un rectificador de diodos de silicio, la potencia de salida del rectificador se rige por un controlador de voltaje.

Ventiladores eléctricos suministran aire al interior del equipo rectificador de corriente para mantenerlo frío.

La salida de corriente directa es suministrada a las 32 celdas electrolíticas a través de unas barras de cobre y el electrólito cumple su función conduciendo la corriente lo que hace que el agua sea separada en sus componentes, hidrógeno y oxígeno . EL grado de formación de hidrógeno y oxígeno es directamente proporcional a la corriente directa que circula en la celda, que en este caso es de 14.000 amperes (la máxima corriente).

El electrólito en las celdas es una solución de potasa cáustica al 28 % en peso, preparado con agua de alta pureza producida por medio de una unidad desmineralizadora ; el agua es almacenada en un tanque de donde es alimentada por gravedad a las celdas. Desde las celdas los gases hidrógeno y oxígeno fluyen a través de colectores al sello de agua que ayuda a igualar las presiones del hidrógeno y oxígeno y también sirve para prevenir un flujo inverso de hidrógeno desde el gasómetro. Desde el sello de agua es posible ventear los gases hacia la atmósfera y/o el hidrógeno

también puede ser enviado al gasómetro de baja presión, de donde es succionado por el compresor que en cinco etapas de compresión lo lleva hasta un presión de 160 kg/cm² y posteriormente el gas es secado y filtrado, para que finalmente sea almacenado y distribuido.

I.2 MEDICIONES POTENCIODINAMICAS.

I.2.1 INTRODUCCION.

Muchos fenómenos de corrosión pueden ser explicados en términos de las reacciones electroquímicas, por lo cual es posible utilizar técnicas electroquímicas para el estudio de estos fenómenos. Las mediciones de las relaciones potencial-corriente deben de ser hechas bajo un cuidadoso control de las condiciones experimentales para que nos puedan dar información de velocidad de corrosión, formación de capas o películas, pasivación, tendencia de picaduras, rompimiento de capas pasivas y otros datos importantes.

La polarización anódica potenciodinámica es una de las formas de caracterizar un metal por medio de las relaciones potencial-corriente. Previo al barrido de potencial en sentido anódico es conveniente realizar uno en sentido catódico para limpiar la superficie de capas de óxido y productos de corrosión. Posteriormente, el potencial de la muestra es lentamente barrido aplicando un potencial que va en dirección positiva para que el metal actúe como ánodo. Estas mediciones son utilizadas para determinar las características de corrosión de un metal sumergido en soluciones acuosas. Una gráfica completa de potencial-corriente de una muestra puede ser medida en poco

tiempo y en algunos casos en pocos minutos.

Con el conocimiento de las características de corrosión de los diferentes metales y aleaciones se pueden hacer comparaciones basándose en la compatibilidad de las muestras logrando una mayor seguridad en el ensayo de dichas muestras.

1.2.2 PRINCIPIOS ELECTROQUIMICOS.

Cuando una muestra es sumergida en un medio corrosivo, ambos procesos, oxidación y reducción, ocurren en su superficie. Típicamente la muestra se oxida (corroe) y el medio (solvente) se reduce. La muestra debe de funcionar como ánodo y cátodo y ambas corrientes anódica y catódica ocurren en la superficie del metal. Algunos de los procesos de corrosión que ocurren son usualmente resultado de las corrientes anódicas.

Cuando la muestra es puesta en contacto con un líquido corrosivo asume un potencial, llamado potencial de corrosión E_{corr} , el cual puede ser determinado con un voltímetro, siendo este valor relativo al electrodo de referencia. En el potencial de corrosión, la muestra a pesar de que tiene ambas corrientes, catódica y anódica, presentes en su superficie, no permite medir la corriente neta, ya que aquellas son exactamente iguales en magnitud. La muestra

está en equilibrio con el medio electrolítico (aunque el nivel de corrosión sea visible) por lo tanto el E_{corr} puede ser definido como el potencial al cual la velocidad de oxidación es exactamente igual a la velocidad de reducción.

Si la muestra es ligeramente polarizada en sentido positivo la corriente anódica predominará sobre la corriente catódica por el consumo de ésta. Cuando el potencial de la muestra es de tendencia fuertemente positiva el valor de la corriente catódica resulta ser insignificante con respecto a la corriente anódica. Obviamente si la muestra es polarizada en el sentido negativo la corriente catódica predomina y el componente de la corriente anódica resulta ser insignificante.

Una gráfica de polarización potenciodinámica nos proporcionará información importante acerca de:

- La habilidad del material para pasivarse espontáneamente.
- El valor del potencial en el cual la muestra permanece pasivada.
- La velocidad de corrosión en la región de pasivación.

En resumen, las mediciones de polarización potenciodinámicas son de gran ayuda y rápidamente se pueden identificar las combinaciones idóneas de materiales-medio y predecir el comportamiento del material cuando es expuesto en ese medio en particular.

1.2.3 RESISTENCIA A LA POLARIZACION (Rp).

La técnica electroquímica de resistencia a la polarización es utilizada para medir la velocidad de corrosión, la cual usualmente se expresa en mpy (milésimas de pulgada por año). Es una prueba que se efectúa con una gran rapidez, a una velocidad de barrido de 0.1 a 1 mV/s y en un rango de potencial de 40 mV se requieren de tan solo 7 u 8 minutos. Frecuentemente se obtiene una excelente correlación entre la velocidad de corrosión obtenida por resistencia a la polarización y las determinaciones convencionales de pérdida de peso.

La medición de resistencia a la polarización es desarrollada explorando a través de un intervalo de potencial el cual es muy próximo al potencial de corrosión, por lo que la superficie de la muestra no es afectada materialmente por el experimento y la misma muestra puede ser frecuentemente usada en otros estudios. El potencial aplicado es normalmente ± 20 mV con respecto al E_{corr} ; la corriente resultante es gráfícada vs. potencial como se muestra en la figura 2.3.1.

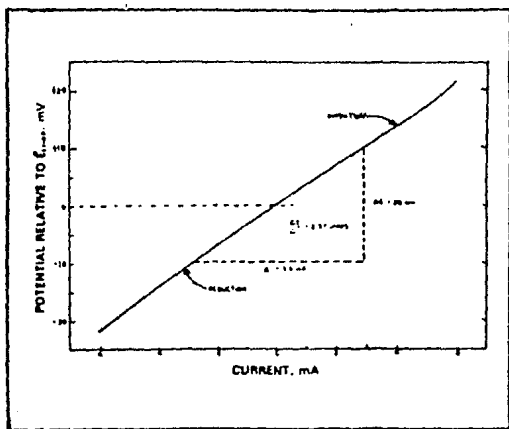


Figura 2.3.1.

La corriente de corrosión i_{corr} es relacionada con la pendiente de la gráfica a través de la siguiente ecuación.

$$\Delta E / \Delta i = \frac{\beta_A \beta_C}{2.3 (i_{corr}) (\beta_A + \beta_C)}$$

Donde $\Delta E / \Delta i$ = pendiente de la gráfica de Resistencia a la Polarización.

β_A β_C = constantes de Tafel ánódica y cátodica
 (deben de ser determinadas de la gráfica de Tafel), estas constantes tienen unidades de volts/decada de corriente.

$i_{corr.}$ = corriente de corrosión en μA .

ΔE es expresado en volts y Δi es expresado en μA

Por lo tanto obtenemos unidades de resistencia que son las unidades de R_p .

Rearreglando la ecuación anterior obtenemos

$$i_{corr.} = \frac{\beta_A \beta_C}{2.3(\beta_A + \beta_C)} \frac{\Delta i}{\Delta E}$$

La corriente de corrosión es relacionada directamente con la velocidad de corrosión por la siguiente ecuación :

$$\text{Velocidad de Corrosión (mpy)} = \frac{0.13 I_{corr.} (\text{peso eq.})}{\rho}$$

Ecuación (2.3.1)

Donde peso eq. = peso equivalente de la especie corroída en gramos.

ρ = densidad de la especie corroída en g/cm^3

$I_{corr.}$ = densidad de corriente de corrosión en $\mu A/cm^2$

I.2.4 EXTRAPOLACION DE TAFEL.

Las técnicas electroquímicas de medición de la corrosión son experiencias que comúnmente son usadas por la rapidez y factibilidad con que pueden ser realizadas.

La construcción de la gráfica de Tafel de una muestra es por polarización de la misma realizando un barrido ánodico de aproximadamente 300 mV (en dirección positiva del potencial de corrosión) y otro cátodico de igual magnitud (en dirección negativa del potencial de corrosión). La corriente resultante es gráficada en escala logarítmica.

