

20
2ej.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

"EVALUACION ELECTROQUIMICA DE ANODOS DE ZINC PARA ESTRUCTURAS DE CONCRETO".

TESIS DE LICENCIATURA
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO METALURGICO
P R E S E N T A :
MARCO ANTONIO TALAVERA ROSALES



MEXICO, D. F.

269767

1998.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado Asignado:

Presidente: Prof. Genescá Llongueras Juan.

Primer Vocal: Prof. Rodríguez Gómez Francisco Javier.

Secretario: Prof. Rodríguez Rivera Carlos.

1^{er}. Suplente: Prof. González Sánchez Jorge Antonio.

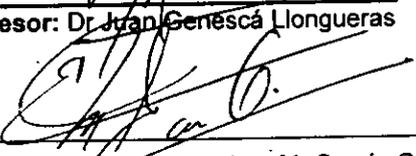
2^{do} Suplente: Prof. Vega Reséndiz Victor.

Sitio donde se desarrolló el tema:

Universidad Nacional Autónoma de México.
Facultad de Química.
Edificio D.
Departamento de Ingeniería Metalúrgica.
Laboratorio de Corrosión.



Asesor: Dr. Juan Genescá Llongueras



Supervisor Técnico: Dr. Esteban M. García Ochoa



Sustentante: Marco Antonio Talavera Rosales

A LITTLE HELP FROM MY FRIENDS
(Lennon y McCartney)

What would you think if I sang out of tune,
Would you stand up and walk out on me.
Lend me your ears and I'll sing you a song,
And I'll try not sing out of key.
I get by with a little help from my friends,
I get high with a little help from my friends,
Going to try with a little help from my friends.
What do I do when my love is away.
(Does it worry you to be alone)
How do I do feel by the end of the day
(Are you sad because you're on your own)
No I get by with a little help from my friends,
Do you need anybody,
I need somebody to love.
Could it be anybody
I want somebody to love.
Would you believe in a love at first sight,
Yes I'm certain that it happens all the time.
What do you see when you turn out the light,
I can't tell you, but I know it's mine.
Oh I get by with a little help from my friends,
Do you need anybody,
I just need somebody to love,
Could it be anybody,
I want somebody to love.
I get by with a little help from my friends,
Yes I get by with a little help from my friends,
With little help from my friends.

Agradezco a todas las personas que con su ayuda y ejemplo hicieron posible dar este paso decisivo en vida:

A mis padres Silvia y José Luis, por su cariño y ejemplo.

A mis hermanos Artemisa y Alejandro por su constante apoyo.

A mi tía Micaela por su cariño.

A mis tíos Felipe Cortés C. (in memorian) y Mario Aguilar E. (in memorian).

A mis amigos:

José Luis Torres, Iván, Alfonso Hernández,
Alejandro Oliver, Wendy, Aide, Ingrid, Lucia Oñate,
Claudia, Juan Carlos Guevara, Raúl Contreras,
Heriberto Torres, Carlos Harrison.

Por su amistad.

Al grupo de corrosión:

Carlos Poblano, Antonio Díaz, Gorge Antonio
González, Homero Castañeda, Victor Vega, Edgar
Estudillo, Elena Olvera, Trinidad Quiroz, Arturo
Corona, Manuel Rojas, Miguel Hernández, Rosy,
Manilú.

A mis compañeros de generación:

Ruth Ramirez, Eva Castañeda, Eva Martínez,
Francisco Flores, Rodrigo Montoya, Juan de la
Rosa.

A mis compañeros de carrera:

José Noel Ménera, Armando Solís, Arturo Aparicio,
Roberto Maya, Israel Lucas, Gerardo Pacheco,
Enrique Balderas, Mauricio, Carlos Cortez, Agustín
Cabello.

A mi maestro Norberto Anzures por su ejemplo de trabajo y de constancia.

Al Dr Juan Genescá por su ejemplo de rectitud y respeto.

Al Dr Francisco Javier Rodríguez por sus valiosas enseñanzas.

Al IQM Carlos Rodríguez por su ayuda en el laboratorio.

A todos mis maestros.

Al departamento de Metalurgia.

A la Facultad de Química

A la Universidad Nacional Autónoma de México

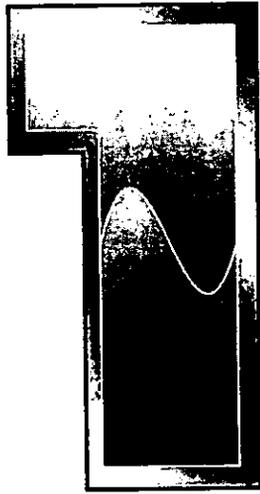
ÍNDICE	Página 1
Resumen	Página 2
Capítulo 1. "Introducción"	Página 3
1.1) Problemática de estructuras de concreto.	Página 4
1.2) Protección catódica.	Página 7
Criterios de la protección catódica de hierro y acero.	Página 11
Protección catódica con ánodos de zinc.	Página 13
Establecimiento del diagrama de Pourbaix para el zinc	Página 15
1.3) Impedancia faradámica.	Página 18
Fundamentos.	Página 18
Procesos de transferencia de carga.	Página 21
Transformada de Kramers – Kronig.	Página 26
Capítulo 2. "Técnica experimental."	Página 29
2.1) Materiales y soluciones utilizadas.	Página 30
2.2) Equipo de pruebas electroquímicas.	Página 31
2.3) Experimentación.	Página 31
Capítulo 3 "Resultados experimentales y discusión"	Página 36
3.1) Discusión.	Página 37
3.2) Resultados experimentales	Página 43
Capítulo 4. "Conclusiones"	Página 58
Capítulo 5. "Bibliografía"	Página 60
Capítulo 6 "Apéndices"	Página 62

Resumen.

El procedimiento más utilizado para la protección de estructuras metálicas contra la corrosión, se conoce como protección catódica. Dentro de la protección catódica existen dos métodos: la protección catódica con corriente impresa y con ánodos de sacrificio.

En este trabajo se estudió la protección catódica con ánodos de zinc de las varillas de acero utilizadas en las estructuras de concreto expuestas en agua de mar. Se utilizó la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) para evaluar los ánodos de zinc. Para validar los datos experimentales obtenidos por la técnica de EIS, se utilizó el método de la transformada de Kramers – Kronig. Una vez validados los datos obtenidos, se simularon en el paquete Zview; los circuitos equivalentes simulados fueron dos: el primero con dos circuitos en serie RC y el segundo con cuatro circuitos en serie RC. El mejor ajuste de los datos experimentales se obtuvo con el circuito de cuatro circuitos en serie RC, sin embargo, el otro circuito fue más fácil de analizar.

La técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica resultó una herramienta útil para estudiar los mecanismos de protección del sistema empleado.



Introducción

Capítulo 1. Introducción.

1.1) Problemática de las estructuras de concreto.

El material más utilizado y difundido en la industria de la construcción es el concreto reforzado. Debido a que los componentes que lo constituyen tienen una gama muy amplia de propiedades físicas y químicas y la acción en conjunto de todas éstas mejoran las características del concreto, se le clasifica dentro de los materiales compósitos. El concreto, en general, consiste de cemento, agregados (arena y grava) y agua, todos estos elementos en un intervalo amplio de composiciones. El principal constituyente del cemento es el aluminato tricálcico (C_3A); existen muchos tipos de cemento, pero el más utilizado es el cemento Portland.

El concreto tiene una alta resistencia a los esfuerzos de compresión pero baja resistencia a los tensiles. Para contrarrestar esta baja resistencia, al concreto se le embeben varillas de acero de bajo carbono como material reforzante. La varilla de acero presenta alta resistencia tensil, por lo que al concreto se le confiere esta característica. Al conjunto de concreto y varillas se le denomina como concreto reforzado.

La alta alcalinidad (pH entre 12 y 12.5, figura 1.1.1) y la alta resistividad del concreto (en buenas condiciones su valor es alrededor de $100,000\Omega\text{cm}$)⁽¹⁾, propicia la pasivación de la varilla de acero; esto resulta muy conveniente para evitar la corrosión. Con lo descrito hasta ahora, se puede decir que el concreto se comporta como un agente anticorrosivo de las varillas de acero.

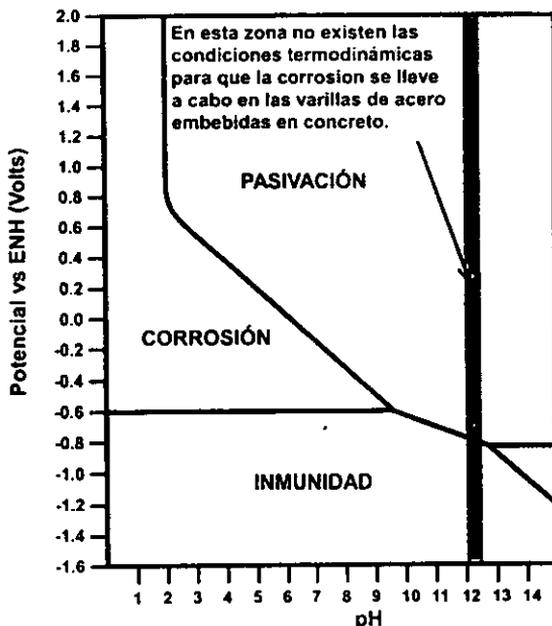


Figura 1.1.1) Diagrama de Pourbaix para el acero a 25°C, demostrando la ausencia de corrosión sobre las varillas en concreto en condiciones favorables (pH entre 12 y 12.5).

Existen factores externos, que pueden provocar que el concreto falle como protector contra la corrosión de las varillas y éstas dejen su estado pasivo, para pasar a un estado de corrosión o disolución; algunos de estos factores se mencionan a continuación:

Factores que dependen de concreto:

- Permeabilidad
- Porosidad.
- Espesor.
- Tipo de cemento.
- Tipo de agregados.
- Aditivos.
- Resistividad.

Factores que dependen de las propiedades físicas y químicas del acero:

- Composición de la varilla.
- Microestructura.
- Estado de la superficie del acero.

Factores que dependen del medio en el que se encuentra el concreto:

- Humedad relativa.
- Acciones de diversas sustancias (Cl^- , O_2 , SO_4^{2-} , SO_2 y CO_2).
- Protección catódica.

Cuando el concreto tiene una baja resistividad (entre 3 000 y 20 000 Ωcm), es propenso a la corrosión de sus varillas; la corrosión puede ocurrir rápidamente e incluso puede llegar a ser catastrófica. En esta tesis se simulan las condiciones del agua de mar, por lo que el ion Cl^- es el factor más importante que se considera, este ion se difunde en el concreto, hasta llegar a la superficie de la varilla de acero y ahí comienza el proceso de corrosión. Stratfull⁽²⁾ señala como causa principal de la corrosión de la varilla de refuerzo en ambiente marino, a las celdas de concentración diferencial. En el concreto pueden existir zonas con diferentes pH's, en zonas donde el pH es bajo hay altos contenidos de Cl^- , y en zonas donde el pH es alto hay bajos contenidos de Cl^- , de ahí que se formen las celdas de concentración diferencial.

El acero tiene un volumen menor que el de sus productos de corrosión; conforme avanza el proceso de corrosión, la cantidad de estos productos aumenta hasta que, en algunos casos, logran fracturar al concreto debido al incremento de volumen. Cabe mencionar aquí, que existen una infinidad de obras de concreto reforzado, como son puentes, túneles, carreteras, muelles, obras civiles, que son dañadas por la corrosión ocasionando desde problemas insignificantes hasta problemas muy serios de corrosión. De ahí la importancia del estudio de los mecanismos de corrosión de las varillas, así como del estudio del tipo de protección utilizado.



1.2) Protección catódica^(1,3).

Una celda electroquímica es una combinación de los siguientes elementos:

Ánodo (electrodo donde se lleva a cabo la reacción de oxidación).

Cátodo (electrodo donde se lleva a cabo la reacción de reducción).

Conductor eléctrico entre ánodo y cátodo.

Electrolito (conductor iónico).

Una celda de corrosión es una celda galvánica y su proceso es espontáneo, este proceso siempre tiene relacionada una zona anódica (la que sufre la corrosión) y una zona catódica. La corrosión más frecuente a temperatura ambiente, es la de naturaleza electroquímica y resulta de la formación de muchas zonas anódicas y catódicas sobre una superficie metálica. La eliminación de uno de los elementos que conforman la celda de corrosión, detiene el proceso, pero en la mayoría de los casos, esto no es posible y lo que se pretende es modificar alguno de estos elementos para al menos disminuir la velocidad de corrosión.

Cuando una pieza metálica es expuesta al contacto de un electrolito, comienzan a tener lugar pequeñas variaciones de potencial sobre la superficie. Estas variaciones pueden ser causadas por muchos factores, entre los más importantes se encuentra la heterogeneidad superficial, la variación en la concentración del electrolito (concentración de sales o iones) y/o gases disueltos (como lo es O_2). En la superficie metálica se forman pequeñas áreas catódicas y anódicas, que dan origen a numerosas celdas galvánicas a lo largo de la superficie del metal. La representación del circuito equivalente de un metal dentro de un electrolito se aprecia en la figura 1.2.1.

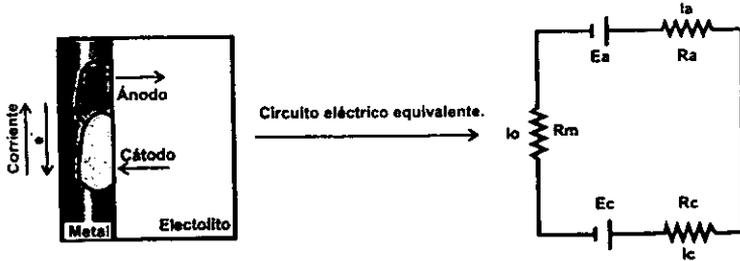
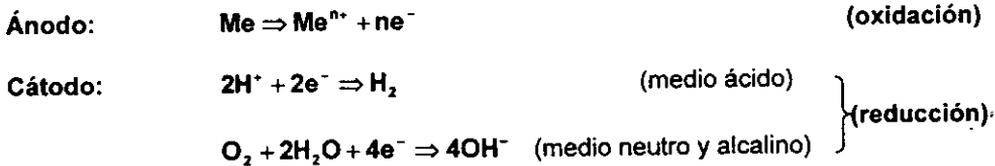


Figura 1.2.1) Circuito equivalente de un metal dentro de un electrolito, donde E_a es el potencial de la zona anódica, E_c es el potencial de la zona catódica, I_a es la corriente anódica, I_c es la corriente catódica, I_o es la corriente de intercambio, R_a es la resistencia de la zona anódica, R_c es la resistencia de la zona catódica y R_m es la resistencia del metal.

Las reacciones que tienen lugar en las zonas anódicas y catódicas son:



Existen diversas técnicas que son utilizadas para frenar la corrosión de la varilla de refuerzo, pero la más común es la protección catódica. Como se ha observado hasta ahora, el circuito equivalente de la figura 1.2.1 es el circuito de un metal expuesto en un electrolito. La protección catódica consiste en adicionar un circuito eléctrico de corriente directa al circuito de la figura 1.2.1, como se muestra en la figura 1.2.2.

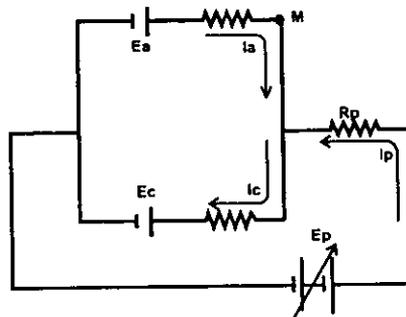


Figura 1.2.2) Circuito equivalente de un metal protegido catódicamente con ($R_m=0$); R_p , E_p e I_p son la resistencia, potencial y corriente, respectivamente.



