

16
2ej.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUÍMICA

"CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE UNA
ALEACIÓN DE Ni-Co-B DEPOSITADA
ELECTROLÍTICAMENTE".

TESIS DE LICENCIATURA
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA QUÍMICA METALÚRGICA
P R E S E N T A:
RUTH IRENE RAMÍREZ RODRÍGUEZ



MÉXICO, D.F.



1998

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUÍMICA

267797



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

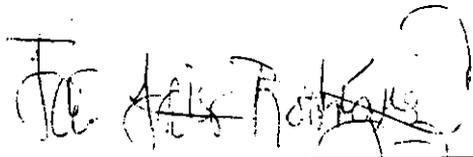
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

Jurado Asignado:

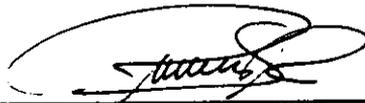
Presidente: Prof. Juan Genescá Llongueras
Vocal: Prof. Antonio Huerta Cerdán
Secretario: Prof. Francisco Javier Rodríguez Gómez
1er. suplente: Prof. Carlos Poblano Salas
2o. suplente: Prof. Carlos Rodríguez Rivera

Sitio donde se desarrolló el tema:

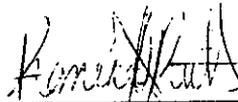
Universidad Nacional Autónoma de México.
Facultad de Química. Edificio "D".
Departamento de Ingeniería Metalúrgica.
Laboratorio de Corrosión.



Asesor: Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez



Supervisor Técnico: IQM: Carlos Rodríguez Rivera



Sustentante: Ruth Irene Ramírez Rodríguez

AGRADECIMIENTOS:

Gracias, JESÚS, gracias
te doy:

gracias SEÑOR, por este
amor:

adonde voy, allí estás Tú.

Eres mi sol, eres mi luz.

Todo lo que tengo, todo lo
que soy,

a Ti te lo debo, a Ti te lo
doy.

Toda mi esperanza la tengo
puesta en Ti.

te doy mi alabanza, mi
canto, mi sufrir.

con Tu Espíritu Santo el
mundo cambiará,

tendrás hombres santos, libres
en verdad.

Por Ti, JESÚS, por Ti,
SEÑOR JESÚS.

Gracias a ti, mamá, por tu
apoyo, por tu paciencia,
pero, sobre todo, por algo que
nunca tendré con qué pagarte:
tu inmenso amor por mí.

Gracias.

Le dedico este trabajo a:

Mi familia compuesta por mis
abuelos, Margarita y
Armando, mis tíos, Rita,
Alberto, Armando y Silvia,
mis primos y hermanos,
Armando, Yuri, Adrián y
Andrea. A mi tía Olga, mi
tía Laura, a César, Jessica,
Kevin, Victor, Chonita y Doña
Ofe. Gracias por existir y por
ser mi familia, no pude haber
tenido otra mejor.

A mi papá por sus charlas, su
visión tan particular de la vida
y sus peregrinos intentos por
hacerla menos complicada.

A Jesús por ser una parte muy importante de mi vida y por compartir conmigo todos los momentos que la componen. Gracias por escucharme y comprenderme.

A Rosa, Boni, Claudia, Laura, Lenin, Cuauhtémoc, Gabby, Rodrigo, Ma. Eva, Nona y Juan José, gracias por ser mis amigos de cabecera, con cada uno de ustedes compartí experiencias que le dieron significado a mi vida y que jamás olvidaré ya que ustedes son parte de mí.

A Salvador, Claudia, Sergio, Mara, Héctor, Paty, Ricardo V., Sandra, Gaffare, Erika, Arturo, Enrique, Cynthia, Abraham, Rogelio, Susana, Octavio, Michelle, Sonia, Ernesto, Rosalia, Roberto, Verónica, Miguel, Juan Pagos, Eva Ivette, Gina, Sara, Aris, Mariana, Diana, Mario, Edgar, Oscar, Yumiko, Alice Matus, Margarita, Ivonne, Marco, Heriberto, Ricardo y Toñito (ABTB), Tamara, Carlos, Verónica, Agustín, Miguel, Gabby y David (ABTB), José Agueda, Fernanda, Oscar, Heriberto R., Trini, Fernando, Ángeles, Juanito,

Arturo, Israel, Mario España, Raúl, Lalo G (ABTB), José Luis, Lázaro, Jorge, Alfonso, Gerardo, Flor, Laura, y Janet, gracias por haberme encontrado en el camino y compartirlo conmigo.

Al P. Pancho por haberme impulsado a realizar este trabajo y a mis compañeros de comunidad: Raquel, Cristy, Irma, Toño, P. Raúl, P. Jaime, P. Héctor, P. Guillermo, P. Felipe, Jorge, Elena, Melania, Eleonaid, María, José, Malena, Gloria, Alex, Irma, Ricardo, Miguel, Josefina, Bertha, Carmen, Rosario, Juanita, Lulú, Tere, Antonieta, Max, Zenaida, Manuel, Luisito, Matha, María Luisa, Sarita, Yola, Toño.

Al Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez por su tiempo y esfuerzo dedicado a este trabajo.

Al IZM Carlos Rodríguez por su apoyo técnico y a Marco Antonio Talavera por sus explicaciones y su valiosa ayuda.

Al Dr. Luis Jiménez Caballero por las facilidades y el apoyo brindados en la realización de esta tesis

Contenido

Resumen	1
1. Introducción	2
1.1. Recubrimientos	3
1.2. Evaluación de recubrimientos metálicos	6
1.2.1. Determinación de la calidad del recubrimiento	8
1.2.2. Determinación del comportamiento del recubrimiento	14
1.2.3. Estudio de las reacciones de corrosión relativas al comportamiento del recubrimiento	24
2. Antecedentes	32
3. Técnica experimental	37
3.1. Material, soluciones y equipo utilizados	38
3.2. Curvas de Polarización	39
3.3. Extrapolación de Tafel	40
3.4. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica	40
4. Resultados y Análisis de resultados	42
5. Conclusiones	54
6. Bibliografía	56

Resumen

En el presente trabajo de tesis se caracterizó el comportamiento electroquímico de la aleación "DOX", la cual es una aleación de Ni-Co-B, mediante técnicas de corriente directa y de corriente alterna en tres medios electrolíticos: H_2SO_4 0.1N, HCl 0.1N y KOH al 28% wt.

Las técnicas de corriente directa utilizadas fueron: curvas de polarización, para obtener información acerca de los mecanismos de reacción y de la formación y crecimiento de las películas pasivantes y extrapolación de Tafel por medio de la cual se determinó la velocidad de corrosión instantánea. La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica se empleó como técnica de corriente alterna y los datos obtenidos se validaron por el método de la transformada de Kramers-Kronig, y se simularon en el paquete Zview, con lo cual se obtuvo el circuito equivalente que representa al sistema bajo estudio.

INTRODUCCIÓN

1 Introducción.

1.1. Recubrimientos.⁽¹⁾

Los recubrimientos son capas protectoras que pueden formarse naturalmente, sintéticamente o por ambos métodos, cuya función principal es retardar o prevenir la corrosión de un metal en servicio. Entre los recubrimientos fabricados o sintéticos se encuentran los recubrimientos orgánicos y los metálicos, dentro de los cuales está el "DOX", una aleación de Ni-Co-B.

Los recubrimientos que se forman de manera natural son productos de corrosión muy insolubles y que se encuentran íntimamente unidos al metal que protegen y a ellos se debe la resistencia a la corrosión que presentan ciertos metales y la pasividad que exhiben; esta capa superficial en algunos casos tiene un espesor monomolecular. Esta pasividad también puede obtenerse añadiendo un agente pasivante al medio.

Por otro lado, los recubrimientos que se obtienen de manera artificial presentan una gran variedad y usualmente se les clasifica en orgánicos y en metálicos. Los recubrimientos orgánicos consisten en pinturas, lacas, esmaltes, aceites, ceras y betunes. Los recubrimientos metálicos se fabrican con casi todos los metales no ferrosos, excepto los metales alcalinos y los alcalino-térreos.

Existen varios métodos para la aplicación de recubrimientos metálicos entre los que se encuentran la inmersión en caliente, la cementación, la electrodeposición, la condensación

de vapores metálicos y el rociado térmico del metal. los cuales se emplean dependiendo de las características de la superficie a recubrir y del metal con el cual será recubierta.

La inmersión en caliente consiste en sumergir por un período de tiempo. relativamente corto, la pieza a recubrir en un baño del metal fundido que servirá como recubrimiento; en caso de que se desee cambiar las propiedades físicas del recubrimiento metálico el tratamiento adicional que se requiere es mínimo.

La cementación es muy similar a la inmersión en caliente, solo que en este proceso en lugar de sumergir la pieza en un baño del metal fundido, se calienta rodeada del metal que servirá como recubrimiento. generalmente en forma de polvo, hasta una temperatura un poco menor que el punto de fusión del que sea más fundible de los dos.

En el proceso de electrodeposición, la pieza a ser recubierta es colocada como el cátodo de una celda electrolítica y el baño electrolítico es una solución que contiene los iones del metal a depositar cuando se aplica una corriente a través de la celda: el ánodo de la celda puede ser del metal que se va a depositar o puede ser de un material altamente conductor y que sea inerte en ese electrolito.

Los recubrimientos producidos por la condensación de los vapores metálicos. pueden clasificarse en tres categorías. dependiendo de la fuente del vapor: Evaporación de metales fundidos. cathode sputtering "chisporroteo del cátodo" o descomposición térmica de halogenuros de metal o de compuestos organometálicos.

El rociado térmico del metal se lleva a cabo a través de un plasma térmico que brinda una fuente de calor controlable y no oxidante, para rociar cualquier material en forma de polvo que pueda ser fundido sin descomponerse.

En el caso del níquel la electrodeposición es el método más importante para la producción comercial de recubrimientos de dicho material y desde su primera utilización se han logrado muchos avances que permiten fabricar recubrimientos de diferentes espesores y controlar la composición de la aleación a depositar. Algunos recubrimientos de cobre, cobalto, oro y paladio pueden hacerse en baños por depósito “sin corriente” (Electroless), es decir sin la aplicación de ninguna corriente eléctrica. Entre las ventajas que presentan los recubrimientos obtenidos por electrodeposición se encuentra una mayor uniformidad en el espesor de los recubrimientos, más alta pureza y la gran variedad de espesores que se pueden obtener.

Entre los recubrimientos metálicos que se obtienen electrolíticamente, se encuentra el “DOX”. Este recubrimiento se aplica por la técnica de corriente de pulso con ondas cuadradas en presencia de un catalizador. El “DOX”, está formado por níquel, cobalto y boro y al aplicarse sobre una superficie, el producto obtenido resulta en una aleación compuesta por Ni-B + Co-B en una matriz de Ni-Co. Tiene una estructura cristalina, contrario a lo esperado que era una estructura amorfa, ya que no hay segregación; presenta un brillo marcado que le proporciona buena apariencia (sin necesidad de pulir el substrato), mayor dureza que el cromo, mayor conductividad, mayor resistencia al desgaste y una excelente resistencia a la corrosión; sus propiedades mecánicas son muy definidas, así como

su comportamiento frente a la corrosión. En cuanto a sus propiedades magnéticas y eléctricas se ha encontrado que son superiores comparadas con aquellas de aleaciones similares como Ni-Co-Fe, Fe-Ni-Co o cobre electrolítico.⁽²⁾

1.2. Evaluación de recubrimientos metálicos.⁽¹⁾

Lo que se espera de un recubrimiento metálico es que prevenga o retarde la corrosión de la pieza recubierta durante el tiempo que se encuentre en servicio, por lo que la resistencia a la corrosión del recubrimiento en el medio ambiente en el que se encontrará la pieza debe ser elevada, así como sus propiedades mecánicas tales como la resistencia a la abrasión y la resistencia al impacto, y además su apariencia debe permanecer en buen estado durante la vida útil de la pieza.