La corriente de corrosión, i_{corr} , es obtenida de la gráfica por extrapolación de las zonas lineales como se muestra en la figura 2.4.1 y la velocidad de corrosión puede ser calculada a partir de la i_{corr} , utilizando la ecuación (2.3.1).

La constante ánodica o cátodica de Tafel pueden ser descritas por la ecuación de Tafel.

$$\eta = \beta \log \frac{i}{i_{corr}} \quad \text{Ecuación (2.4.1)}$$

Donde η = sobrepotencial (la diferencia entre el potencial de la muestra y el potencial de corrosión).

β =constante de Tafel

i =corriente al sobrepotencial η .

Rearreglando la ecuación (2.4.1) obtenemos :

$$\eta = \beta (\log i - \log i_{cor.})$$

Esta ecuación es de la forma $y=mx+b$ (ecuación de una línea recta) por lo que aplicándola en la gráfica de η vs. $\log i$ obtenemos el valor de pendiente que este caso es β .

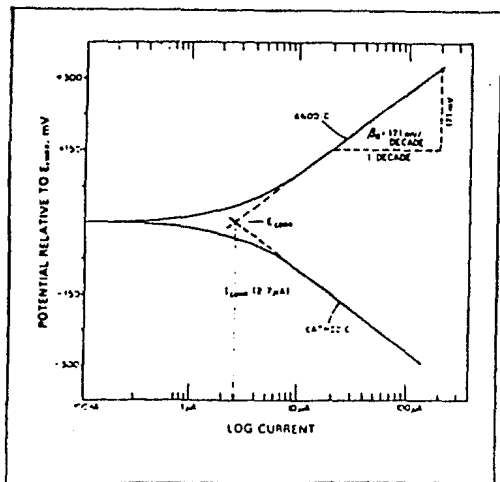


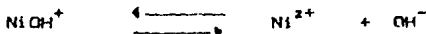
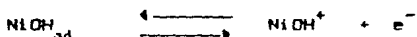
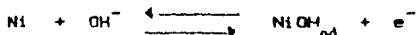
Figura 2.4.1

1.3 COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DEL NIQUEL. (1)

1.3.1 GENERALIDADES.

Cuando el pH de la solución es incrementado la curva de polarización anódica se desvía en la dirección de pérdida de potencial noble y por lo tanto la velocidad de disolución del níquel a potencial constante se incrementa con el pH.

Las siguientes reacciones consecutivas han sido sugeridas para la reacción de disolución anódica :



La determinación de la velocidad de cada paso, el incremento de la concentración del ión NiOH^+ en las inmediaciones de la superficie, así como la concentración del ión hidróxilo involucrado en el ciclo de la reacción (de tres pasos) nos mantendrá el control de la reacción de disolución anódica.

La línea cátodica de Tafel para la electrodeposición de níquel únicamente puede ser evaluada en un rango de pH de ~ 4 a 6 , un incremento en la temperatura causa una

apreciable disminución de polarización en las regiones anódica y cátodica. Por lo tanto conforme el pH se incrementa, por lo menos en la región ácida, el electrodo muestra un incremento de pasividad; mientras que el metal exhibe un potencial positivo con respecto al electrodo de hidrógeno a 25 ° C , este puede llegar a ser negativo cuando la temperatura es incrementada a 40 o 60 °C.

I.3.2. PASIVIDAD.

La pasividad del níquel ha sido investigada de manera sistemática por mucho tiempo, habiéndose realizado estudios acerca de la influencia del ión hidrógeno y el ión cloruro, la participación de aniones, la formación de capas porosas de sales sólidas, tiempos de pasivación con relación a la agitación, el estado de oxidación y la influencia de la pureza del metal. Se han determinado las condiciones del avance de la corrosión sin pasivación, con pasivación y ataque y con pasivación completa a 25 y 65° C en soluciones acuosas conteniendo diferentes aniones a varios pH's. Las principales peculiaridades de las curvas potencial/tiempo cuando ocurre la pasivación es la existencia de máximos, especialmente al iniciar el flujo de corriente, la existencia de pasos intermedios que dificultan la obtención de condiciones estables o casi estables, lo mismo que los

fenómenos oscilatorios y los efectos de histéresis.

Después de la interrupción de la polarización anódica del níquel en soluciones deaereadas, se ha observado un decremento en el potencial hasta un valor tal que resultó más activo que el potencial original de circuito abierto. Subsecuentemente el potencial se fué incrementando lentamente hasta alcanzar el valor original. El potencial más activo, observado inmediatamente después de interrumpir la polarización anódica, es atribuido a la desorción de oxígeno y otras impurezas de la superficie del electrodo durante la polarización. Otros autores sugieren que a pH alto la interfase debe de ser alcanzada para iniciar la pasivación, aunque la pasivación comienza con la adsorción o precipitación de los componentes en la superficie del electrodo, de tal forma que las capas no permiten una pasivación completa.

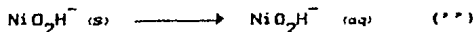
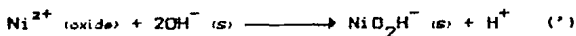
Cuando el potencial en el metal pasivado es incrementado ocurre el desprendimiento de oxígeno. El potencial de circuito abierto muestra un rápido decremento de 2.2 a 1.6 V., entonces ocurre el segundo paso a 0.26 V. y finalmente el potencial restante de 0.02 V. es alcanzado. El paso a 1.6 V. podría corresponder a la descomposición del níquel en mezclas de óxidos. El paso a 0.26 V. es atribuido a la capa de óxido de níquel la cual no presenta propiedades de pasivación y finalmente el potencial restante el cual corresponde a la igualación de las velocidades de la

precipitación y disolución de las sales de níquel.

Se ha observado la existencia de dos potenciales en condiciones galvanostáticas que impiden las mediciones durante la polarización catódica en NaOH conteniendo carbonato de sodio y borato de sodio, el superior de ellos no está bien definido y podría corresponder al equilibrio $\text{NiO}_2/\text{Ni}_3\text{O}_4$ o bien al $\text{NiO}_2/\text{Ni}_2\text{O}_3$, el inferior estaría relacionado con el equilibrio Ni/NiO sobre un rango completo de pH estudiado.

Algunos autores reportan que la capa porosa no constituye un requerimiento necesario para la pasivación del níquel. El alcance de los resultados de la pasivación depende de la naturaleza de los aniones presentes en la solución, ya que estos aniones deberán tender a desplazar el oxígeno con una rapidez variable.

El siguiente mecanismo fué sugerido para explicar la disolución del níquel pasivado en soluciones alcalinas :



Se han estudiado los efectos de la composición (presencia de C, Si, S, Se, Te, y P) y estructura en la reactividad electroquímica del níquel en términos de los parámetros de la curva de polarización anódica determinada

potenciostáticamente. Y se llegó a la conclusión de que la presencia de esos elementos, aún en pequeñas cantidades, afecta la reactividad del níquel y su influencia se extiende produciendo grandes cambios en la estructura; estos cambios incrementan la reactividad e inhiben la pasivación significativamente. Al trabajar en frío con el níquel se interfiere con su tendencia a pasivarse ya que puede incrementarse el número de imperfecciones de la red intermolecular lo cual interfiere en la preparación de la formación de las capas de pasivación, dichas imperfecciones pueden influir en la iniciación y crecimiento de la película.

El mecanismo de pasivación involucra la formación de una película de excelente conductividad, como se ha sugerido anteriormente, la velocidad del fenómeno involucra la absorción del oxígeno en el metal.

El níquel se disuelve anódicamente para pasar a formar el intermediario soluble NiOH^+ , el cual al acumularse cerca del electrodo termina por precipitarse como Ni(OH)_2 .

1.3.3 CORROSION POR PICADURA.

Los tres principales factores que son considerados como iniciadores de las picaduras son :

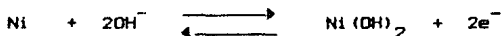
1.) La facilidad de disolución (reactividad) propia del metal.

2.) La acción de inhibición de la película pasivante, y

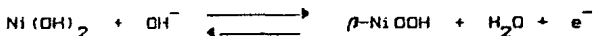
3.) La penetrabilidad de los iones agresivos presentes en el medio.

Puesto que este último factor depende de la naturaleza de la película pasivante , si es grande, delgada o inestable y pequeña, gruesa o estable, únicamente los dos primeros factores son relevantes en el desarrollo del proceso de picadura.