Este circuito externo consiste de una fuente de corriente directa con un potencial E_p , una resistencia R_p , una corriente suministrada I_p ; por la regla de Kirchhoff (apéndice A) en el nodo M de la figura 1.2.2, para la corriente y el potencial se tiene que:

$$I_a + I_p = I_c \quad (1.2.1)$$

$$\text{y } E_c - E_a = I_a R_a + I_c R_c \quad (1.2.2)$$

Sustituyendo la ecuación 1.2.1 en la 1.2.2 se obtiene la ecuación 1.2.3.

$$E_c - E_a = I_a R_a + (I_p + I_a) R_c \quad (1.2.3)$$

Para que la corrosión no se lleve a cabo en el metal, la reacción anódica no debe de ocurrir, esto pasa cuando I_a es igual a cero o es un valor negativo. Se toma I_a igual a cero.

$$E_c - E_a = I_p R_c \quad (1.2.4)$$

E_a es potencial en el punto M en la figura 1.2.2. R_T se define como la resistencia total del metal, es decir, la suma de todas las resistencias que este contenga (en el ejemplo $R_T = R_m + R_a + R_c$). Cuando $I_a = I_c = I_o = I_{corr}$, se tiene que:

$$I_o = I_a = I_c = \frac{E_c - E_a}{R_T} = \frac{E_c - E_a}{R_m + R_a + R_c} \quad (1.2.5)$$

Sustituyendo $E_c - E_a$, la ecuación 1.2.5 en la ecuación 1.2.4 y suponiendo que $R_m = 0$, se obtiene que:

$$I_p = I_o \left[\frac{R_a + R_c}{R_c} \right] \quad (1.2.6)$$

De modo que para proteger un metal catódicamente contra la corrosión, se impone una corriente externa (I_p), de tal forma que I_a toma un valor de menor o igual a cero. La reacción anódica se revierte a una reacción catódica, es decir, se eliminan todos los ánodos de la superficie del metal por lo que éste actúa como un cátodo, por esta razón, esta técnica es conocida como protección catódica.



Existen dos técnicas comunes para proteger catódicamente a las varillas de acero, protección catódica por corriente impresa y protección catódica con ánodos de sacrificio. Ambas se basan en los conceptos mencionados anteriormente, esto es, introducir una corriente I_p a la estructura a proteger. En la técnica de protección catódica por corriente impresa, se utiliza una fuente de alimentación continua; el polo positivo se conecta a un electrodo auxiliar (chatarra de hierro, grafito, etc.) y el polo negativo al metal a proteger, ver la figura 1.2.3.

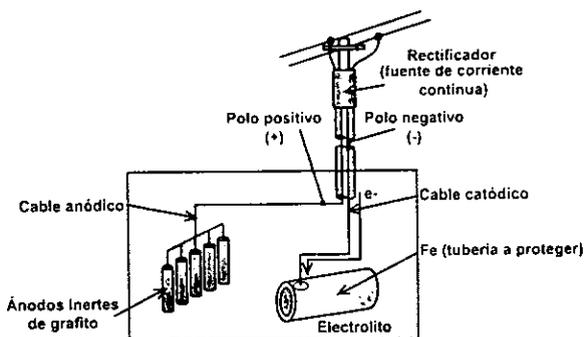


Figura 1.2.3) Protección catódica con corriente impresa de una tubería de acero enterrada. El polo negativo del rectificador conectado a la tubería suministra los electrones necesarios para la reacción de reducción del Fe ($Fe^{2+} + 2e = Fe$). El polo positivo se conecta a los electrodos auxiliares que sirven para cerrar el circuito, en este ejemplo son de grafito.

Por otro lado, la protección catódica con ánodos de sacrificio consiste en unir eléctricamente el metal a proteger con otro metal que es menos noble, es decir, con un valor de potencial más negativo según la serie electromotriz (apéndice B). Observar la figura 1.2.4.

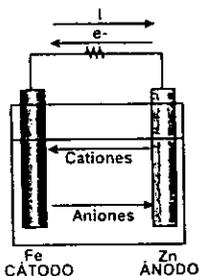


Figura 1.2.4) Protección catódica con ánodo de sacrificio.



Se ha encontrado a partir de la ecuación 1.2.5 una relación lineal entre el potencial del cátodo y la densidad de corriente catódica⁽⁵⁾, para sistemas de protección catódica con ánodos de sacrificio en sistemas de acero en concreto. Se considera a R_m diferente de cero, la contribución principal para esta resistencia se debe a la resistencia del concreto. De la ecuación 1.2.5 se despeja E_c y se sustituye la definición de i_c , es decir, $i_c A_c$. De donde i_c es la densidad de corriente catódica y A_c es el área del cátodo.

$$E_c = (R_t A_c) i_c + E_a \quad (1.2.7)$$

De la ecuación 1.2.7 se reconoce el término E_a , que es la ordenada al origen y el producto $R_t A_c$, que es la pendiente de una línea recta. Experimentalmente se construye el sistema de protección catódica que se muestra en la figura 1.2.4, posteriormente se perturba este sistema con potencial para tener una respuesta en corriente. Con estos datos se hace una regresión lineal para encontrar la pendiente y la ordenada al origen. Conociendo el valor de la pendiente y el de A_c , se obtiene la resistencia total R_t , valor muy importante para cálculos en protección catódica.

Criterios de la protección catódica de hierro y acero^(1,3).

Existen criterios para determinar si una estructura metálica debe o no ser protegida catódicamente; la Asociación Nacional de Ingenieros en Corrosión (NACE) sugiere las siguientes pautas para determinar cuando una estructura de acero o una fundición de acero está protegida catódicamente:

- ♦ Un potencial de -0.85 V con respecto al electrodo de referencia de cobre / sulfato de cobre.
- ♦ Un cambio de voltaje negativo (catódico) al menos de 300mV causado por la aplicación de la corriente de protección catódica.



- ◆ Un cambio mínimo de voltaje negativo de 100mV determinado por la interrupción de la corriente y eliminando la caída óhmica.
- ◆ Un voltaje E_{prot} al menos más negativo que el original E_{corr} , establecido en donde comienza el comportamiento de Tafel, esto se ilustra en la figura 1.2.5.

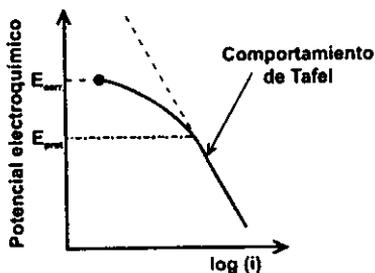


Figura 1.2.5) Diagrama de Tafel ilustrando el último criterio.

El principal criterio considerado para la protección catódica del hierro es el potencial que debe tener. Se establece que su potencial debe tener un valor de $-0.85V$ vs el electrodo de referencia de Cu_2SO_4 , o $-0.80V$ vs el electrodo de referencia de $AgCl$, cuando el metal se encuentra en agua de mar. Este valor se basó de acuerdo al diagrama de Pourbaix del acero, ya que éste se encuentra en la zona de inmunidad.

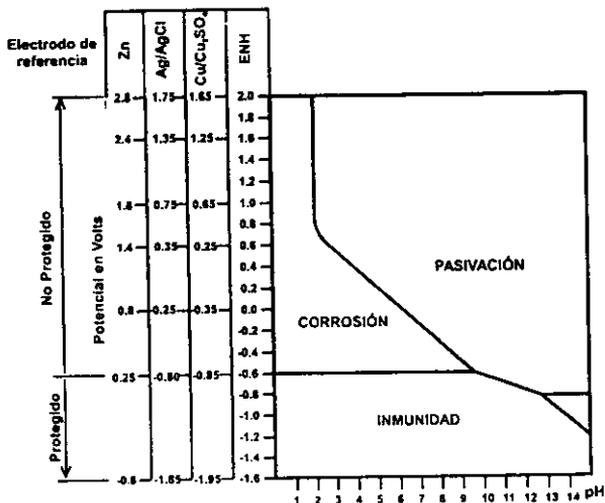


Figura 1.2.6) Diagrama de Pourbaix para el acero a 25°C.



Protección catódica con ánodos de zinc

Los metales más utilizados como ánodos de sacrificio son el magnesio, zinc y aluminio. Esta tesis se ocupa del zinc como ánodo de sacrificio.

Las principales propiedades del zinc se mencionan enseguida. El zinc debe tener un potencial de $-1.1V$ contra el electrodo de cobre - sulfato de cobre y debe imponer un voltaje de $0.25V$ al acero protegido catódicamente. En la tabla 1.2.1 se encuentran resumidas algunas propiedades del zinc.

Propiedad	Valor
Peso Atómico	65.4
Valencia	2
Densidad relativa (gr/cm^3)	7.1
Punto de fusión ($^{\circ}C$)	420
Resistividad eléctrica (Ωcm)	$6 \cdot 10^{-6}$
Equivalente - gramo	32.69
Equivalente - electroquímico (mg/C)	0.3387
Capacidad eléctrica teórica (A-h/kg)	820
Capacidad eléctrica práctica (A-h/kg)	738
Rendimiento de corriente (%)	90

Tabla 1.2.1) Algunas propiedades del zinc⁽¹⁾.

Entre sus impurezas, las más perjudiciales son el Fe y Pb. Porcentajes de Fe superiores a 0.01% causan que la capacidad de drenaje disminuya, provocando que el ánodo sea menos eficiente. Se recomienda no pasar del 0.0002% de Fe en agua de mar, aunque los ánodos con este contenido no son obtenidos comercialmente.



La tabla 1.2.2 muestra la composición exigida para el zinc utilizado en ánodos de sacrificio según la norma de Asociación Americana para Ensayos de Materiales ASTM(B6-46)⁽⁴⁾.

Calidades.	<i>Contenido máximo en impurezas</i>				
	Pb	Fe	Cd	Total	Zn
Superior especial	0.006	0.005	0.004	0.01	99.99
Superior	0.070	0.020	0.070	0.10	99.9
Intermedia	0.200	0.030	0.500	0.50	99.5
"Brass special"	0.600	0.050	0.500	1.00	99
"Selected"	0.800	0.040	0.075	1.25	98.75
"Prime Western"	1.600	0.080	-	-	98.32

Tabla 1.2.2) Calidades del zinc según la especificación ASTM B6-46.

La tabla 1.2.3 muestra la composición típica para ánodos de zinc comerciales según la norma militar norteamericana MIL-A-18001H⁽⁴⁾.

	MIL A 18001H		Comercial		Comercial	
Cu	0.005	Máx	0.005	Máx	0.005	Máx
Al	0.10	a 0.50	0.30	a 0.50	0.9	a 0.6
Si	0.125	Máx	0.003	Máx	0.125	Máx
Fe	0.005	Máx	0.002	Máx	0.0015	Máx
Pb	0.006	Máx	0.005	Máx	0.3	Máx
Cd	0.0025	0.15	0.025	0.10	0.075	0.125
Rendimiento (%)	95		95		95	
Potencial (V) vs Ag/AgCl	-1.05		-1.05		-1.05	
Capacidad (A-h/kg)	780		780		780	

Tabla 1.2.3) Composición típica de ánodos de zinc (aleación Zn-Al-Cd).



Establecimiento del diagrama de Pourbaix para el zinc⁽⁶⁾.

La figura 1.2.7 representa las condiciones del equilibrio termodinámico del sistema Zn y H₂O a 25°C. De todos los óxidos e hidróxidos de Zn existentes en solución acuosa, se considera la forma más estable al ε-Zn(OH)₂. Los equilibrios considerados se incluyen en el apéndice C.

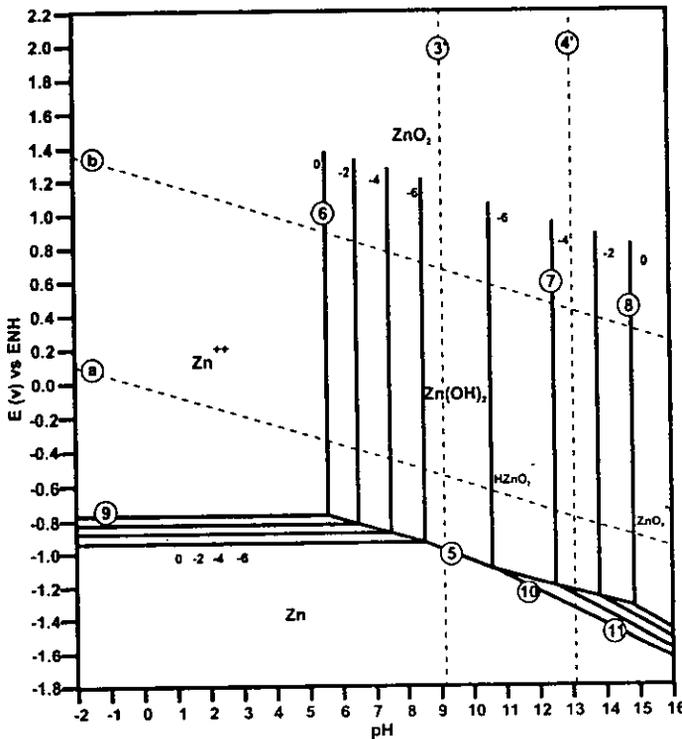
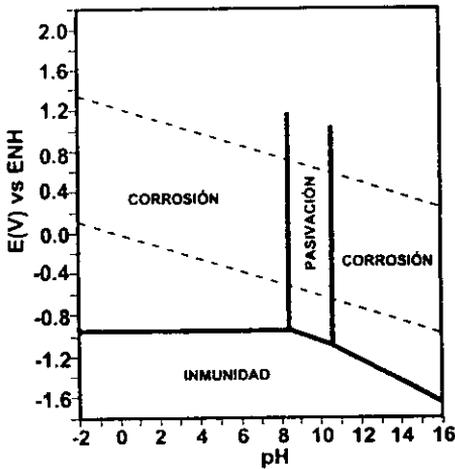


Figura 1.2.7) Diagrama de equilibrio potencial – pH para el sistema zinc – agua, a 25⁽⁶⁾

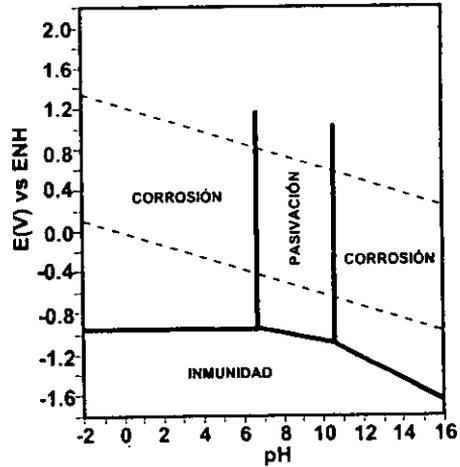
El zinc es termodinámicamente inestable en presencia de agua y en soluciones acuosas. La figura 1.2.8 representa las condiciones para el zinc en presencia de soluciones que contienen o no bicarbonatos.



De acuerdo con esta figura, en presencia de soluciones moderadamente alcalinas (pH entre 8.5 y 10.5) el zinc se puede cubrir con una película de hidróxido.



(a) Diagrama deducido de la figura 1.2.7, para soluciones libres de CO₂.



(b) Diagrama deducido de la figura 1.2.7, para soluciones que contienen CO₂.

Figura 1.2.8) Condiciones teóricas de corrosión, inmunidad y pasivación del zinc a 25°C⁽⁶⁾.

La figura 1.2.9 representa la influencia del pH en la rapidez de corrosión del zinc. Esta figura indica que la rapidez de corrosión es mínima en estos pH's, es decir, cuando se forma la película de hidróxido. Se pueden formar algunas variedades del hidróxido de zinc cuando el zinc se corroe en soluciones acuosas. Se forma hidróxido de zinc en las zonas alcalinas resultando en la corrosión localizada del metal.

A causa de su característica de electronegatividad y su pequeña auto corrosión, el zinc es un metal que se usa como ánodo de sacrificio para acero y otros metales. La figura 1.2.10 representa las condiciones teóricas de la protección catódica de acero por medio de zinc, respectivamente para el caso de una película protectora de hidróxido de zinc (figura 1.2.10a) y para el caso de una película no protectora de hidróxido de zinc (figura 1.2.10b). Para las dos figuras la zona sombreada es la de protección para el acero.