Debido a los requisitos mencionados anteriormente, la utilidad de un recubrimiento metálico está en función de su calidad en términos de continuidad y uniformidad, de su relación física y electroquímica con el metal base, de las características del medio ambiente al que será expuesto y de la naturaleza de los productos de corrosión que forma el metal del recubrimiento en las reacciones químicas que presenta con los constituyentes de dicho medio ambiente.

El mejor camino para determinar si un recubrimiento protegerá o no al metal base es hacer una prueba empleándolo en el medio ambiente de servicio en el que estará la pieza a proteger. Por este camino se obtienen datos confiables acerca del comportamiento de las

propiedades mecánicas del recubrimiento en un determinado medio ambiente para su posterior aplicación a larga escala, y se obtiene información acerca de su comportamiento frente a la corrosión, pero desafortunadamente es un método muy lento y costoso.

El tiempo requerido para la obtención de información acerca del comportamiento de un recubrimiento puede acortarse considerablemente si en lugar de usar el medio ambiente en el que se encontrará la pieza como medio de prueba, se emplea un medio ambiente artificial más agresivo. Una ventaja adicional en utilizar un medio ambiente “estándar” es que se evitan las variaciones que se presentan en los medios naturales. Sin embargo, se debe reconocer que la información obtenida por este método no se puede extrapolar fácilmente a las condiciones de servicio, sino que es preciso establecer las relaciones que existen entre el medio ambiente acelerado y el medio ambiente de servicio. Si no se toma en cuenta esta restricción, se pueden usar erróneamente los datos obtenidos en pruebas aceleradas y tener un mal concepto de las pruebas aceleradas, creyendo que los resultados que proporcionan no son confiables y por lo tanto no son útiles. Los datos obtenidos por ensayos acelerados en condiciones diferentes a las del medio ambiente de servicio se pueden extrapolar en la medida en la que se tenga un profundo entendimiento de las reacciones que se llevan a cabo, por lo que el estudio de las reacciones de corrosión que determinan el comportamiento del recubrimiento es de vital importancia.

En consecuencia, la evaluación de los recubrimientos metálicos comprende los siguientes aspectos:

- (1) La determinación de la calidad del recubrimiento.

- (2) La determinación del comportamiento del recubrimiento (en medios naturales y acelerados).
- (3) El estudio de las reacciones de corrosión relativas al comportamiento del recubrimiento.

1.2.1. Determinación de la calidad del recubrimiento.⁽¹⁾

Las pruebas de calidad a las que se somete un recubrimiento se realizan para evaluar los siguientes aspectos:

- a) Espesor promedio.
- b) Variaciones en la uniformidad del espesor.
- c) Porosidad o continuidad.
- d) Adherencia al metal base.
- e) Ductilidad.
- f) Dureza.
- g) Propiedades ópticas.

A continuación se describen algunos de los métodos que existen para evaluar dichos aspectos:

- a) Espesor promedio.

El espesor de un recubrimiento metálico se puede evaluar por los siguientes métodos:

1. Método Coulométrico.⁽³⁾ Este método emplea una pequeña celda metálica que es llenada con el electrolito apropiado, en la que el fondo de esta celda es la probeta recubierta,

empleándose un empaque aislante para definir el área de prueba, (aproximadamente 0.1 cm²). Siendo la probeta recubierta el ánodo y la celda el cátodo, se hace pasar una corriente directa constante a través de la celda hasta que el recubrimiento se disuelva, lo que provoca un cambio repentino en el voltaje. El espesor del recubrimiento puede calcularse a partir de la cantidad de electricidad utilizada (corriente multiplicada por el tiempo), el área, los equivalentes electroquímicos del metal que servía como recubrimiento, la eficiencia de corriente anódica y la densidad del recubrimiento.

2. Método Magnético.^(4,5) Este método emplea instrumentos magnéticos para la medición no destructiva del espesor de un recubrimiento electrodepositado de níquel en un substrato magnético o en un substrato no magnético. Estos instrumentos miden la atracción magnética entre un imán y la combinación de recubrimiento-substrato, o la resistencia de un flujo magnético que pasa a través del recubrimiento y del metal base. En uno de los métodos magnéticos, el cambio en la atracción de un imán permanente se utiliza como una medida del espesor de un recubrimiento no-magnético (o menos magnético) sobre acero. En otros métodos, un electroimán se usa para medir el espesor de los recubrimientos.
3. Prueba de la Gota.⁽⁶⁾ Este método consiste en aplicar una solución corrosiva, a una rapidez constante, a la superficie recubierta electrolíticamente, y medir el tiempo requerido para penetrar el recubrimiento y exponer el substrato; el espesor se calcula multiplicando el tiempo por un factor apropiado, dicho factor se encuentra reportado en la norma ASTM B 555, bajo la cual se efectúan las mediciones⁽⁶⁾.

4. Método del Chorro.⁽⁵⁾ Es muy similar a la Prueba de la Gota, excepto que la solución corrosiva, se aplica a través de un flujo continuo y delgado. Este método se ha aplicado a recubrimientos de níquel, cobre y plata sobre acero y metales no ferrosos.
5. Espectrometría de Rayos X.⁽⁷⁾ La medición de los espesores de los recubrimientos por el método de espectrometría de rayos X está basada en la interacción combinada del recubrimiento y del sustrato con un rayo intenso de radiación X policromática. Esta interacción da como resultado la generación de longitudes de onda discretas de radiación secundaria característica de los elementos que componen el recubrimiento y el sustrato. A través de un espectrómetro de un solo cristal, se separa la longitud de onda característica seleccionada, ya sea la del recubrimiento o la del sustrato para hacer mediciones individuales. La intensidad de la longitud de onda seleccionada se mide por medio de un detector apropiado de radiación en conjunto con un contador de pulso electrónico escalador; las intensidades se pueden expresar en términos de “cuentas por segundo”, aunque frecuentemente es más conveniente expresar la intensidad en términos del total de cuentas acumuladas en un período de tiempo “fijo”. El espesor máximo que se puede medir para un recubrimiento dado es el espesor más allá del cual la intensidad de la radiación X secundaria característica ya no es sensible a pequeños cambios en el espesor. La medición se puede hacer por medio de dos técnicas: 1) por emisión de rayos X y 2) por absorción de rayos X.
6. Densidad.⁽⁵⁾ Cuando el metal base y el recubrimiento tienen gravedades específicas muy diferentes, la medida de la gravedad específica promedio indica la proporción de cada uno y entonces el espesor promedio del recubrimiento.

b) Variaciones en la uniformidad del grosor.⁽⁵⁾

En la prueba de Preece para recubrimientos de zinc, el artículo se sumerge en una solución neutra de sulfato de cobre por intervalos de un minuto hasta que se deposita el cobre. Este método mide la distribución relativa en lugar del espesor real en un punto dado.

c) Porosidad o continuidad.⁽⁵⁾

La detección de poros en cualquier recubrimiento metálico que sea más noble que el metal base depende de la aplicación de un reactivo que atacará y por lo tanto revelará cualquier zona del metal base expuesta; sin embargo, este reactivo no atacará en gran medida al recubrimiento. Algunos de los métodos que se emplean para determinar la porosidad de los recubrimientos que son más nobles que el sustrato como es el caso de níquel sobre acero, son los siguientes:

1. Prueba del ferrocianuro. En esta prueba un agente corrosivo, usualmente cloruro de sodio, se mezcla con ferrocianuro de sodio y se aplica en una solución acuosa que contiene un gel como el agar. Esta mezcla se puede absorber en papel que es humedecido y aplicado al recubrimiento. Donde el acero se encuentra expuesto, aparecen manchas azules.
2. Prueba del agua caliente. La inmersión en agua caliente se ha usado para detectar poros en recubrimientos de estaño o de níquel en acero.
3. Prueba de la humedad. La exposición al aire con alta humedad a elevadas temperaturas también puede servir para detectar poros en recubrimientos de metales más nobles que el metal base. El enfriamiento intermitente y la condensación de la humedad, usualmente acelera el ataque.

4. Inmersión intermitente. Consiste en la inmersión periódica de las muestras en una solución de cloruro de sodio u otro reactivo, con secado intermedio en aire.
5. Evolución de hidrógeno. En este método se mide el tiempo requerido para la producción de 5 ml de dicho gas a partir de un área específica cuando se expone a una solución de HCl 1N a 57°C y se toma como una medida de la porosidad.
6. Prueba de porosidad con dióxido de azufre. La prueba consiste en exponer a una atmósfera húmeda que contiene una baja concentración de dióxido de azufre, la cual no provoca la corrosión de aleaciones de estaño-níquel de composición adecuada, pero causa que aparezcan manchas de productos de corrosión en las discontinuidades del recubrimiento. Si la concentración de dióxido de azufre es muy alta, el producto de corrosión es muy fluido y permite una fácil identificación de los poros. Este método depende de la producción de dióxido de azufre dentro de la cámara de ensayos a partir de la reacción entre el tiosulfato de sodio y el ácido sulfúrico, y garantiza las condiciones apropiadas para el desarrollo de productos de corrosión inmóviles en las discontinuidades.⁽⁸⁾

d) Adherencia al metal base.⁽⁹⁾

Existen varios ensayos para determinar la adhesión de los recubrimientos metálicos y los resultados que se obtienen son cualitativos, por lo que su interpretación es motivo de controversia, por lo tanto es recomendable utilizar más de un método para la determinación de la adherencia. En varias ocasiones el método a aplicar estará determinado por el uso que tendrá el artículo o por su método de fabricación. Varios de los métodos están limitados a tipos específicos de recubrimientos, intervalos de espesor o composiciones del sustrato. Muchas ocasiones, el objetivo de la prueba es detectar si la adhesión es menos que

“perfecta”, lo cual ocurre cuando el recubrimiento se resquebraja, se desprende en forma de hojuelas, o se levanta del sustrato, para lo cual se usa cualquier medio disponible para separar el recubrimiento del sustrato como martillar el artículo, doblarlo, golpearlo, calentarlo, cortarlo con una sierra, etc. o una combinación de esas actividades.

e) Ductilidad.⁽¹⁰⁾

Para determinar la ductilidad de un recubrimiento electrolítico de níquel se recomienda doblar 180 grados sobre un mandril de 11.5 mm de diámetro la lámina de prueba con el lado recubierto en tensión, con una presión aplicada estáticamente, hasta que las dos puntas de la lámina queden paralelas, asegurando el contacto entre la lámina y el mandril durante toda la prueba. Se juzga que la ductilidad es aceptable si al producirse una elongación de 8%, la lámina no presenta grietas que atraviesen completamente a lo largo de la superficie convexa. La existencia de pequeñas grietas en las esquinas no significa falla.

f) Dureza.⁽¹¹⁾

El método para medir la dureza de los recubrimientos electrolíticos consiste en hacer mediciones con un indentador Knoop bajo una carga de 25 o 100 gf de acuerdo con la norma ASTM E 384 para medir microdurezas.