Entre 0.2 y 0.6 V ocurre la formación del Ni(OH)_2 de acuerdo al siguiente esquema :



Cerca de 1.4 V :



Y a sobrepotenciales lo suficientemente altos :



Aproximadamente a 1.5 V ocurre el desprendimiento de oxígeno y probablemente la formación del níquel (IV).

Cuando una superficie de níquel nuevo es puesta en contacto con una solución 1M de KOH la película pasivante de $Ni(OH)_2$ se forma sobre el electrodo. Una capa de óxido de color café se forma sobre la superficie del ánodo de níquel en una solución de NaOH. Cuando fluye corriente a través de la película de $Ni(OH)_2$, adquiere una coloración oscura al actuar como ánodo y se extiende gradualmente hasta cubrirlo completamente.

El níquel no es un elemento químicamente activo y requiere de la presencia de agentes oxidantes para que ocurran reacciones de corrosión en su superficie. El agua destilada o de la llave produce insignificantes efectos en el níquel, el agua de mar es más corrosiva pero aún así el metal es lo suficientemente resistente y útil en esas condiciones. En sales alcalinas y neutras la corrosión del níquel es mínima (menor de 5 mpy). Muchos álcalis tienen pequeños efectos de corrosión en él, aún a altas temperaturas y concentraciones, esta excelente resistencia del níquel a los álcalis tiene como resultado una amplia gama de aplicaciones comerciales.

La pasivación anódica es afectada por la presencia de impurezas en el metal o en el electrolito.

Dos aleaciones del níquel en particular están consideradas como de alta resistencia a la corrosión : Inconel (77 % Ni, 15 % Cr, 7 % Fe) y Inium "G" (58 % Ni, 22 % Cr, 6 % Cu, 6 % Mo, 6 % Fe, 1 % W).

DIAGRAMA DE POURBAIX DEL NIQUEL.

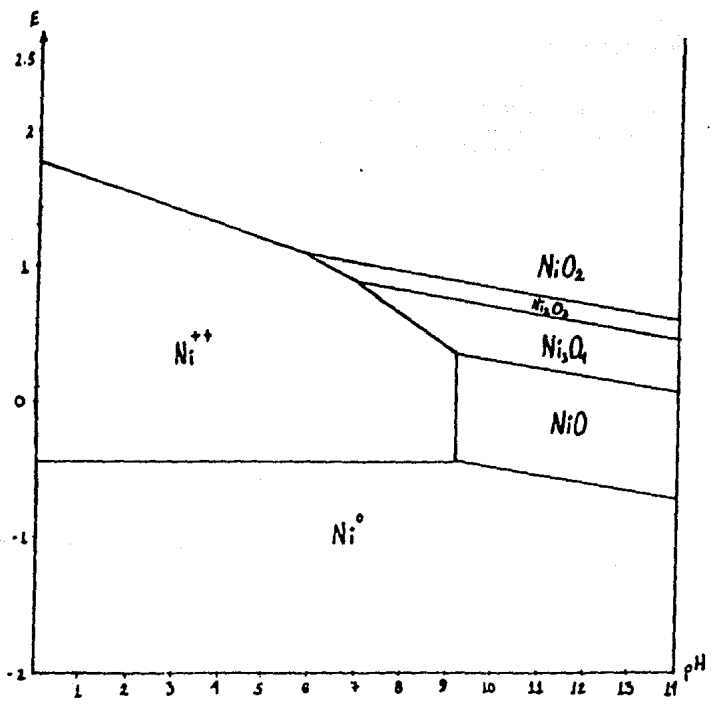


Figura 3.1

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

II TECNICA EXPERIMENTAL.

II.1 GENERALIDADES.

M A T E R I A L .

Acero al carbón con un níquelado de 0.002 pulg. de espesor.

Cable de cobre.

Varilla de vidrio.

Vaso de precipitado.

Caja de petri.

Probeta de vidrio.

Celda de cinco bocas.

Electrodo de referencia ECS(electrodo de calomel saturado con KCl).

Parrilla eléctrica.

Densímetro.

Báscula.

Potenciostato.

S U S T A N C I A S .

Agua desmineralizada.

Hidróxido de potasio en hojuelas.

Acido clorhídrico al 20 % en peso.

Tricloroetileno.

Resina epóxi.

Solución electrolítica compuesta por hidróxido de

potasio al 28 % en peso o una densidad igual a 1.28^oBaumé a temperatura ambiente.

II.2 DESARROLLO PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

‡ Preparación de solución electrolítica.

El electrolito utilizado fue hidróxido de potasio en hojuelas de las siguientes especificaciones :

T A B L A 2.1.1

Alcalinidad total expresada como KOH	88-90 % en peso
Alcalinidad como carbonato de calcio	1 % en peso
Cloruros como cloruro de potasio	.019-.22 % en peso
Sodio como hidróxido de sodio	.038-.056 % en peso
Hierro	7 ppm.
Arsénico	menos de .003 ppm.
Plomo	nada.
Sílice	nada.
Trióxido de azufre	trazas.
Nitratos	trazas.
Cobre	nada.
Níquel	5 ppm.
Manganeso	nada.
Bario	nada.
Magnesio	nada.
Fosfatos	nada.

El agua desmineralizada utilizada es de las siguientes especificaciones :

T A B L A 2.1.2

Dureza	0 ppm.
Alcalinidad Total	1-1.5 ppm.
Cloruros	.5 ppm.
Silice	0 ppm.

Medir 720 mililitros de agua desmineralizada y pesar 280 gramos de hidróxido de potasio en hojuelas que son disueltos en el agua desmineralizada. La mezcla debe realizarse lentamente y con cuidado ya que esta disociación es una reacción exótermica.

II.2.1 PREPARACION DE ELECTRODOS DE TRABAJO.

Se cortan muestras del material de aproximadamente 1 cm² de superficie; para que no exista calentamiento ni desprendimiento del recubrimiento en las orillas es necesario efectuar el corte lentamente y esperar a que se enfríe el material.

Se limpian las muestras con ácido clorhídrico al 20 %

en peso a temperatura ambiente hasta que es visible su limpieza de acuerdo a la norma NACE Standard TM0169-76 e inmediatamente después se enjuagan con agua desmineralizada para que posteriormente se desengrasen con tricloroetileno. Una vez listas las muestras se suelda un alambre de cobre y se introduce el extremo libre de dicho alambre en una varilla de vidrio de tal forma que la muestra de material quede exactamente al final del extremo opuesto de la varilla de vidrio. Por último se introduce la muestra de material en un molde y se vacía la resina epóxi de tal manera que la muestra queda como se detalla en las figuras 2.1.1 y 2.1.2

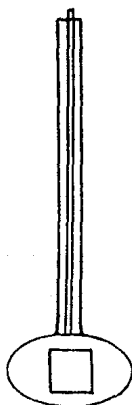


Figura 2.1.1

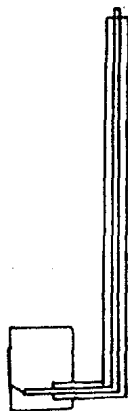


Figura 2.1.2

II.2.2 ANALISIS GRAVIMETRICO.

Se limpiaron tres muestras del material siguiendo la norma ya mencionada previamente, se desengrasaron y pesaron hasta cuatro cifras decimales y se colocan en un vaso de precipitado con solución de hidróxido de potasio al 28 % en peso manteniendo una temperatura de 65°C , utilizando para ello una parrilla eléctrica automática con el fin de simular las condiciones reales de operación. Se protegieron los cantos de las muestras para lograr que la corrosión sea únicamente debida a la acción de la solución sobre el níquel y no al par galvánico acero al carbón-níquel.

La prueba duró 25 días.

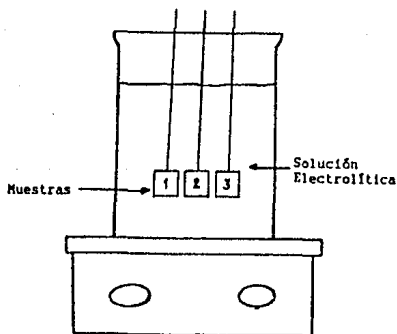


Figura 2.2.1

II.2.3 CURVAS DE POLARIZACION (DIAGRAMAS DE EVANS-TAFEL).

Se utilizó una celda de cinco bocas colocándola sobre una parrilla eléctrica automática para mantener a temperatura constante el electrolito ya descrito anteriormente durante la prueba .