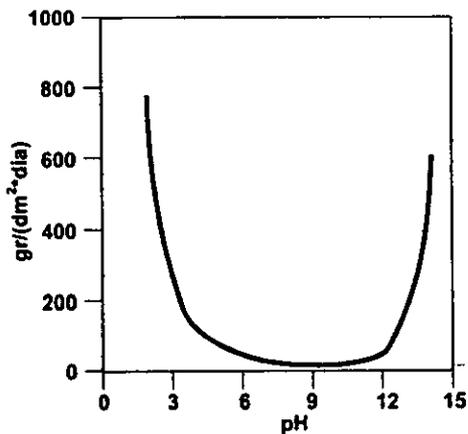
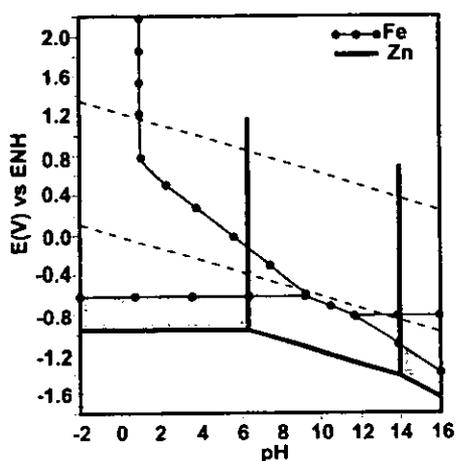
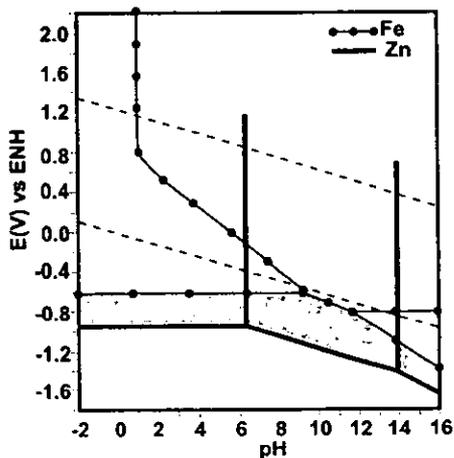


Figura 1.2.9. Influencia del pH con la rapidez de corrosión del zinc⁽⁶⁾.

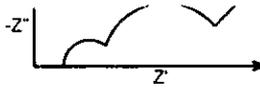


(a) Para hidróxido de Zinc Protector



(b) Para hidróxido de Zinc no Protector

Figura 1.2.10) Condiciones teóricas para la protección catódica del acero con zinc en contacto con una solución conteniendo 0.01gr del ion Zn/ litro⁽⁶⁾.



1.3) Impedancia faradámica^(7,8).

1.3.1) Fundamentos.

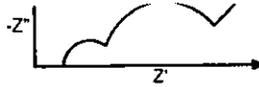
La respuesta de algunos sistemas lineales a una perturbación arbitraria, puede ser descrita por una función de transferencia, como se muestra a continuación:

$$H(s) = \frac{\bar{V}(s)}{I(s)} \quad (1.3.1)$$

En la que s es la frecuencia (variable independiente), $V(s)$ y $I(s)$ son las transformadas de Laplace (apéndice D) del voltaje y corriente dependientes del tiempo, respectivamente. Si la frecuencia es de tipo senoidal en estado estable, la función de transferencia se convierte en:

$$H(j\omega) = \frac{F\{V(t)\}}{F\{I(t)\}} = \frac{V(j\omega)}{I(j\omega)} \quad (1.3.2)$$

Donde F es la transformada de Fourier (apéndice E), $V(j\omega)$ y $I(j\omega)$ el voltaje y corriente senoidales, respectivamente, ω es la frecuencia. Con la condición de que el sistema se comporte linealmente, la interfase debe ser estable sobre el tiempo de ensayo y si esto ocurre, la función de transferencia $H(j\omega)$ puede ser reconocida como una impedancia, $Z(j\omega)$. Desde un punto de vista teórico, la impedancia es una de las variables más importantes que pueden ser medidas en corrosión y en electroquímica. Esto se debe a que si se determina la impedancia sobre una amplia banda de valores de frecuencia, se puede obtener mucha información mecánica del sistema, por procedimientos puramente eléctricos. Debido a que $Z(j\omega)$ es un número complejo puede ser representada como un vector, por lo tanto, contiene información de su magnitud ($|Z(j\omega)|$) y de su ángulo de fase (θ) para cada valor de la frecuencia. La impedancia puede ser escrita de la siguiente forma:



$$Z(j\omega) = Z' - j Z'' \quad (1.3.3)$$

De donde $j = \sqrt{-1}$ (número imaginario), Z' y Z'' son números reales dependientes del valor de la frecuencia ω . Esta ecuación conduce a un método de representar los datos de impedancia en forma gráfica, este es el diagrama de Nyquist, o también conocido como plano complejo. En este diagrama, al eje de las ordenadas corresponden los valores de $-Z''$ y al eje de las abscisas los valores de Z' . El vector $Z(j\omega)$ se forma de unir el origen del gráfico, es decir, cuando Z' y $-Z''$ son cero, contra el punto $(Z', -Z'')$ correspondiente a un valor de frecuencia ω , como se aprecia en la figura 1.3.1.

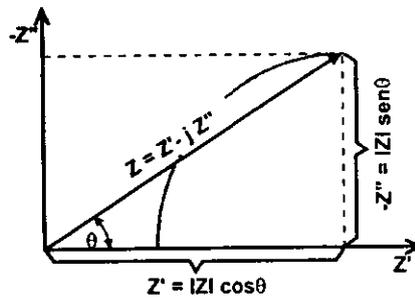


Figura 1.3.1) El vector Z para un valor de frecuencia, graficado en el plano complejo (Diagrama de Nyquist).

En el diagrama de Nyquist, sólo se representan los puntos finales del vector Z para cada valor de la frecuencia, como se ejemplifica en la figura 1.3.2.

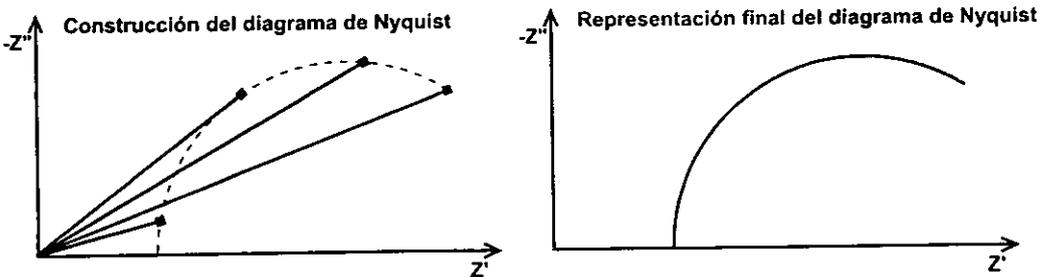
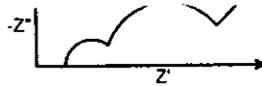


Figura 1.3.2) Construcción del Diagrama de Nyquist con diferentes valores de frecuencia de un sistema específico.



Observando la figura 1.3.1, se deducen la magnitud de la impedancia $|Z(j\omega)|$ y el ángulo de fase θ , a partir del teorema de Pitágoras, por las siguientes ecuaciones:

$$|Z(j\omega)| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (1.3.4)$$

$$\tan \theta = -\frac{Z''}{Z'} \quad (1.3.5)$$

Alternativamente la impedancia puede ser expresada como:

$$Z(j\omega) = e^{j\theta} \quad (1.3.6)$$

Tomando los valores de $|Z|$ obtenidos de la ecuación 1.3.4 y sus valores correspondientes de ω , se obtiene el diagrama de Bode para la magnitud de impedancia. El diagrama se obtiene de graficar el $\log |Z|$ (eje de las ordenadas) contra $\log \omega$ (eje de las abscisas). De la misma forma el diagrama de Bode para el ángulo de fase se construye graficando el valor de θ (eje de las ordenadas), obtenido de la ecuación 1.3.5, contra el $\log \omega$ (eje las abscisas). En la figura 1.3.3 se representan estos dos diagramas para un sistema típico de control por transferencia de carga.

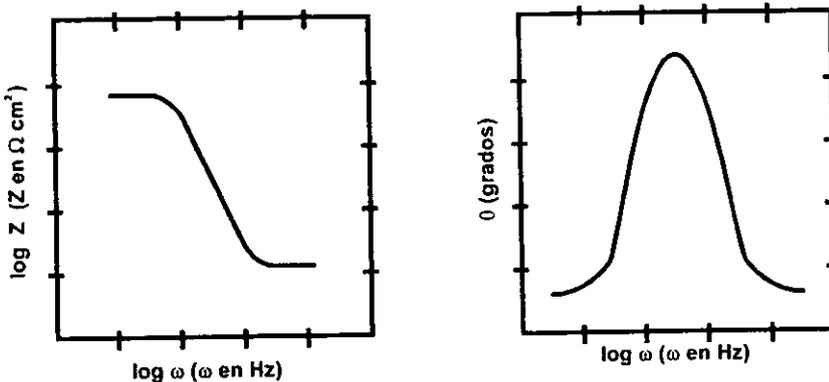
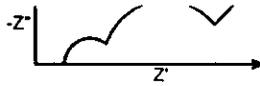


Figura I.3.3) Diagrama de Bode para la magnitud de la impedancia y el ángulo de fase, respectivamente.



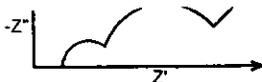
El diagrama de Nyquist, a menudo, es el más útil para analizar los mecanismos de un sistema bajo estudio, ya que aquí son más evidentes. Los diagramas de Bode y Nyquist emplean a la frecuencia como la variable independiente (aunque en de Nyquist no aparece directamente graficada), de modo que se puede comparar el espectro de impedancia experimental y el calculado. Se sugiere utilizar los dos diagramas juntos para el análisis de impedancia.

1.3.2) Procesos de transferencia de carga⁽⁷⁾.

Muchos procesos de corrosión son controlados cinéticamente por la transferencia de carga en la interfase y/o por el transporte de masa de un reactivo (por ejemplo, O_2) a la superficie de un electrodo o un producto (por ejemplo, Fe^{2+}) desde la superficie de un electrodo. Ambos procesos son estudiados con la técnica de **Espectroscopia de Impedancia Electroquímica** (EIS, por sus siglas en inglés). Si existe control por transferencia de carga, la impedancia es descrita por la siguiente ecuación (la demostración de esta ecuación se encuentra en el apéndice F):

$$Z = R_p + \sigma \omega^{-1/2} - j\sigma \omega^{-1/2} \quad (1.3.7)$$

De donde Z es la impedancia, R_p es la resistencia a la transferencia carga, j es $\sqrt{-1}$ y ω es la frecuencia. El valor de σ depende de varios términos, en el anexo G de esta tesis se da su definición.



De la ecuación 1.3.7 se reconoce que los dos últimos términos corresponden a una impedancia de **Warburg** para difusión semi-infinita. La forma de la ecuación 1.3.7 indica que la resistencia de transferencia de carga R_p está en serie con la impedancia de **Warburg**. Si un proceso es difusional solo es percibido en la superficie del metal, es decir, donde la transferencia de carga ocurre. Estos dos elementos de impedancia deben estar en paralelo con la capacitancia de la doble capa, y esta combinación queda en serie con una resistencia no compensada entre la interfase y el electrodo de referencia, como se ilustra en el circuito equivalente mostrado en la figura 1.3.4.

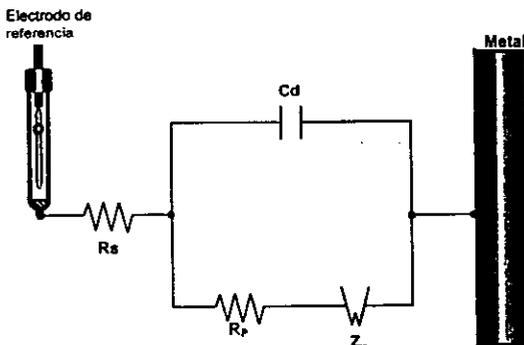


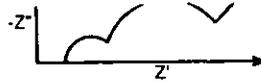
Figura 1.3.4) Circuito eléctrico equivalente para una reacción simple de transferencia de carga en una superficie plana. C_d : Capacitancia de la doble capa; R_p : Resistencia de transferencia de carga; Z_w : Impedancia de Warburg; R_s : Resistencia de la solución entre la superficie y el electrodo de referencia.

De acuerdo al circuito equivalente mostrado en la Figura 1.3.4, la impedancia total está dada como:

$$Z = Z' - j Z'' \quad (1.3.8)$$

$$Z' = R_s + \frac{R_p + \sigma \omega^{-1/2}}{(1 + \sigma \omega^{1/2} C_d)^2 + \omega^2 C_d^2 (R_p + \sigma \omega^{-1/2})^2} \quad (1.3.9)$$

$$Z'' = \frac{-(R_p \omega C_d + \sigma \omega^{-1/2})^2 + \sigma \omega^{-1/2} (1 + \sigma \omega^{1/2} C_d)}{(1 + \sigma \omega^{1/2} C_d)^2 + \omega^2 C_d^2 (R_p + \sigma \omega^{-1/2})^2} \quad (1.3.10)$$



Y la representación del plano complejo se muestra en la figura 1.3.5:

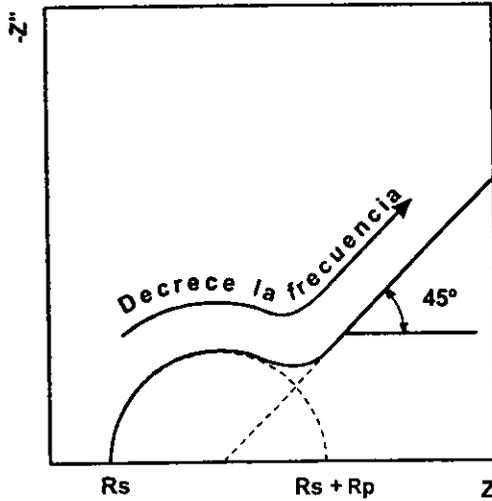


Figura 1.3.5) Diagrama de Nyquist para el circuito equivalente mostrado en la figura 1.3.4.

A frecuencias bajas ($\omega \rightarrow 0$), los componentes real e imaginario se reducen:

$$Z'(\omega \rightarrow 0) = R_s + R_p + \sigma \omega^{-1/2} \quad (1.3.11)$$

$$Z''(\omega \rightarrow 0) = -2\sigma^2 C_d - \sigma \omega^{-1/2} \quad (1.3.12)$$

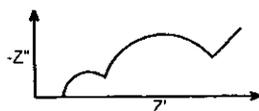
Demostrando que es una línea a 45°, figura 1.3.5. Por otro lado, a altas frecuencias:

$$Z'(\omega \rightarrow \infty) = R_s + \frac{R_p}{1 + \omega^2 C_d^2 R_p^2} \quad (1.3.13)$$

$$Z''(\omega \rightarrow \infty) = -\frac{\omega C_d R_p^2}{1 + \omega^2 C_d^2 R_p^2} \quad (1.3.14)$$

Agrupando y eliminando la frecuencia de las ecuaciones 1.3.13 y 1.3.14 se obtiene lo que claramente es la ecuación de un círculo (ecuación 1.3.15) cuyo diámetro es R_p , su centro se encuentra en $R_s + R_p/2$ (eje Z'), apéndice G.

$$\left[Z' - \left(R_s + \frac{R_p}{2} \right) \right]^2 + [Z'']^2 = \left[\frac{R_p}{2} \right]^2 \quad (1.3.15)$$



La capacitancia es determinada a partir del valor R_p (diámetro del semicírculo) y del valor de frecuencia máxima ω_m , correspondiente al punto más alto del semicírculo:

$$C = \frac{1}{\omega_m R_p} \quad (1.3.16)$$

Para el mismo circuito, considerando que sólo hay mecanismo por transferencia de carga, el diagrama de Bode, se representa con la siguiente figura:

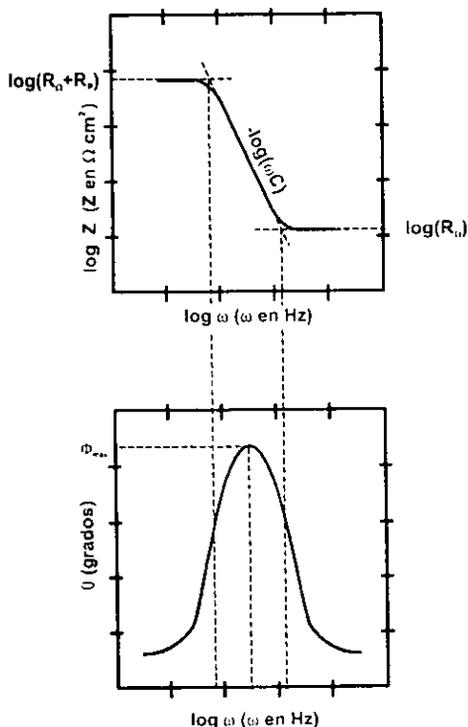
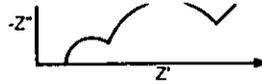


Figura 1.3.6) Diagrama de Bode para el circuito equivalente mostrado en la figura 1.3.3.