Un requisito de las pruebas de calidad de un recubrimiento es que deben ser rápidas, simples y no costosas. La información que se obtiene a partir de estas pruebas puede ser cualitativa, como el grado de adhesión, o la ductilidad o las variaciones locales en el espesor; o bien puede ser cuantitativa como la determinación de la cantidad de recubrimiento o el número de poros por unidad de área superficial.

1.2.2. Determinación del comportamiento del recubrimiento.⁽¹⁾

La determinación de la velocidad de corrosión de un material esencialmente consiste en medir la velocidad de la reacción química que se lleva a cabo en la corrosión del material. El problema surge porque en la mayoría de los ambientes existen constituyentes que afectan las reacciones de corrosión retardándolas o acelerándolas. Las proporciones de estos elementos pueden determinar si en el material se presentará o no corrosión y si lo hace, la velocidad a la cual ocurrirá el ataque y la naturaleza del mismo. En muchos ambientes pueden llevarse a cabo más de una reacción química entre un metal y los constituyentes no metálicos simultánea o sucesivamente. Las pruebas de corrosión dan información, de alguna manera, de las reacciones químicas más lentas que ocurren, ya que la velocidad del proceso está determinada por la velocidad de dichas reacciones. Normalmente en las pruebas de corrosión ordinarias se desconoce la naturaleza y la identidad de la reacción que controla el proceso.

Las razones principales para hacer pruebas aceleradas, como se mencionó son: la eliminación de las variables que no se pueden controlar, existentes en los ambientes naturales, realizando la prueba en un ambiente artificial y estándar, y la oportunidad de obtener resultados significativos en un tiempo relativamente corto.

El valor de las pruebas en un ambiente acelerado depende del establecimiento de las relaciones existentes entre el medio ambiente de la prueba acelerada y las condiciones del medio ambiente de servicio. Si la forma y la rapidez del ataque en el medio ambiente

acelerado no son las mismas que en el servicio, entonces los datos obtenidos a partir de la prueba acelerada no pueden aplicarse a las condiciones de servicio.

Algunos de los métodos para determinar la velocidad de corrosión son:

a) Ensayo de pérdida de peso.⁽¹²⁾ Consiste en registrar el peso de las piezas previamente desengrasadas, sumergir varias piezas en la solución de prueba, retirar una pieza a la vez, en un intervalo de tiempo definido y registrar el peso de la misma después de una cuidadosa limpieza de los productos de corrosión. Antes de limpiar las piezas, se debe observar y registrar su apariencia, la localización de depósitos, variaciones en el tipo de depósitos, o variaciones en los productos de corrosión. Generalmente, el proceso de limpieza debe quitar todos los productos de corrosión con una mínima pérdida de metal. Existen tres categorías generales en las que se dividen los métodos de limpieza: mecánica, química y electrolítica. En caso de que las piezas presenten picaduras después de la prueba, se debe reportar tanto la profundidad máxima como la promedio de las mismas, así como su tamaño, forma y distribución.

Para determinar la velocidad de corrosión, se asume que no se presenta corrosión interna o localizada y puede calcularse con la siguiente ecuación:

$$\text{velocidad de corrosión} = (K * W) / (A * T * D) \quad (1)$$

donde K es una constante reportada en la norma ASTM G31 que se emplea de acuerdo a las unidades que se deseen de la velocidad de corrosión (mpy, mm/y, g/m²-h, etc), T es el tiempo de exposición en horas, A es el área en cm², W es la pérdida de peso en g, D es la densidad en g/cm³, cuyo empleo está restringido a

las unidades deseadas para expresar la velocidad de corrosión como la constante K, la cual también se utiliza para convertir de unas unidades a otras.

Un reporte del ensayo de pérdida de peso, debe contener la siguiente información y los siguientes datos:

1. Medio corrosivo y concentración.
2. Volumen de la solución de prueba.
3. Temperatura (máxima, mínima y promedio).
4. Aereación (describir las condiciones o la técnica).
5. Agitación (describir las condiciones o la técnica).
6. Tipo de aparato usado para la prueba.
7. Duración de cada prueba.
8. Composición química o nombre comercial de los materiales ensayados.
9. Forma y condiciones metalúrgicas de las muestras.
10. Tamaño exacto, forma y área de las muestras.
11. Tratamiento usado para la preparación de las muestras.
12. Número de muestras de cada material ensayado, y si las muestras fueron ensayadas por separado o cuáles muestras fueron ensayadas en el mismo recipiente.
13. Método usado para limpiar las muestras después de la exposición y el error esperado al utilizar dicho tratamiento.
14. Masas iniciales y finales y las pérdidas efectivas de masa para cada muestra.
15. Evaluación del ataque en caso de que no haya sido uniforme, así como corrosión "crevice", profundidad y distribución de las picaduras y resultados de evaluaciones microscópicas o pruebas de doblado.
16. Velocidades de corrosión para cada muestra.

- b) Extrapolación de Tafel. Este método se puede llevar a cabo empleando una celda típica de tres electrodos, que consta de un electrodo de trabajo, un electrodo de referencia y un electrodo auxiliar o contra-electrodo. Los tres electrodos se conectan a un potenciostato y se inicia el barrido de potencial con el consiguiente registro de la corriente. El barrido de potencial generalmente se realiza entre sobrepotenciales de $\pm 200 - 300$ mV alrededor del E_{corr} y los datos de potencial y de corriente se grafican empleando una escala semi-logarítmica, como lo indica la norma ASTM G3 ⁽¹³⁾, graficando en el eje de las abcisas la densidad de corriente en escala logarítmica y el potencial en el eje de las ordenadas. Para determinar la velocidad de corrosión, se trazan las pendientes de Tafel, la anódica y la catódica y el valor en el cual se interceptan con una línea horizontal trazada en el valor del potencial de corrosión, es el valor correspondiente a la densidad de corrosión, a partir de la cual se calcula la velocidad de corrosión; el caso ideal es que ambas pendientes intercepten a la línea de potencial en el mismo punto, pero si este no es el caso, generalmente, se toma el valor de la pendiente catódica.
- c) Resistencia de polarización. ⁽¹⁴⁾ Los valores de la resistencia a la polarización pueden aproximarse a partir de mediciones potenciodinámicas cerca del potencial de corrosión o por polarización potencioestática en escalones usando solamente un pequeño escalón, ΔE , usualmente empleando sobrepotenciales entre ± 10 mV y - 30 mV. En este caso, la corriente de la muestra, ΔI , se mide después de que se alcanza el estado estable y se calcula $\Delta E/\Delta I$. Las mediciones potenciodinámicas dan como resultado curvas de I vs E y se mide el recíproco de la pendiente de la

curva (dE/dI) en el potencial de corrosión; es necesario multiplicar los valores de dE/dI o $\Delta E/\Delta I$ por el área geométrica expuesta para calcular la densidad de corrosión. En la mayoría de los equipos programables para polarización potenciodinámica, la corriente se convierte automáticamente a densidad de corriente y la gráfica resultante es i vs E . En este caso, la resistencia a la polarización está dada por dE/di en el potencial de corrosión.

Cuando el proceso está controlado por activación, la constante de la ecuación de Stern-Geary se calcula a partir de valores conocidos de las pendientes de Tafel:

$$B = \frac{b_a b_c}{2.303 (b_a + b_c)} \quad (2)$$

donde: b_a es la pendiente de Tafel para la reacción anódica, cuando se grafica la densidad de corriente en escala logarítmica, en V / década; b_c es la pendiente de Tafel para la reacción catódica, cuando se grafica la densidad de corriente en escala logarítmica, en V / década; y B es la constante de Stern-Geary en V.

En los casos donde la reacción es controlada por difusión, la constante de Stern-Geary puede calcularse como:

$$B = \frac{b_a}{2.303} \quad (3)$$

donde b_a es la pendiente de Tafel para control activacional en V/década.

En los casos en donde se conoce en detalle los mecanismos de reacción, las pendientes de Tafel pueden estimarse a partir de la rapidez del mecanismo controlante de la reacción, en general, las pendientes de Tafel están dadas por:

$$b = \frac{2.303RT}{nF} \quad (4)$$

donde R es la constante de los gases ideales, T es la temperatura absoluta, n es el número de electrones involucrados en la reacción controlante y F es la constante de Faraday.

En los casos en los que no se puedan obtener las constantes de Tafel por los métodos descritos anteriormente, será necesario determinar la constante de Stern-Geary experimentalmente.

La densidad de corriente de corrosión puede calcularse a partir de la resistencia a la polarización como:

$$i_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p} \quad (5)$$

La velocidad de corrosión se calcula a partir de la densidad de corriente de corrosión.

d) Espectroscopía de Impedancia Electroquímica. En este método también se emplea una celda con el montaje típico de tres electrodos que se conectan al potenciostato y se registra el potencial de circuito abierto. Generalmente se hace

un barrido de frecuencias entre 10 kHz y 10 MHz, con una amplitud de señal de 10 mV. Una ventaja importante de esta técnica es la posibilidad de usar señales de amplitud muy pequeña que no perturban las propiedades que son medidas, además es posible trabajar en ambientes con conductividad baja o variable. Comúnmente se utilizan tres formatos de gráficas para reportar los datos de impedancia electroquímica, los de Nyquist, Bode y de Admitancia. Por convención⁽¹³⁾, la impedancia se define como:

$$Z = Z' + jZ'' \quad (6)$$

donde Z' es la componente real o en-fase de la impedancia, Z'' es la componente imaginaria o fuera-de-fase de la impedancia y $j^2 = -1$.

La magnitud de la impedancia o el módulo se define como $|Z|^2 = (Z')^2 + (Z'')^2$.

El ángulo de fase, θ , se define como:

$$\theta = \arctan (Z'' / Z') \quad (7)$$

La admitancia, Y , se define como:

$$Y = 1 / Z \quad (8)$$

En el formato de Nyquist, los valores de la componente real de la impedancia se ubican en el eje de las abscisas y el negativo de los valores de la componente imaginaria en el eje de las ordenadas. Las unidades recomendadas para ambos

ejes son $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ y se obtienen multiplicando la resistencia medida, o impedancia, por el área expuesta de la muestra.

La Figura 1 muestra un diagrama de Nyquist para un circuito equivalente formado por la resistencia del electrolito, un capacitor y una resistencia correspondientes al sistema y en el cual la distancia a partir del origen hasta la primera intersección con el eje de las abscisas corresponde a R_s , la resistencia del electrolito. La distancia entre la primera intersección y la segunda (bajas frecuencias) con las abscisas corresponde a R_p , la resistencia a la transferencia de carga.

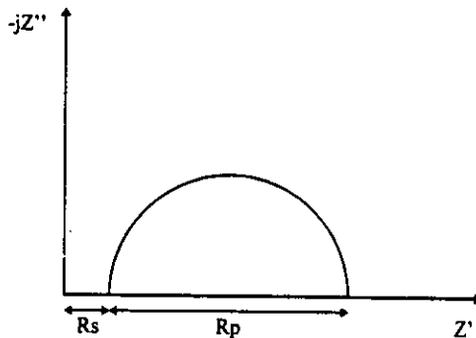


Figura 1. Diagrama de Nyquist para un circuito equivalente R(RC).