El montaje se realiza de acuerdo a la figura 2.3.1

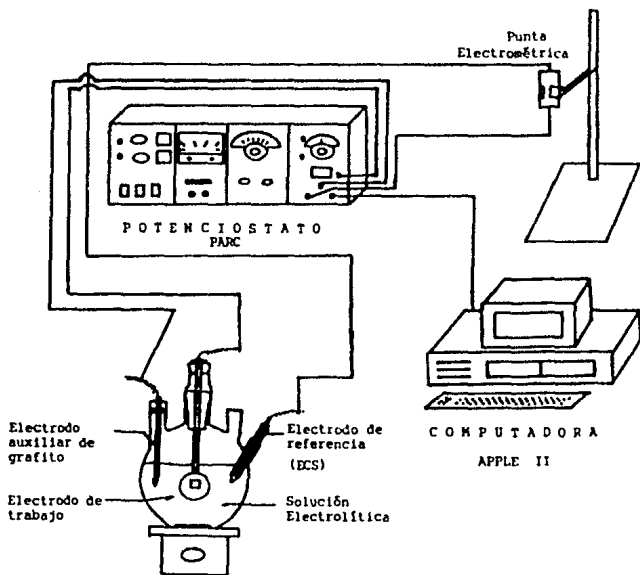


Figura 2.3.1

El potencióstato empleado es un equipo E.G. & G. Parc modelo 173 el cual tiene acoplada una interfase I.E.E.E. 488 con conexión a computadora apple II N.E.C. de la cual se obtiene directamente la gráfica E vs. $\log i$, el rango del barrido seleccionado fué de 2 volts y la velocidad de 5 y 10 mV/s, por lo que la prueba dura unos cuantos minutos.

II.2.4 RESISTENCIA A LA POLARIZACION (R_p).

Se colocan tres electrodos de trabajo en solución de hidróxido de potasio al 28 % en peso a una temperatura constante de 65 °C. Diariamente se hace la medición de la resistencia a la polarización a cada uno de los electrodos realizando un barrido de 20 mV a partir del potencial de corrosión o de reposo en dirección catódica y después en dirección anódica registrando la variación de corriente y obteniendo de ahí la pendiente de la curva trazada que es la resistencia a la polarización.

El montaje se realiza de acuerdo a la figura 2.4.1

La prueba consiste en aplicar un voltaje (potencial) y leer el amperaje correspondiente.

La duración de esta prueba fué de 9 días.

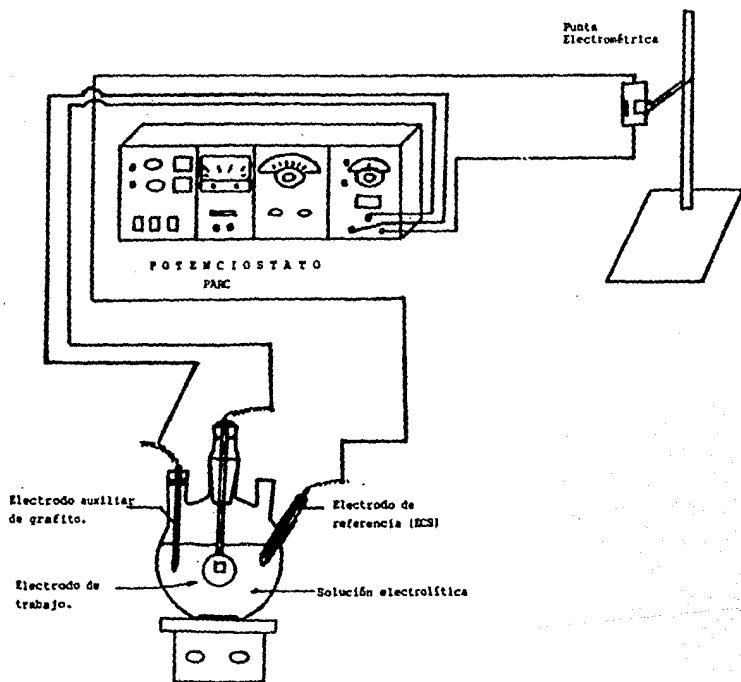


Figura 2.4.1

ESQUEMA DEL ARREGLO EMPLEADO EN LA PRUEBA
DE RESISTENCIA A LA POLARIZACION.

II.2.5 DESPRENDIMIENTO DE GASES.

Se realizó una prueba adicional que consiste en simular las condiciones de operación (hidróxido de potasio al 28 % en peso y temperatura de 65 °C) de los electrodos de trabajo pero en esta ocasión aplicando una densidad de corriente suficiente para lograr un desprendimiento violento de gases.

Se montan dos electrodos de trabajo frente a frente actuando uno como ánodo y otro como cátodo dentro de una celda de cinco bocas conteniendo solución electrolítica, se utilizó un electrodo de referencia ECS, una parrilla eléctrica automática para mantener la temperatura constante durante la prueba y un potencióstato.

El montaje se realiza de acuerdo a la figura 2.5.1

Se aplica un potencial de 0.5 volts alcanzando una densidad de corriente de 66 mA/cm², con la que se logra un desprendimiento de gases (H₂ y O₂) violento.

La prueba duró 56 horas.

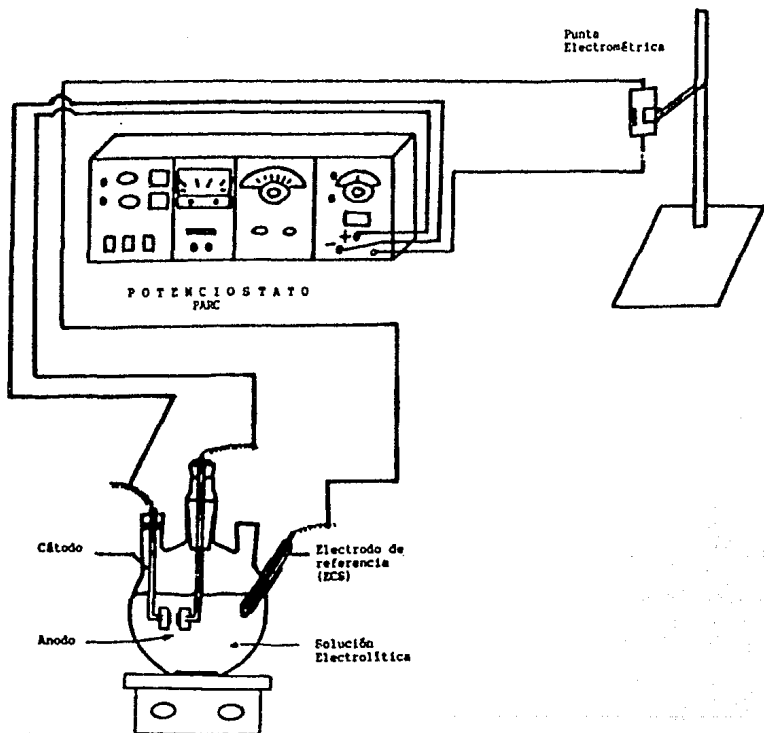


Figura 2.5.1.

ESQUEMA DEL ARREGLO EMPLEADO EN LA PRUEBA
DE DESPRENDIMIENTO DE GASES.

Como un complemento a las pruebas efectuadas se mandaron a realizar los siguientes análisis instrumentales del recubrimiento : metalografía y microsonda; y al material base se le analizó empleando las dos técnicas anteriores y por absorción atómica; y los resultados obtenidos en dichos análisis se muestran en el siguiente capítulo.

R
E
S
U
L
T
A
D
O
S

III RESULTADOS.

III.1 ANALISIS GRAVIMETRICO.

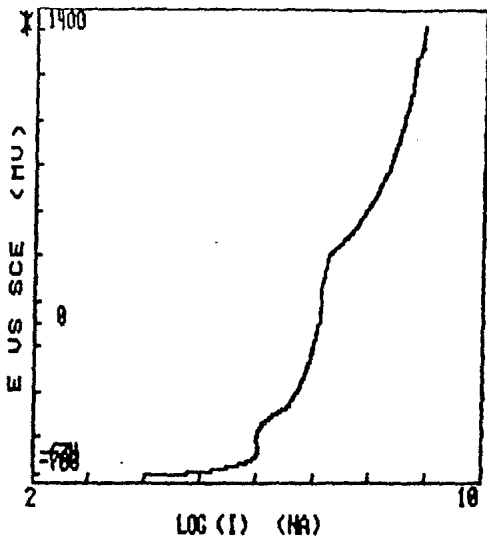
En la siguiente tabla se muestran los resultados del análisis gravimétrico.