Aquí se aprecia que cuando la frecuencia tiende a valores muy grandes ($\omega \rightarrow \infty$), se puede encontrar el valor de la resistencia del electrolito (R_s) y cuando la frecuencia tiende a cero ($\omega \rightarrow 0$) se encuentra el valor de la resistencia del electrolito más la resistencia a la polarización del electrodo ($R_s + R_p$).



Para sistemas de corrosión simple, es decir, aquellos en que el mecanismo controlante es la reacción de corrosión sobre superficies homogéneas, su circuito equivalente es el de la figura 1.3.7:

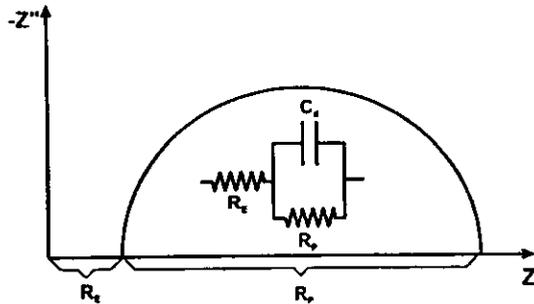
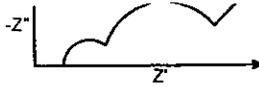


Figura 1.3.7) Circuito equivalente para un sistema de corrosión simple. R_e es la resistencia del electrolito, R_p es la resistencia de polarización del metal y C_d es la capacitancia de la doble capa.

De acuerdo a la figura 1.3.7 y a la ecuación 1.3.15 el diámetro del semicírculo es la resistencia a la transferencia de carga R_p , esta a su vez se relaciona a la velocidad de corrosión de acuerdo a la ecuación 1.3.17:

$$i_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p} \quad (1.3.17)$$

De donde $B = \frac{b_a |b_c|}{2.3(b_a + |b_c|)}$, b_a y b_c son las pendientes de tafel anódica y catódica (apéndice H), respectivamente. El diámetro del semicírculo es directamente proporcional a R_p , por lo tanto inversamente proporcional a la densidad de corriente (velocidad de corrosión). Con lo anterior se puede decir que cuando el diámetro disminuye la velocidad de corrosión aumenta y viceversa.



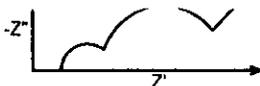
1.3.3) Transformada de Kramers – Kronig^(7,9,10,11).

¿Cómo saber que los datos de impedancia son correctos?

Los experimentos en impedancia dan una gran variedad de espectros de impedancia en el plano complejo, incluyendo aquellos que exhiben pseudo-inductancias, lazos de intersección y en algunos otros que penetran en el lado izquierdo del dominio de Nyquist.

Por mera inspección de los datos experimentales no es posible acertar qué datos son válidos, o cuales han sido distorsionados por algún artefacto experimental. Sin embargo, este problema puede ser tratado usando la transformada de Kramers - Kronig (K-K). La derivación de la transformada de K-K se basa en el cumplimiento de cuatro condiciones generales del sistema:

1. **Causalidad:** La respuesta del sistema se debe sólo a la perturbación aplicada y la señal no contiene componentes significativos de fuentes falsas.
2. **Linealidad:** La perturbación - respuesta del sistema es descrita por un conjunto de ecuaciones diferenciales lineales. Prácticamente, esta condición requiere que la impedancia sea independiente de la magnitud de la perturbación.
3. **Estabilidad:** El sistema debe ser estable, en el sentido que este retorna a su estado original después de que la perturbación es removida.
4. La impedancia debe ser valuada finitamente en $0 < \omega < \infty$.



La transformada de K-K tan sólo es un resultado matemático y no refleja alguna otra propiedad o condición del sistema. Esta transformada han sido usada extensamente en el análisis de circuitos eléctricos, pero ocasionalmente en sistemas electroquímicos.

Las transformadas de K-K son indicadas como sigue:

$$Z'(\omega) - Z'(\infty) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{xZ''(x) - \omega Z''(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx$$

$$Z'(\omega) - Z'(0) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \left[\frac{\omega}{x} Z''(x) - Z''(\omega) \right] \frac{1}{x^2 - \omega^2} dx$$

$$Z''(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{Z'(x) - \omega Z'(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx$$

$$\phi(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln|Z'(x)|}{x^2 - \omega^2} dx$$

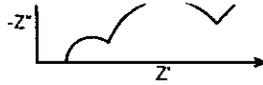
Z'' y Z' son los componentes de la impedancia real e imaginaria respectivamente, y ϕ es el ángulo de fase ω y x son frecuencias. Ya que:

$$R_p = Z(j\omega) \Big|_{\omega \rightarrow 0} - Z(j\omega) \Big|_{\omega \rightarrow \infty}$$

Entonces:

$$R_p = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{Z''(x)}{x} dx \approx \frac{2}{\pi} \int_{x_{min}}^{x_{max}} \frac{Z''(x)}{x} dx$$

De donde x_{max} y x_{min} son las frecuencias máxima y mínima. Éstas son seleccionadas de tal forma que el error introducido por la evaluación de la integral sobre el ancho de banda finito y la evaluación sobre un ancho de banda infinito, es despreciable.



Usando estas ecuaciones es posible transformar Z' experimental en la componente Z' teórica y transformar la Z'' experimental en la componente Z'' teórica; se comparan después los espectros de los resultados experimentales con los teóricos de las componentes Z'' y Z' . Si los datos reflejan un comportamiento que solamente se debe al sistema, las curvas de Z'' y Z' experimentales contra las teóricas, pasarán prácticamente por los mismos puntos. Pero si hay algún efecto que no sea del sistema, entonces los datos experimentales serán muy distintos de los calculados con K-K. El gráfico característico para comparar los resultados de K-K se muestra en la figura 1.3.8; en este sistema los resultados se deben únicamente al sistema electroquímico.

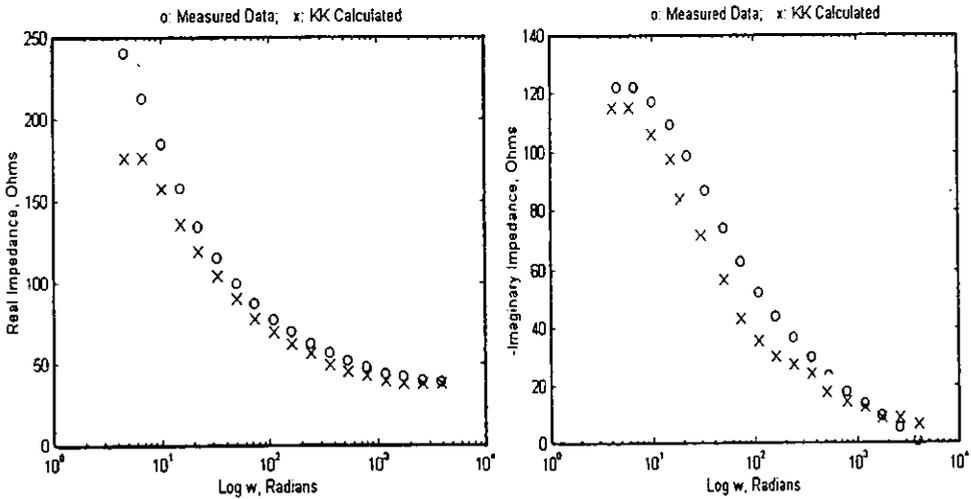
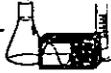


Figura 1.3.8) Transformada de K-K comparada a partir de los resultados experimentales de un sistema de protección catódica de acero con ánodo de zinc.



Técnica experimental



Capítulo 2. Técnica experimental.

Se elaboraron dos experimentos y la única diferencia entre ambos, consiste en la relación de áreas utilizada entre la varilla de acero con respecto a la del ánodo de zinc (área sumergida en el electrolito), en el primer experimento la relación de áreas fue 1:1 y en el segundo experimento fue 2:1, siendo en este caso la del zinc la más grande. Sin embargo, el procedimiento experimental general fue el mismo para ambos casos.

2.1) *Materiales y soluciones utilizadas.*

Se utilizó un ánodo de sacrificio de zinc comercial cilíndrico de 15cm de alto y 1cm de diámetro. La composición del ánodo fue 0.017% de Cu, 0.012% de Fe y 0.008% de Pb, todos estos valores están expresados en por ciento en peso. Se empleó una varilla de acero corrugada comercial 1018, de 15cm de alto de 1cm de diámetro. Se usó un electrodo de grafito como contra electrodo. El electrodo de referencia fue calomel saturado. Este electrodo está conformado por un filamento de platino en contacto con mercurio y cloruro de mercurio (I) (calomel), todo esto en una solución neutra saturada de cloruro de potasio (el potencial de este electrodo es de $-0.242V$).

El electrolito utilizado fue elaborado para reproducir condiciones semejantes a las del agua de mar, se preparó con agua destilada y 3% en peso de NaCl. Para simular condiciones de corrosión generalizada en la varilla de acero, se preparó una solución con ácido nítrico y ácido clorhídrico en una relación 3:1, para intentar formar una capa de óxido homogénea en la superficie de la varilla al sumergirla en esta solución.



2.2) Equipo de pruebas electroquímicas.

Se utilizó un equipo para pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica marca ACM Instruments, AUTO AC DSP, conectado a una computadora con su respectivo software de análisis y procesamiento de datos. Este equipo sirvió también como medidor de potencial del sistema.

2.3) Experimentación.

Se sumergió la varilla de acero en la solución de ácido nítrico y clorhídrico, durante 15 minutos, se enjuagó con agua destilada y se secó con acetona. La superficie del zinc se preparó hasta alcanzar la lija número 600. Se conectó el ánodo de zinc con la varilla de acero mediante un alambre de cobre recubierto de plástico, la unión de este cable con la varilla de acero y el ánodo de zinc fue por medio de caimanes.

Se conectó el ánodo de zinc directamente a la entrada del electrodo de trabajo de impedancia, el electrodo de grafito a la entrada del electrodo auxiliar y el electrodo de calomel a la entrada del electrodo de referencia del equipo de impedancia. Estos tres elementos se sumergieron en el electrolito de 3% en peso de NaCl y enseguida se comenzaron las mediciones.

En la figura 2.1 se muestra este sistema. Se resalta que la varilla de acero nunca se conectó de forma directa al equipo de medición, sino que el ánodo de zinc fue el que se acopló directamente. De tal forma que el ánodo de zinc ensamblado a la varilla de acero conforma el electrodo de trabajo.

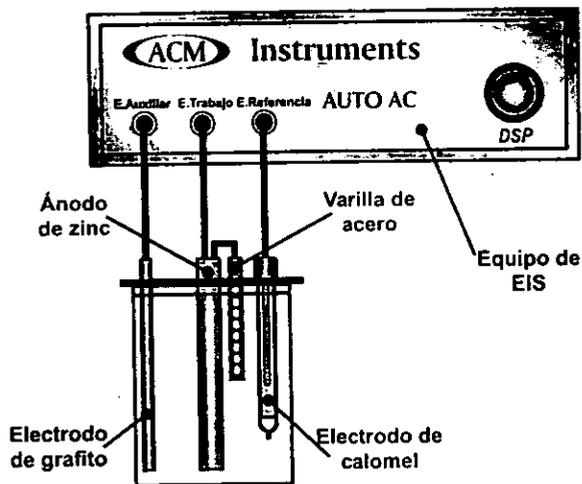


Figura 2.1) Equipo de impedancia y celda utilizada en las mediciones.

Las condiciones electroquímicas se fijaron a los siguientes valores:

Rango de Frecuencia: De 0.1 a 10000Hz

Amplitud de la señal: 10mV

Potencial de ensayo: Al de reposo, es decir, al del sistema zinc y acero.

En la figura 2.2 se ilustran las condiciones mencionadas antes. Es importante mencionar que el área total del electrodo de trabajo se definió como 50cm^2 ; el área total es la suma de las áreas sumergidas en el electrolito del ánodo de zinc y de la varilla de acero. Por consiguiente, recordando que el zinc y el acero tienen un diámetro de 1 cm y que el área superficial de un cilindro de altura H y diámetro D es πDH :

$$\text{Área total} = 50 = \pi D [H_{\text{Zn}} + H_{\text{Fe}}] = \pi [H_{\text{Zn}} + H_{\text{Fe}}] \quad (2.1)$$

$$\text{y } H_{\text{Zn}} + H_{\text{Fe}} = \frac{50}{\pi} \quad (2.2)$$



La figura 2.3 explica lo que se define como H_{Fe} y H_{Zn} , es decir, la longitud sumergida en el electrolito del acero y del zinc respectivamente.

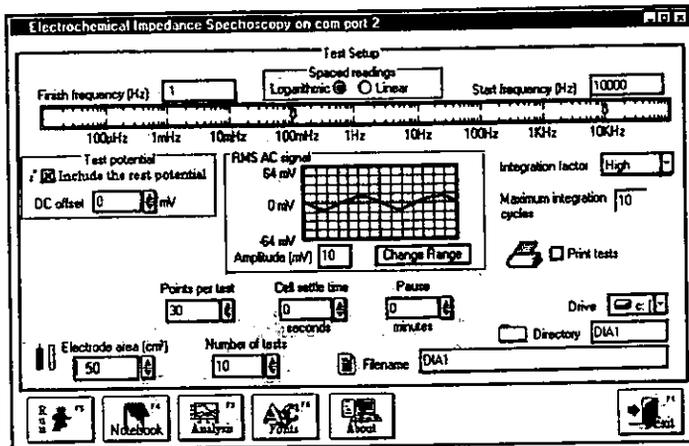


Figura 2.2) Condiciones experimentales para la prueba de impedancia.

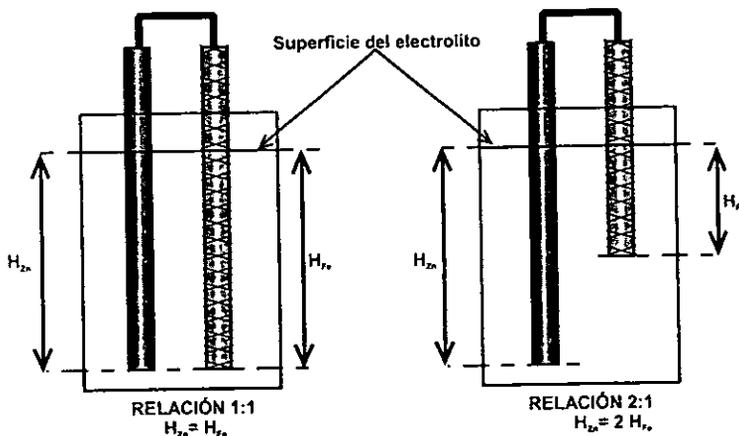


Figura 2.3) Cálculo de la longitud sumergida en el electrolito del ánodo y del cátodo para las relaciones de áreas 1:1 y 2:1.

De la ecuación 2.2 se ve claro que para la relación de áreas 1:1 $H_{Zn} = H_{Fe} = 50/(2\pi) = 7.958$ cm y para la relación 2:1 $H_{Zn} = 100/(3\pi) = 10.6$ cm y $H_{Fe} = 50/(3\pi) = 5.3$ cm.



Para cada día se corrieron 10 pruebas experimentales consecutivas y solo se consideró a una para representar el día. El criterio para seleccionar la prueba representativa del día se basó en el potencial del sistema y en la estabilidad de las curvas de impedancia obtenidas para las 10 pruebas. El potencial del sistema no debía variar demasiado con respecto a la prueba anterior, por ejemplo, en la figura 2.4 se aprecia que en el ensayo número 5 la variación del potencial con respecto al ensayo 4 es mínimo. En las curvas de impedancia, y concretamente en el diagrama de Nyquist se aprecia que el ensayo 5 es casi idéntico al 4, pero estos son diferentes a los primeros tres.