Los datos de impedancia electroquímica pueden reportarse como dos tipos de gráficas de Bode. En el primer caso, el logaritmo base diez de los valores de la magnitud de la impedancia o Módulo, $|Z|$, se ubican en el eje de las ordenadas y el logaritmo base diez de los valores de la frecuencia en el eje de las abscisas. Al hacerlo de este modo los valores crecientes de frecuencia se encuentran a la

derecha del origen sobre el eje de las abscisas y los valores crecientes de la magnitud de la impedancia se localizan arriba del origen sobre el eje de las ordenadas. El origen se escoge en valores apropiados diferentes de cero de la magnitud de la impedancia y la frecuencia.

La Figura 2 muestra una gráfica típica para un circuito R(RC). La magnitud de la impedancia a altas frecuencias donde la magnitud de la impedancia no varía con la frecuencia corresponde a R_s . La diferencia en magnitud entre las regiones de baja y alta frecuencias donde la magnitud de la impedancia no varía, corresponde a R_p . Estas resistencias son idénticas a las que se obtienen a partir del diagrama de Nyquist, en la Figura 1.

En el segundo tipo de diagrama de Bode, el negativo del ángulo de fase, $-\theta$, se grafica en el eje de las ordenadas y el logaritmo base diez de la frecuencia se grafica en el eje de las abscisas. En un diagrama de este tipo, un comportamiento puramente capacitivo se grafica como un valor positivo de 90° . La Figura 3 muestra una gráfica típica para el circuito R(RC).

Las unidades de la frecuencia en ambas gráficas son hertz (ciclos por segundo) o radianes por segundo. Las unidades de la magnitud de la impedancia son $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$. Las unidades del ángulo de fase son grados.

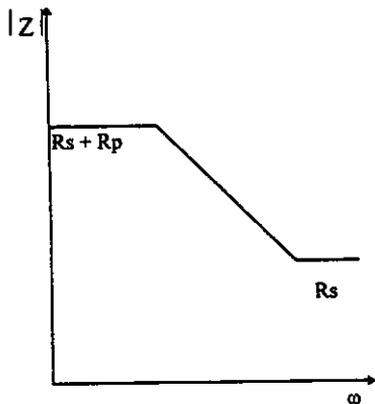


Figura 2. Diagrama de Bode, circuito R(RC)

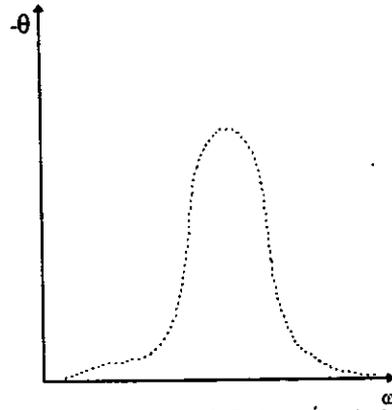


Figura 3. Diagrama de Bode en Ángulo de Fase, circuito R(RC)

En el formato de admitancia (plano complejo), la componente real de la admitancia se grafica en las abscisas y la componente imaginaria en el eje de las ordenadas. Las unidades recomendadas para ambos ejes son $\text{ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$. La dependencia de la frecuencia de los datos no se muestra explícitamente en este tipo de gráfica. Las magnitudes de los componentes apropiados de la admitancia aumentan al alejarse del origen en los ejes correspondientes.

1.2.3. Estudio de las reacciones de corrosión relativas al comportamiento del recubrimiento.⁽¹⁾

Lo que se desea determinar al estudiar las reacciones de corrosión es: la extensión de la reacción con respecto al tiempo, la naturaleza física y química de los productos de corrosión, la forma en que modifica la corrosión la superficie del metal, y el estado electroquímico de la muestra con respecto a las condiciones de la prueba.

La extensión de la reacción con respecto al tiempo puede seguirse de diversas formas. Puede determinarse la ganancia en peso de la muestra debida a los productos de corrosión formados o la pérdida de peso de la muestra después que los productos han sido retirados.

La microscopía óptica es una herramienta muy valiosa para determinar las características de la superficie de las muestras corroídas que indican la naturaleza del ataque, si éste es uniforme o si ha ocurrido ataque intergranular. Las técnicas de difracción de rayos X, fluorescencia de rayos X, análisis térmico diferencial y análisis espectrográfico pueden determinar la cristalografía y la composición de los productos de corrosión.

Al realizar estudios de polarización en una celda de corrosión, se puede obtener información muy importante que ayude a determinar si un metal está en la zona de corrosión o en la zona de pasivación en un medio electrolítico dado, también por medio de estos estudios se obtiene información acerca de las reacciones de electrodo que controlan en un proceso de corrosión determinado, y son particularmente valiosos en el estudio de la formación y el crecimiento de las películas pasivantes. Además, brindan las bases para

calcular la velocidad de corrosión a un potencial deseado y comparando con diferentes modelos de reacciones de electrodo, indican los mecanismos a través de los cuales se llevan a cabo.

Los estudios electroquímicos, como los realizados por la técnica de impedancia, generalmente brindan el conocimiento fundamental de los mecanismos de corrosión ya que proporcionan un valioso medio de adentramiento en la cinética de las reacciones de electrodo, lo cual puede interpretarse en términos de un mecanismo razonable a través del cual ocurren las reacciones.

En el presente trabajo de tesis se emplearon tres técnicas electroquímicas para caracterizar el comportamiento electroquímico del "DOX", estas técnicas fueron: Curvas de polarización, extrapolación de Tafel y espectroscopia de impedancia electroquímica. A continuación se hará una breve descripción de los fundamentos de cada una de ellas.

Curvas de polarización.⁽¹⁵⁾ Cuando una muestra metálica se sumerge en un medio corrosivo, en la superficie ocurren procesos de oxidación y reducción. Cuando una muestra está en contacto con un líquido corrosivo y no está conectado a ningún instrumento, la muestra asume un potencial (relativo al electrodo de referencia) llamado potencial de corrosión, E_{corr} . Una muestra en el E_{corr} tiene corrientes catódicas y anódicas ocurriendo en su superficie. sin embargo, estas corrientes son exactamente iguales en magnitud por lo que no se puede medir una corriente neta. El E_{corr} se puede definir como el potencial al cual la velocidad de reducción es exactamente igual a la velocidad de corrosión.

Si la muestra es polarizada unos pocos mV más positiva que el E_{corr} , entonces predomina la corriente anódica a expensas de la corriente catódica y mientras más se aleje del E_{corr} , la componente catódica se vuelve insignificante comparada con la componente anódica y viceversa.

Experimentalmente se pueden medir las características de la polarización de una muestra graficando la respuesta en corriente como función de un potencial aplicado. Debido a que la corriente medida puede variar dentro de varios órdenes de magnitud, usualmente se grafica el logaritmo base diez de la corriente contra el potencial y a esta representación se le conoce como “curva de polarización”.

Las mediciones de una polarización potenciodinámica son valiosas ya que se puede identificar rápidamente las combinaciones deseables materiales-medio ambiente y se puede predecir como se comportará un material cuando se exponga a un medio en particular. La técnica indica rápidamente la habilidad de un material a protegerse contra el ataque agresivo del medio acuoso. Sin embargo, cabe resaltar que este procedimiento es un método acelerado y se deben de tener en cuenta las observaciones mencionadas anteriormente.

Extrapolación de Tafel⁽¹⁵⁾ De acuerdo con la teoría del potencial mixto, cualquier reacción electroquímica puede dividirse en dos o más reacciones de oxidación y reducción, y es posible que no exista acumulación de carga eléctrica durante la reacción. La medición de la

velocidad de corrosión por técnicas electroquímicas se basa en la determinación de la corriente de oxidación en el potencial de corrosión, la cual se llama corriente de corrosión, I_{corr} , y tiene unidades de ampere (A).

La mayoría de las técnicas modernas de corrosión se basan en el análisis teórico de la forma de las curvas de polarización realizado por Stern y Geary. En su análisis consideraron un sistema simple que contenía al metal y a sus iones.

Si se impone un potencial al metal a partir de una fuente de voltaje externa y la velocidad de reacción está controlada activacionalmente, se obtiene una curva de polarización en la que se aprecia una región lineal, lo cual se conoce como comportamiento tafeliano ya que la ecuación de esa línea es de la forma de las ecuaciones propuestas por Tafel. A partir de las pendientes de esas líneas, catódica y anódica, se determinan las constantes de Tafel que se emplean en la determinación de la corriente de corrosión, a partir de la cual se puede calcular la velocidad de corrosión.

Espectroscopia de impedancia electroquímica⁽¹⁶⁾ Las características importantes de la respuesta a la espectroscopia de impedancia electroquímica de la intercara metal/electrolito pueden modelarse utilizando un circuito eléctrico equivalente compuesto por resistencias, capacitancias e inductancias, cuya impedancia, resultante de una combinación de reactancias, puede representarse como un vector en el plano real-imaginario en la forma de un diagrama de Argand (Figura 1).

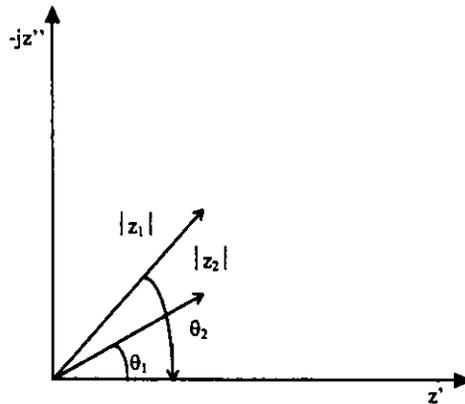


Figura 4. Diagrama de Argand que muestra los vectores de impedancia Z_1 y Z_2

Por consiguiente una impedancia, Z , puede definirse completamente especificando la magnitud $|Z|$ y el ángulo θ , que su vector hace con el eje real positivo, o alternativamente, especificando las magnitudes de sus componentes real, Z' , e imaginaria, Z'' . La relación entre ambas notaciones es:

$$Z' = Z \cos \theta, \quad \text{y} \quad Z'' = Z \sin \theta$$

Debido a que la impedancia se describió como combinación de una serie de reactancias que dependen de la frecuencia angular de la onda aplicada, la magnitud y el ángulo de fase del vector impedancia que representa la respuesta de un circuito que contiene elementos reactivos, variará con la frecuencia. Para representar dicha variación con respecto a la frecuencia son útiles los diagramas de Nyquist y de Bode descritos anteriormente (Ver Figuras 1, 2 y 3).

Como se habrá notado, el objetivo de la técnica de impedancia electroquímica es medir la impedancia Z como una función de la frecuencia y obtener información acerca de la velocidad de corrosión o de los mecanismos de corrosión a partir de esos valores⁽¹⁷⁾. El uso de circuitos eléctricos análogos para modelar la respuesta es una metodología que permite alcanzar dicho objetivo. La amplitud de la señal de excitación debe ser lo bastante pequeña para que la respuesta se pueda relacionar linealmente a la entrada; si esta linealidad existe, entonces la respuesta medida frecuentemente puede modelarse con un arreglo lineal de resistores, capacitores e inductores.

Los procesos de corrosión simples están formados por un resistor que representa la reacción de corrosión y un capacitor que representa la capacitancia de la doble capa. La doble capa se forma por el cambio de voltaje a través de la intercara. Del lado del metal, puede existir un exceso (o deficiencia) de electrones, el cual está balanceado en el lado de la solución por iones de carga contraria.

Para este proceso simple el circuito es el que se muestra en la Figura 5. El circuito está compuesto por un resistor R_p en paralelo con un capacitor C y todo el circuito en paralelo está en serie con otro resistor R_s . La utilidad de este modelo para la respuesta en frecuencia reposa en el hecho de que R_s es igual a la resistencia de la solución y R_p es igual a la resistencia a la polarización a partir de la cual se determina la velocidad de corrosión.

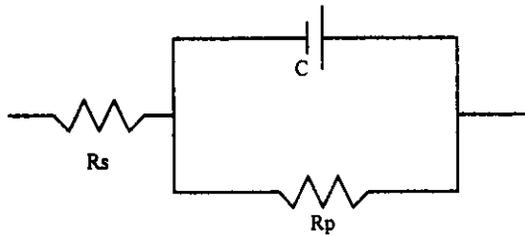


Figura 5. Circuito que modela una respuesta de impedancia simple R(RC)

Algunas veces la velocidad de una reacción química está influenciada por la difusión de uno o más reactivos o productos hacia o desde la superficie. Esta situación puede ocurrir cuando la difusión a través de la capa superficial o la película hidrodinámica se vuelve el proceso controlante.

Frecuentemente, los datos de impedancia electroquímica para estos sistemas tienen una característica conocida como la impedancia de Warburg. En el límite de frecuencia baja, la corriente estaría defasada 45° con el potencial de excitación. (Figura 6).

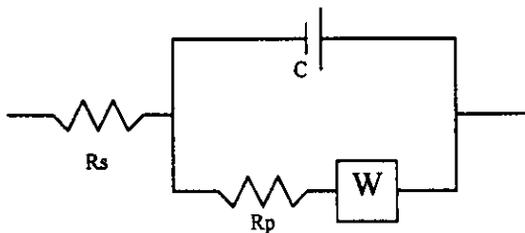


Figura 6. Circuito que modela la impedancia en presencia de difusión.

Cuando un metal está recubierto con una capa porosa no-conductora, el circuito equivalente debe representar simultáneamente la resistencia a la polarización causada por el proceso de corrosión y la resistencia de los poros. Algunas veces dos o más constantes de tiempo pueden ocurrir en un proceso de corrosión. Las causas pueden ser una reacción en multi-pasos en la que dos pasos tienen velocidades comparables o una especie adsorbida intermedia, entre otras. Estos fenómenos requieren de circuitos equivalentes más complejos, sin embargo, el procedimiento para analizar estas respuestas complejas aún requiere del mantenimiento de la linealidad entre la excitación y la respuesta, la propuesta de un circuito equivalente y después la comparación entre la respuesta predicha y la medida para verificar el modelo. Aún en estos casos, el valor de la resistencia a la polarización puede estimarse a partir de un modelo apropiado para que se puedan determinar la velocidad de corrosión y el posible mecanismo de la misma y se puedan hacer predicciones acerca de la corrosión.⁽¹⁷⁾

2

ANTECEDENTES

2 Antecedentes.

C. Rodríguez *et al*⁽¹⁸⁾, realizaron estudios sobre el comportamiento frente a la corrosión de la aleación DOX empleada como recubrimiento sobre una probeta de acero al carbón en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico e hidróxido de potasio, proponiendo la formación de una capa protectora en los tres medios, ya que al evaluar la velocidad de corrosión por el método de extrapolación de Tafel encontraron que la velocidad de corrosión disminuía notablemente al final de las pruebas, es decir, que la velocidad de corrosión reportada para el día doce de experimentación es mucho menor que la reportada para el día ocho. Al analizar los productos de corrosión de los tres medios, encontraron que en ácido sulfúrico el patrón mostraba la presencia de azufre y oxígeno, y en ácido clorhídrico se observaba claramente la presencia de cloruros y una disminución en el contenido de cobalto y de níquel; mientras que en el hidróxido de potasio no se detectó la presencia de algún elemento extraño al recubrimiento, sólo se encontraron los elementos propios de la aleación y en este medio el brillo característico del recubrimiento no se alteró y no encontraron evidencia de ataque superficial.

En este mismo estudio, se reporta una tabla en la que se aprecian las bondades del DOX empleado como recubrimiento, comparándose la velocidad de corrosión del DOX con la de otros materiales como níquel, acero inoxidable 304 y 316, una aleación de Ni-Cr-Fe, observándose que la velocidad de corrosión del DOX es aproximadamente tres órdenes de magnitud menor que la del acero inoxidable 304, la aleación de Ni-Cr-Fe y del Níquel y dos órdenes de magnitud menor que la del acero inoxidable 316. En ácido clorhídrico, la

velocidad de corrosión del DOX es de dos órdenes de magnitud menor que la del resto de los materiales. En hidróxido de potasio la velocidad de corrosión del DOX es de alrededor de cuatro órdenes de magnitud menor que la de los aceros inoxidable 304 y 316 y de la aleación del Ni-Cr-Fe; mientras que es tres órdenes de magnitud más pequeña que la reportada para el níquel. Cabe mencionar que las velocidades de corrosión se obtuvieron por la técnica de pérdida de peso y los datos de velocidad de corrosión del resto de los materiales se tomaron del Corrosion Data Survey (NACE).⁽¹⁹⁾

En otro estudio, realizado por J. Genescá *et al*⁽²⁰⁾, se reporta que el hecho de que las velocidades de corrosión determinadas por la técnica de pérdida de peso, sean substancialmente más bajas que las determinadas por técnicas electroquímicas como la extrapolación de Tafel, parece indicar la posibilidad de que los mecanismos responsables de la corrosión en cada caso sean diferentes. En los métodos gravimétricos, debido a que los tiempos que se emplean son más largos, la aleación electrolítica en presencia de un oxidante tiene la oportunidad de formar sobre el recubrimiento una capa pasivante de naturaleza protectora rica en óxidos, y una vez formada, esta capa le confiere una excelente protección al recubrimiento. Es probable que los óxidos de níquel y de cobalto, que son los dos elementos principales que forman el DOX, formen una solución sólida ya que los dos elementos tienen radios iónicos similares y el mismo estado de oxidación lo que tiende a facilitar la miscibilidad en estado sólido.

Por otra parte, las pruebas electroquímicas son muy sensibles e interaccionan solamente en una región superficial. Estos métodos proporcionan las velocidades de corrosión instantáneas y debido a que el tiempo empleado para determinarlas es mucho menor, la posibilidad de formar una capa pasiva no ocurre y bajo estas circunstancias las velocidades de corrosión comparadas con las obtenidas por métodos gravimétricos son substancialmente mayores. Lo anterior puede confirmarse al estudiar la evolución del potencial de corrosión del recubrimiento con respecto al tiempo. En las curvas obtenidas a partir de estos estudios se puede observar que la evolución del potencial alcanza una condición estable en los primeros minutos, lo cual es característico de la formación de capas pasivantes.

En este estudio ⁽²⁰⁾ se corroboró la presencia de cloruros y de oxígeno, con una disminución en los contenidos de níquel y de cobalto en la superficie de la muestra que estuvo expuesta en ácido clorhídrico y al parecer el ataque no es uniforme, observándose ciertas regiones en las que se apreciaba la presencia de ampollas. A partir de un análisis detallado de estas ampollas se encontró que algunas de ellas estaban agrietadas. Además, el análisis de las regiones agrietadas mostró un incremento adicional en las concentraciones de oxígeno y de cloruros en el interior de las grietas. La ruptura de la capa pasiva que se presenta puede tener como resultado la exposición de superficie fresca de metal, apareciendo hierro en el análisis de la superficie.

Las muestras expuestas al ácido sulfúrico mostraron características similares, es decir, la presencia de ampollas, pero menos intensas, en cuyo interior no se encontraron grietas. Sin embargo, la tendencia mostrada en los análisis de las superficies corroídas mostró un aumento en los contenidos de azufre y de oxígeno, mientras que los contenidos de níquel y cobalto tendieron a disminuir, como en el caso de las muestras expuestas al ácido clorhídrico.

En las muestras ensayadas en hidróxido de potasio se encontró que la superficie estaba completamente limpia y brillante, sin cambios significativos en la composición en las diferentes regiones de las muestras.

3 TÉCNICA EXPERIMENTAL

3 Técnica Experimental.

Para caracterizar a la aleación DOX empleada como recubrimiento utilizando como sustrato acero al carbón se emplearon técnicas de corriente directa (Curvas de Polarización y Extrapolación de Tafel) y de corriente alterna (Espectroscopia de Impedancia Electroquímica).

3.1. Material, soluciones y equipo utilizados.

Para todos las técnicas se utilizó el montaje típico de tres electrodos, empleando como electrodo de trabajo una probeta de acero al carbón recubierta con DOX embebida en una matriz de resina con una área circular expuesta de 1.42 cm^2 , como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de calomelanos saturado (ESC), y un electrodo de grafito como contraelectrodo (Figura 8).

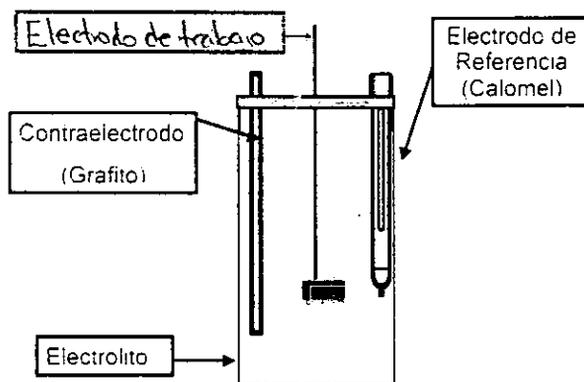


Figura 8. Esquema de la celda Electroquímica

Los electrolitos que sirvieron como medios de prueba fueron: ácido sulfúrico, ácido clorhídrico e hidróxido de potasio. Las concentraciones empleadas son las siguientes: H_2SO_4 0.1 N, HCl 0.1 N y KOH al 28% en peso. Se eligió como medio de prueba el hidróxido de potasio debido a que la producción industrial de hidrógeno se realiza empleando electrodos de acero niquelado en potasa al 28% en peso y los resultados obtenidos en estudios anteriores parecen avalar el empleo de la aleación DOX como sustituto del material tradicional, por lo menos desde el punto de vista de su comportamiento frente a la corrosión.

Las curvas de polarización y la extrapolación de Tafel se realizaron a través de un Potenciostato ACM Autotafel conectado a una computadora en ambiente Windows. Para las pruebas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica se utilizó un equipo Auto AC DSP de ACM Instruments, conectado igualmente a una computadora en ambiente Windows. Ambos equipos poseen un software de análisis y procesamiento de datos.

3.2. Curvas de Polarización.

Se realizó una curva de polarización para el material en cada medio, realizando un barrido de -500 mV a 1000 mV. En cada prueba se esperaba hasta que el potencial de corrosión del sistema se estabilizara y posteriormente se realizaba la prueba. Las gráficas se obtuvieron directamente gracias al software del equipo y se imprimieron.

3.3. Extrapolación de Tafel.

Para las pruebas de Extrapolación de Tafel se realizó un barrido de -300 mV a 300 mV, esperando igualmente hasta que el potencial de corrosión se estabilizara para llevar a cabo la prueba. El software del equipo permite calcular los valores para las pendientes anódica y catódica de Tafel y brinda el valor de la intersección de cada pendiente con lo que se obtiene la densidad de corrosión y posteriormente, con este valor, se puede estimar el valor de la velocidad de corrosión. Se siguió el mismo procedimiento durante quince días para los tres medios, pero sólo se reportan los resultados para los medios ácidos ya que el comportamiento del DOX en potasa presentó desviaciones al comportamiento tafeliano.

3.4. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

En los experimentos de impedancia se llevó a cabo un barrido de frecuencias desde 10 kHz hasta 10 mHz, con una amplitud de 10 mV, tomando como potencial de ensayo el potencial de reposo y dándole sesenta segundos al sistema para que se estabilizara su potencial. Este procedimiento se realizó durante 72 días para las probetas que se encontraban sumergidas en las soluciones ácidas y durante 15 días para la probeta que se encontraba sumergida en la solución de potasa al 28% en peso. Cada día se sacaba la probeta de la solución, se colocaba en la celda, se efectuaba el ensayo y de nuevo se regresaba a la solución donde se encontraba sumergida.

Por medio del software del equipo con el que se realizaron las pruebas de impedancia, de cada experimento se obtenía la siguiente información: para cada valor de frecuencia, se conocía el valor correspondiente de la componente real de la impedancia, de la componente imaginaria de la impedancia, de la magnitud de la impedancia y del ángulo de fase; estos datos se trabajan con Microsoft Excel para su posterior alimentación al paquete de simulación Z View obteniéndose como resultado la siguiente información: los diagramas de Nyquist para cada ensayo, el circuito eléctrico equivalente que mejor representaba al sistema y junto con éste, los valores de las resistencias y capacitancias de dicho sistema.

Con el objetivo de validar los resultados experimentales se utilizó el programa realizado en Matlab del método numérico de Kramers-Kronig ⁽²¹⁾, empleando como número de intervalos tres y el grado del polinomio fue de tres. Para poder utilizar este programa, los archivos deben ser de tipo texto, conteniendo los valores de la frecuencia y de las componentes real e imaginaria de la impedancia.

4 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

4 Resultados y Análisis de Resultados.

Las curvas de polarización obtenidas indican que el comportamiento en los medios ácidos es muy similar, independientemente del anión, (Cl^- o SO_4^{2-}), y es de tipo activacional, mientras que en el hidróxido de potasio el comportamiento es diferente ya que se observa una zona de pseudo-pasivación en la que la salida de corriente se mantiene sensiblemente constante y las irregularidades observadas pueden deberse a las transiciones entre los óxidos de níquel sucesivos (Figura 9).

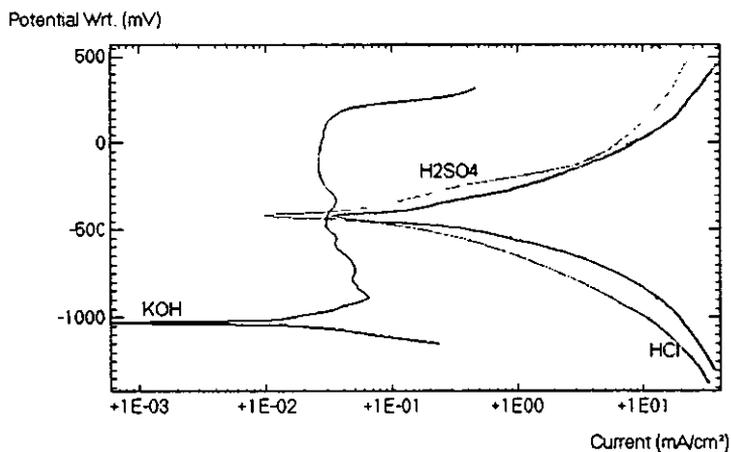


Figura 9. Curvas de polarización para DOX en KOH al 28% wt., HCl 0.1 N y H₂SO₄ 0.1 N.

En la gráfica de E_{corr} vs tiempo, (Figura 10), se observa que al principio se tuvieron variaciones en el potencial propias al electrolito en el que las probetas se encontraban, pero después de cierto tiempo, alrededor de ocho días, todos los potenciales se encuentran en el intervalo comprendido entre -300 mV y -400 mV vs ECS, independientemente del electrolito.

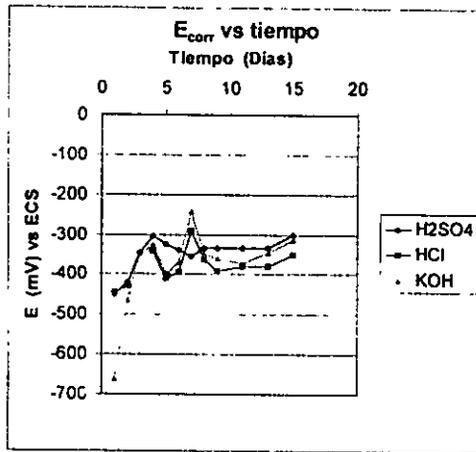


Figura 10. Gráfica de E_{corr} vs tiempo para DOX en los tres electrolitos.

Si se trasladan estos valores a un diagrama de potencial vs pH para níquel y cobalto, se advierte que a dichos potenciales tanto el níquel como el cobalto se encuentran en la zona de actividad en los medios ácidos y en la zona de pasivación en la potasa, como queda manifiesto en las Figuras 11 y 12.

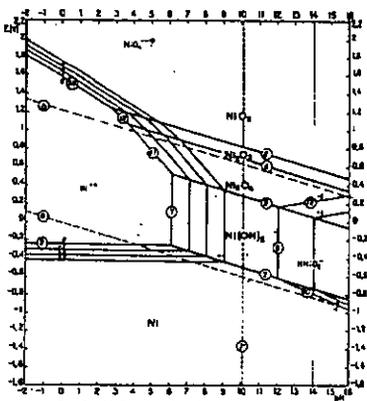


Figura 11. Diagrama de E vs pH para Níquel.

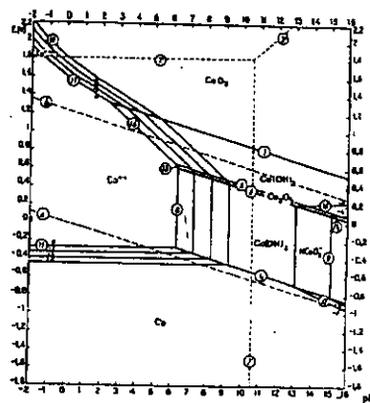


Figura 12. Diagrama de E vs pH para Cobalto.

En la Tabla 1 se reportan los valores de velocidad de corrosión obtenidos por el método de extrapolación de Tafel para ácido clorhídrico y ácido sulfúrico. Dichos valores se obtuvieron con base en la rama catódica y se observa que en ácido clorhídrico los valores son casi cuatro veces más altos que en ácido sulfúrico, pero este resultado debe tomarse con precaución ya que al parecer en ácido clorhídrico, el ataque es de tipo localizado y el método empleado para determinar la velocidad de corrosión no es el más adecuado cuando se tiene un fenómeno de este tipo. Por otra parte, el hecho de que los valores de la velocidad de corrosión en ácido clorhídrico sean mayores que en ácido sulfúrico podría deberse a que el H_2SO_4 tiene un carácter más oxidante que el HCl, con lo que favorecería la formación de la capa protectora de óxidos. No se reportan las velocidades de corrosión para las probetas que se ensayaron en hidróxido de potasio debido a que el comportamiento del recubrimiento en este medio es claramente no tafeliano.

Tabla No. 1 Velocidad de corrosión en mpy para DOX en HCl y H_2SO_4 .

Día	HCl			H_2SO_4		
	Ba (mV/década)	Bc (mV/década)	$V_{corr}(Bc)$	Ba (mV/década)	Bc (mV/década)	$V_{corr}(Bc)$
1	275.9	174.0	30.97	225.6	216.4	16.97
2	339.6	184.3	33.09	168.4	186.8	13.15
3				156.6	173.8	11.88
4	318.7	168.6	31.61	150.7	152.7	6.36
5	369.9	170.1	24.61	165.1	152.7	5.52
6	356.5	165.4	22.91	187.3	130.3	3.99
7	330.5	168.7	25.03	188.5	134.4	6.36
8	306.7	158.3	15.70	146.3	133.1	4.24
9	281.1	164.9	22.91	174.3	124.3	5.52
11	292.4	157.9	16.97	175.1	125.1	5.09
13	308.3	167.8	18.24	165.6	128.4	4.16
15	305.6	156.6	18.24	176.8	125.0	4.20

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

En la Figura 13, se representan los diagramas de Niquyst para DOX en HCl 0.1N y se observa que se definen dos semicírculos a los que se asocian dos constantes de tiempo. Al simular los datos mediante la ayuda del programa ZView, se obtiene que el circuito eléctrico equivalente que representa mejor los datos es un circuito de tipo R(RC)(RC) y se tiene que los valores de capacitancias del segundo semicírculo son del orden de 3mF/cm^2 , los cuales son muy altos para representar un fenómeno de doble capa electroquímica, según los datos reportados en la literatura⁽²²⁾; por otra parte, dichos valores tan altos de capacitancias están asociados a un fenómeno de corrosión localizada, el cual en este medio no es de sorprender ya que los cloruros son capaces de romper las capas pasivas.

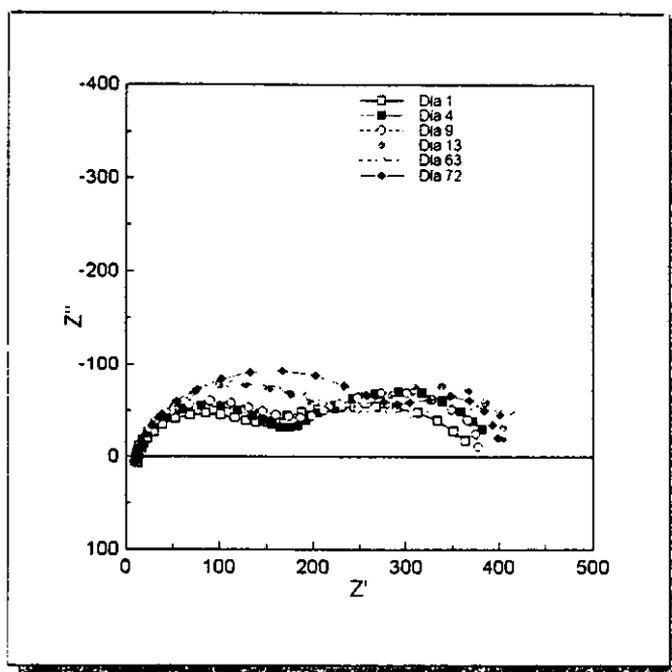


Figura 13. Diagramas de Nyquist para DOX en HCl 0.1 N.

La Figura 14. muestra el comportamiento del DOX en H_2SO_4 0.1N representado en un diagrama de Niquyst y también se nota la presencia de dos semicírculos que nuevamente al modelarlos da como resultado un circuito eléctrico equivalente $R(\text{RC})(\text{RC})$ representativo del sistema; los valores de capacitancias obtenidos para el segundo semicírculo van desde $380\mu\text{F}/\text{cm}^2$ hasta $555\mu\text{F}/\text{cm}^2$, los cuales siguen siendo altos para describir una doble capa electroquímica y en esta solución no debería presentarse ataque localizado como en el caso del ácido clorhídrico. El hecho de que en ambos medios se obtienen valores de capacitancias elevados, lleva a proponer la existencia de macroporos en el recubrimiento metálico los cuales provoquen que la corrosión se vea localizada. De cualquier manera, se propone realizar un estudio posterior que contemple la evaluación de la porosidad del recubrimiento para determinar el efecto de estos macroporos sobre los valores de capacitancias y el tipo de corrosión que se presenta.

En la Figura 15 se representan los diagramas de Niquyst para DOX en KOH al 28 % wt., en la que se nota que en los primeros días de exposición parece existir un comportamiento de tipo difusional, pero con el paso del tiempo se define de nuevo la presencia de dos semicírculos lo cual se comprobó al simular los datos y obtener como circuito eléctrico equivalente representativo del sistema uno del tipo $R(\text{RC})(\text{RC})$, en el cual los valores de capacitancia del segundo semicírculo son del orden de $52\mu\text{F}/\text{cm}^2$ a $81\mu\text{F}/\text{cm}^2$ característicos de un fenómeno de doble capa electroquímica. La resistencia asociada al segundo semicírculo debería ser la correspondiente a la transferencia de carga y de ser así debido a que los valores de dicha resistencia tienden a disminuir, la velocidad de corrosión

tendría una tendencia a aumentar, quizá para formar una película que estabilice al DOX en hidróxido de potasio. Los valores encontrados del potencial de corrosión vs tiempo, en los primeros días de pruebas, daban indicaciones de que los productos de corrosión que se podían encontrar serían óxidos de níquel y de cobalto (Ver Figuras 10, 11 y 12). Cabe resaltar que la selección de este electrolito se realizó debido a que se pretende que el recubrimiento DOX sea empleado a nivel industrial en los electrodos para la obtención de gases, ya que es sabido que el desprendimiento de gases sobre níquel se realiza con electrodos que presentan NiO_2 en la superficie. La formación de NiO_2 ocurre a altos sobrepotenciales y habría que analizar el establecimiento de esta película sobre DOX para concluir sobre su empleo en la obtención industrial de gases.

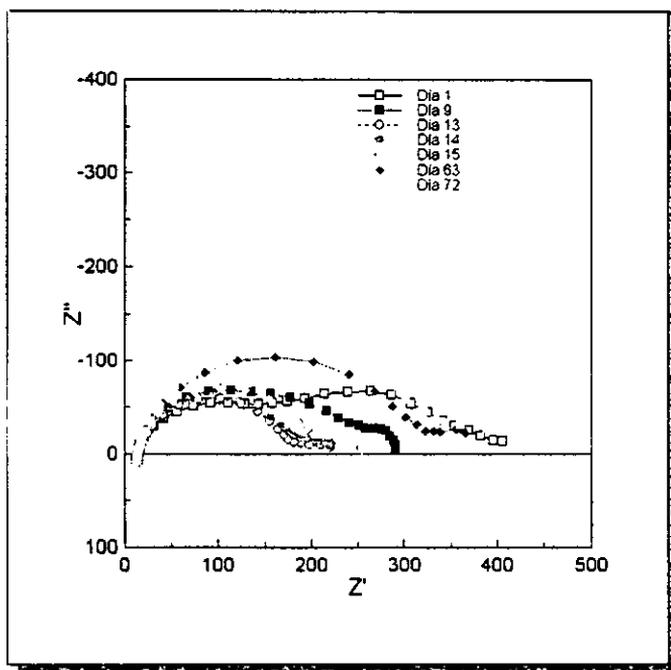


Figura 14. Diagramas de Nyquist para DOX en H_2SO_4 0.1 N.

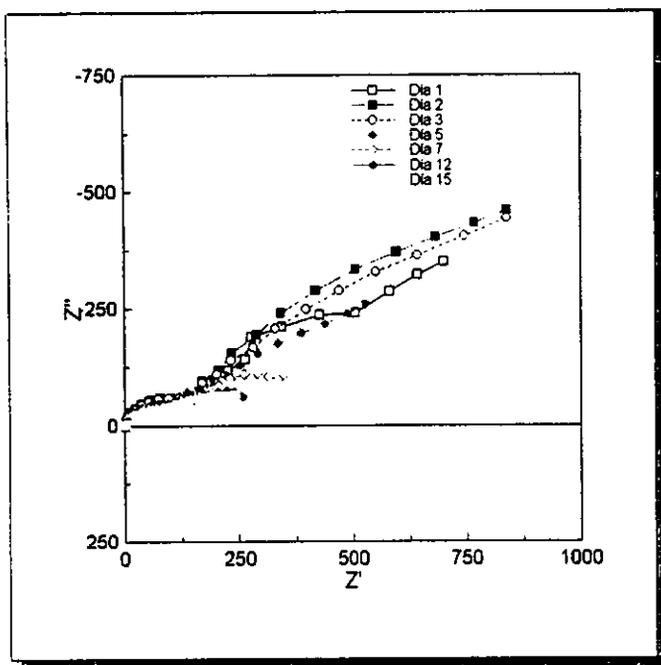


Figura 15. Diagramas de Nyquist para DOX en KOH al 28 % wt.

En la Figura 16 se observa la comparación entre los datos de impedancia obtenidos experimentalmente y los datos calculados por medio de la Transformada de Kramers-Kronig, la cual ha sido ampliamente utilizada en el análisis de circuitos eléctricos y permite conocer si los datos experimentales reflejan un comportamiento que sólo se debe a la respuesta del sistema, en cuyo caso, las curvas de los datos experimentales pasarán prácticamente por los mismos puntos que las curvas de los datos calculados; por consiguiente, si hay algún efecto que no se deba al sistema, habrá una notable diferencia entre ambas curvas. Como se aprecia en la Figura 16, existe una muy buena relación entre los datos experimentales y los datos calculados por la transformada para la componente real

de la impedancia en ácido sulfúrico, y el mismo comportamiento se presenta para ácido clorhídrico y para potasa, tal como lo indican la Figura 17 y la Figura 18.

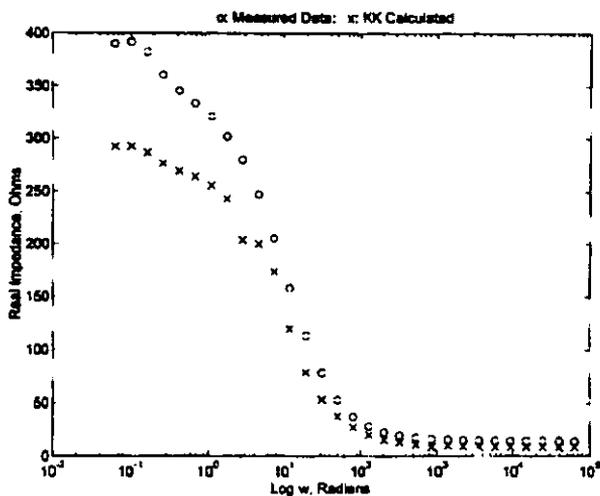


Figura No. 16. Comparación entre los valores experimentales de la componente real de la impedancia para y los calculados por la Transformada de Kramers Kronig en H_2SO_4 .

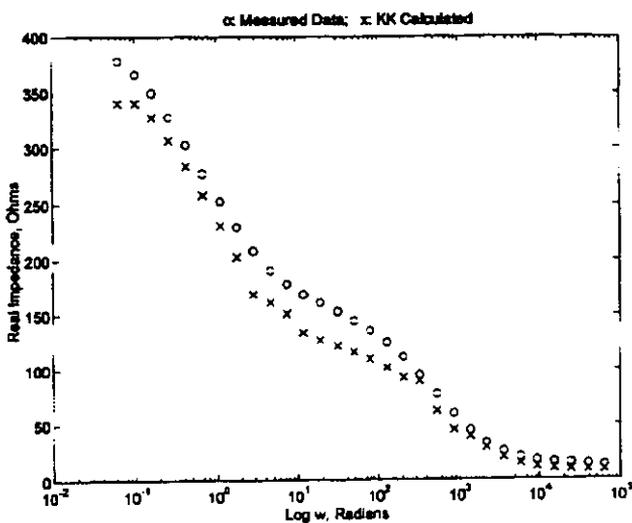


Figura No. 17. Comparación entre los valores experimentales de la componente real de la impedancia para y los calculados por la Transformada de Kramers Kronig en HCl.

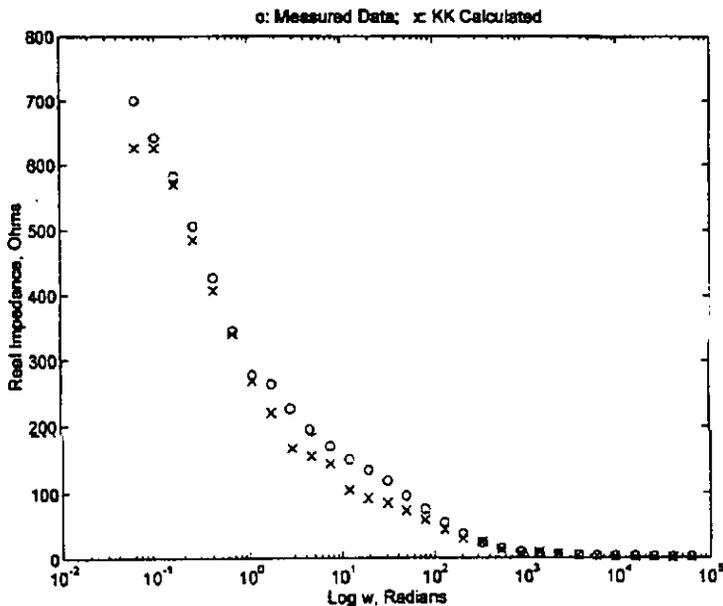


Figura No. 18. Comparación entre los valores experimentales de la componente real de la impedancia para y los calculados por la Transformada de Kramers Kronig en KOH.

Por otra parte, se aprecia en la Figura 19 que la relación para la componente imaginaria de la impedancia de los datos experimentales y los calculados no es tan buena como para la componente real pero es aceptable la concordancia presentándose diferencias considerables sólo en algunos puntos en el caso del ácido sulfúrico. El comportamiento en ácido clorhídrico y en hidróxido de potasio en lo referente a la concordancia entre los datos experimentales y los valores calculados, es muy similar al descrito para el ácido sulfúrico, obteniéndose valores semejantes para los coeficientes de correlación en los tres medios. (Ver Figuras 20 y 21).

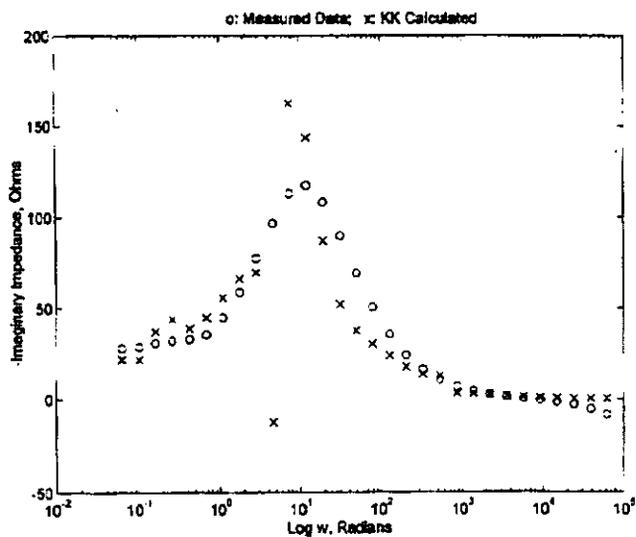


Figura No. 19. Comparación entre los valores experimentales de la componente imaginaria de la impedancia para y los calculados por la Transformada de Kramers Kronig en H_2SO_4 .

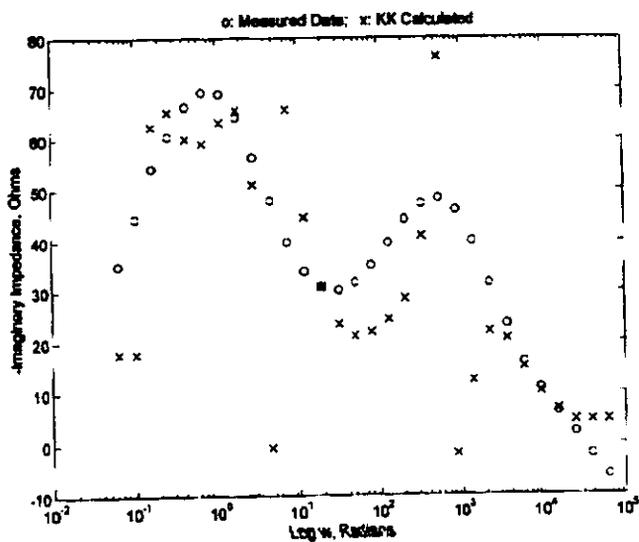


Figura No. 20. Comparación entre los valores experimentales de la componente imaginaria de la impedancia para y los calculados por la Transformada de Kramers Kronig en HCl .

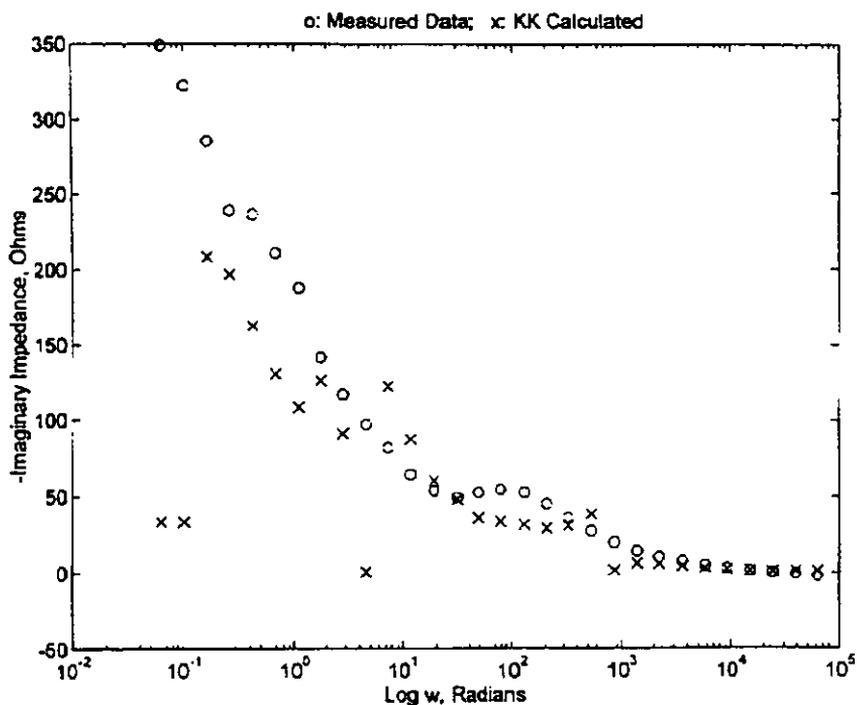


Figura No. 21. Comparación entre los valores experimentales de la componente imaginaria de la impedancia para y los calculados por la Transformada de Kramers Kronig en KOH.

En los diagramas mostrados de la Figura 16 a la Figura 21, también se puede apreciar la diferencia entre el comportamiento del DOX en los tres medios ensayados dada la diferencia para las curvas real e imaginaria de la impedancia en H_2SO_4 , KCl y KOH. En medio alcalino, la diferencia en el comportamiento es mayor con respecto a los medios ácidos que entre ellos, lo cual ya se discutió anteriormente al analizar las curvas de polarización del material en los medios de ensayo, las velocidades de corrosión empleando el método de Extrapolación de Tafel así como los diagramas de Nyquist para el DOX en los tres medios de prueba.

5

CONCLUSIONES

5 Conclusiones.

- El comportamiento del DOX en ácido sulfúrico y en ácido clorhídrico es de tipo activacional.
- El comportamiento del DOX en soluciones de hidróxido de potasio presenta una zona de pseudopasivación con variaciones que tal vez podrían ser provocadas por transiciones entre óxidos de níquel sucesivos.
- Los potenciales de corrosión se mantienen entre -300 mV y -400 mV vs ECS independientemente del medio, y al transportar estos valores a un diagrama de E-pH para níquel y cobalto se puede decir que el DOX se encuentra activo en los medios ácidos y pasivo en la potasa.
- Las velocidades de corrosión en los medios ácidos se determinaron por el método de extrapolación de Tafel encontrando valores más altos para DOX en ácido clorhídrico que en ácido sulfúrico, aunque esto debe tomarse con reservas ya que al parecer el ataque en ácido clorhídrico es de tipo localizado y el método empleado no es el correcto para este tipo de corrosión.
- La Impedancia parece aportar evidencia de la presencia de dos fenómenos principales, que fueron caracterizados por un circuito eléctrico equivalente R(RC)(RC) para los tres medios ensayados.
- Las características de la interfase se asocian al segundo semicírculo debido a los valores de capacitancias encontrados, tanto para ácido sulfúrico como para ácido clorhídrico y para potasa.
- La posible existencia de un fenómeno de corrosión localizada que se presenta en ácido sulfúrico se asocia a la presencia de macrodefectos del recubrimiento metálico, y a la vez es probable que la corrosión en ácido clorhídrico se vea localizada por la presencia de cloruros y de macrodefectos.

6

BIBLIOGRAFÍA

6 Bibliografia.

1. R. M. Burns and W. W. Bradley; Protective coatings for metals; Third Edition; Reinhold Publishing Corporation; United States of America, 1967.
2. UNITED STATES PATENT, NICKEL-COBALT-BORON ALLOY DEPOSITED ON A SUBSTRATE, Inventor: Luis X. Caballero, Mexico City, Mexico, Assignee, Diamond Technologies Company, Louisville, Ky. (Patent Number: 5,431,804)
3. Standard Test Method for MEASUREMENT OF THICKNESS OF METALLIC COATINGS BY THE COULOMETRIC METHOD; Annual Book of ASTM Standards; Designation B 504-90; Section 2 Nonferrous Metal Products; Volume 02.05; Metallic and Inorganic Coatings; Metal Powders, Sintered P/M Structural Parts; United States of America, 1993.
4. Standard Test Method for MEASUREMENT OF COATING THICKNESSES BY THE MAGNETIC METHOD: ELECTRODEPOSITED NICKEL COATINGS ON MAGNETIC AND NONMAGNETIC SUBSTRATES; Annual Book of ASTM Standards; Designation B 530-88; Section 2 Nonferrous Metal Products; Volume 02.05; Metallic and Inorganic Coatings; Metal Powders, Sintered P/M Structural Parts; United States of America, 1993.
5. Herbert H. Uhlig; The Corrosion Handbook; John Wiley & Sons. Inc.; United States of America. 1948.
6. Standard Guide for MEASUREMENT OF ELECTRODEPOSITED METALLIC COATING THICKNESSES BY THE DROPPING TEST; Annual Book of ASTM Standards; Designation B 555-86 (Reapproved 1991); Section 2 Nonferrous Metal Products; Volume 02.05; Metallic and Inorganic Coatings; Metal Powders, Sintered P/M Structural Parts; United States of America, 1993.
7. Standard Test Method for MEASUREMENT OF COATING THICKNESS BY X-RAY SPECTROMETRY; Annual Book of ASTM Standards; Designation B 568-91; Section 2 Nonferrous Metal Products; Volume 02.05; Metallic and Inorganic Coatings; Metal Powders, Sintered P/M Structural Parts; United States of America, 1993.
8. Standard Specification for ELECTRODEPOSITED COATINGS OF TIN-NICKEL ALLOY; Annual Book of ASTM Standards; Designation B 605-75 (Reapproved 1982); Section 2 Nonferrous Metal Products; Volume 02.05; Metallic and Inorganic Coatings; Metal Powders, Sintered P/M Structural Parts; United States of America, 1993.
9. Standard Test Methods for ADHESION OF METALLIC COATINGS; Annual Book of ASTM Standards; Designation B 571-91; Section 2 Nonferrous Metal Products; Volume 02.05; Metallic and Inorganic Coatings; Metal Powders, Sintered P/M Structural Parts; United States of America, 1993.
10. Standard Specification for ELECTRODEPOSITED COATINGS OF NICKEL / CHROMIUM; Annual Book of ASTM Standards; Designation B 456; Section 2 Nonferrous Metal Products; Volume 02.05; Metallic and Inorganic Coatings; Metal Powders, Sintered P/M Structural Parts; United States of America, 1993.

11. Standard Test Method for MEASUREMENT OF MICROHARDNESS OF ELECTROPLATED COATINGS; Annual Book of ASTM Standards; Designation B 578-87; Section 2 Nonferrous Metal Products; Volume 02.05; Metallic and Inorganic Coatings; Metal Powders, Sintered P/M Structural Parts; United States of America, 1993.
12. Standard Practice for LABORATORY IMMERSION CORROSION TESTING OF METALS; Annual Book of ASTM Standards; Designation G 31-72 (Reapproved 1990); Section 3 Metals Test Methods and Analytical Procedures; Volume 03.02 Wear and Erosion; Metal Corrosion; United States of America, 1993.
13. Standard Practice for CONVENTIONS APPLICABLE TO ELECTROCHEMICAL MEASUREMENTS IN CORROSION TESTING; Annual Book of ASTM Standards; Designation G 3-89; Section 3 Metals Test Methods and Analytical Procedures; Volume 03.02 Wear and Erosion; Metal Corrosion; United States of America, 1993.
14. Standard Practice for CALCULATION OF CORROSION RATES AND RELATED INFORMATION FROM ELECTROCHEMICAL MEASUREMENTS; Annual Book of ASTM Standards; Designation G 102-89; Section 3 Metals Test Methods and Analytical Procedures; Volume 03.02 Wear and Erosion; Metal Corrosion; United States of America, 1993.
15. EG&G Princeton Applied Research; Application Note CORR 1
16. *K. Hladky, L. M. Callow and J. L. Dawson*: Br. Corros. J., 1980, 15, 1.
17. Standard Practice for VERIFICATION OF ALGORITHM AND EQUIPMENT FOR ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE MEASUREMENTS; Annual Book of ASTM Standards; Designation G 106-89; Section 3 Metals Test Methods and Analytical Procedures; Volume 03.02 Wear and Erosion; Metal Corrosion; United States of America, 1993.
18. *C. Rodríguez, J. Genescá, T. Pérez, F. J. Rodríguez y B. Campillo*: "Comportamiento frente a la corrosión de una aleación Ni-Co-B (DOX)"; 2nd NACE Latin American Region Corrosion Congress; Septiembre 1996.
19. CORSUR a product of the NACE - NBS Corrosion Data Program, NACE 1986. Volume I, version 1.0
20. *C. Rodríguez, B. Campillo, J. L. Albarrán, and J. Genescá*: "Evaluation of an electrolytic alloy of Ni-Co-B as a high resistance coating"; CORROSION96 The NACE International Annual Conference and Exposition, Denver Colorado, United States of America, march, 1996.
21. *M. Urquidi MacDonald*; Comunicación Personal; software de la transformada de Kramers-Kroning; Penn State University; 1997.
22. *Mansfeld Florian*: Electrochimica Acta, 1993, 38, 14.