TABLA 3.1.1

No. Probeta	Peso Inicial (g)	Peso Final (g)	Pérdida Peso (g)	Vel Corr. (mg/dm ² día)	Vel Corr. (micras/año)
1	0.46595	0.46165	0.0043	13.6	55.48
2	0.47665	0.4734	0.00325	10.1	41.61
3	0.6005	0.5964	0.0041	10.2	42.03

III.2 CURVAS DE POLARIZACION (DIAGRAMAS DE EVANS-TAFEL).

Las gráficas 3.2.1 a la 3.2.4 muestran las curvas de polarización obtenidas.

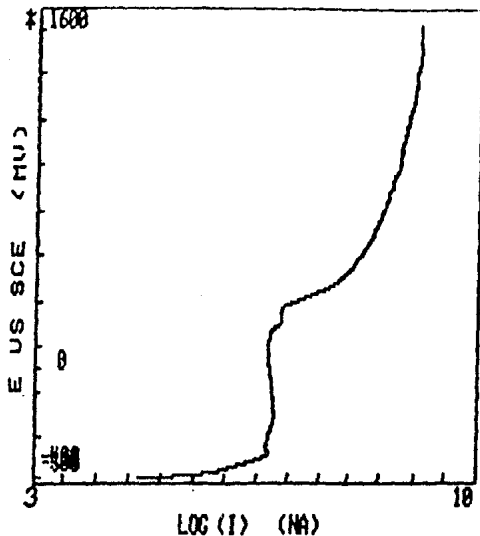


EXPERIMENT TYPE: TAFEL PLOT
 INITIAL E (mV) -674
 FINAL E (mV) 1326
 SCAN RATE (mV/S) 10
 E CORR (mV) -674

Gráfica 3.2.1

TIPO DE EXPERIMENTO :	CURVA DE TAFEL.
POTENCIAL INICIAL (mV) :	-674
POTENCIAL FINAL (mV) :	1326
VELOCIDAD DE BARRIDO (mV/s) :	10
POTENCIAL DE CORROSION (mV) :	-674

CURVA DE POLARIZACION DE TAFEL CORRESPONDIENTE A UN ELECTRODO DE ACERO AL CARBON NIQUELADO EN SOLUCION DE KOH AL 28 % A UNA TEMPERATURA DE 65 °C.

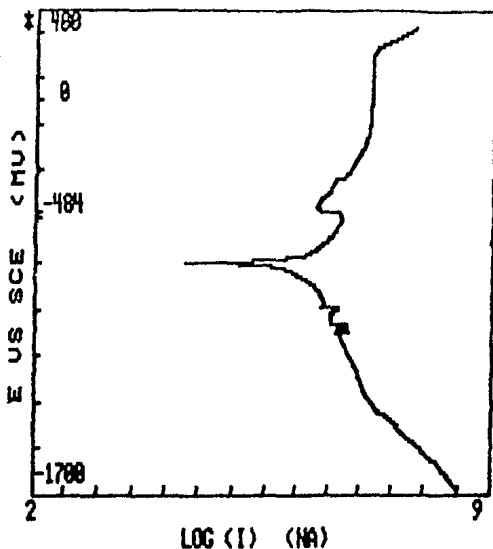


EXPERIMENT TYPE: TAFEL PLOT
 INITIAL E (mV) -483
 FINAL E (mV) 1517
 SCAN RATE (mV/S) 10
 ECORR (mV) -483

Gráfica 3.2.2

TIPO DE EXPERIMENTO :	CURVA DE TAFEL.
POTENCIAL INICIAL (mV) :	-483
POTENCIAL FINAL (mV) :	1517
VELOCIDAD DE BARRIDO (mV/s) :	10
POTENCIAL DE CORROSION (mV) :	-483

CURVA DE POLARIZACION DE TAFEL CORRESPONDIENTE A UN ELECTRODO DE ACERO AL CARBON NIQUELADO EN SOLUCION DE KOH AL 28 % A UNA TEMPERATURA DE 65 °C.

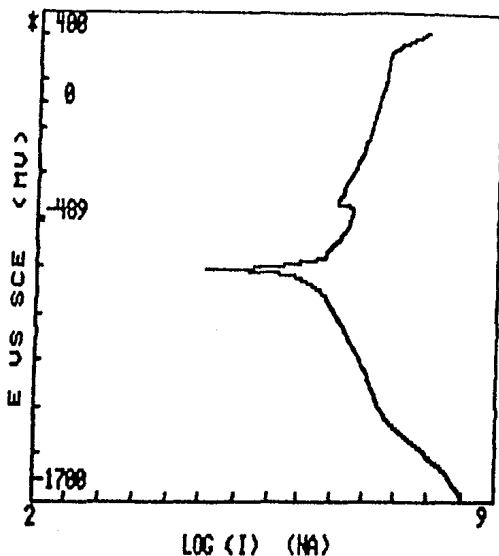


EXPERIMENT TYPE: TAFEL PLOT
 INITIAL E (MV) -1684
 FINAL E (MV) 316
 SCAN RATE (MV/S) 5
 ECDPR (MV) -484

Gráfica 3.2.3

TIPO DE EXPERIMENTO : CURVA DE TAFEL.
 POTENCIAL INICIAL (mV) : -1684
 POTENCIAL FINAL (mV) : 316
 VELOCIDAD DE BARRIDO (mV/s) : 5
 POTENCIAL DE CORROSION (mV) : -484

CURVA DE POLARIZACION DE TAFEL CORRESPONDIENTE A UN ELECTRODO DE ACERO AL CARBON NIQUELADO EN SOLUCION DE KOH AL 28 % A UNA TEMPERATURA DE 65 °C.



EXPERIMENT TYPE:	TAFEL PLOT
INITIAL E (MV)	-1689
FINAL E (MV)	311
SCAN RATE (MV/S)	10
E _{CORR} (MV)	-489

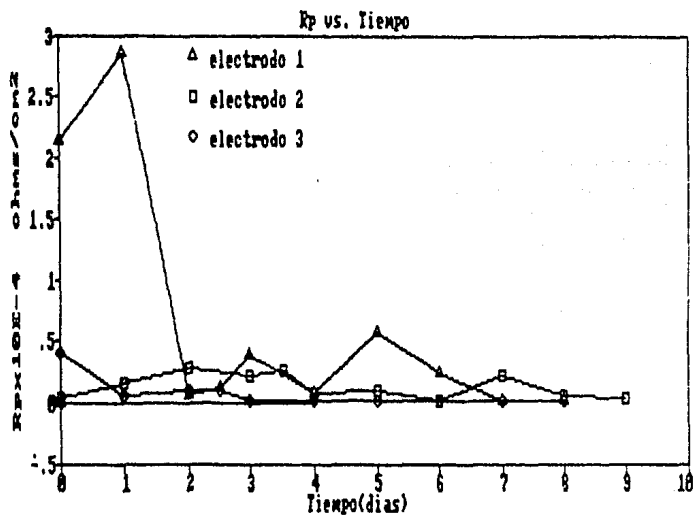
Gráfica 3.2.4

TIPO DE EXPERIMENTO :	CURVA DE TAFEL.
POTENCIAL INICIAL (mV) :	-1689
POTENCIAL FINAL (mV) :	311
VELOCIDAD DE CORROSION (mV/s) :	10
POTENCIAL DE CORROSION (mV) :	-489

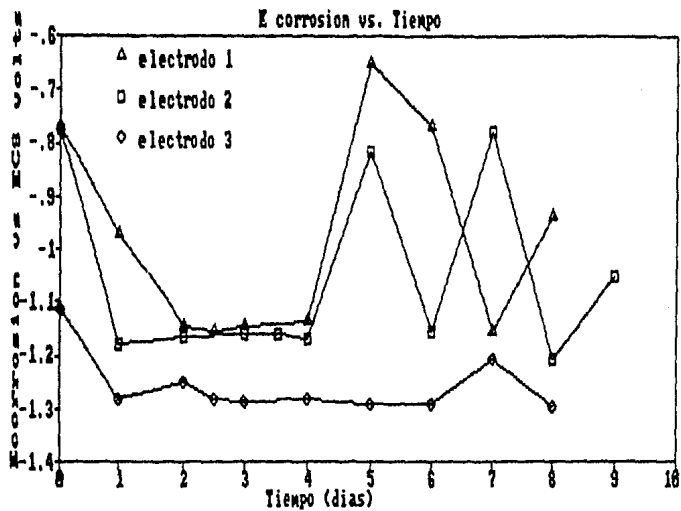
CURVA DE POLARIZACION DE TAFEL CORRESPONDIENTE A UN ELECTRODO DE ACERO AL CARBON NIQUELADO EN SOLUCION DE KOH AL 20 % A UNA TEMPERATURA DE 65 °C.