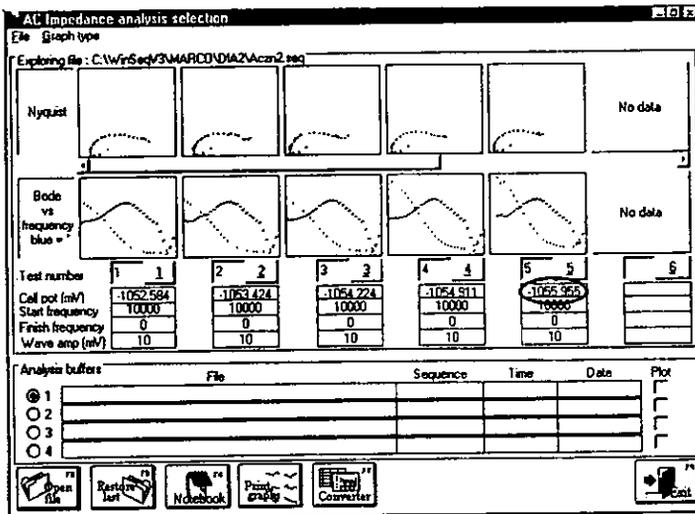


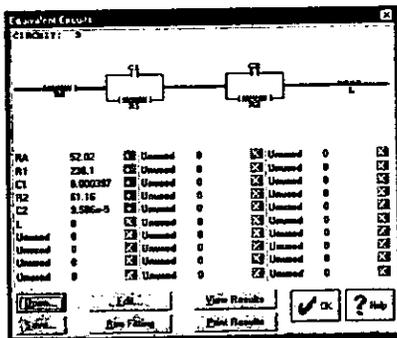
Figura 2.4) Selección de la curva representativa de un día.

Cada día se obtenía un archivo con la siguiente información: frecuencia, Z'' , Z' , Magnitud de la impedancia y ángulo de fase. Se convertían estos archivos a Microsoft Excel, se creaban dos copias, una para utilizarla en el paquete de simulación Z View versión 1.5b y la otra para utilizarlos en la transformada de K-K.

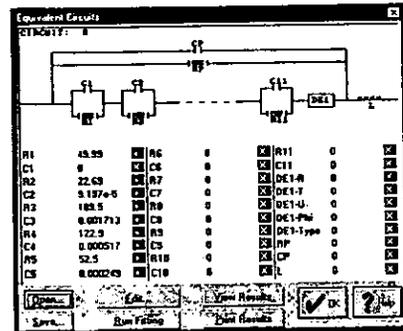


Para validar los datos experimentales se utilizó el programa realizado en Matlab del método numérico de K-K⁽¹²⁾, los archivos deben ser tipo texto conteniendo la siguiente información: frecuencia, Z' y Z". En esta tesis el número de intervalos fue de tres y el grado del polinomio fue de tres.

Una vez validados los resultados, se simularon con el paquete de Z View⁽¹³⁾, aquí los archivos en Excel deben contener la siguiente información: Frecuencia, Z', -Z", magnitud de la impedancia y ángulo de fase. Para cada día se simularon dos circuitos equivalentes, uno con dos circuitos en serie RC y el otro con cuatro circuitos en serie RC, en la figura 2.5 se ilustran los circuitos equivalentes utilizados para el día 16 y los resultados obtenidos.



(a) Circuito: R (CR) (CR)



(b) Circuito: R (CR) (CR) (CR) (CR)

Figura2.5) Circuitos Equivalentes utilizados, con los resultados obtenidos para el día 16.

La razón de utilizar estos dos circuitos se dará en el capítulo de discusión de resultados de esta tesis.

En el segundo experimento después del día 16 , se le polarizó a -900mV, -800mV, -700mV, -600mV y -500mV, siempre sujeto al mismo procedimiento experimental; la razón de polarizar este sistema se basó en una hipótesis que se discutirá en el capítulo tres.

3

Resultados experimentales y discusión



3.1) Discusión.

La presente discusión se basa en los resultados reportados en este capítulo sección 3.2. En la figura 3.2.1 se presentan los diagramas de Nyquist y los diagramas de Bode (ángulo de fase e impedancia) característicos del comportamiento de un ánodo de zinc en una solución al 3% en peso de NaCl en condiciones naturales, es decir, uniendo directamente el ánodo de zinc y el cátodo de acero. Los diagramas de Nyquist de la figura 3.2.1 parecen indicar que el diámetro del semicírculo disminuye progresivamente durante los primeros días, hasta el día 5, pero a partir del día 6 aumenta progresivamente hasta estabilizarse (no cambió su diámetro significativamente) en el día 16.

El diagrama de Bode para la magnitud de impedancia de la misma figura, presenta un comportamiento irregular que hace difícil su análisis. Solo se aprecia que entre el día 1 y el resto de días se forma una abertura, partiendo las curvas de un punto común (altas frecuencias) y llegando a otro punto en común (bajas frecuencias).

En cuanto al diagrama de Bode para el ángulo de fase, presenta un comportamiento en el cual se aprecia la presencia de un único máximo para todos los días, este máximo se desplaza hacia valores cada vez más pequeños de frecuencia, este comportamiento se atribuye a cambios de la capa superficial⁽⁷⁾ y por lo tanto de sus propiedades. A partir del séptimo día este máximo no se mueve, por lo que se pensaría en la estabilización de la superficie.



En la figura 3.2.2, se observa el potencial a circuito cerrado del zinc y el acero. El comportamiento observado presenta una cierta estabilización del potencial durante los primeros tres días a -1055mV , para después ir disminuyendo progresivamente y estabilizarse en día 16 a un potencial de -1005mV , los dos potenciales contra el electrodo saturado de calomel. Es decir, el potencial se volvió más positivo.

Dada la dificultad que presenta la interpretación de los diagramas de impedancia obtenidos, se procedió a la simulación de los mismos mediante la obtención de un circuito eléctrico equivalente. En la figura 3.1.1 se representan los dos circuitos equivalentes utilizados para simular este sistema.

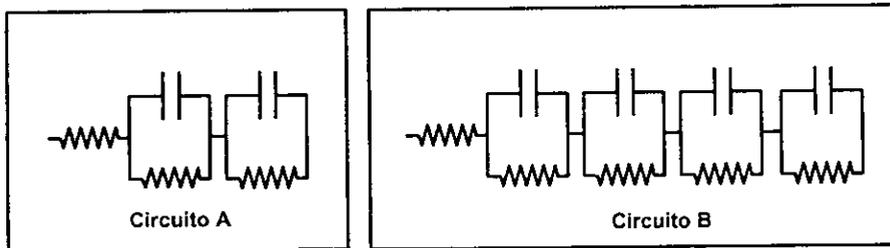


Figura 3.1.1) Circuitos eléctricos equivalentes utilizados para simular los datos experimentales.

Como puede observarse de la figura 3.2.3 a la 3.2.5 se obtiene una mejor simulación con el circuito B, el cual supone la presencia en serie de cuatro circuitos RC. La figura 3.2.6 es el resultado experimental para el día 1 del segundo experimento; a primera vista se percibe un solo semicírculo deprimido, pero una observación más cuidadosa advierte que está formado por dos semicírculos de diámetros diferentes. El circuito A fue propuesto basándose en estos dos semicírculos.



Analizando el sistema estudiado, en el cual la polarización del ánodo de zinc permite mantener protegido al acero, cabría esperar cuando menos la contribución de la reacción de disolución del zinc y la reacción de reducción del O_2 en el acero. Basándose en esta hipótesis el circuito A contemplaría estos dos procesos.

Se representa en las figuras 3.2.7 y 3.2.8 los resultados experimentales, y en las figuras 3.2.9 y 3.2.10 las curvas simuladas correspondientes. Para ayudar a dilucidar qué proceso corresponde a cada circuito RC se polarizó el sistema a -900mV , -800mV , -700mV , -600mV y -500mV ; en el diagrama de Pourbaix del acero y del zinc (figura 3.1.2) se encuentran indicados estos puntos.

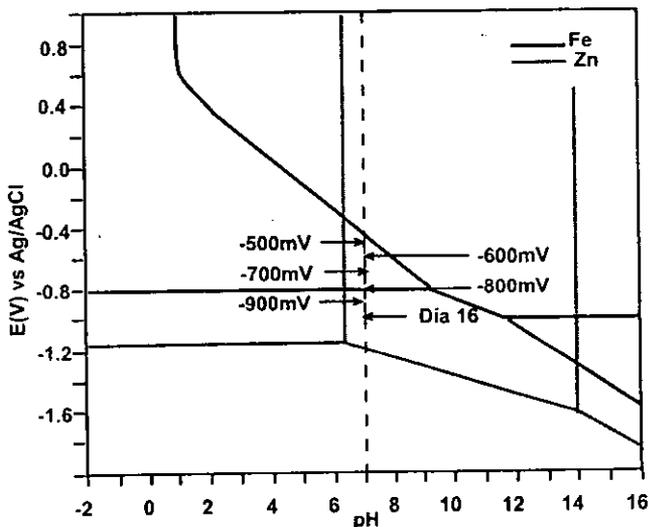


Figura 3.1.2) Diagrama de Pourbaix del acero y del zinc indicando las polarizaciones realizadas al sistema Zn - acero.



La hipótesis de trabajo se basó en el diagrama 3.1.2. El potencial de estabilización para el segundo experimento fue de -1005mV (día 16), termodinámicamente el acero se encuentra protegido a este potencial y el zinc se encuentra en un estado de disolución (figura 3.1.2). En el diagrama de Nyquist del día 16 (figura 3.2.9) el acero tiene asociado un semicírculo con un diámetro conocido. El diámetro del semicírculo de altas frecuencias disminuye cuando el potencial se lleva a -800 mV (figura 3.2.9) pero sufre un cambio todavía más importante cuando pasa a valores más positivos que -700mV (figura 3.2.9 y figura 3.2.10). Como se mencionó en la sección 1.3 ecuación 1.3.15, el diámetro de un semicírculo en el plano complejo es la resistencia a la polarización del metal; la ecuación 1.3.17 indica que si la R_p disminuye, la velocidad de corrosión aumenta (i_{CORR}). En el experimento, la disminución del semicírculo a altas frecuencias, se podría atribuir al incremento en la velocidad de corrosión del acero, pues ha dejado su estado de inmunidad para pasar a un estado de disolución. Por esta razón se propone que el semicírculo a altas frecuencias podría atribuirse a la acción del acero en el sistema, mientras que el semicírculo a bajas frecuencias al efecto del zinc.

En la figura 3.2.11 se presenta la variación de la constante de tiempo para ambos semicírculos, demostrándose que el semicírculo a altas frecuencias prácticamente no varía durante los 16 días experimentales y al ir polarizándose anódicamente el sistema, aumenta sensiblemente el valor de la constante de tiempo al pasar los -700mV (incluso la escala es rebasada). En el semicírculo a bajas frecuencias, la constante sufre una disminución hasta el séptimo día donde permanece constante, es decir, todo parece indicar que este semicírculo representa el comportamiento del zinc.



Una comprobación experimental de lo anteriormente expuesto se presenta en la figura 3.2.12, correspondiente al mismo sistema, pero con una relación de área 1:1; se observa claramente que el semicírculo a altas frecuencias, asignado previamente al acero se modifica, siendo el potencial correspondiente al cuarto día de -764.61mV y al noveno día de -543mV , la pérdida de protección experimentada por el acero queda plenamente de manifiesto en el correspondiente diagrama de Nyquist. Con base a lo anterior parece haberse aportado suficientes elementos que sustentan la hipótesis presentada.

No obstante, sí se observa de nuevo de la figura 3.2.3 a la figura 3.2.5, demuestra palpablemente que la mejor simulación se obtiene con el circuito B, el cual supone para cada proceso considerado la contribución de dos pares de elementos RC en serie. Una nueva hipótesis surge, cada electrodo en este sistema tiene asociado dos elementos RC, el ánodo de zinc tiene asociados dos elementos RC y el cátodo de acero también tiene asociado el mismo número.

Hipótesis: Para cada electrodo se supone que un elemento RC corresponde a la reacción que se lleva a cabo en él (en el acero la reducción de O_2 y en el zinc su disolución) y el otro elemento RC podría corresponder a contribución de películas superficiales (en el acero podría ser la formación de óxidos de Fe y en caso del zinc la formación de hidroxicloruro de zinc).



El modelo es mucho más complejo, pero se ajusta mucho mejor a los datos experimentales. Cabe señalar que el circuito B es conocido en la literatura científica como el modelo de redes de transmisión y ha sido utilizado por diferentes autores para simular el proceso de corrosión de acero en concreto.

En la figura 3.2.13 se representa la variación de cada elemento eléctrico, resistencia y capacitancia, en función del tiempo. Si bien es difícil asignar, a qué resistencia o capacitancia corresponde cada proceso, sí es interesante señalar especialmente en el caso de la resistencia, la separación entre los valores por encima de 80Ω que podría corresponder a transferencia de carga e inferiores a procesos por reacción química. En todo caso no se dispone de elementos para una asignación correcta de la resistencia de cada proceso.

En la figura 3.2.14 se muestran los resultados de la transformada de K-K; aquí se comparan los resultados experimentales con los calculados por la transformada. Simplemente se demuestra que los resultados experimentales son válidos, es decir, la señal de respuesta sólo se debe al sistema electroquímico y no a la interferencia de agentes externos.



3.2) Resultados experimentales.

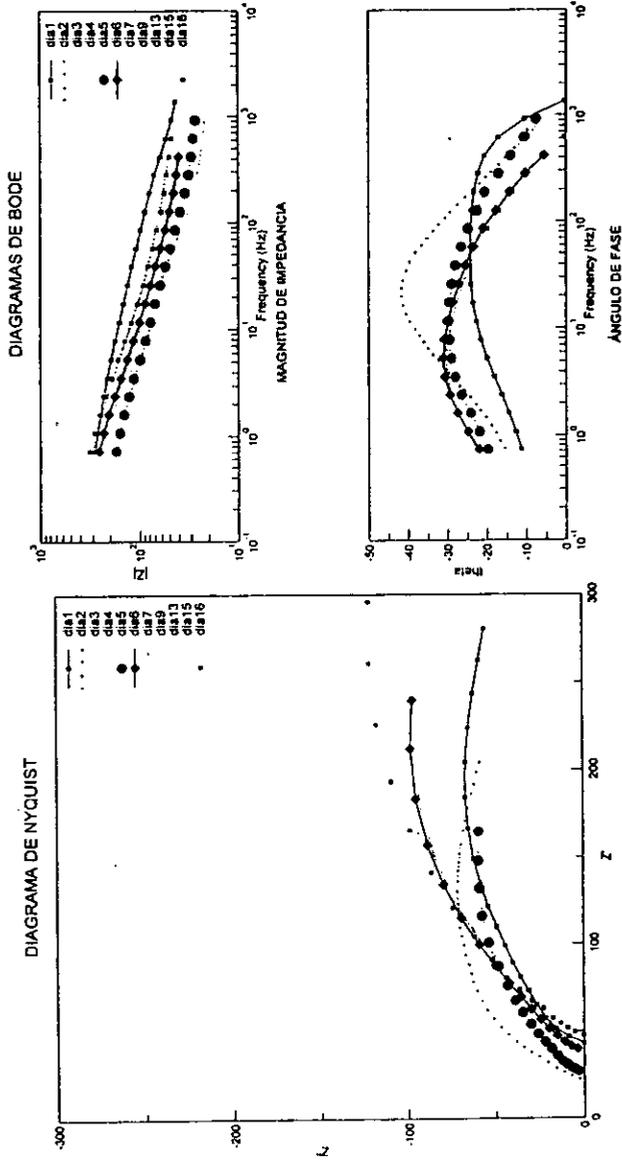


Figura 3.2.1) Diagramas de Nyquist y Bode de los resultados experimentales (segundo experimento).



Potenciales.