III.3 RESISTENCIA A LA POLARIZACION (Rp).

En las gráficas 3.3.1 y 3.3.2 se muestran los resultados de R_p vs. tiempo y de $E_{corr.}$ vs tiempo respectivamente.



Gráfica 3.3.1

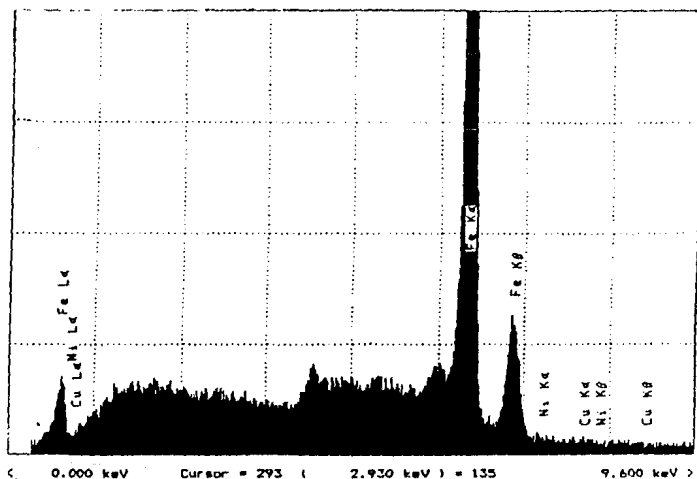


Gráfica 3.3.2

III.4 METALOGRAFIA.

En las gráficas 3.4.1 y 3.4.2 se muestran los resultados de la metalografía realizada al material base y recubrimiento respectivamente.

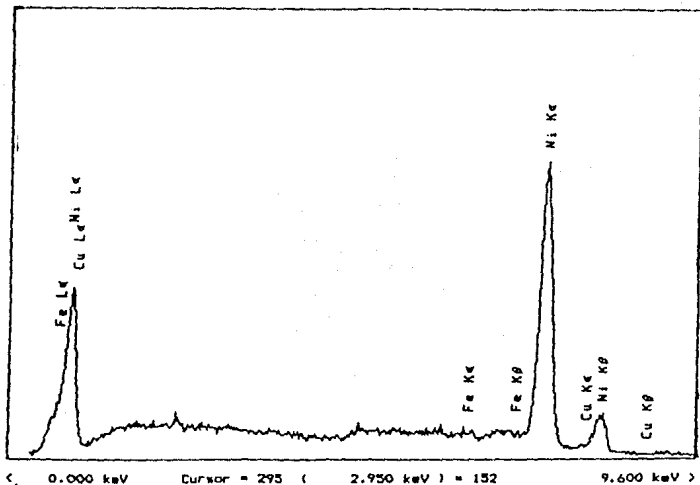
EG&G Ortec System 5000
Spectrum Plotting Program
Printplot V02.05



Gráfica 3.4.1

ESPECTRO DE ENERGIA DISPERSANTE POR RAYOS "X" REALIZADO
A LA MUESTRA DE ACERO AL CARBON

EG&G Ortec System 5000
Spectrum Plotting Program
Printplot V02.05

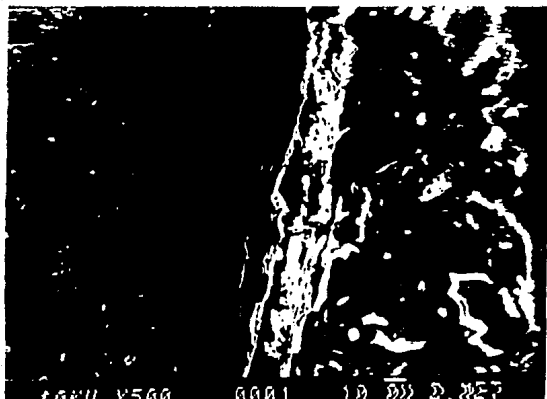


Gráfica 3.4.2

ESPECTRO DE ENERGIA DISPERSANTE POR RAYOS "X" REALIZADO
A UNA MUESTRA DEL RECUBRIMIENTO DE NIQUEL.

III.5 MICROSONDA.

En las fotografías 3.5.1 a la 3.5.5 se muestran la calidad y adherencia del recubrimiento al material base.



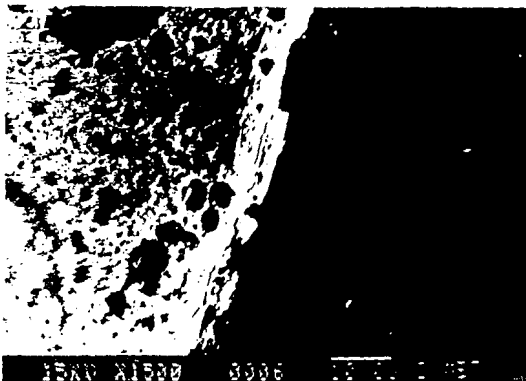
Fotografía 3.5.1

EN ESTA FOTOGRAFIA OBSERVAMOS UN PANORAMA GENERAL DEL MATERIAL BASE Y EL RECUBRIMIENTO CON UN AUMENTO DE 500 X.



Fotografía 3.5.2

EN ESTA FOTOGRAFIA OBSERVAMOS UNA ZONA DAÑADA DEL
RECUBRIMIENTO CON UN AUMENTO DE 1300 X.



Fotografía 3.5.3

EN ESTA FOTOGRAFIA SE OBSERVA EL MATERIAL DEL TRABAJO
(ACERO AL CARBON NIQUELADO) A UN AUMENTO DE 1500 X.



Fotografía 3.5.4

EN ESTA FOTOGRAFIA SE OBSERVA UNA ZONA DONDE EXISTE DESPRENDIMIENTO DEL RECUBRIMIENTO CON UN AUMENTO DE 2000 X.



Fotografía 3.5.5

EN ESTA FOTOGRAFIA OBSERVAMOS EL MATERIAL BASE Y RECUBRIMIENTO CON UN AUMENTO DE 2400 X.

III.6 ABSORCION ATOMICA.

En la tabla 3.6.1 se muestran los resultados obtenidos en el análisis por absorción atómica practicado al material base (acero al carbón).

TABLA 3.6.1

TECNICA EMPLEADA. ABSORCION ATOMICA.							
RESULTADOS (valores expresados en % en peso)							
Muestra	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni
Acero Carbón	0.07	0.37	0.0	0.008	0.018	0.0.	0.0

D
I
S
C
U
S
I
O
N
R
E
S
U
L
T
D
E
T
A
I
L
S

IV DISCUSION DE RESULTADOS.

IV.1 ANALISIS GRAVIMETRICO.

Como se puede observar en la tabla 3.1.1 los resultados de velocidad de corrosión del níquel son bajos respecto a lo esperado. De acuerdo al diagrama de E-pH para el níquel (figura 3.1) en las condiciones de trabajo (solución electrolítica de KOH al 28 % en peso a una temperatura de 65 °C) el níquel puede estar pasivado, sin embargo esa velocidad de corrosión aunque es baja es lo suficientemente alta para que el material se desgaste.

En este caso la corrosión es debida a la interacción exclusivamente entre el níquel y el hidróxido de potasio y no debida a un par gálvanico, dado que se protegieron los cantos de las placas; sin embargo es necesario recordar que la velocidad de corrosión reportada es exclusivamente el valor promedio de modo que no permite saber si la máxima velocidad de corrosión se obtiene al principio, al final o a la mitad de la prueba, que es finalmente el inconveniente de los análisis gravimétricos.

Otras pruebas llegan incluso a reportar no pérdida de peso sino ganancia a pesar de haber sido decapadas por que se oxidan.

El material en su estado inicial presenta el brillo característico de este recubrimiento de níquel, pero al

término de la prueba se encuentra con que ha perdido parte de su brillantez, sustituyéndola por una capa dorada presumiblemente el óxido de níquel NiO_2 (1), es decir el máximo estado de oxidación del metal.

Se observó en planta que la vida útil de los ánodos es de 9 a 11 meses. Dividiendo el espesor del recubrimiento (0.0508 mm) entre la velocidad de corrosión (aproximadamente 0.00015 mm/día) obtenemos que el tiempo de vida útil del material coincide con el reportado en planta.