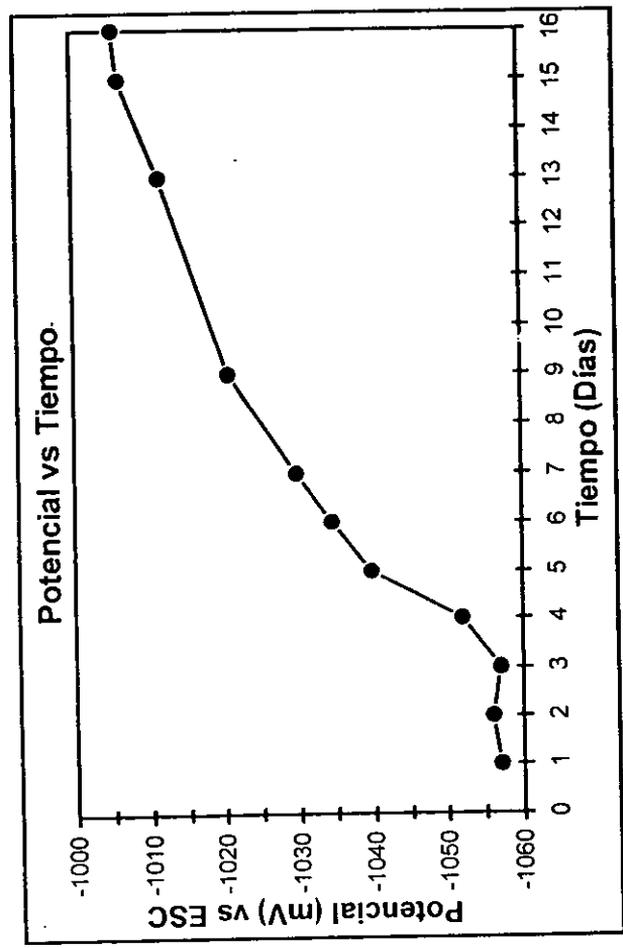


Figura 3.2.2) Potencial a circuito cerrado del sistema zinc y el acero (segundo experimento).



Circuitos eléctricos equivalentes (Día 1).

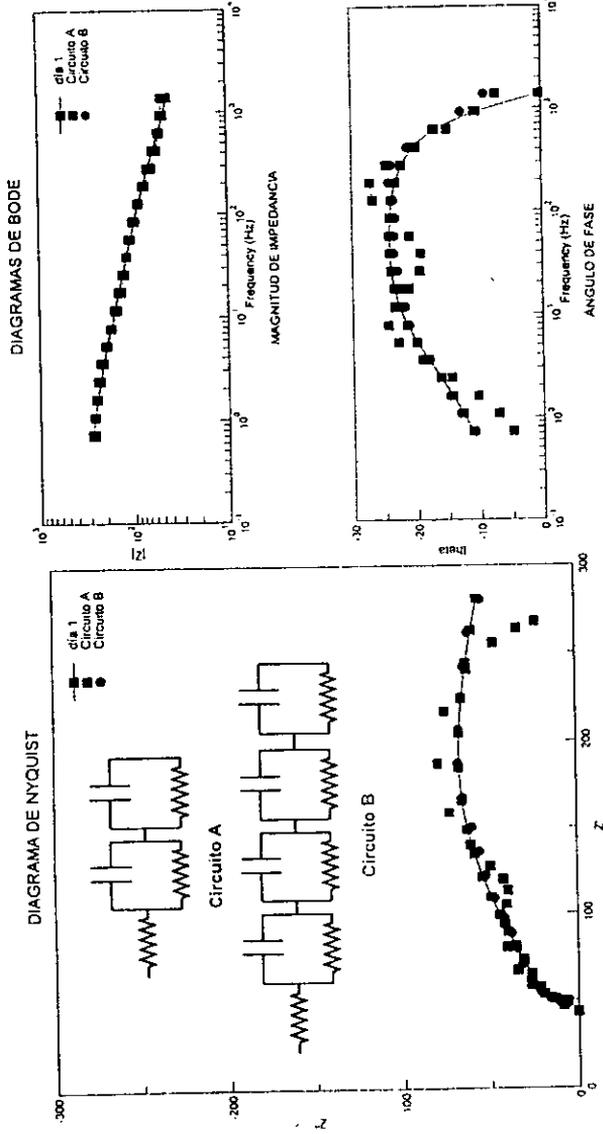


Figura 3.2.3) Diagramas de Nyquist y Bode para el día 1, junto con sus simulaciones propuestas (segundo experimento).



Circuitos eléctricos equivalentes (Día 6).

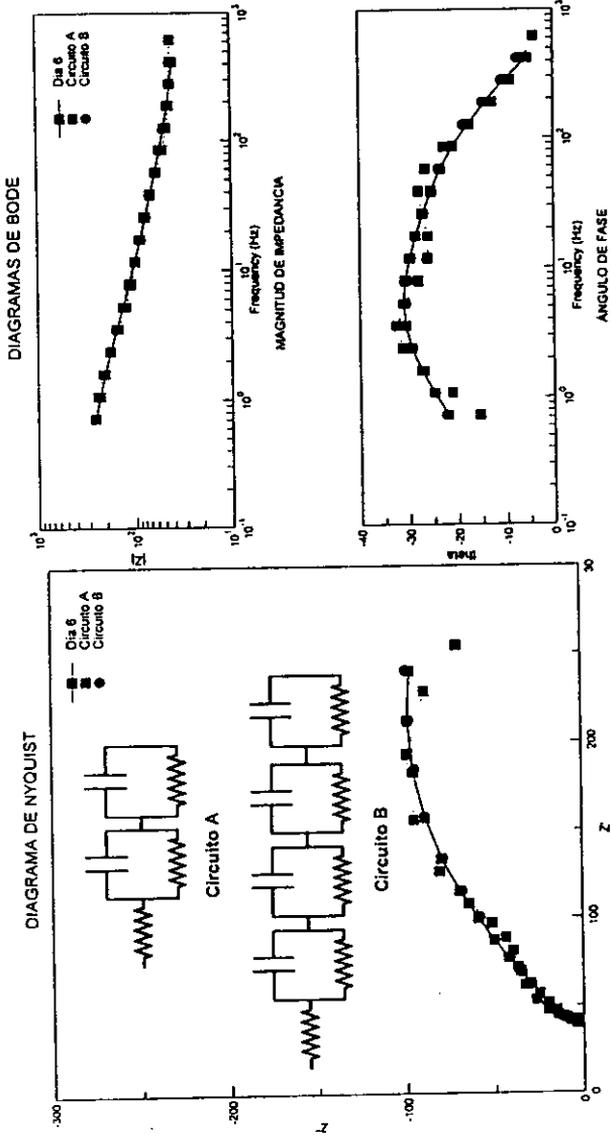


Figura 3.2.4) Diagramas de Nyquist y Bode para el día 6, junto con sus simulaciones propuestas(segundo experimento)..



Circuitos eléctricos equivalentes (Día 16).

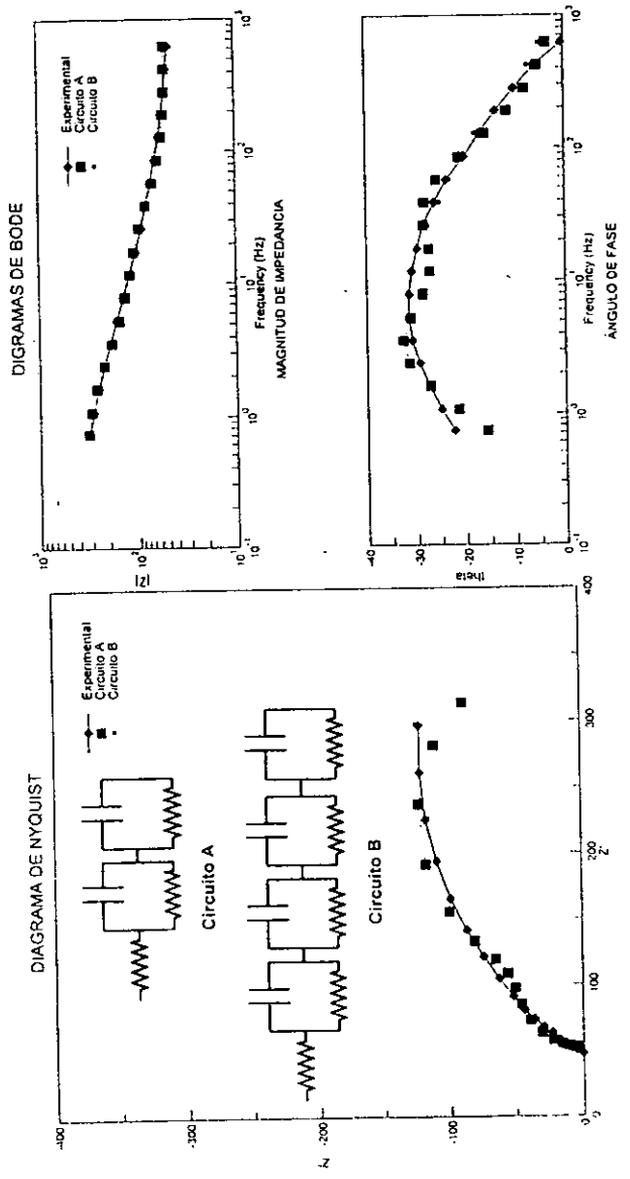


Figura 3.2.5) Diagramas de Nyquist y Bode para el día 16, junto con sus simulaciones propuestas (segundo experimento).



Día 1.

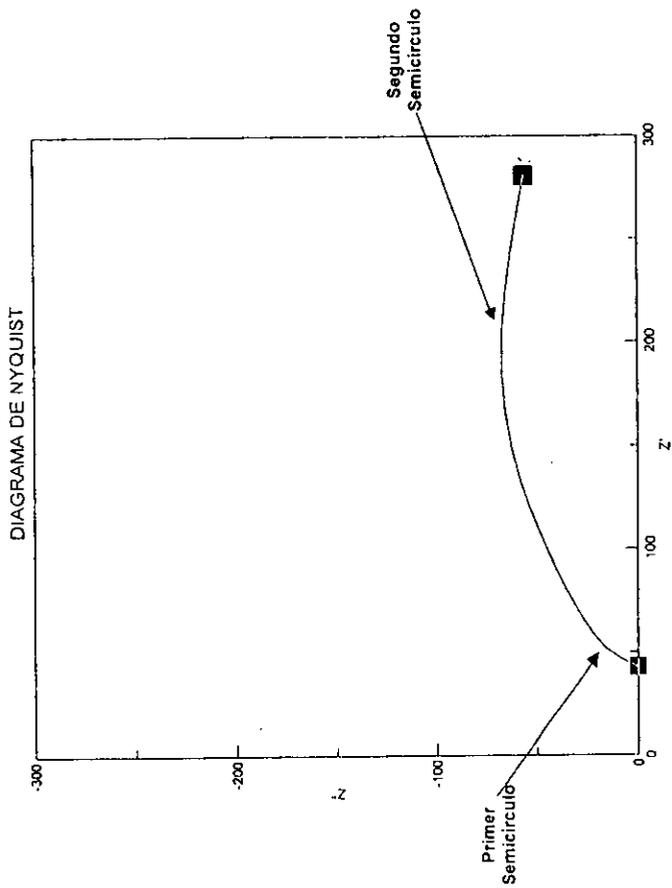


Figura 3.2.6) Diagrama de Nyquist para el día 1 no simulado, observándose dos semicírculos.



Resultados experimentales.

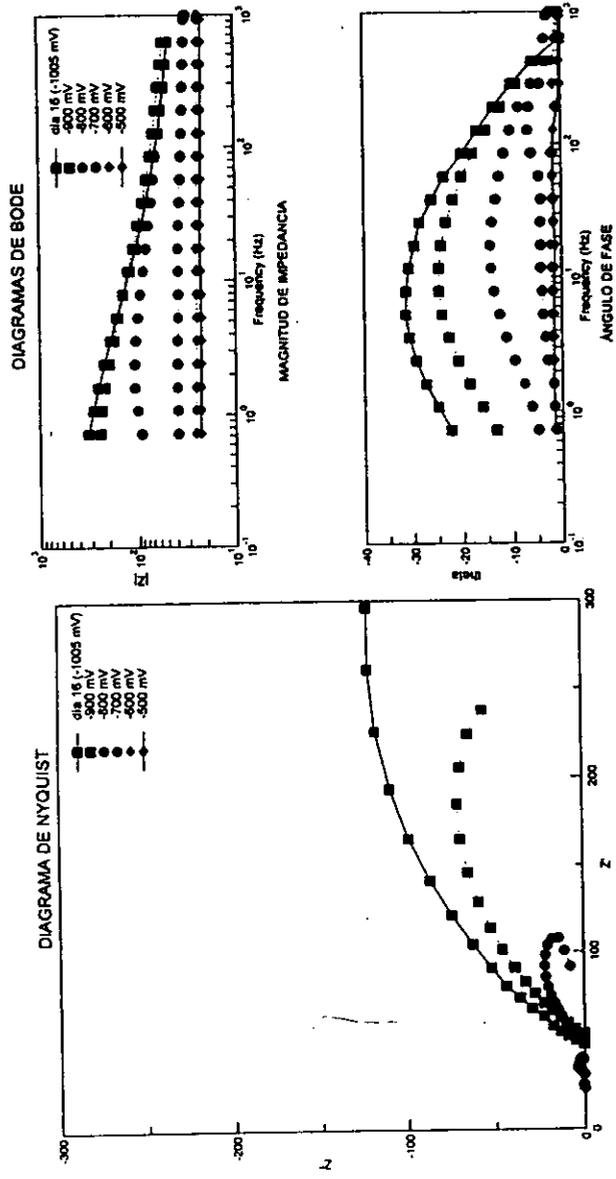


Figura 3.2.7) Diagramas de Nyquist y Bode polarizando el sistema de estudio a -900, -800, -700, -600 y -500mV.

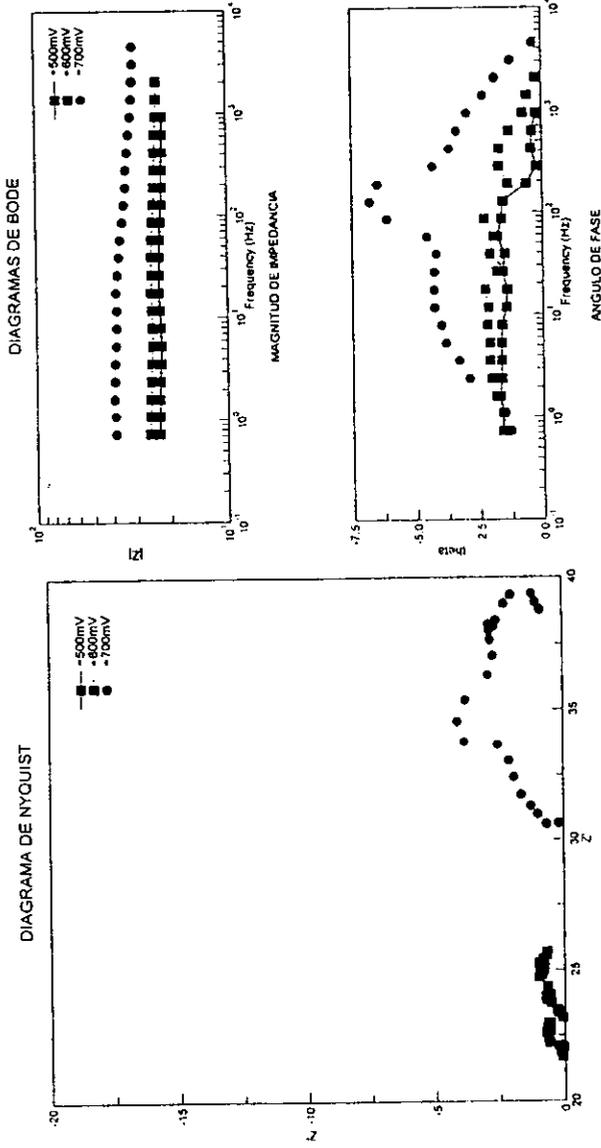


Figura 3.2.8) Aumento de escala de la figura 3.2.7.



Simulación del sistema polarizado.

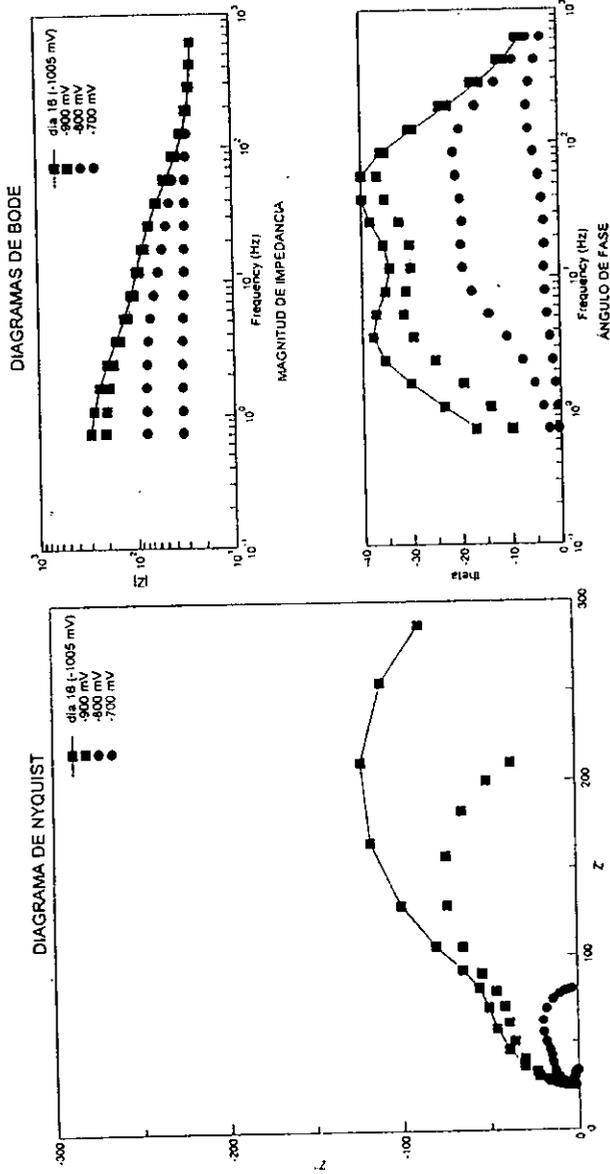


Figura 3.2.9) Diagramas de Nyquist y Bode de la simulación de los resultados de la figura 3.2.7 utilizando el circuito R(CR)(CR).

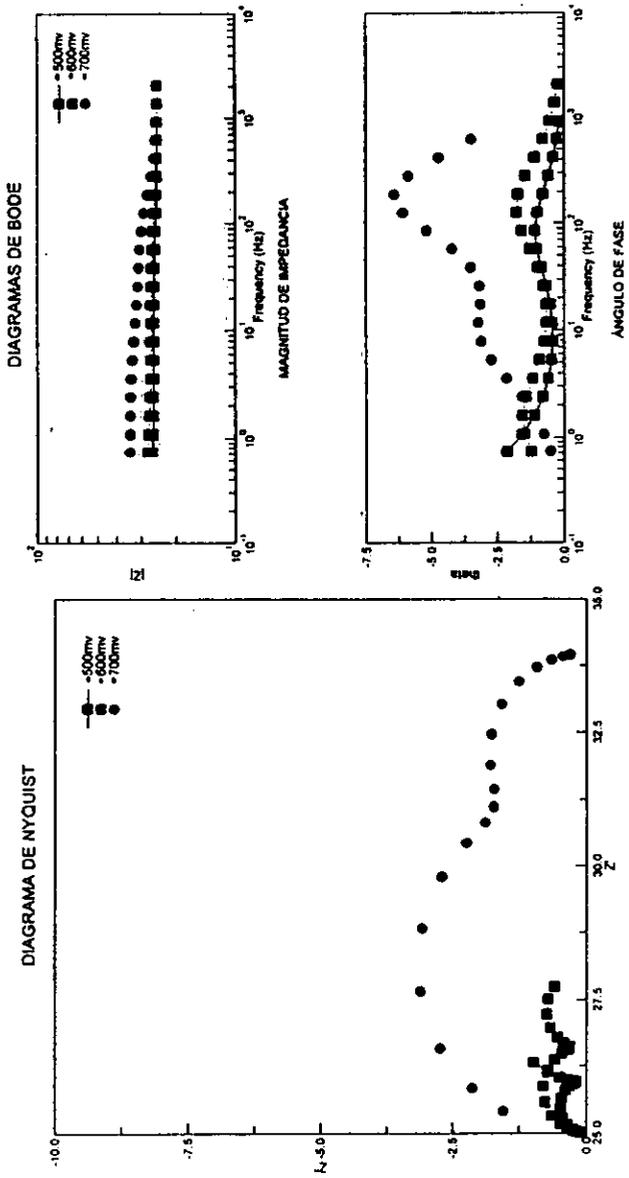


Figura 3.2.10) Diagramas de Nyquist y Bode de la simulación de los resultados de la figura 3.2.8 utilizando el circuito R(CR)(CR).



Constante de tiempo.

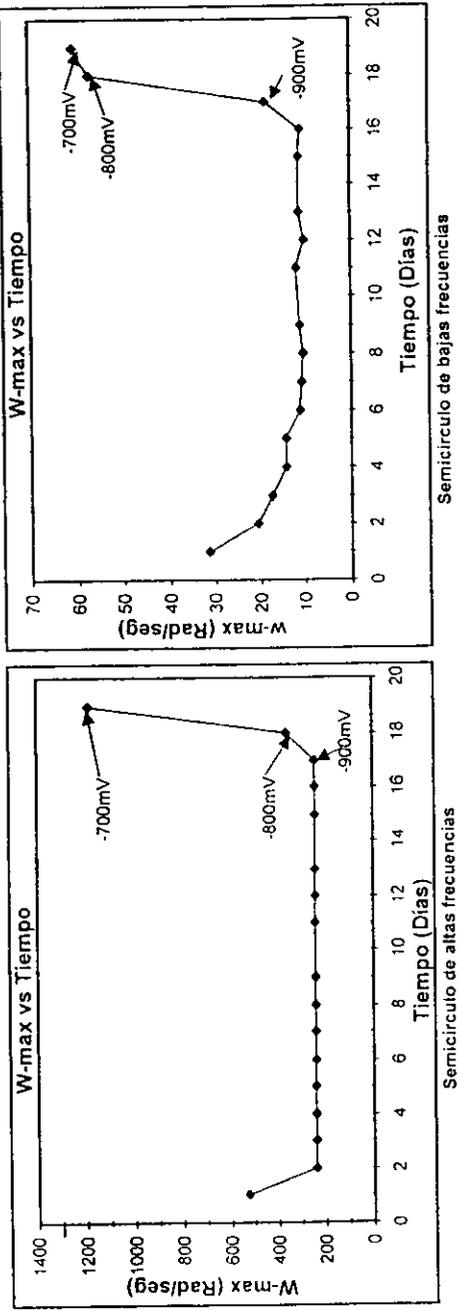


Figura 3.2.11) Graficos de la constante de tiempo contra el tiempo, para los semicirculos obtenidos de la simulación de la figura 3.1.5.



Primer experimento.

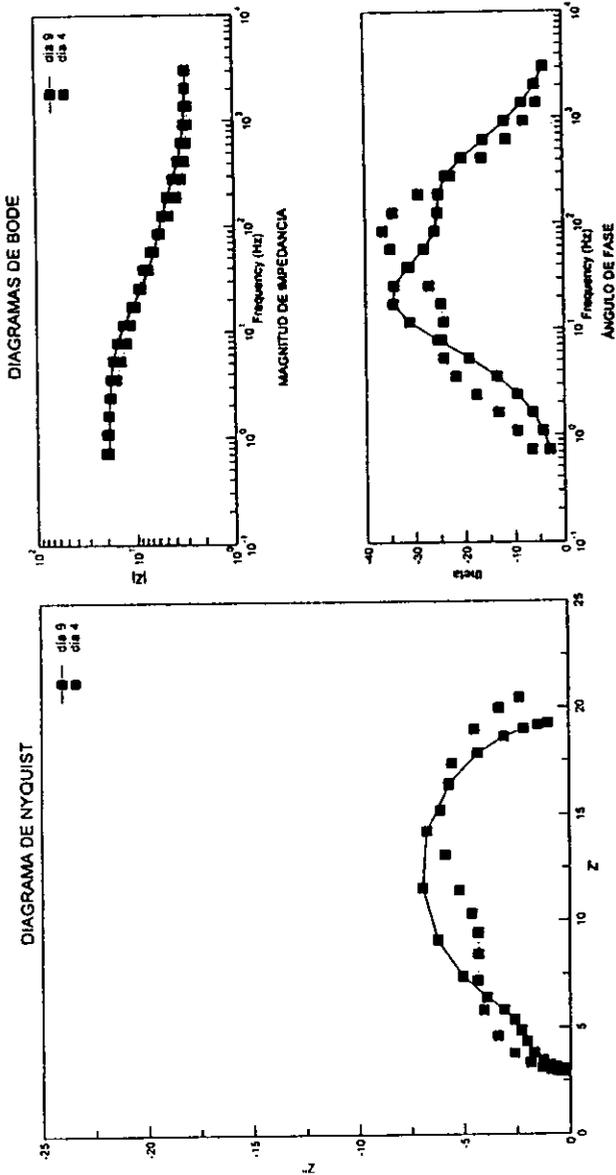


Figura 3.2.12) Diagramas de Nyquist y Bode para el segundo experimento con una relación de área 1:1



Simulación R (CR) (CR) (CR) (CR).

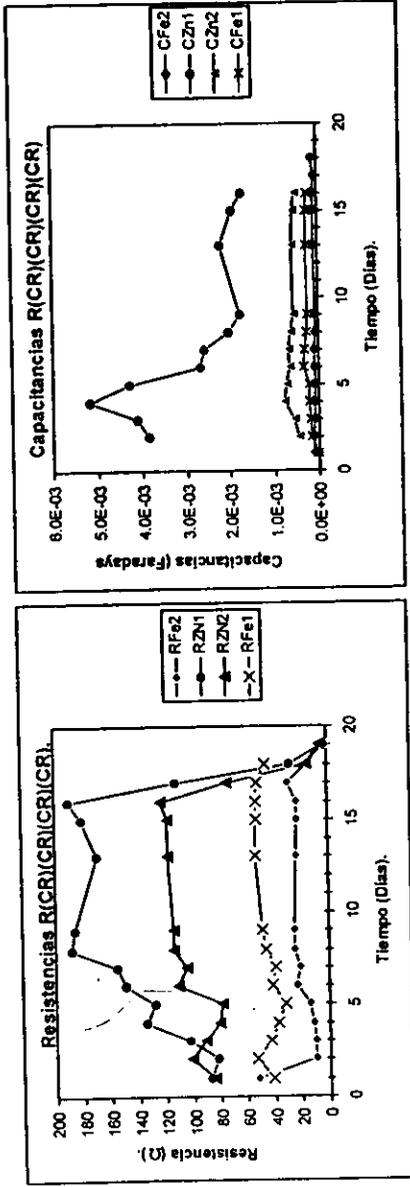


Figura 3.2.13) Resultados de la simulación en función del tiempo.



Transformada de Kramers - Kronig.

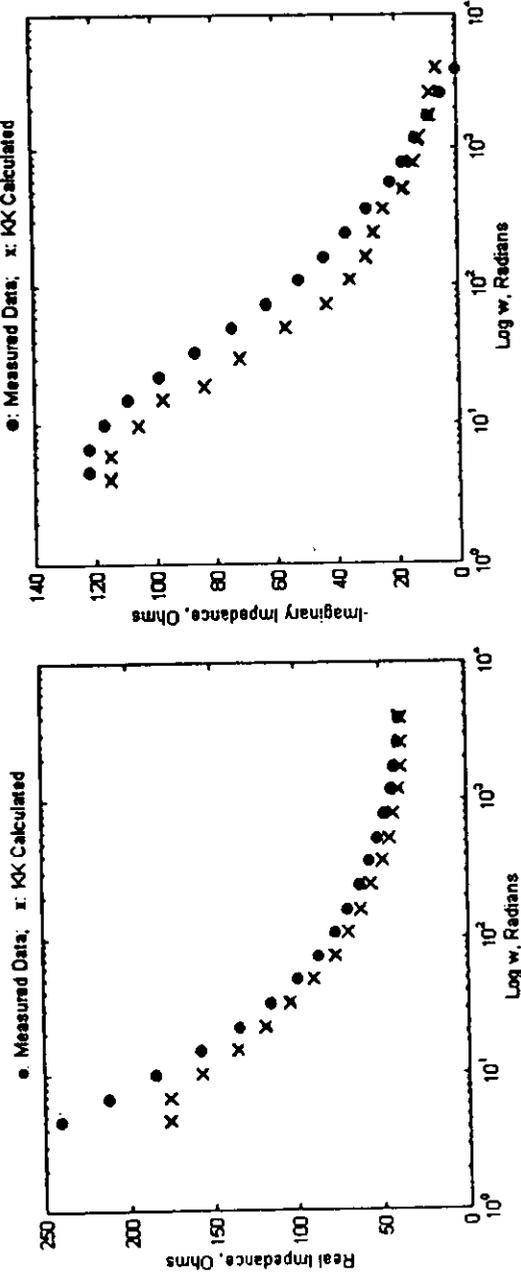


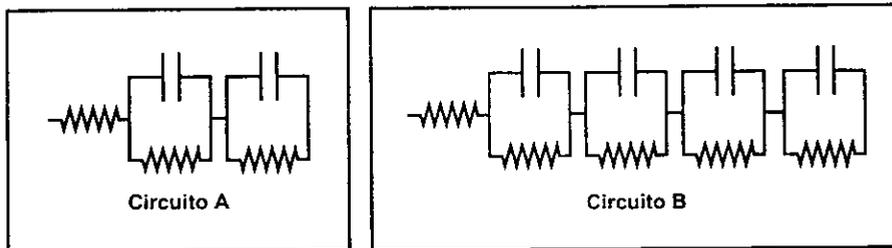
Figura 3.2.14) Diagramas de Z' y Z'' vs la frecuencia obtenidas de la transformada de Kramers Kronig para el día 16.

4 Conclusiones



Capítulo 4. Conclusiones.

- La técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica permitió el seguimiento del proceso de corrosión del ánodo de zinc.
- El software ZView fue una herramienta importante para proponer el circuito eléctrico equivalente.
- La introducción de la transformada de Kramers–Kronig como herramienta de validación de los diagramas de impedancia experimentales permite disponer de resultados confiables y libres de posibles interferencias del equipo.
- El comportamiento del ánodo de zinc, permitió mantener protegido al acero durante toda la prueba.
- El mecanismo mediante el cual parece proteger al acero es mediante la formación de una película soluble de hidroxidocloruro de zinc, como se comprobó por el correspondiente circuito equivalente.
- Los circuitos equivalentes que mejor simularon el comportamiento anódico del zinc fueron:



- El diagrama de Impedancia característico del sistema estudiado (circuito A), presenta dos semicírculos, atribuyéndose el de alta frecuencia al acero y el de baja frecuencia al zinc.
- Esta característica podría permitir en un futuro y desde la perspectiva de la ingeniería de la corrosión, diagnosticar un sistema de protección catódica mediante la técnica de impedancia de espectroscopía electroquímica.
- El mejor ajuste de los resultados experimentales se obtuvo con el circuito B.