Estos resultados no son completamente concluyentes respecto al hecho de que el recubrimiento de níquel falle, por las limitaciones del método.

IV.2 CURVAS DE POLARIZACION (DIAGRAMAS DE EVANS-TAFEL).

En las gráficas 3.2.1 a la 3.2.4. se muestran las curvas de polarización obtenidas. En las dos primeras se muestra exclusivamente la región anódica de las curvas de polarización, a pesar de que en cada caso se comenzó el barrido en una región catódica de igual magnitud a la mostrada en las gráficas en el sentido anódico. El hecho de comenzar desde potenciales catódicos es para tratar de que la superficie se encuentre libre de productos de corrosión (óxidos) antes de barrer la zona anódica, lo que en este

caso no funcionó dado que las pendientes obtenidas en la zona cátodica son mayores a 120 mV, con lo cual se tiene la certeza de que el metal está cubierto de óxido (19) por la presencia de OH^- por lo que es prácticamente imposible medir el potencial del níquel metálico.

El objeto de mostrar solamente la parte anódica de las curvas es debido a que es la zona de la curva donde se pueden identificar pasivaciones, picaduras, transiciones activo-pasivo, etc.

En todas las gráficas se observan en mayor o menor medida transiciones activo-pasivo que podrían representar en cada caso la formación de los diferentes óxidos que presenta el níquel (diagrama E-pH, figura 3.1). No obstante, esta hipótesis no se ha comprobado todavía, pero no resulta del todo extraño pensar en la formación de las siguientes especies tales como: NiO , Ni_3O_4 , Ni_2O_3 y NiO_2 a partir de lo propuesto en el diagrama de Pourbaix. Un punto en contra a esta hipótesis es que se estaría obligado a observar en todas las curvas trazadas todas las transiciones activo-pasivo, pero se puede pensar también que la velocidad de barrido ha sido demasiado alta (5 a 10 mV/s), por lo cual no es posible observar algunas de las transiciones debido a la pequeña zona de estabilidad de esos óxidos.

Sin embargo, si bien es cierto que se observan esas transiciones, se encuentra que el comportamiento esperado del níquel en esas soluciones coincide con el teórico, por

lo que esta prueba no permite dilucidar a que se debe que el material falle en la práctica.

Hasta el momento las curvas de polarización solo muestran las pasivaciones del metal tal cual se espera al emplear el electrolito y la temperatura de operación de planta.

IV.3 RESISTENCIA A LA POLARIZACION (R_p).

Con respecto a la gráfica de R_p vs. tiempo (figura 3.3.1) se puede decir que considerando que en teoría el material debe de presentar una resistencia de polarización inicial alta y conforme transcurre la prueba ésta decrece, se observó que este comportamiento teórico coincide con el real, por lo que hay que considerar que esta prueba en cuanto a comportamiento esperado resultó favorable.

El que el material presente una R_p grande lleva a pensar que la corrosión es mínima al principio de acuerdo a la ecuación de Stern-Geary y conforme el tiempo transcurre ésta disminuirá, hasta que se alcance un equilibrio en el cual la R_p se mantiene constante lo mismo que la velocidad de corrosión. Dicho equilibrio se alcanzó aproximadamente al segundo día y se establecen valores aproximados de $200 \Omega/\text{cm}^2$, lo cual hace pensar que la velocidad de corrosión es

baja, por lo que esta prueba no aporta mucho acerca del por que el material falla.

IV.4 Ecorr VS TIEMPO.

En la gráfica 3.3.2 de Ecorr vs tiempo se pueden apreciar grandes variaciones del potencial de corrosión, lo que puede indicar la inestabilidad de los compuestos formados sobre la superficie del recubrimiento, ya que a potenciales negativos tan altos (mayores de -0.716 aV) en la condiciones de operación, $\text{pH}=13$, solo puede existir el níquel como tal, lo mismo que a potenciales anódicos solo existen los óxidos de níquel.

El mejor recubrimiento de níquel que se pueda obtener no está exento de la formación y disolución del óxido inferior, lo que en esta gráfica se puede confirmar con los incrementos (formación) y decrementos (disolución) del potencial de corrosión. Si bien puede darse el caso de un posible potencial de unión líquido al sumergir un electrodo de calomel saturado con cloruro de potasio en una solución con una alta concentración de hidróxidos, esta no parece ser una razón suficiente para explicar esta diferencia de potencial de corrosión tan grande.

IV.5 DESPRENDIMIENTO DE GASES.

En vista de que las pruebas anteriores no aportan mucha información con respecto al posible motivo de la falla del recubrimiento, a pesar de haber sido realizadas con el electrolito y temperatura de operación de planta, se pensó en esta prueba.

Hasta el momento se estaban simulando las condiciones de la celda (electrolito y temperatura), pero no se había simulado el desprendimiento de los gases de forma continua y hasta violenta, de manera que se pudiera dañar el recubrimiento de níquel. Si el revestimiento efectivamente era malo, con una prueba de desprendimiento de hidrógeno y oxígeno bastaría para comprobarlo por el solo hecho de la erosión provocada por el desprendimiento de los gases. La densidad de corriente empleada fué de 66 mA/cm^2 , un poco más del doble de la densidad de corriente utilizada en planta (28 mA/cm^2) con el fin de realizar un ensayo acelerado, dada la premura con que se tuvo que trabajar, por que no es posible esperar el tiempo que tardó en fallar el material en planta.

La prueba duró 56 horas y se mantuvo por arriba de las condiciones de operación, y bastó este tiempo para observar daños en ambos electrodos.

En el cátodo se observa una capa negra en todo el

electrodo, pero presenta costras en el centro del mismo que permanecen con el paso del tiempo. El ánodo presentó un color oscuro al terminar la prueba, pero al sacarlo de la solución la coloración desaparece quedando en su lugar un tono dorado prácticamente en el centro del electrodo. En este electrodo se observa daño de manera macroscópica. Posteriormente se realizaron estudios en el microscopio electrónico de barrido y microsonda para observar claramente los posibles cambios sufridos por el recubrimiento.

IV.6 METALOGRAFIA.

Se montó una muestra en resina y se pulió hasta espejo realizándole una metalografía observándose en la microsonda el recubrimiento y el metal base y se encontraron inclusiones en el acero al carbón como sulfuro de manganeso, óxido de titanio y vanadio entre otras, las cuales pueden traer como consecuencia una muy deficiente adherencia del recubrimiento a la matriz en esas zonas.

El recubrimiento se realizó por método electrolítico y se encontro que presenta muy mala adherencia al metal base, esto hace pensar que se efectuó una mala preparación de la superficie antes de la aplicación del recubrimiento.

De acuerdo a lo mostrado en el diagrama de Pourbaix y en las curvas de polarización se puede intuir que los productos de corrosión son óxidos de níquel; otro punto a

favor de esta hipótesis es que la coloración y forma en que se presentaron dichos productos coinciden con lo reportado por la literatura (1).

IV.7 ABSORCION ATOMICA.

De acuerdo a lo reportado en el análisis de absorción atómica realizado al material base, por su composición puede tratarse de un acero C1006 o C1008 de acuerdo a la N.O.M. AISI (11); lo que nos confirma que la elección del material base así como la preparación de la superficie fué pésima, si consideramos que en otros países la elección del material base es un acero inoxidable, que resulta ser de mejor calidad y libre de inclusiones, el cual es perfectamente decapado y desengrasado antes de ser depositado el recubrimiento.

C
O
N
C
L
U
S
I
O
N
E
S

V CONCLUSIONES.

En base a los resultados experimentales obtenidos se puede concluir lo siguiente :

1.- La falta de adherencia del depósito de níquel debe atribuirse a la presencia de inclusiones en el metal base.

2.- La velocidad de corrosión del níquel en el medio de trabajo (51 micras/año) indica que este material no sería el más idóneo. Dada la velocidad de corrosión obtenida se puede calcular el tiempo de vida para un espesor determinado. Por ejemplo para un espesor de 0.004 pulgada serían aproximadamente 22 meses de vida.

3.-La aplicación de técnicas electroquímicas al estudio del proceso del deterioro del acero níquelado ha dado los siguientes resultados :

Resistencia a la polarización. No es lo suficientemente sensible al proceso.

Potencial de corrosión . Da información cualitativa sobre el estado del acero níquelado.

Curva de polarización (Diagramas de Tafel-Evans). Avala las observaciones proporcionadas por la variación del potencial de corrosión con respecto al tiempo.

RECOMENDACIONES

Mejorar el control de calidad del acero base, el cual debe de estar libre de inclusiones.

Se recomienda también depositar una película de cobre previa al níquelado final.

Para continuar con las investigación se sugiere efectuar pruebas en las condiciones de trabajo como polarizando previamente el ánodo de níquel al potencial de desprendimiento de O_2 para favorecer la formación sobre el níquel de su óxido superior que se supone es el más estable.

B

I

B

L

I

O

G

R

A

F

I

A

BIBLIOGRAFIA.

1.-BARD,A.J.

Encyclopedia of the Electrochemistry of the Elements,
Editorial Marcel Dekker Inc. , N.Y.,1975, Vol. III.

2.-BLUM,W,HOGABOMM,G.B.

Galvanotecnia y Galvanoplastia,
Traducción : J.A. Lanuza
Editorial CECSA,México, D.F.,1964.

3.-CHAMPION,F.A.

Ensayos de Corrosión, Traducción :I. Durruti
Editorial Urmo, Bilbao,España, 1976.

4.-E.G. &G Princeton Applied Research.

APPLICATION NOTE CORR 1.
Basics of Corrosion Measurements.

5.-FONTANA,G.

Corrosion Engineering, Editorial Mc Graw Hill, N.Y.,
1967.

6.-GONZALEZ, F.J.

Teoría y Práctica de la Lucha Contra la Corrosión,
Consejo Superior de Investigaciones Científicas,
Madrid, 1984.

7.-KIRK, R.E, OTHMER, D.F.

Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 12
Wiley-Interscience, 3rd., N Y., U.S.A.,1980.

8.-MANTELL, C.L.

Ingeniería Electroquímica, Editorial Reverté, España,
1980.

9.-MARON, S.H, PRUTTON, C.F.

Fundamentos de Fisicoquímica, Editorial Limusa, México,
1973.

10.-THE MERCK INDEX.

Merck and Co., 10rd., Rahway, N. Y., U.S.A., 1983.

11.-METALS HANDBOOK.

Properties and Selection of Metals, Vol. I

American Society for Metals, January 1975, 8th Edition

12.-NACE STANDAR TM0169-76 ITEM NO. 53003

Test Methods, Book of Standards, January 1988 Edition.

13.-PEREZ,C.M.

Aplicación del Método de Resistencia a la Polarización en Acero Estructural Pintado, Tesis UNAN, F.Q. (1988) México.

14.-PEREZ,L.T.

Comportamiento Electroquímico del Titanio en Acido Sulfúrico, Tesis UNAM, F.Q. (1990) México.

15.-POURBAIX, M.

Atlas of Electrochemical Equilibrio in Aqueous Solution, Editorial Pergamón, 1986.

16.-RODRIGUEZ,G.F.

Caracterización Electroquímica de Anodo Galvánicos de Aluminio, Tesis UNAM, F.Q. (1988) México.

17.-SHEIR,L.L.

Corrosión Metal/Environment Reactions, Editorial Newnes-Butterworsths, Boston, U.S.A., 1979.

18.-VIJH,A.N.

Electrochemistry of Metals and Semiconductors,
Editorial Marcel Dekker Inc, N. Y., U.S.A.,1976.

19.-VILLALOBOS,O.F.

Métodos para Determinar la Velocidad de Corrosión de la
Hojalata, Tesis UNAM, F.Q. (1988) México.

A

P

E

N

D

I

C

E

APENDICE.

En este apéndice se incluyen los datos y equilibrios químicos utilizados en la construcción del Diagrama de Pourbaix del Níquel.

Especie	$\Delta G_{\text{formación}}$ (cal/mol)
Ni ⁰	0
NiO	-51610
Ni ₂ O ₄	-170150
Ni ₂ O ₃	-112270
NiO ₂	-51420
Ni ⁺⁺	-11530
H ₂ O	-56690

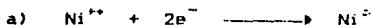
Ecuación de Nerst. $E = E_{\text{red}}^{\circ} + (0.059/n) \log \frac{|\text{Ox}|}{|\text{Red}|}$

$$E_{\text{red}}^{\circ} = E^{\circ} M^{n+}/M$$

Se considera que al sumergir un metal en agua la concentración del ión metálico es de 10^{-6} M.

$$F = (96500 \text{c/eq}) (1A \cdot s/1c) (1w/1V \cdot A) [(1J/s)/w] (0.2389 \text{cal/J})$$

$$F = 23054 \text{ cal/V eq} \sim 23060 \text{ cal/V eq}$$



$$\Delta G_r^{\circ} = (0) - (1 \text{ mol}) (-11530 \text{ cal/mol}) = 11530 \text{ cal}$$

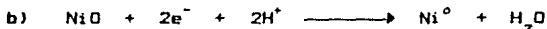
$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$ es válido también para condiciones no estándar

$$E^{\circ} = -\Delta G_r^{\circ}/nF = -11530 \text{ cal} / (2 \text{ eq}) (23060 \text{ V eq})$$

$$E^{\circ} = -0.25 \text{ V}$$

$$E = -0.25 \text{ V} + (0.059/2) \log |\text{Ni}^{++}|$$

$$E = -0.25 \text{ V} + (0.059/2) \log |10^{-6}| = -0.427 \text{ V}$$



$$\Delta G_r^{\circ} = (1 \text{ mol}) (-56690 \text{ cal/mol}) - (1 \text{ mol}) (-51610 \text{ cal/mol})$$

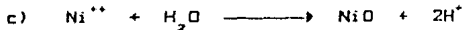
$$\Delta G_r^{\circ} = -5080 \text{ cal}$$

$$E^{\circ} = -(-5080 \text{ cal}) / (2 \text{ eq}) (23060 \text{ V eq})$$

$$E^{\circ} = 0.110 \text{ V}$$

$$E = 0.110 \text{ V} + (0.059/2) \log |\text{H}^{+}|^2$$

$$E = 0.110 \text{ V} - 0.059 \text{ pH}$$



No hay intercambio electrónico.

$$\Delta G_r^{\circ} = 16610 \text{ cal}$$

$$\Delta G_r = -RT \ln K$$

$$\ln K = -16610 \text{ cal} / (1.987 \text{ cal/mol}^\circ\text{K}) (298^\circ\text{K})$$

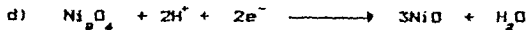
$$\ln K = -28.05$$

$$K = 10^{-12.18}$$

$$[H^+] = [(10^{-12.18}) (10^{-5})]^{1/2}$$

$$[H^+] = 10^{-9.09}$$

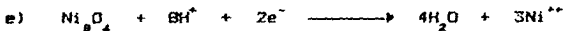
$$\text{pH} = 9.09$$



$$\Delta G_r = -41370 \text{ cal}$$

$$E^\circ = 0.897 \text{ V}$$

$$E = 0.897 \text{ V} - 0.059 \text{ pH}$$

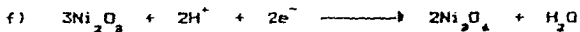


$$\Delta G_r = -91200 \text{ cal}$$

$$E^\circ = 1.97 \text{ V}$$

$$E = 1.97 - 0.236 \text{ pH} + 0.531$$

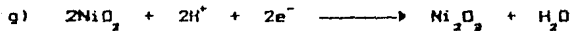
$$E = 2.501 \text{ V} - 0.236 \text{ pH}$$



$$\Delta G_r = -60180 \text{ cal}$$

$$E^\circ = 1.30 \text{ V}$$

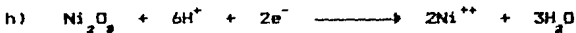
$$E = 1.30 \text{ V} + 0.059 \text{ pH}$$



$$\Delta G_r = -66120 \text{ cal}$$

$$E^\circ = 1.43 \text{ V}$$

$$E = 1.43 \text{ V} - 0.059 \text{ pH}$$

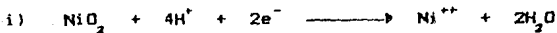


$$\Delta G_r = -80860 \text{ cal}$$

$$E^\circ = 1.75 \text{ V}$$

$$E = 1.75 - 0.177 \text{ pH} + 0.354$$

$$E = 2.104 \text{ V} - 0.177 \text{ pH}$$



$$\Delta G_r = -73490 \text{ cal}$$

$$E^\circ = 1.59 \text{ V}$$

$$E = 1.59 - 0.118 \text{ pH} + 0.177$$

$$E = 1.767 \text{ V} - 0.118 \text{ pH}$$