5 Bibliografía

59
ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA



1. John Morgan; **"Cathodic protection (second edition)"**, National Association of Corrosion Engineers; 1993
2. R. F. Stratfull; **"Criteria for the cathodic Protection of Bridge Decks in Corrosion for reinforcement in concrete construction"**; Ellis Horwood, 1988
3. **"Metals Handbook"**, Ninth edition; ASTM International; 1987
4. Javier Ávila, Joan Genescá; **"Más allá de la herrumbre II (la lucha contra la corrosión)"**; La ciencia desde México, Fondo de Cultura Económica; 1989
5. William H. Hartt; **"Analytical evaluation of sacrificial anode cathodic protection systems for steel in concrete"**; NACE International 1997; Corrosion97.
6. Marcel Pourbaix; **"Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions"**; Editorial Pergamon Press; 1966
7. Varna; **"Techniques for characterization of electrodes and electrochemical process"**; John Wiley and Sons.
8. F. Mansfeld; H. Shih; H. Greene; y H. Tsai; **"Analysis of EIS Data for Common Corrosion Processes"**; Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation, ASTM; 1993
9. P. Agarwal, M. E. Orazem, y L. H. Garcia Rubio; **"Application of the Kramers – Kronig Relations in Electrochemical Impedance Spectroscopy"**; Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation, ASTM; 1993
10. C. Gabrielli, M. Keddam, y H. Takenouti; **"Kramers – Kronig Transformation in Relation to the Interface Regulating Device"**; Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation; ASTM; 1993
11. B. J. Dougherty y S. I. Smedley; **"Validation of Experimental Data from High Impedance System Using the Kramers – Kronig Transforms"**; Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation; ASTM; 1993
- 12.-M. Urquidi Macdonald; Comunicación personal; software de la transformada de Kramers – Kronig; Penn StateUniversity; 1997
13. **ZView for Windows**; Versión 1.5b; Scribner Associates, Inc y Solartron Instruments, Inc. 1996; <http://www.scribner.com>



Apéndices



Apéndice A "Regla de Kirchhoff"

La suma algebraica de las corrientes instantáneas que fluyen hacia un nodo es cero.

- ♦ La suma algebraica de los voltajes aplicados instantáneos en una malla cerrada es igual a la suma algebraica de los contravoltajes instantáneos de la malla

Apéndice B "Serie electromotriz"

Sistema	Semirreacción	Potencial, E°, V a 25°C
Li ⁺ / Li	Li ⁺ + 1e ⇌ Li	- 3.045
K ⁺ / K	K ⁺ + 1e ⇌ K	- 2.925
Cs ⁺ / Cs	Cs ⁺ + 1e ⇌ Cs	- 2.923
Ba ²⁺ / Ba	Ba ²⁺ + 2e ⇌ Ba	- 2.900
Sr ²⁺ / Sr	Sr ²⁺ + 2e ⇌ Sr	- 2.890
Ca ²⁺ / Ca	Ca ²⁺ + 2e ⇌ Ca	- 2.870
Na ⁺ / Na	Na ⁺ + 1e ⇌ Na	- 2.714
Mg ²⁺ / Mg	Mg ²⁺ + 2e ⇌ Mg	- 2.370
Al ³⁺ / Al	Al ³⁺ + 3e ⇌ Al	- 1.660
Mn ²⁺ / Mn	Mn ²⁺ + 2e ⇌ Mn	- 1.180
Cr ²⁺ / Cr	Cr ²⁺ + 2e ⇌ Cr	- 0.913
V ³⁺ / V	V ³⁺ + 3e ⇌ V	- 0.876
Zn²⁺ / Zn	Zn²⁺ + 2e ⇌ Zn	- 0.762
Cr ³⁺ / Cr	Cr ³⁺ + 3e ⇌ Cr	- 0.740
Fe ²⁺ / Fe	Fe ²⁺ + 2e ⇌ Fe	- 0.440
Cd ²⁺ / Cd	Cd ²⁺ + 2e ⇌ Cd	- 0.402
In ³⁺ / In	In ³⁺ + 3e ⇌ In	- 0.342
Co ²⁺ / Co	Co ²⁺ + 2e ⇌ Co	- 0.277
Ni ²⁺ / Ni	Ni ²⁺ + 2e ⇌ Ni	- 0.250
Sn ²⁺ / Sn	Sn ²⁺ + 2e ⇌ Sn	- 0.136
Pb ²⁺ / Pb	Pb ²⁺ + 2e ⇌ Pb	- 0.126
Fe ³⁺ / Fe	Fe ³⁺ + 3e ⇌ Fe	- 0.036
H ⁺ / H ₂	H ⁺ + 1e ⇌ H ₂	0
Cu ²⁺ / Cu	Cu ²⁺ + 2e ⇌ Cu	0.337
Ag ⁺ / Ag	Ag ⁺ + 1e ⇌ Ag	0.799
Pd ²⁺ / Pd	Pd ²⁺ + 2e ⇌ Pd	0.987
Pt ²⁺ / Pt	Pt ²⁺ + 2e ⇌ Pt	1.190
Au ³⁺ / Au	Au ³⁺ + 3e ⇌ Au	1.50



Apéndice C "Diagrama de Pourbaix"

Sustancias consideradas y sustancias no consideradas.

	Número de Oxidación (Z)	Considerada	No considerada	$\mu^{\circ}(\text{cal})$	Nombre, color, sistema cristalino
Sustancias sólidas	-2	-	ZnH ₂	-	Hidruro de Zinc, blanco.
	0	Zn	-	0	Zinc, blanco plata, hexagonal.
	+2	ZnO hidr.	-	a. - 76 936	Hidróxido de Zinc ϵ -Zn(OH) ₂ , blanco, ortogonal
	+2	ZnO	-	b. - 76 876	Óxido de Zinc "inactivo", blanco
	+2	ZnO hidr.	-	c. - 76 623	Hidróxido de Zinc γ -Zn(OH) ₂ , blanco, ortogonal
	+2	ZnO hidr.	-	d. - 76 445	Hidróxido de Zinc β -Zn(OH) ₂ , blanco, ortogonal
	+2	ZnO	-	e. - 75 687	Óxido de Zinc "activo", blanco
	+2	ZnO hidr.	-	f. - 75 246	Hidróxido de Zinc α -Zn(OH) ₂ , blanco, hexagonal
	+2	ZnO hidr.	-	g. - 75 164	Hidróxido de Zinc Zn(OH) ₂ , blanco, amorfo
	+3	-	Zn ₂ O ₃ hidr.	-	Zn ₂ O ₃ · H ₂ O
	+3.33	-	Zn ₃ O ₅ hidr.	-	¿?
	+4	-	ZnO ₂	-	Peróxido de Zn
Sustancias disueltas	+4	-	ZnO ₂ hidr.	-	Zn ₂ O ₃ · H ₂ O
	+2	Zn ⁺⁺	-	- 35 184	Ion sin color
	+2	ZnOH ⁺	-	- 78 700	Ion sin color
	+2	HZnO ₂ ⁻	-	- 110 900	Ion sin color
	+2	ZnO ₂ ⁻	-	- 93 030	Ion sin color

Apéndice D "Transformada de Laplace"

La transformada de Laplace de f(t) es la función F(s) definida por:

$$F(s) := \int_0^{\infty} e^{-st} f(t) dt$$

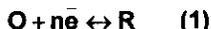
Apéndice E "Transformada de Fourier"

$$\int_0^{\infty} \text{sen } px \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right) dx = \left[\left(\frac{\partial V}{\partial x} \right) \text{sen } px \right]_0^{\infty}$$



Apéndice F

Suponiendo que se tiene un reactivo **O** y su producto conjugado **R**, participando en una reacción de intercambio electrónico sobre una superficie metálica, la reacción es escrita como:



La difusión de estas especies cercanas a la superficie del metal, en la ausencia de mecanismos de convección y de electromigración, es descrita por la segunda ley de Fick. Las ecuaciones para estas especies se presentan enseguida (el subíndice **O** es del reactivo y el subíndice **R** es del producto):

$$\frac{\delta C_O}{\delta t} = D_O \frac{\delta^2 C_O}{\delta x^2} \quad \text{Despejando: } D_O \frac{\delta^2 C_O}{\delta x^2} - \frac{\delta C_O}{\delta t} = 0 \quad (2)$$

$$\frac{\delta C_R}{\delta t} = D_R \frac{\delta^2 C_R}{\delta x^2} \quad \text{Despejando: } D_R \frac{\delta^2 C_R}{\delta x^2} - \frac{\delta C_R}{\delta t} = 0 \quad (3)$$

Donde C_i es la concentración de la especie i , t es el tiempo y x es la distancia desde la superficie metálica, D_O y D_R son las constantes de difusión para el reactivo y el producto, respectivamente. Las ecuaciones 2 y 3 pueden resolverse, sujetas a las siguientes condiciones a la frontera (ecuaciones 4):

$$\left. \begin{array}{l} C_O = C_O(t,x) \\ C_O^b = C_O(0,x>0) \\ C_O^b \rightarrow C_O(t>0,x \rightarrow \infty) \\ D_O \frac{\delta C_O(t>0,0)}{\delta t} = \frac{I}{nFA} \end{array} \right\} \begin{array}{l} C_R = C_R(t,x) \\ C_R^b = C_R(0,x>0) \\ C_R^b \rightarrow C_R(t>0,x \rightarrow \infty) \\ D_R \frac{\delta C_R(t>0,0)}{\delta t} = -\frac{I}{nFA} \end{array} \quad (4)$$

De donde I es la corriente, y A es el área superficial del electrodo, F la constante de Faraday (96500C), n número de equivalentes intercambiados. C_O^b y C_R^b designan las concentraciones de **O** y **R** en el seno de la solución, respectivamente. El signo menos de la última condición a la frontera, se debe a que la dirección de la transferencia de masa de **R** es en sentido contrario al de **O**, como lo indica la siguiente ecuación:

$$D_O \frac{\delta D_O}{\delta x} + D_R \frac{\delta D_R}{\delta x} = 0 \quad (5)$$



Las soluciones se expresan como transformadas de Laplace, aquí se denotará con una línea horizontal en la parte superior de la función; la letra s es la variable de Laplace. Las soluciones para las ecuaciones 3 y 4 a las condiciones iniciales y de frontera, son las siguientes:

$$\bar{C}_O(x) = \frac{C_O^b}{s} - \frac{I}{nFAD_O\alpha_O} e^{-\alpha_O x} \qquad \bar{C}_O(x) = \frac{C_O^b}{s} - \frac{I}{nFAD_O\alpha_O} e^{-\alpha_O x}$$

$$\alpha_O = \pm \sqrt{\frac{s}{D_O}} \qquad \alpha_R = \pm \sqrt{\frac{s}{D_R}}$$

Evaluando estas ecuaciones a $x=0$, se conoce la concentración del reactivo O y del producto R en la superficie del electrodo (nótese que es donde se lleva a cabo la reacción de transferencia de carga); sustituyendo el valor de α_O y α_R :

$$\bar{C}_O(0) = \frac{C_O^b}{s} - \frac{I}{nFA\sqrt{sD_O}} \quad (6) \qquad \bar{C}_R(0) = \frac{C_R^b}{s} + \frac{I}{nFA\sqrt{sD_R}} \quad (7)$$

Ahora, la corriente de reacción para la ecuación 1 puede ser escrita en términos del potencial aplicado como:

$$I = nFAk_{sh} [C_O(x=0) e^{-b(E-E^0)} - C_R(x=0) e^{a(E-E^0)}] \quad (8)$$

Donde E^0 y k_{sh} son el potencial estándar y la rapidez de constante estándar, respectivamente, a y b son las inversas a las constantes de Tafel. Para garantizar linealidad (es decir, cuando la función de transferencia es una impedancia), es necesario usar una pequeña perturbación de la forma:

$$E(t) = E_i + \Delta E(t) \quad (9)$$

Donde E_i es una constante y ΔE es tal que los términos exponenciales pueden ser linealizados. Así que la corriente es ahora expresado como:

$$I = nFAk_{sh} \left\{ C_O(x=0) [1 - b\Delta E] e^{-b(E_i - E^0)} - C_R(x=0) [1 + a\Delta E] e^{a(E_i - E^0)} \right\} \quad (10)$$

De acuerdo a esta ecuación, la corriente es función de tres variables: $C_O(x=0)$, $C_R(x=0)$, y el potencial de perturbación es ΔE . Por lo tanto, el cambio en I debido a algunos cambios arbitrarios en alguna o todas estas cantidades es dado por la diferencial total (en forma de Transformada de Laplace).



$$\overline{dl} = \left(\frac{\partial l}{\partial E} \right)_{C_O, C_R} \overline{dE} + \left(\frac{\partial l}{\partial C_O} \right)_{E, C_R} \overline{dC_O} + \left(\frac{\partial l}{\partial C_R} \right)_{E, C_O} \overline{dC_R} \quad (11)$$

Dividiendo entre dE . y sabiendo que la impedancia esta dada por:

$$\frac{\overline{dE}}{\overline{dl}} = Z_f \quad (12)$$

Por lo tanto queda como:

$$\frac{1}{Z_f} = \left(\frac{\partial l}{\partial E} \right)_{C_O, C_R} + \left(\frac{\partial l}{\partial C_O} \right)_{E, C_R} \frac{\overline{dC_O}}{\overline{dE}} + \left(\frac{\partial l}{\partial C_R} \right)_{E, C_O} \frac{\overline{dC_R}}{\overline{dE}} \quad (13)$$

Ahora, las diferenciales de las ecuaciones 6 y 7 con respecto dE :

$$\frac{\overline{dC_R}}{\overline{dE}} = \frac{1}{nFAD_R^{1/2} s^{1/2}} \frac{\overline{dl}}{\overline{dE}} = (nFAD_R^{1/2} s^{1/2} Z_f)^{-1} \quad (14)$$

$$\frac{\overline{dC_O}}{\overline{dE}} = \frac{1}{nFAD_O^{1/2} s^{1/2}} \frac{\overline{dl}}{\overline{dE}} = (nFAD_O^{1/2} s^{1/2} Z_f)^{-1} \quad (15)$$

Substituyendo estas expresiones en la ecuación 13 queda como:

$$Z_f = \left[\left(\frac{\partial l}{\partial E} \right)_{C_O, C_R} \right]^{-1} + \frac{(\partial l / \partial C_O)_{E, C_R} / (\partial l / \partial E)_{C_R, C_O}}{nFAD_O^{1/2} s^{1/2}} - \frac{(\partial l / \partial C_R)_{E, C_O} / (\partial l / \partial E)_{C_R, C_O}}{nFAD_R^{1/2} s^{1/2}} \quad (16)$$

Representando las cantidades en corchetes cuadrados como R_p (resistencia a la transferencia de carga); β , y γ son los términos de los numeradores de la ecuación 16.

$$Z_f = R_p + \frac{\beta}{nFAD_O^{1/2} s^{1/2}} - \frac{\gamma}{nFAD_R^{1/2} s^{1/2}} \quad (17)$$

Bajo condiciones de estado estacionario, usando una perturbación senoidal, la impedancia en el dominio de la frecuencia, es obtenida substituyendo $s = j\omega$, donde $j = \sqrt{-1}$.

Por el Teorema de Demoivre $j^{-1/2} = (1 - j) / 2^{1/2}$, por lo tanto:

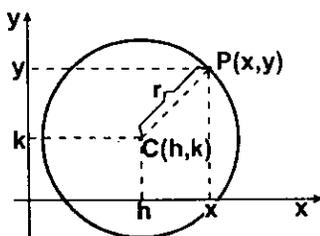
$$Z_f = R_p + \left[\frac{\beta / D_O^{1/2} - \gamma / D_R^{1/2}}{nFA\sqrt{2}} \right] (1 - j)\omega^{-1/2} \quad (18)$$

Substituyendo σ en esta ecuación, donde σ es lo que esta entre corchetes cuadrados:

$$Z_f = R_p + \sigma\omega^{-1/2} - j\sigma\omega^{-1/2} \quad (19)$$



Apéndice G "Ecuación de un círculo"



La ecuación de un círculo es: $(x - h)^2 + (y - k)^2 = r^2$, de donde C es el centro de la circunferencia, r el radio y P un punto en el perímetro del círculo. Para la ecuación 1.3.15, $x = Z'$, $y = Z''$, $r = \frac{R_p}{2}$, $k = 0$ y $h = R_s + \frac{R_p}{2}$.

Apéndice H "Ecuación de Tafel"

La ecuación de Tafel es definida como la ecuación de una línea recta:

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

De donde η es el sobrepotencial aplicado ($E_0 - E_{\text{aplicado}}$), a (ordenada) y b (pendiente) son las constantes de Tafel y i es la densidad de corriente. La constante b adopta el signo positivo si el sobrepotencial aplicado es de tipo anódico y si b tiene signo negativo el sobrepotencial aplicado es de tipo catódico. La representación gráfica se muestra a continuación:

