



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

“Técnicas electroquímicas aplicadas al estudio de la corrosión de un
acero al carbono: influencia de la concentración de Na_2SO_4 ”

Tesis que para obtener el grado de

Maestro en Metalurgia

Presenta:

Sergio Arzola Peralta

Asesores:

Dr. Joan Genescá Llongueras
Dr. Manuel E. Palomar Pardavé

Mayo 2001



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.

INDICE

CAPÍTULO I

1.1 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS	...1
1.1.1 Resistencia a la Polarización o Polarización Lineal	
1.1.2 Tratamiento de Stern y Geary	
1.1.3 Observaciones	
1.2 CÁLCULO DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN A PARTIR DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE	...6
1.3 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LA RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN	...7
1.3.1 Ventajas	
1.3.2 Desventajas	
1.4 CURVAS DE TAFEL	...8
1.5 CONSIDERACIONES TEÓRICAS	...9
1.5.1 Tratamiento de Stern y Geary	
1.6 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LAS CURVAS DE TAFEL	...15
1.6.1 Ventajas	
1.6.2 Desventajas	
1.7 IMPEDANCIA	...16
1.7.1 Conceptos básicos	
1.8 REPRESENTACIÓN DE LOS DATOS DE IMPEDANCIA	...19
1.8.1 Diagrama de Nyquist	
1.8.2 Diagrama de Bode	
1.9 ELEMENTOS DE CIRCUITOS ELÉCTRICOS	...21
1.10 RUIDO ELECTROQUÍMICO	...21
1.10.1 Proceso de generación de ruido	
1.11 FUENTES DE RUIDO	...23
1.11.1 Corrosión Uniforme	
1.11.2 Corrosión por Picaduras	
1.12 MEDIDAS DE RUIDO ELECTROQUÍMICO	...24

1 12.1 Configuración de la celda	
1.13 INTERPRETACIÓN DE LOS DATOS DE RUIDO ELECTROQUÍMICO	...25
1.14 RELACIÓN ENTRE RUIDO EN POTENCIAL Y RUIDO EN CORRIENTE	...26

CAPÍTULO II

2.1 DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO (DZP), PARA EL SISTEMA Fe-H ₂ O-SO ₄	...27
2.2 EQUILIBRIOS DE FORMACIÓN	...27
2.3 CÁLCULO DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO SUCESIVAS (K _s), A PARTIR DE LAS CONSTANTES DE FORMACIÓN GLOBALES β _s	...28
2.4 ESCALA DE PREDICCIÓN DE REACCIONES	...29
2.5 DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO PARA EL Fe ²⁺ , ESPECIES SOLUBLES	...31
2.6 DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO PARA EL Fe ³⁺ , ESPECIES SOLUBLES	...37
2.7 DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO PARA EL FeSO ₄	...43

CAPÍTULO III

3.1 PARTE EXPERIMENTAL	...47
3.1.1 Preparación de Muestras	
3.2 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS	...49
3.2.1 Resistencia a la Polarización o Polarización Lineal	
3.2.2 Curvas de Tafel	
3.2.3 Ruido Electroquímico	
3.2.4 Impedancia Electroquímica	

CAPÍTULO IV

4.1 RESULTADOS EXPERIMENTALES	...54
4.1.1 Resistencia a la Polarización y Curvas de Tafel	
4.1.2 Resistencia a la Polarización con oxígeno disuelto	
4.1.3 Resistencia a la Polarización sin oxígeno disuelto	
4.1.4 Curvas de Tafel con oxígeno disuelto	
4.1.5 Curvas de Tafel sin oxígeno disuelto	
4.2 GRÁFICAS DE POLARIZACIÓN LINEAL EN PRESENCIA DE OXÍGENO	...61
4.3 GRÁFICAS DE POLARIZACIÓN LINEAL EN AUSENCIA DE OXÍGENO	...62
4.4 CURVAS DE TAFEL EN PRESENCIA DE OXÍGENO	...63
4.5 CURVAS DE TAFEL EN AUSENCIA DE OXÍGENO	...65
4.6 RP EN PRESENCIA DE OXÍGENO (BARRAS DE ERROR)	...67
4.7 RP EN AUSENCIA DE OXÍGENO (BARRAS DE ERROR)	...69
4.8 TAFEL EN PRESENCIA DE OXÍGENO (BARRAS DE ERROR)	...71
4.9 TAFEL EN AUSENCIA DE OXÍGENO (BARRAS DE ERROR)	...72
4.10 SERIES DE TIEMPO	...73
4.11 ESPECTROS DE POTENCIA EN POTENCIAL Y EN CORRIENTE PARA CADA DISOLUCIÓN	...78
4.12 RESULTADOS DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA	...92
4.13 OTROS PARÁMETROS	...106

CAPÍTULO V

5.1 DISCUSIÓN DE RESULTADOS	...108
5.1.1 Diagrama de zonas de predominio	
5.2 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS	...109
5.2.1 Polarización Lineal	
5.2.2 Curvas de Tafel	
5.2.3 Impedancia Faradaica	
5.2.4 Ruido Electroquímico	
5.3 VELOCIDAD DE CORROSIÓN	...120

CAPÍTULO VI

6.1 CÁLCULOS	...123
6.1.1 Velocidad de Corrosión	
6.1.2 Resistencia a la Polarización	
6.2 INFLUENCIA DEL OXÍGENO SOBRE LOS PARÁMETROS ELECTROQUÍMICOS	...127
6.2.1 Potencial de Corrosión	
6.2.2 Densidad de Corriente de Corrosión	
6.2.3 Resistencia a la Polarización	
6.2.4 Velocidad de Corrosión	

APÉNDICE A

A1. GENERACIÓN DE ATRACTORES EXTRAÑOS A PARTIR DE SERIES DE TIEMPO, OBTENIDAS MEDIANTE RUIDO ELECTRO QUÍMICO	...132
---	---------------

APÉNDICE B

B1. RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN PARA UN ACERO 1020 EN SULFATO DE SODIO, OBTENIDA CON DOS EQUIPOS DIFERENTES	...166
--	---------------

APÉNDICE C

C1. CÁLCULO DE LA FUNCIÓN DE TRANSFERENCIA PARA LOS DATOS EXPERIMENTALES DE IMPEDANCIA	...169
CONCLUSIONES	...187
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	...189

Resumen

Se evaluaron mediante diferentes técnicas electroquímicas parámetros cinéticos tales como el de la velocidad de corrosión de un acero al carbono de fabricación comercial AISI (1020), inmerso en una disolución acuosa con diferentes concentraciones de Na_2SO_4 , encontrando que la velocidad aumenta hasta en 2.5 veces con respecto al valor obtenido en ausencia de sulfatos. El sulfato de sodio en solución resulta ser un medio poco "agresivo", a diferencia de otras sales comunes como lo puede ser el mismo cloruro de sodio, NaCl , por lo que representa un adecuado electrolito modelo, el cuál, puede utilizarse en estudios de sistemas reales más complejos como en el caso del acero embebido en concreto en el cual los iones sulfato se encuentran presentes, entre otras sales. A partir de un análisis termodinámico del sistema se corrobora que, el mayor aumento observado en la velocidad de corrosión se obtiene cuando la especie termodinámicamente predominante de Fe(II) , producto de la corrosión del acero, cambia de Fe^{2+} a FeSO_4 . Al comparar los resultados de las diferentes técnicas aplicadas al sistema propuesto, es posible aportar información acerca del tipo y mecanismo de corrosión que predomina en el mismo.

Nomenclatura

Definición	Símbolo	Unidades/Significado
American Society for Testing and Materials	ASTM	---
Área	A	cm ²
Capacitancia	C	C/V = Farad, F
Corriente eléctrica	I	Amperes
Coulombs	C	6.24 E-12 electrones
Constante universal de los gases	R	8.3143J/K mol
Densidad	D,d	g/cm ³
Densidad de corriente	I/A	μA/cm ²
Densidad de corriente anódica	i _a	μA/cm ²
Densidad de corriente catódica	i _c	μA/cm ²
Densidad de corriente de intercambio	I ₀	μA/cm ²
Electrón	e	---
Energía Libre	G	KJ/mol
Energía libre estándar	G°	KJ/mol
Faraday (Constante de)	F	96500 Coulombs
Farad	F	C/V
Fierro	Fe	---
Fierro (2+)	Fe ²⁺	Ion
Fierro (3+)	Fe ³⁺	Ion
Impedancia	Z	Ohms
Ion Hidrógeno	H ⁺	Ion
Ion Hidroxilo	OH ⁻	Ion
Logaritmo base 10	log	---
MicroAmper	μA	1X10 ⁻⁶ Amperes
Milímetros	mm	---
Milímetros por año	mmpy	---
Milipulgada por año	mpy	---
Milivolts	mV	1 X 10 ⁻³ V
Molaridad	M	Peso molecular aforado a 1000 ml.
Número de electrones	n	---
Oxígeno	O ₂	---

Peso equivalente	P.E.	g
Pendiente anódica de Tafel	β_a	V/década
Pendiente catódica de Tafel	β_c	V/década
Potencial	E	Volt
Potencial de corrosión	E_{corr}	Volt
Resistencia eléctrica	Ω	Ohms
Resistencia a la transferencia de carga	R_{tc}	Ohms
Resistencia a la polarización	R_p	Ohms,
Resistencia de ruido electroquímico	R_r	Ohms
Sobrepotencial	η	mV
Sodio	Na	---
Sulfato (2 ⁻)	SO_4^{2-}	Ion
Velocidad de corrosión	V_{corr}	mpy

Introducción

La determinación de la velocidad de corrosión de un metal inmerso en un determinado electrolito bajo condiciones específicas es de gran interés e importancia tanto en estudios de laboratorio como de campo. Para determinar la velocidad de corrosión, se han utilizado diferentes técnicas, que van desde la de pérdida de peso usando cupones corrosimétricos, hasta las electroquímicas de corriente directa: *resistencia a la polarización y extrapolación de Tafel* y las de corriente alterna: *impedancia electroquímica* y la recién desarrollada de *ruido electroquímico*.

La utilización de las diferentes técnicas requiere criterios y consideraciones diferentes que a primera vista pueden no ser representativos del sistema bajo estudio. Sin embargo, es importante obtener la mayor información posible sobre el uso de las diferentes técnicas disponibles para poder desarrollar criterios para el análisis de los datos de corrosión que permitan una mejor comprensión y entendimiento sobre su uso, así como sobre sus ventajas y desventajas.

En el presente trabajo se estudió el comportamiento de un acero comercial inmerso en un electrolito a base de Na_2SO_4 , utilizando diferentes técnicas electroquímicas con el objeto de aportar información que conduzca a un mejor conocimiento de la aplicabilidad de las diferentes técnicas utilizadas y sobre el posible mecanismo de corrosión del sistema en cuestión.

El acero es un material ingenieril ampliamente utilizado en diversas aplicaciones en el ámbito industrial (Metalúrgico, Químico, Civil, etc.), debido principalmente a sus propiedades mecánicas, versatilidad y a que su utilización a gran escala resulta ser económicamente viable. En términos generales, materiales de importancia estratégica como éstos han sido bastante bien caracterizados, en particular la resistencia a la corrosión, ha sido objeto recientemente de múltiples estudios.¹⁻⁴

Sin embargo, debido a que existe una gran gama de en el mercado (inoxidables, bajo, medio y alto carbono, etc.), dicha caracterización no ha sido completamente homogénea. En particular, los aceros de bajo carbono (0.10-0.20%C), a pesar de ser los más frecuentemente utilizados, han recibido mucho menor atención. Dentro de los múltiples usos de los aceros al carbono se distingue su utilización como material de refuerzo en la fabricación de estructuras como el concreto armado. La inmersión de este tipo de aceros en el concreto (mezcla de agua, cemento, arena y grava), está sujeta a condiciones particulares de corrosión.

Debido a la importancia que tienen estas estructuras resultaría conveniente la evaluación del fenómeno de corrosión en este medio. Sin embargo, a pesar de que se han obtenido algunos avances, la complejidad que éste tiene ha impedido que sean significativos a tal grado que se haya prevenido esta forma de degradación.

Por tal motivo, es muy importante estudiar sistemas modelo que posean características básicas de los más complejos. En este

caso, una característica fundamental es la presencia de sulfatos disueltos. Por lo tanto, en el presente trabajo se evaluó mediante técnicas electroquímicas, el efecto de la concentración de sulfatos sobre la susceptibilidad a la corrosión de aceros de bajo carbono en medio acuoso.

Un sistema, aparentemente simple como éste, es interesante para ser abordado con múltiples técnicas electroquímicas, desde las tradicionales (Resistencia a la Polarización, Curvas de Tafel), hasta las más sofisticadas (Impedancia Faradaica y Ruido Electroquímico), ya que de esta manera se podrían establecer similitudes, diferencias y alcances que cada técnica posee para describir el fenómeno de corrosión.

Hipótesis

la resistividad en un electrolito, depende de la cantidad de iones presentes en solución. Al variar la concentración de los iones (en peso por ejemplo), la resistividad varia. De forma general; al disminuir la concentración iónica una décima parte, la resistividad se multiplica por un factor de diez, aproximadamente. Por tanto, las técnicas electroquímicas deben mostrar un diferente nivel de *sensibilidad* en función de la *resistividad*.

La variación de la concentración de Na_2SO_4 y el uso de las diferentes técnicas electroquímicas que permiten obtener información sobre el tipo y proceso de corrosión, deberán aportar información sobre el mecanismo de corrosión del acero.

Objetivos

- Determinar la respuesta de diferentes técnicas electroquímicas como son: **resistencia a la polarización, curvas de Tafel, ruido electroquímico e impedancia electroquímica**, al ser aplicadas a un acero al carbono en una solución de Na_2SO_4 a diferentes concentraciones.
- Estudiar la influencia de la **resistividad** del electrolito en la respuesta de las diferentes técnicas electroquímicas.

Capítulo I



1.1 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.

La técnica electroquímica de resistencia a la polarización se utiliza para medir la velocidad instantánea de corrosión, que usualmente se expresa en milipulgadas por año (mpy). Las medidas de resistencia a la polarización pueden realizarse en el laboratorio de manera rápida, en general la duración un experimento es menor a 10 minutos.

Frecuentemente es posible encontrar una buena correlación entre las velocidades de corrosión obtenidas mediante esta técnica y la técnica convencional de pérdida de peso para estas determinaciones.

1.1.1 Polarización lineal o Resistencia a la polarización.

La medida de la resistencia a la polarización se lleva a cabo, mediante un barrido en potencial en un intervalo muy cercano al potencial de corrosión (potencial a circuito abierto), E_{corr} (Figura 1.1). El intervalo de potencial se ubica generalmente en ± 25 mV alrededor de E_{corr} .

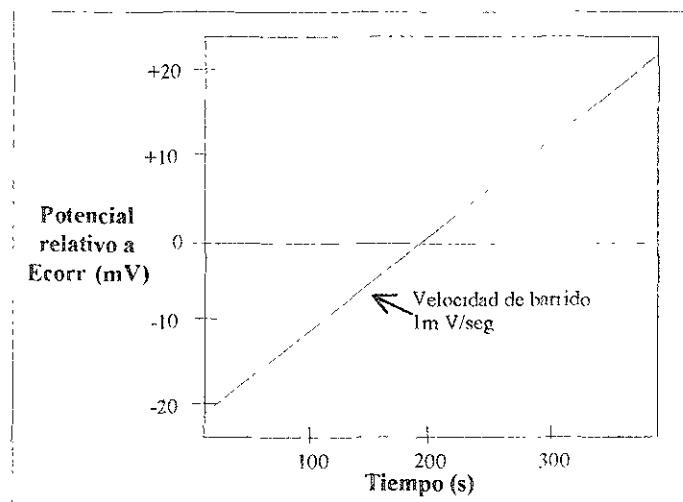


Figura 1.1 Forma de la excitación para la resistencia a la polarización.

La corriente resultante, se grafica vs. el potencial, como se observa en la figura 1.2. La corriente de corrosión i_{corr} , se relaciona con la pendiente de la gráfica corriente vs. potencial mediante la siguiente ecuación (Stern & Geary)⁵⁻⁹:

$$\frac{\Delta E}{\Delta t} = \frac{\beta_A \beta_C}{2.3(i_{corr})(\beta_A + \beta_C)} \quad \dots(1)$$

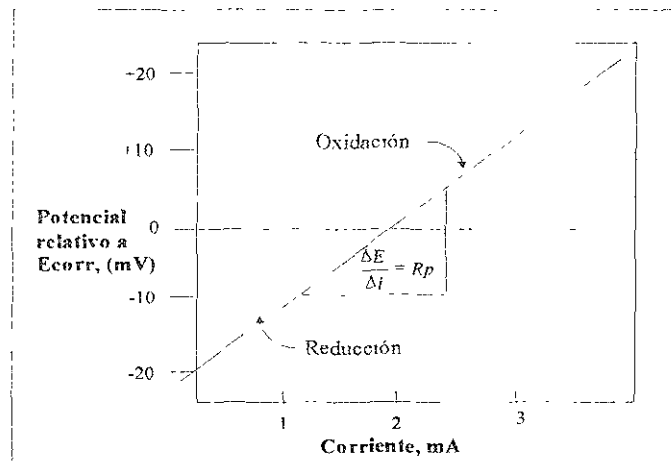


Figura 1.2. Medida experimental de la resistencia a la polarización.

Donde:

$\frac{\Delta E}{\Delta i}$ pendiente de la gráfica de resistencia a la polarización, donde ΔE se expresa en volt y Δi esta expresada en A. La pendiente por tanto, tiene unidades de resistencia, resistencia a la polarización.

β_A y β_C = son las constantes de Tafel anódica y catódica respectivamente (éstas deberán determinarse a partir de una curva de Tafel (ver siguiente sección), estas constantes tienen unidades de Volt/década de corriente. En tanto que i_{corr} = corriente de corrosión posee, unidades de A.

Al reordenar la ecuación (1) y dado que $\frac{\Delta E}{\Delta i} = R_p$ se tiene:

$$i_{corr} = \frac{\beta_A \beta_C}{2.3(\beta_A + \beta_C)} \frac{\Delta i}{\Delta E}, \quad i_{corr} = \frac{\beta_A \beta_C}{2.3(\beta_A + \beta_C)} \frac{1}{R_p} \quad \dots(2)$$

La corriente de corrosión i_{corr} , puede relacionarse de manera directa a la velocidad de corrosión de acuerdo a la siguiente expresión (Ver sección 1.2.):

$$\text{Velocidad de corrosión} = \frac{(0.13)(i_{corr})(P.E.)}{d} \quad \dots(3)$$

Donde:

P.E. = peso equivalente de las especies que se corroen.

d = densidad de las especies que se corroen.



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

1.1.2. Tratamiento de Stern y Geary.

Stern y Geary^{5-9,10} han proporcionado una importante base teórica para la medida de la resistencia a la polarización. A continuación se presenta de manera resumida tal derivación.

Para un sistema que se corroe, coexisten dos reacciones electroquímicas:



Donde M es el metal que se corroe y Z es usualmente una especie en solución. La relación corriente/potencial de un par redox, se muestra en la figura 1.2a. Los potenciales de equilibrio de los pares en las ecuaciones 4 y 5 son respectivamente $E_{EQ,M}$ y $E_{EQ,Z}$.

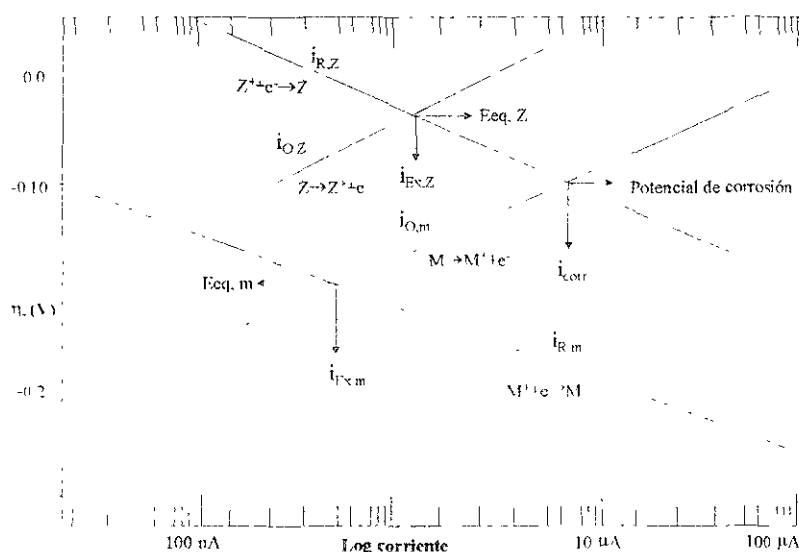


Figura 1.2a. Relación corriente-potencial para un electrodo mixto que consiste de dos reacciones electroquímicas.

En la figura 1.2a, cuando el potencial de corrosión se desplaza lo suficiente (a valores más anódicos), a partir de $E_{EQ,M}$ y $E_{EQ,Z}$ la velocidad de reducción de M^+ se vuelve insignificante comparada con la velocidad de oxidación de M, y la velocidad de oxidación de Z se vuelve insignificante con respecto a la reducción de Z.



El potencial de corrosión es el potencial al cual la velocidad de oxidación de M (definida por la corriente $i_{O,M}$, es igual a la velocidad de reducción de Z^+ (definida por la corriente $i_{R,Z}$). Los términos velocidad y corriente se usan indistintamente ya que de acuerdo a la ecuación 3, en el equilibrio, son directamente proporcionales. Dado que la corriente total es la diferencia entre la corriente de oxidación y la de reducción, la corriente medida con un dispositivo externo será cero.

$$i_{Medida} = i_{O,M} - i_{R,Z} = 0 \text{ a } I_{corr} \quad \dots(6)$$

y

$$I_{corr} = I_{O,M} = I_{R,Z}$$

Cuando un potencial es impuesto en la superficie del metal mediante una fuente externa, como un potencióstato, se tendrá un paso de corriente de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$i_{Medida} = i_{O,M} - i_{R,Z} \quad \dots(7)$$

Las corrientes anódica y catódica obedecen la ecuación de Tafel (ver sección curvas de Tafel).

$$\eta = \beta_A \log \frac{i_{O,M}}{i_{corr}} \quad \dots(8)$$

$$\eta = \beta_C \log \frac{i_{R,Z}}{i_{corr}} \quad \dots(9)$$

Donde:

η = sobrepotencial, es la diferencia entre el potencial impuesto a la muestra y el potencial de corrosión, $\eta = E_{AP} - E_{CORR}$.

Reordenando las ecuaciones (8) y (9):

$$\log \frac{i_{O,M}}{i_{corr}} = \frac{\eta}{\beta_A} \quad \dots(10)$$

$$\log \frac{i_{R,Z}}{i_{corr}} = -\frac{\eta}{\beta_C} \quad \dots(11)$$

Dado que $\log x = y$ es igual a $10^y = x$, las ecuaciones 10 y 11 pueden reescribirse como:

$$10^{\eta/\beta_A} = \frac{i_{O,M}}{i_{corr}} \quad \dots(12)$$



$$10^{-\eta/\beta_c} = \frac{i_{R,Z}}{i_{corr}} \quad \dots(13)$$

Al sustituir las ecuaciones (12) y (13) en la ecuación (7), se obtiene la ecuación conocida de Butler-Volmer:¹¹

$$i_{Medida} = i_{corr} \left(10^{\frac{\eta}{\beta_A}} - 10^{-\frac{\eta}{\beta_C}} \right) \quad \dots(14)$$

Matemáticamente, 10^x puede aproximarse mediante una serie de potencias como sigue:

$$10^x = 1 + 2.3x + \frac{(2.3x)^2}{2!} + \dots + \frac{(2.3x)^n}{n!} \quad \dots(15)$$

Si x en la serie es muy pequeña, a partir del tercero y el último término de la serie pueden ser despreciados, sin que por ello se tenga un error significativo; sustituyendo x por η/β_A y $-\eta/\beta_C$ se tiene:

$$10^{\frac{\eta}{\beta_A}} = 1 + 2.3 \frac{\eta}{\beta_A} \quad \dots(16)$$

$$10^{-\frac{\eta}{\beta_C}} = 1 - 2.3 \frac{\eta}{\beta_C} \quad \dots(17)$$

Finalmente, sustituyendo en la ecuación de Butler-Volmer se tiene:

$$i_{Medida} = 2.3 i_{corr} \eta \frac{\beta_A + \beta_C}{\beta_A \beta_C}, \quad Rp = \frac{\beta_A \beta_C}{2.3 i_{corr} (\beta_A + \beta_C)} \quad \dots(18)$$

Esta ecuación corresponde a la ecuación (1) de Stern y Geary.

Es importante considerar que la validez de la ecuación (18), se presenta sólo bajo la suposición hecha en la ecuación (15) donde; η/β es pequeño. Lo cual significa que η es pequeño en comparación a β . Un valor típico de β es de 100 mV/década. El sobrepotencial en este caso deberá ser menor a 10 mV.

1.1.3. Observaciones.

La resistencia a la polarización es una técnica rápida para la determinación de la velocidad de corrosión. A una velocidad de barrido de 0.1 mV/s para un intervalo de potencial de 50 mV se requiere menos de 10 minutos. La rapidez de



las mediciones, permite que la R_p sea útil para experimentos tales como la evaluación de un inhibidor.

Dado que el potencial aplicado es muy pequeño, la superficie del espécimen no se ve afectada considerablemente por el experimento, por lo que es posible realizar más de una medición para la misma probeta.

Para obtener resultados más precisos, las constantes de Tafel, β_A y β_C , han de ser determinadas de manera independiente, a partir de una curva de Tafel.

Experimentalmente, los datos de polarización lineal pueden exhibir una curvatura significativa dentro de 10-20 mV a partir del potencial de corrosión. Esta desviación de la linealidad está teóricamente reconocida por varios autores¹²⁻¹⁴.

1.2. CÁLCULO DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN A PARTIR DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE.

De acuerdo con las leyes de Faraday:

$$Q = \frac{nFW}{M} \quad \dots (19)$$

Donde:

Q = Coulombs

n = número de electrones involucrados en la reacción electroquímica

W = masa de la especie

M = peso molecular

Despejando $W = QM/nF$, donde; $M/n =$ peso equivalente = P.E., $W = \frac{Q \times P.E.}{F}$ y $Q = i \times t$.

$$W = \frac{i t (P.E.)}{F} \quad \dots (20)$$

W/t es la velocidad de corrosión en gramos por segundo. Es conveniente sin embargo, expresar la velocidad de corrosión en milipulgadas por año (mpy). Estas unidades nos dan el grado de penetración. Convirtiendo segundos a años, centímetros a milipulgadas y A-seg/eq a microampers.



V.C. = $\frac{i(P.E.) \times 31.6 \times 10^6 \times 10^3}{d/A \times 2.5 \times 10^6}$, expresando el término i/A como densidad de corriente se

tiene finalmente:

$$V.C.(mpy) = \frac{0.13 I_{corr}(P.E.)}{d} \quad \dots (21)$$

Donde:

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

P.E. = peso equivalente de la especie, g.

d = densidad de la especie, g/cm^3 .

1.3. VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LA RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN.

1.3.1 Ventajas.

La determinación de las velocidades de corrosión como densidades de corriente ofrece una sensibilidad prácticamente ilimitada, dado que la velocidad medida es instantánea, a diferencia de otros procedimientos clásicos que sólo proporcionan una velocidad media de ataque.

La adecuada sensibilidad permite reproducir, en multitud de sistemas reales metal/medio, las condiciones de servicio.

Es una prueba relativamente rápida y precisa.

Electroquímicamente se puede llegar a una estimación de la velocidad de ataque en tiempos muy cortos.

1.3.2. Desventajas.

Es necesario determinar las constantes de Tafel, β_a y β_c , de manera independiente, esto es; mediante la extrapolación de Tafel.

Requiere que no se produzcan caídas óhmicas apreciables en las capas de los productos de corrosión que eventualmente puedan recubrir los electrodos o a través del electrolito.



1.4 CURVAS DE TAFEL.

Una curva de Tafel se obtiene al aplicar sobre un material metálico, un barrido de potencial en sentidos anódico y catódico de 250 mV a partir del potencial de circuito abierto, E_{corr} Figura 1.3.

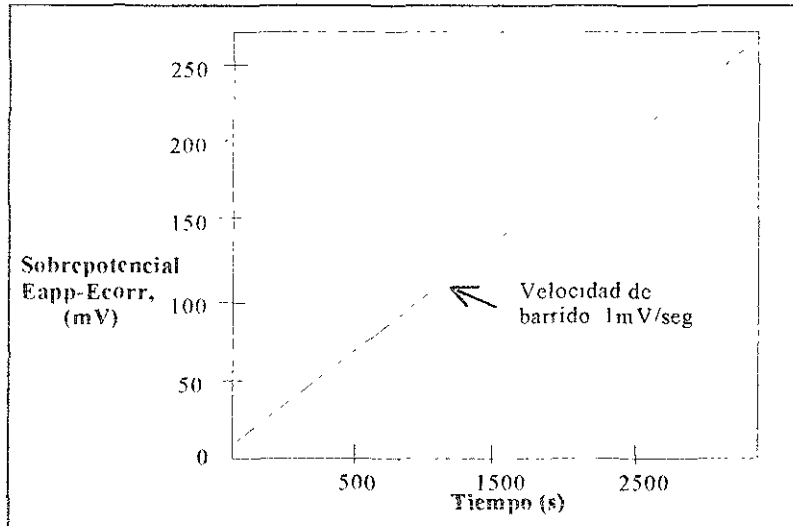


Figura 1.3. Forma de la excitación para las curvas de Tafel¹⁵.

La corriente resultante se grafica sobre una escala logarítmica como se muestra en la figura 1.4. La corriente de corrosión, i_{corr} , se obtiene a partir de esta gráfica mediante la extrapolación de la porción lineal de la curva de E_{corr} . Las pendientes anódica y catódica de la curva de Tafel, pueden ser descritas por la ecuación de Tafel.

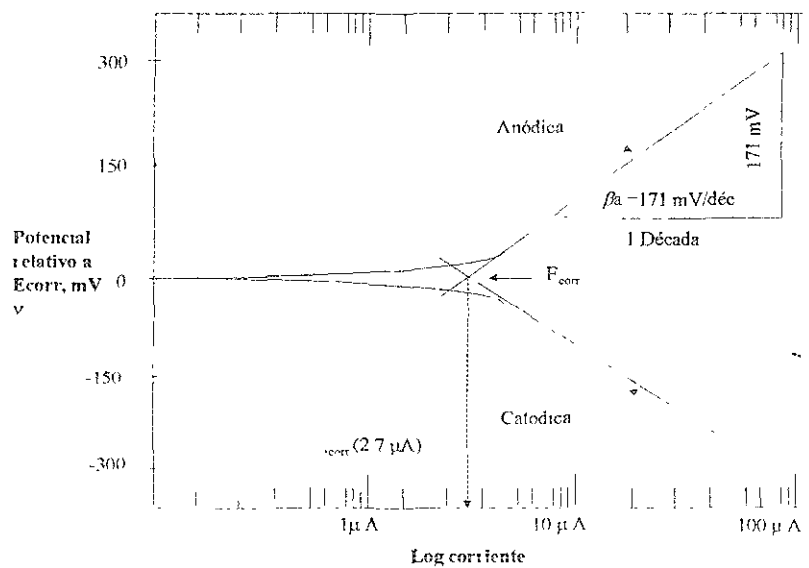


Figura 1.4. Curva experimental de Tafel.



$$\eta = \beta \log \frac{i}{i_{corr}} \quad \dots(22)$$

Donde:

η = sobrepotencial, es la diferencia entre el potencial aplicado y el potencial de circuito abierto.

β = Constante de Tafel

i_{corr} = corriente de corrosión, generalmente se reporta en μA .

i = corriente al sobrepotencial η , en μA . Al reordenar la ecuación (22), se tiene:

$$\eta = \beta(\log i - \log i_{corr}) \quad \dots(23)$$

Esta ecuación tiene la forma de una recta cuya ecuación es: $y = mx + b$, así que una gráfica de η vs. $\log i$ es una línea recta con pendiente β . A partir de la ecuación (23), se observa que cuando $\eta = 0$ (E_{corr}), $\log i/i_{corr} = 0$ ó $i/i_{corr} = 1$ ó $i = i_{corr}$.

Las constantes designadas como β_A y β_C , deben ser calculadas a partir de las porciones anódica y catódica de la curva de Tafel. Las unidades de estas pendientes pueden ser reportadas en mV/década o en V/década . El cálculo de las constantes de Tafel se ilustra en la figura 1.4. A su vez, las constantes de Tafel se utilizan en el cálculo de la velocidad de corrosión a partir de datos de resistencia a la polarización en la ecuación de Stern y Geary.

1.5. CONSIDERACIONES TEÓRICAS.

De acuerdo a la teoría del potencial mixto, cualquier reacción electroquímica puede dividirse en 2 o más reacciones redox, y no puede haber acumulación de carga eléctrica durante las reacciones. En un sistema que se corroe, por tanto, la oxidación del metal (corrosión), y la reducción de algunas especies en solución se lleva a cabo a la misma velocidad, por lo que la corriente es cero.

$$i_{Medida} = i_{OX} - i_{RED} = 0$$

Cuando un metal o aleación se pone en contacto con una solución, el metal adquirirá un potencial que depende del metal y de la naturaleza de la solución. Este potencial llamado de circuito abierto es el que posee por sí mismo la celda y debe ser medido con un potenciómetro. Es importante notar, para el entendimiento del fenómeno de corrosión, que las corrientes de reducción y oxidación al potencial de corrosión son iguales y por tanto diferentes de cero. Desafortunadamente, solamente la corriente total es medible.



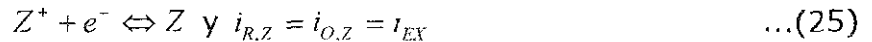
Electroquímicamente, las medidas de la velocidad de corrosión se basan en la determinación de la corriente de oxidación al potencial de corrosión. Esta corriente de oxidación es llamada la corriente de corrosión i_{corr} . La ecuación (22), puede describirse de la siguiente forma:

$$i_{Medida} = i_{corr} - i_{red} = 0 \text{ a } E_{corr} \quad \dots(24)$$

La corriente tiene unidades de C/s (Amper), como se observa en la sección del cálculo de la velocidad de corrosión, los Coulombs pueden ser igualados al peso del material electroactivo mediante las leyes de Faraday. La corriente de corrosión, entonces, está relacionada directamente a la velocidad de corrosión. En una curva de Tafel, es posible determinar experimentalmente el valor de i_{corr} , a partir de la cual, se calcula la velocidad de corrosión.

1.5.1 Tratamiento de Stern y Geary.

Muchas de las técnicas modernas de corrosión están basadas en el análisis teórico de la forma de las curvas de polarización hecho por Stern y Geary⁵⁻⁹. En un sistema electroquímico que contiene a Z y Z⁺, como el caso de un electrodo de cobre en contacto con Cu²⁺, en el equilibrio:



Donde:

$i_{R,Z}$ = corriente de reducción de Z⁺

$i_{O,Z}$ = corriente de oxidación de Z

i_{EX} = corriente de intercambio (análoga a la i_{corr} en un sistema en corrosión).

Al imponer un potencial a un metal mediante una fuente de voltaje externa, la velocidad de reacción es controlada por un lento mecanismo que requiere una cierta energía de activación.

$$i_{R,Z} = i_{EX} e^{-\eta/\beta'} \quad \dots(26)$$

$$i_{O,Z} = i_{EX} e^{\eta/\beta''} \quad \dots(27)$$

Donde:

η = sobrepotencial, es la diferencia entre el potencial impuesto en el espécimen y el potencial de corrosión, $\eta = E_{APP} - E_{CORR}$

β' y β'' son constantes, tomando el logaritmo de las ecuaciones (26) y (27) y resolviendo las expresiones para η , se tiene:

$$\eta = -\beta_C \log \frac{i_{R,Z}}{i_{EX}} \quad \dots(28)$$



$$\eta = \beta_A \log \frac{i_{O,Z}}{i_{EX}} \quad \dots(29)$$

Donde:

$$\beta_C = 2.3\beta' \text{ y } \beta_A = 2.3\beta''$$

Las ecuaciones (28) y (29), son llamadas ecuaciones de Tafel después de que J. Tafel, fue quien en 1904 propuso una ecuación de forma similar para expresar el sobrepotencial del hidrógeno como función de la densidad de corriente.

Cuando el equilibrio de la reacción es perturbado por un potencial aplicado externamente, las velocidades de oxidación y reducción cambian como se muestra en la figura 1.5.

Experimentalmente, solo se mide la corriente total, la cual es la diferencia entre la velocidad de oxidación y la velocidad de reducción.

$$i_{Medida} = i_{O,Z} - i_{R,Z} \quad \dots(30)$$

En la figura 1.5, si un potencial de -0.10V es aplicado, la velocidad de reducción es de 10 μA y la velocidad de oxidación es de -0.1 μA . La corriente medida será por tanto de 9.9 μA .

Es posible observar en la figura 1.5 y con la ecuación 30, que como la diferencia entre E_{APP} y E_{CORR} se vuelve más negativa, i_{Medida} se aproxima a $i_{R,Z}$. Al substituir la ecuación (30) en la ecuación (28), se obtiene:

$$\eta = -\beta_C \log \frac{i_{Medida} + i_{O,Z}}{i_{EX}} \quad \dots(30a)$$

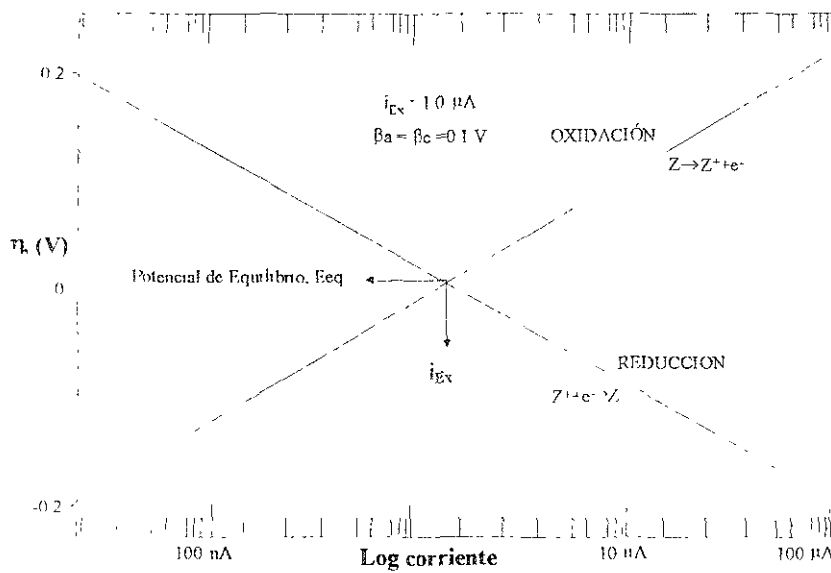


Figura 1.5. Respuesta de un Sistema redox a la aplicación de un potencial externo.

Una gráfica de η vs $\log i$ se muestra en la figura 1.6. La desviación de la linealidad de la gráfica de Tafel tiene lugar a bajos niveles de corriente, sólo cuando la corriente de oxidación se vuelve insignificante con respecto a la corriente de reducción se obtendrá una adecuada relación mediante la curva de Tafel.

La relación descrita, depende únicamente del sobrepotencial de activación. Esta medida puede ser complicada ya que interfieren dos fenómenos: la polarización por concentración y los efectos de la caída ohmica de potencial.

La polarización por concentración ocurre cuando la velocidad de reacción es tan alta que las especies electroactivas no pueden alcanzar o ser removidas de la superficie del electrodo a una velocidad suficientemente rápida. La velocidad de reacción llega a ser controlada por difusión.

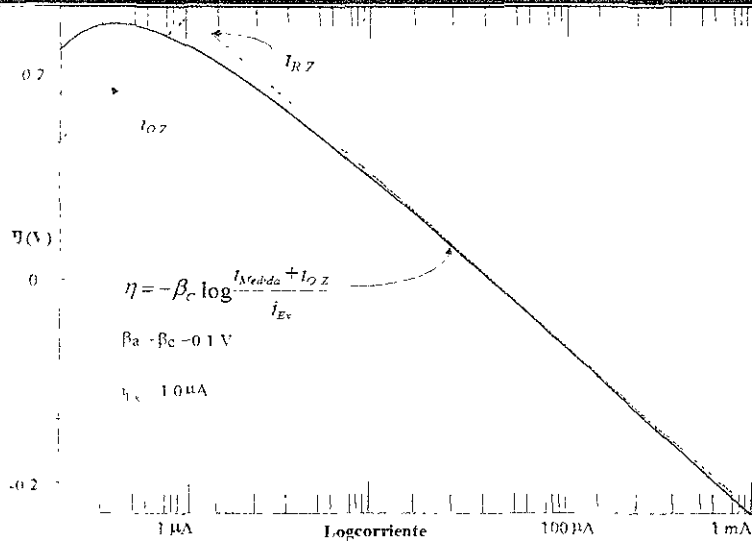


Figura 1.6. Corriente medida como función del potencial aplicado.

La figura 1.7, muestra el efecto de la polarización por concentración en el experimento. Como η se incrementa, la corriente se torna limitada por la difusión y el intervalo lineal de la corriente se ve truncado. El efecto de la polarización por concentración se ve minimizado al agitar la solución. Las caídas de resistencia en la solución pueden causar también un comportamiento no lineal de la curva de Tafel a elevadas corrientes.

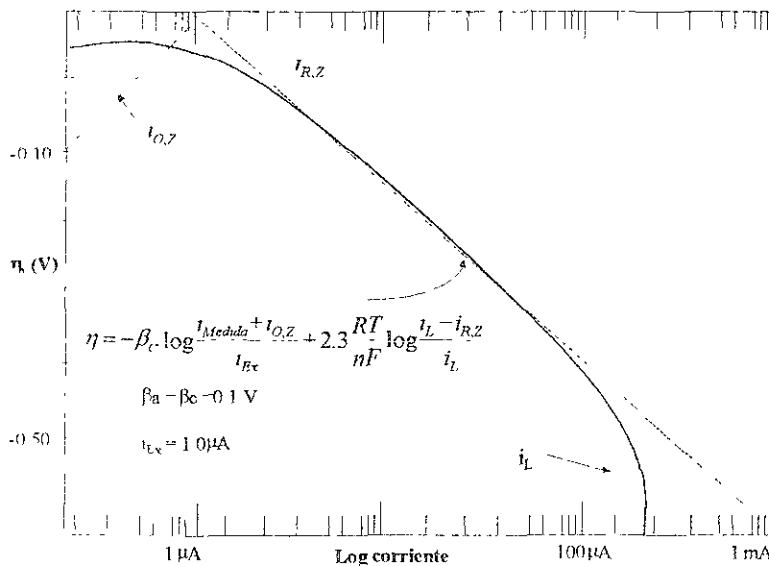


Figura 1.7. Efecto de la polarización por concentración sobre la corriente medida como una función del potencial aplicado.

$$E_{ir} = i_{Medida} R_{Soln} \quad \dots(31)$$

R_{Soln} es la resistencia no compensada de la solución, por ejemplo la resistencia entre el electrodo de trabajo y el de referencia. Es dependiente de la



geometría de los electrodos. Dado que i_{Medida} se incrementa, E_{ir} se incrementa, ocasionando un error en el potencial real en el electrodo de trabajo.

Como regla general, la linealidad más allá de 2 décadas de corriente es deseada. Esto puede requerir medidas de corriente en la región de $1000i_{corr}$.

En un proceso de corrosión, la situación es más complicada, ya que en adición a la reacción tratada con anterioridad:

$Z + e^- \rightleftharpoons Z$, debe ser considerado también el metal bajo un régimen de oxidación: $M \rightleftharpoons M^+ + e^-$.

Cada uno de estos sistemas tiene su propio potencial de equilibrio, corriente de intercambio y pendientes de Tafel, al potencial de corrosión:

$$i_{R,Z} + i_{R,M} = i_{O,Z} + i_{O,M} \quad \dots(32)$$

La figura 1.8, ilustra la relación corriente-potencial para tal sistema. En la figura, las constantes de Tafel para M tienen asignado un valor de 0.06V/década y la i_{EX} para M tiene un valor de $0.1 \mu A$, el potencial de equilibrio para M se asumió arbitrariamente que fuera de $-0.160 V$ comparado con el potencial de equilibrio de Z.

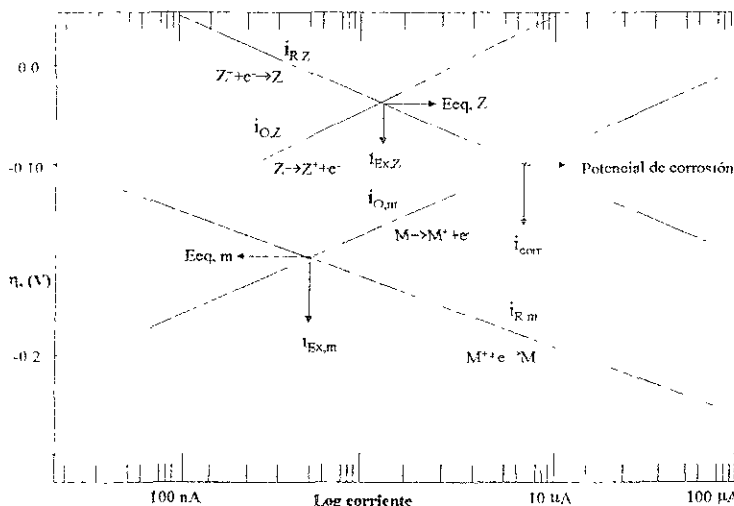


Figura 1.8. Relación corriente-potencial para un electrodo mixto que consiste de dos reacciones electroquímicas.

La velocidad de corrosión es por definición $i_{O,M} - i_{R,M}$. Al reordenar la ecuación (32), también puede definirse $i_{R,Z} - i_{O,Z}$. Cuando el potencial de corrosión del electrodo mixto está suficientemente alejado de los potenciales de equilibrio de las reacciones individuales, entonces, $i_{R,M}$ y $i_{O,Z}$ se tornan insignificantes en comparación con $i_{O,M}$ y $i_{R,Z}$ respectivamente. La velocidad de corrosión, i_{corr} entonces, se vuelve igual a $i_{O,M}$ o $i_{R,Z}$.



El efecto total del sistema electrodo mixto, la polarización por concentración y los efectos de la resistencia se muestran en la figura 1.9. Los parámetros de Tafel, son los mismos que en las figuras 1.5, 1.7 y 1.8. Se asume una resistencia no compensada de 10 Ohms. Los parámetros utilizados para calcular la curva en la figura 1.9, son completamente arbitrarios. Una elevada corriente de corrosión en conjunción con una baja corriente limitada por difusión y una alta resistencia de la solución pueden reducir la región lineal y la extrapolación de i_{corr} puede ser extremadamente difícil.

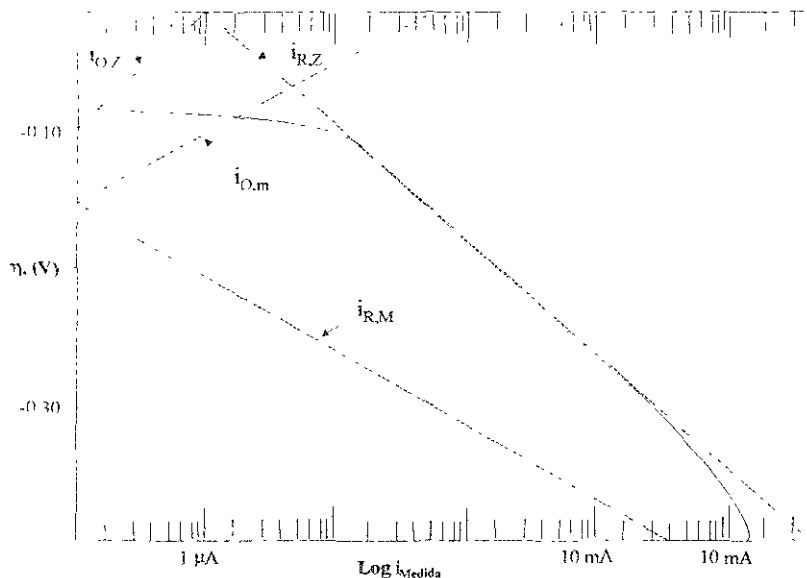


Figura 1.9. Efecto del sistema de electrodo mixto, polarización por concentración, y efectos de resistencia sobre la corriente medida como función del potencial.

1.6. VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LAS CURVAS DE TAFEL.

1.6.1. Ventajas.

Las curvas de Tafel proveen una medida directa de la corriente de corrosión la cual, puede relacionarse con la velocidad de corrosión. En comparación con la técnica de pérdida de peso, es una técnica mucho más rápida. Las constantes de Tafel, β_A y β_C , obtenidas a partir de la gráfica pueden utilizarse conjuntamente con los datos de polarización lineal en el cálculo de velocidades de corrosión.



La determinación rápida de la velocidad de corrosión mediante esta técnica puede utilizarse en estudios como la evaluación de inhibidores, efecto de oxidantes y comparación de aleaciones, etc.

1.6.2. Desventajas.

La Polarización por concentración y las caídas óhmicas pueden combinarse para cambiar la región lineal hasta el punto donde la extrapolación de i_{corr} se vuelve difícil.

Experimentalmente, puede suceder que la extrapolación de las pendientes de Tafel en las regiones lineales de la curva, no se intersecten en E_{corr} . Por tanto el valor de i_{corr} queda sujeto a interpretación.

1.7 IMPEDANCIA FARADAICA.

1.7.1 Conceptos básicos¹⁶⁻¹⁹.

La resistencia eléctrica es la habilidad de un elemento de un circuito eléctrico a resistir el flujo de una corriente eléctrica. La ley de Ohm define resistencia en términos de la relación voltaje E y corriente I.

$$R = \frac{E}{I} \quad \dots(33)$$

La ecuación anterior, sin embargo, es aplicable solo a un elemento de un circuito en particular, el resistor ideal, el cual, posee ciertas características:

- Sigue la ley de Ohm en todos los niveles de corriente y potencial.
- El valor de la resistencia es independiente de la frecuencia.
- Las señales de corriente AC y el voltaje a través de un resistor están en fase una con otra.

En la realidad, los elementos de un circuito eléctrico poseen un comportamiento mucho más complejo, por lo que es necesario definir un concepto más completo acerca de la resistencia.

La Impedancia, al igual que la resistencia, es la habilidad que presentan los elementos de un circuito eléctrico a resistir el flujo de una corriente eléctrica. La impedancia por otro lado, no se encuentra limitada por las propiedades antes citadas para un resistor ideal.



En la técnica de impedancia electroquímica, se mide la respuesta de un sistema (celda electroquímica), a la aplicación de una pequeña perturbación, impuesta mediante una señal de ca, ya sea en potencial o en corriente.

Al aplicar un potencial sinusoidal, la respuesta será una corriente AC que contenga la frecuencia de excitación más sus armónicos. Esta señal en corriente puede ser analizada como una suma de funciones sinusoidales (serie de Fourier).

Debido al tamaño de la señal de excitación, el cual oscila entre 1 y 10 mV, se espera que la respuesta del sistema sea pseudo-lineal. En un sistema lineal o pseudo-lineal, la respuesta en corriente a un potencial sinusoidal será sinusoidal a la misma frecuencia, pero a diferente fase (ver figura 1.10).

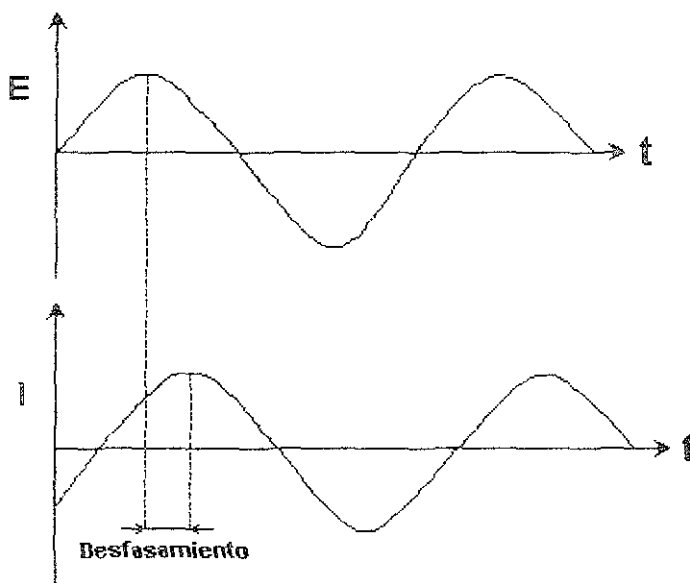


Figura 1.10. Respuesta sinusoidal en corriente para un sistema lineal.

Si se expresa la señal de excitación como una función del tiempo, se tiene:

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \quad \dots(34)$$

$E(t)$ es el potencial al tiempo t , E_0 es la amplitud de la señal, y ω es la frecuencia radial. La relación entre la frecuencia radial ω (expresada en radianes/segundo), y la frecuencia f (expresada en Hertz), está dada por:

$$\omega = 2\pi f \quad \dots(35)$$

En un sistema lineal, la señal de respuesta, I_t esta desfasada (ϕ), y posee una amplitud diferente, I_0 :

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t - \phi) \quad \dots(36)$$



Sustituyendo las ecuaciones (34) y (36) en la ley de Ohm, se tiene:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t - \phi)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \phi)} \quad \dots(37)$$

La impedancia por tanto se expresa en términos de la magnitud Z_0 y un ángulo de fase, ϕ .

Al graficar la señal sinusoidal aplicada y la señal de respuesta sinusoidal, se obtiene una gráfica que muestra una figura en forma de óvalo, conocida con el nombre de "figura de Lissajous" (Figura 1.11).

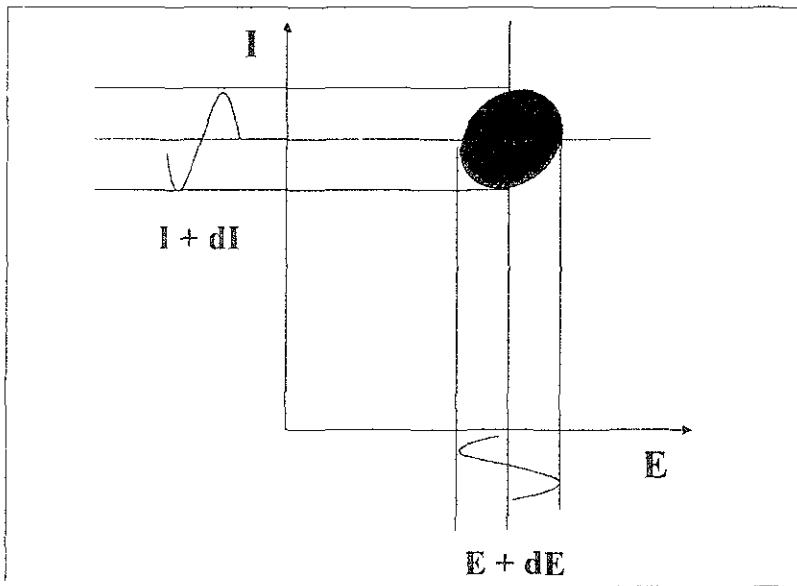


Figura 1.11. Obtención de la figura de Lissajous.

Si ahora se utiliza la relación de Euler:

$$\exp(j\phi) = \cos\phi + j\text{sen}\phi \quad \dots(38)$$

Es posible expresar la impedancia como una función compleja, en la cual el potencial se describe como:

$$E(t) = E_0 \exp(j\omega t) \quad \dots(39)$$

y la respuesta en corriente como:

$$I(t) = I_0 \exp(j\omega t - j\phi) \quad \dots(40)$$



Ahora se expresa la impedancia en términos de un número complejo:

$$Z = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\phi) = Z_0(\cos\phi + j\text{sen}\phi) \quad \dots(41)$$

1.8 REPRESENTACIÓN DE LOS DATOS.

1.8.1 Diagrama de Nyquist.

A partir de la ecuación (41) en la sección anterior, se observa que la expresión Z_0 esta compuesta de una parte real y una imaginaria. Al graficar la parte real en el eje de las x's y la parte imaginaria en el eje de las y's se obtiene el diagrama denominado de "Nyquist". La parte imaginaria es por tanto negativa en el diagrama. Cada punto en el diagrama representa la impedancia a una frecuencia determinada.

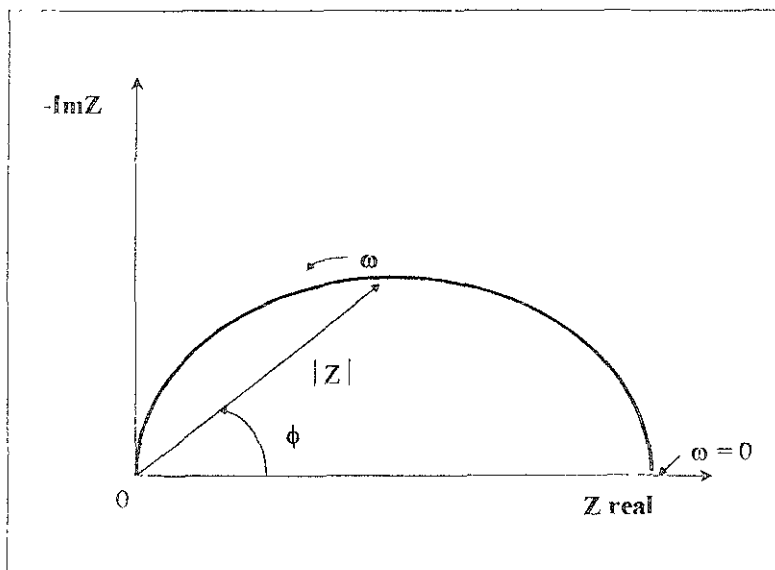


Figura 1.12. Diagrama de Nyquist.

En la figura 1.12, se observa que los datos de baja frecuencia se localizan en el lado derecho del diagrama y los de altas frecuencia a la izquierda del mismo. Sobre el diagrama de Nyquist, la impedancia puede representarse como un vector de magnitud $|Z|$, el ángulo entre éste y el eje x es ϕ , donde: $\phi = \text{arg}(Z)$.

En este diagrama, es posible determinar el valor de la resistencia de la solución, al leer el valor de la intersección del diagrama con la Z real a elevadas frecuencias, esto es, cerca del origen. Por otra parte, a valores de bajas



frecuencias, la intersección del diagrama con el eje Z real es igual a la suma de la resistencia de la solución mas la resistencia a la polarización del electrodo. Por lo que la resistencia a la polarización (ó resistencia a la transferencia de carga), será igual al diámetro del semicírculo.

El diagrama de Nyquist se obtiene a partir de un circuito como el que se muestra en la figura 1.13. El semicírculo en el diagrama es característico de una constante de tiempo. En general, los diagramas de impedancia pueden presentar más de una constante de tiempo.

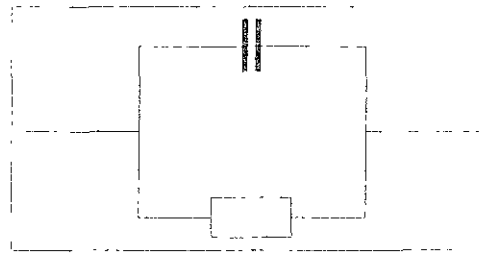


Figura 1.13. Circuito equivalente con una constante de tiempo.

1.8.2 Diagrama de Bode.

Otra representación característica de los resultados obtenidos por impedancia es el diagrama de Bode, en el cual se grafica en el eje de las x's el logaritmo de la frecuencia, en tanto que en el eje de las y's se grafica tanto el log de (Z), como el valor del ángulo de fase. A diferencia del diagrama de Nyquist, el de Bode sí ofrece información explícita acerca de los valores de frecuencia en un punto determinado.

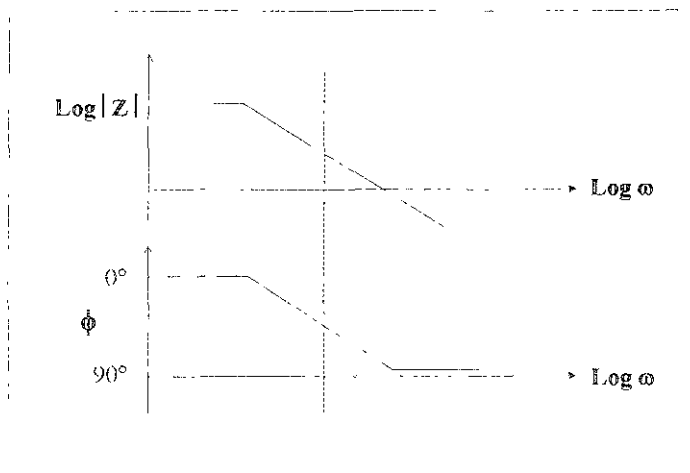


Figura 1.14. Diagrama de Bode.



A partir de este diagrama, también es posible realizar una determinación de los valores correspondientes a la resistencia de la solución y de la resistencia a la transferencia de carga o R_p , al hacerse una lectura directa sobre el eje del log de (Z).

1.9 ELEMENTOS DE CIRCUITOS ELÉCTRICOS.

Es práctica común que los datos de impedancia sean analizados mediante circuitos eléctricos equivalentes^{20,21}. La mayoría de los elementos de estos circuitos son: resistores, capacitores e inductores, los cuales a su vez representan las contribuciones particulares del sistema, por ejemplo un resistor simula la resistencia de un electrolito. En la siguiente tabla se listan algunos de estos elementos, la ecuación que relaciona el voltaje y la corriente y la expresión para el cálculo de la impedancia.

Componente	Corriente vs. Voltaje	Impedancia
Resistor	$E = IR$	$Z = R$
Inductor	$E = L di/dt$	$Z = j\omega L$
Capacitor	$I = C dE/dt$	$Z = 1/j\omega C$

Es posible observar que: en un resistor la impedancia es independiente de la frecuencia, por tanto la corriente siempre se encuentra en fase con el voltaje. En un inductor, en cambio, la impedancia se incrementa en tanto se incrementa la frecuencia.

Un inductor tiene un componente de impedancia imaginario, por lo que la corriente en él estará desfasada 90° con respecto al voltaje. En un capacitor, la impedancia disminuye a medida que la frecuencia aumenta. Un capacitor tiene un componente imaginario para la impedancia, por lo que la corriente estará desfasada -90° con respecto al voltaje.

1.10 RUIDO ELECTROQUÍMICO.

Ruido electroquímico (**RE**)²²⁻²⁶, es el término genérico utilizado para caracterizar las fluctuaciones aleatorias sin excitar al sistema, en corriente o potencial que tienen lugar en un proceso electroquímico (figura 1.15). Los niveles de ruido electroquímico en corrosión y particularmente en corrosión localizada, son significativamente mayores que los observados en sistemas redox.

El RE asociado con la corrosión, es el resultado de pulsos estocásticos (aleatorios) de corriente, generados por ejemplo; por la repentina ruptura de una capa sobre la superficie del metal, la propagación de una grieta, o eventos



discretos que involucran la disolución de un metal, etc. El tratado teórico del fenómeno de RE se encuentra aún en desarrollo, sin embargo, se han tenido extraordinarios avances que permite su aplicación en estudios de carácter científico, y en las aplicaciones en el monitoreo de la corrosión.

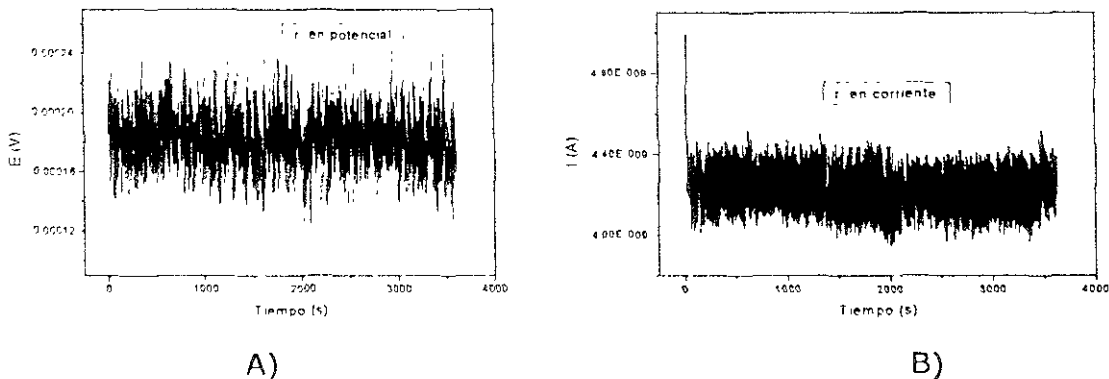


Figura 1.15. A) ruido en potencial para una muestra de acero 1020, inmerso en agua destilada. B) ruido en corriente para la misma muestra.

El uso de las medidas de RE posee considerables ventajas: las mediciones no involucran la aplicación de una perturbación externa al sistema de corrosión en estudio, por lo cual puede ser aplicado al monitoreo de estructuras reales.

Los instrumentos para realizar las mediciones son razonablemente simples en particular con la facilidad de la adquisición y manipulación de datos usando una computadora. En procesos de corrosión localizada, la cual en general puede ser difícilmente monitoreada por otras técnicas, tiende a generar señales de ruido, particularmente de intensidad significativa y/o características.

Por otro lado, en muchos casos, a partir del análisis de las señales y su tratamiento en conjunto con evidencia de la morfología de corrosión resultante, el mecanismo de corrosión puede ser elucidado y es posible obtener información acerca de la velocidad de corrosión.

1.10.1 Proceso de generación de ruido²².

El punto de partida para el desarrollo de la técnica de ruido electroquímico (RE), consiste en un análisis teórico del ruido asociado con una ocurrencia aleatoria, un leve pulso de carga, con la ocurrencia de cada evento siendo independiente de cualquier otro. Esto es conocido como un proceso de Poisson, y el ejemplo más simple de ello es el flujo de una corriente electrónica, en el cual, cada evento consiste en el paso de un electrón individual a través de un circuito. Si se define el ruido en corriente, I_n , como la corriente instantánea menos la corriente promedio, es posible demostrar que el ruido en corriente esta dado por:

$$\overline{I_n^2} = 2elb \quad \dots(42)$$



Donde:

- I_n^2 = raíz del ruido promedio en corriente
- e = la carga del electrón
- I = la corriente promedio
- b = ancho de banda de la medición

El resultado de este proceso es conocido como "shot noise" el cual es una mínima cantidad de ruido en corriente asociada al flujo de corriente. Considerando una reacción electroquímica, y considerando que es posible tratar el fenómeno de la disolución como una serie de pequeños eventos, se puede utilizar un análisis similar al anterior, para predecir el ruido en corriente.

$$\bar{I}_n^2 = 2qIb \quad \dots(43)$$

Donde:

- q = carga en cada evento en la disolución

Si un evento en la disolución tiene una duración significativa, el ruido a altas frecuencias (donde el período se vuelve menor a la duración del evento), caerá debido a la reacciones individuales (por ejemplo, la carga se volverá un número de veces de los electrones involucrados en la reacción).

La pendiente del espectro de potencia para las bajas y altas frecuencia será una función de la forma de los transitorios asociados con los eventos individuales, sin embargo, la pendiente será distinguible únicamente si q corresponde a un número considerable de electrones.

1.11 FUENTES DE RUIDO.

Las fuentes de ruido electroquímico dependen de las circunstancias particulares de un sistema bajo corrosión, estas pueden ser:

El resultado de efectos mecánicos o esfuerzos combinados $\left\{ \begin{array}{l} \text{Propagación de grietas} \\ \text{Abrasión} \\ \text{Corrosión bajo tensión} \end{array} \right.$

El resultado de efectos químicos $\left\{ \begin{array}{l} \text{Adsorción} \\ \text{ruptura de una capa pasiva} \\ \text{Picaduras} \end{array} \right.$



1.11.1 Corrosión Uniforme.

La corrosión uniforme se esperaría que estuviera libre de ruido, con los átomos ionizados dejando la superficie del metal a una velocidad uniforme. Sin embargo, aún en un proceso perfectamente homogéneo, se tendrán algún tipo de fluctuaciones en velocidad.

Más aún, existe un número de mecanismos para los cuales se puede esperar que aún un proceso de disolución uniforme ocurrirá como una serie de eventos. Para un proceso de disolución uniforme, se espera que el valor de q corresponda a la carga liberada por 10^2 a 10^6 átomos.

1.11.2 Corrosión por picaduras.

El proceso de corrosión por picaduras se ubica frecuentemente como el resultado de la nucleación y propagación de picaduras²², incrementando con ello los transitorios de corriente con duración de incluso 1 segundo, e involucrando cargas del orden de 10^{-6} C (que corresponden a 10^{12} átomos aproximadamente).

Por tanto, el ruido asociado con las picaduras, es mucho más grande comparado con el observado en corrosión uniforme.

1.12 MEDIDAS DE RUIDO ELECTROQUÍMICO.

1.12.1 Configuración de la celda.

Existen en general dos arreglos diferentes para las mediciones de RE:

- El ruido en potencial de una muestra, monitoreado en relación a un electrodo de referencia.
- El ruido en corriente entre un par idéntico de electrodos.

Es posible incluso, combinar éstas técnicas midiendo el ruido en corriente entre dos electrodos idénticos y al mismo tiempo medir el ruido en potencial de los electrodos en relación a un electrodo de referencia.

La mayoría del ruido generado electroquímicamente tiene lugar a frecuencias relativamente bajas (del orden de 1 Hz o incluso menores).



1.13 INTERPRETACIÓN DE LOS DATOS DE RE.

Los métodos estándar de análisis son utilizados para mostrar los datos de ruido como espectro (figura 1.16), estos son representaciones de la serie de tiempo como promedios en el dominio de la frecuencia. Dos procedimientos matemáticos comunes utilizados para convertir la series de tiempo a espectros en el dominio de la frecuencia son la transformada rápida de Fourier (**FFT**) y el método de máxima entropía (**MEM**).

El método de la FFT, se utiliza ampliamente en muchas ramas de la ingeniería y la ciencia, el cual produce de alguna manera un espectro más "ruidoso" y es apropiado para señales repetitivas, con un razonable número de puntos muestra (> 1040, 2080). El MEM, desarrollado para analizar un número determinado de puntos en estudios geofísicos, utiliza coeficientes filtro para describir los datos. El MME produce curvas espectrales más suavizadas de las cuales, las pendientes y las frecuencias características pueden ser fácilmente evaluadas.

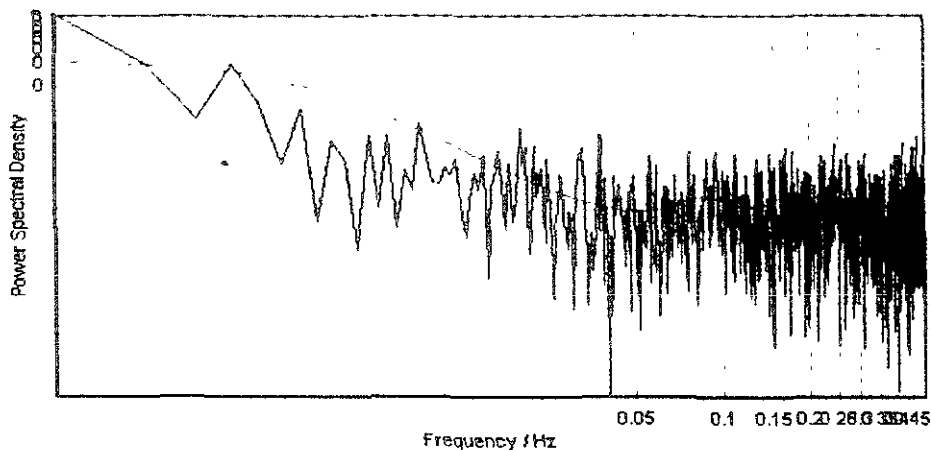


Figura 1.16. Espectro de potencia para el acero 1020 en una solución de Na_2SO_4 (1.0%), se observan ambos métodos de análisis, en rojo el método de FFT.

Los espectros de ruido son representados como espectros de potencia (power spectral density PSD), o gráficas de amplitud (dB). En ambos casos el log de la frecuencia (Hz), se grafica contra log PSD (V/Hz o A/Hz) o contra la amplitud (dB), como log PSA (power spectral amplitud $\text{V}/\sqrt{\text{Hz}}$ o $\text{A}/\sqrt{\text{Hz}}$).



1.14 RELACIÓN ENTRE RUIDO EN POTENCIAL Y RUIDO EN CORRIENTE.

El proceso fundamental que genera ruido electroquímico es el que se refiere a las fluctuaciones en la velocidad de las reacciones electroquímicas. Este proceso esencialmente genera ruido en corriente. Por ejemplo, cuando una picadura nuclea y se propaga, crea un transitorio en corriente. En general, puede decirse que el proceso anódico es el responsable por el ruido en corriente, aún cuando en sistemas reales el caso no es tan simple.

Si se ignoran los efectos de la resistencia de la solución, la impedancia de la interfase metal-solución a bajas frecuencias está dada por la resistencia a la polarización, R_p .

$E_n^2 = I_n^2 \cdot R_p$, despejando a R_p , se tiene:

$$R_p = \frac{\sqrt{E_n^2}}{\sqrt{I_n^2}} \quad \dots(44)$$

Por lo que es posible estimar R_p , al dividir el ruido en potencial entre el ruido en corriente (la desviación estándar de ambos). El parámetro resultante es conocido como la resistencia de ruido electroquímico y varios estudios han mostrado que proporciona una buena indicación de la velocidad de corrosión, tomando en cuenta que la resistencia de la solución es pequeña, en comparación con la resistencia a la transferencia de carga.

Capítulo II



2.1 DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO PARA EL SISTEMA FE-H₂O-SO₄.

Para el sistema propuesto, es necesario realizar un análisis termodinámico a fin de establecer los parámetros que determinan el comportamiento corrosivo del hierro en el medio de Na₂SO₄.

Para ello, se considera la construcción de este tipo de diagramas para una especie química general:

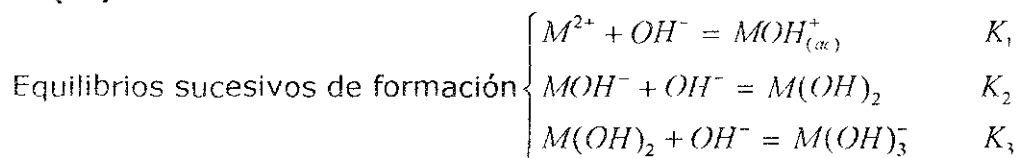
$M_{(s)} / M_{(ac)}^{2+} / M_{(ac)}^{3+}$, para la cual:

1. Se establecen los equilibrios,
2. Los estados de oxidación {0, II, III}, en solución acuosa.
3. La estabilidad de las especies en función del pH.

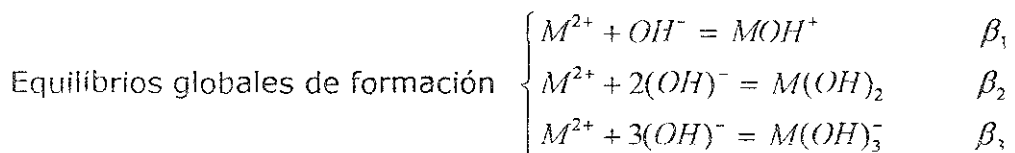
Se toma como ejemplo un metal con estado de oxidación dos, para el cual se tienen: los equilibrios del M²⁺ al formar hidróxidos.

2.2 EQUILIBRIOS DE FORMACIÓN.

M (II)



En los equilibrios sucesivos, la formación del complejo se realiza al tomar una partícula complejante a la vez.



A diferencia de los equilibrios sucesivos, los globales se forman tomando más de una partícula complejante.

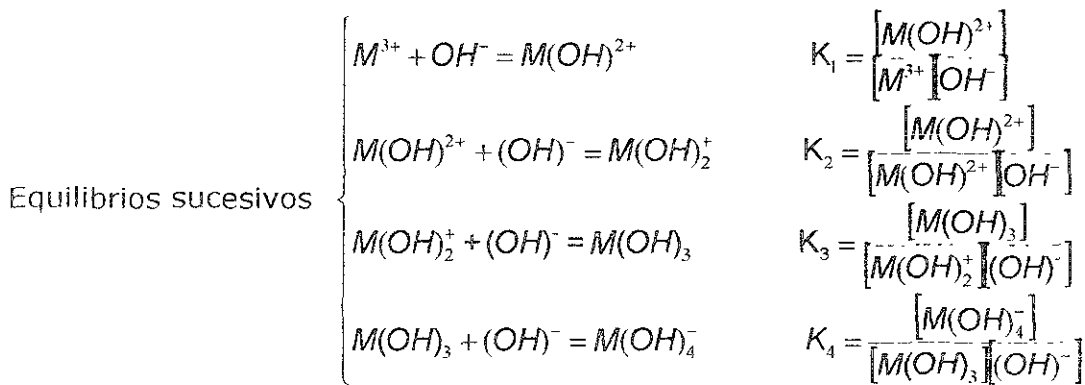
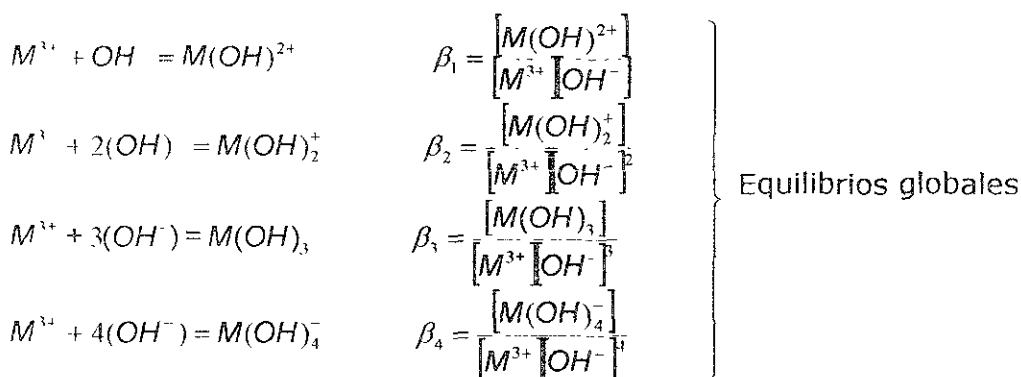
K y β = son las constantes para los equilibrios sucesivos y globales de formación, respectivamente. En los equilibrios globales se forma el complejo con más de una partícula ligante, en el caso de los equilibrios sucesivos, el complejo se forma con una partícula ligante a la vez.



2.3 CÁLCULO DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO SUCESIVAS (K_s), A PARTIR DE LAS CONSTANTES DE FORMACIÓN GLOBALES β_s .

Es común que en la literatura²⁷⁻³⁰ aparezcan reportados los equilibrios globales de formación de los cuales se conoce el valor de las constantes β . Por tanto, es necesario obtener las constantes de formación de los equilibrios sucesivos en función de estos parámetros. Para ello, primero se toman los equilibrios globales y sucesivos para una especie generalizada formando hidroxocomplejos;

M(III)



Al analizar ambos casos, se puede observar en primera instancia que: $K_1 = \beta_1$. Por otra parte, tomando β_2 y β_1 de la siguiente manera:



$$\frac{\beta_2}{\beta_1} = \frac{\frac{[M(OH)_2^+]}{[M^{3+}][OH^-]^2}}{\frac{[M(OH)^{2+}]}{[M^{3+}][OH^-]}} = \frac{[M(OH)_2^+][M^{3+}][OH^-]}{[M(OH)^{2+}][M^{3+}][OH^-]^2} = \frac{[M(OH)_2^+]}{[OH^-][M(OH)^{2+}]}, \text{ de aquí se}$$

determina que: $K_2 = \frac{\beta_2}{\beta_1}$, al aplicar el logaritmo base 10 se tiene:

$\log K_2 = \log\left(\frac{\beta_2}{\beta_1}\right) = \log \beta_2 - \log \beta_1$, se puede generalizar esta última expresión de la forma:

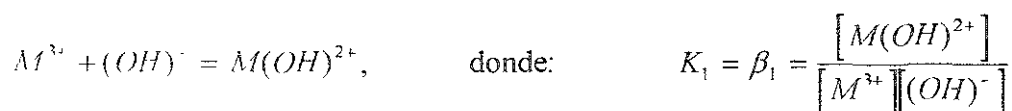
$$\log K_n = \log \beta_n - \log \beta_{n-1} \quad \dots(45)$$

Utilizando la expresión (45), es posible obtener los valores de las constantes de los equilibrios sucesivos (K_s), a partir de las constantes de los equilibrios globales β_s .

2.4 ESCALA DE PREDICCIÓN DE REACCIONES.

La escala de predicción de reacciones es un diagrama unidimensional que permite determinar los cambios que pueden ocurrir a una especie química, en función de la variación del pH y la concentración de la especie involucrada. Asimismo, permite establecer los intervalos de predominio de las diferentes especies formadas.

Para el primer equilibrio se tiene:



$$\log K_1 = \log \left(\frac{[M(OH)^{2+}]}{[M^{3+}][OH^-]} \right),$$

Tomando el log de K_1 se tiene:

$$\log K_1 = \log \left(\frac{[M(OH)^{2+}]}{[M^{3+}]} \right) - \log [OH^-]$$



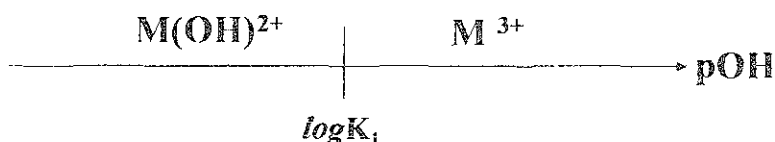
donde: $pOH = -\log[OH^-]$, con lo cual se puede describir:

$$\log K_1 = \log \left(\frac{[M(OH)^{2+}]}{[M^{3+}]} \right) + pOH, \text{ despejando el } pOH:$$

$$pOH = \log K_1 - \log \left(\frac{[M(OH)^{2+}]}{[M^{3+}]} \right), \text{ cuando: } [M(OH)^{2+}] \text{ y } [M^{3+}] \text{ son iguales se tiene}$$

que: $pOH = \log K_1$.

Con la última expresión se puede ahora trazar la escala de predicción de reacciones (EPR), para el primer equilibrio:



Para un valor específico del $\log K$ se tendrá la transición de la especie de M^{3+} a $M(OH)^{2+}$, de igual manera al variar el pOH en este caso, se tendrá la transición de la especie química.

Por último, es posible transformar la escala de predicción de reacciones en términos de pH , de la siguiente forma, se considera la constante condicional del agua $K_w = [H^+][OH^-]$, tomando el logaritmo base 10.

$\log K_w = \log[H^+] + \log[OH^-]$, ahora se multiplica la expresión por -1 , ya que $pX = -\log X$.

$-\log K_w = -\log[H^+] - \log[OH^-]$, cambiando $-\log[H^+]$ y $-\log[OH^-]$ por pH y pOH respectivamente se tiene:

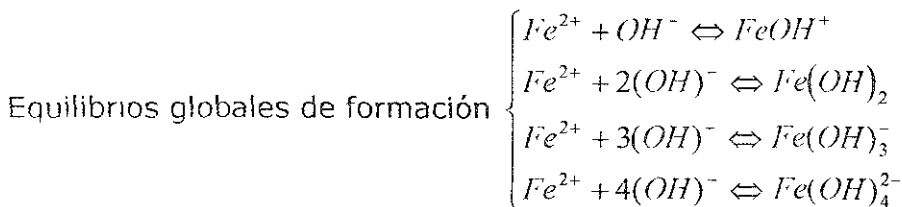
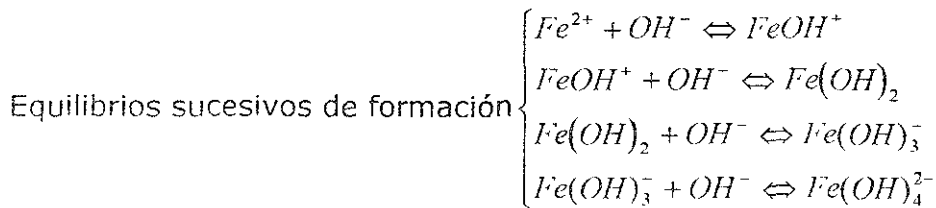
$pH + pOH = 14$, ya que el valor de $pK_w = 14$, despejando pH se tiene:

$$pH = 14 - pOH \quad \dots(46)$$

Para el sistema propuesto, se realizó el análisis termodinámico correspondiente a las especies químicas del hierro: Fe^{2+} y Fe^{3+} , como sigue.



2.5 DIAGRAMAS DE ZONAS DE PREDOMINIO (DZP), PARA EL Fe^{2+} , ESPECIES SOLUBLES.



Los valores para el $\log \beta$ para los equilibrios globales son:

$$\begin{aligned} \log \beta_1 &= 4.5 \\ \log \beta_2 &= 7.4 \\ \log \beta_3 &= 10 \\ \log \beta_4 &= 9.6 \end{aligned}$$

Es posible obtener el valor de las constantes de los equilibrios sucesivos (K_s) mediante la siguiente expresión (45).

Para $n > 1$, Ya que: $\log K_1 = \log \beta_1$

Aplicando la expresión (45), en cada caso se tiene:

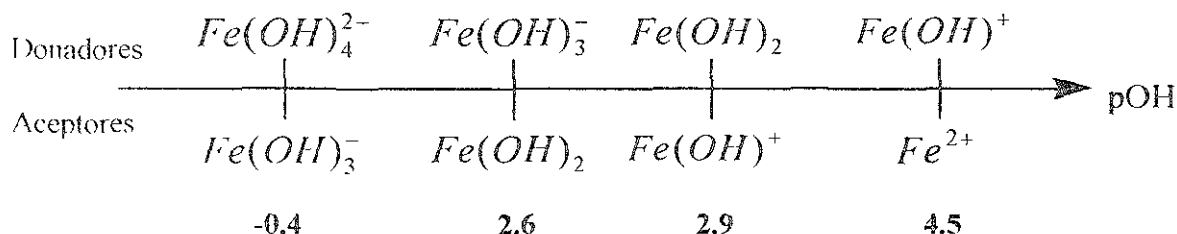
$$\log K_2 = \log \beta_2 - \log \beta_1, \quad \log K_3 = \log \beta_3 - \log \beta_2, \quad \log K_4 = \log \beta_4 - \log \beta_3.$$

$$\begin{array}{ll} \log K_1 = \log \beta_1 = 4.5 & K_1 = 4.5 \\ \log K_2 = 7.4 - 4.5 = 2.9 & K_2 = 2.9 \\ \log K_3 = 10 - 7.6 = 2.6 & K_3 = 2.6 \\ \log K_4 = 9.6 - 10 = -0.4 & K_4 = -0.4 \end{array}$$

Con los valores de las constantes K_s , se puede construir la escala de predicción de reacciones, para la cual, se tienen los siguientes anfólitos: $FeOH^+$, $Fe(OH)_2$ y $Fe(OH)_4^{2-}$.



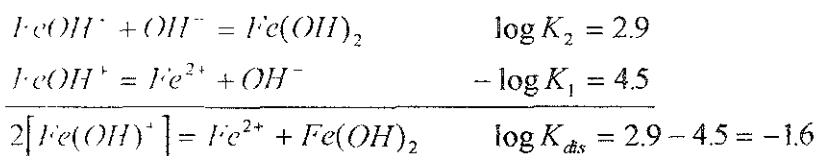
Escala de predicción de reacciones (EPR)



Es necesario comprobar si los anfólitos son estables o no lo son, lo cual puede hacerse al obtener la K de dismutación para cada caso; si el valor de $K_{dis} < 1$, entonces, es posible decir que el anfólito es estable.

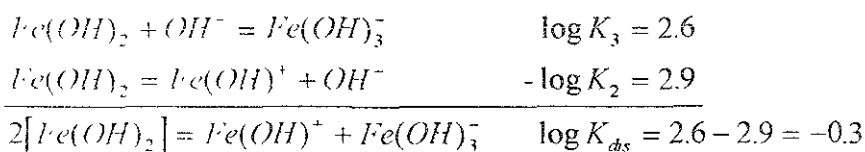
a) $FeOH^+$, b) $Fe(OH)_2$, c) $Fe(OH)_3^-$

a) Tomamos el equilibrio correspondiente a este anfólito:



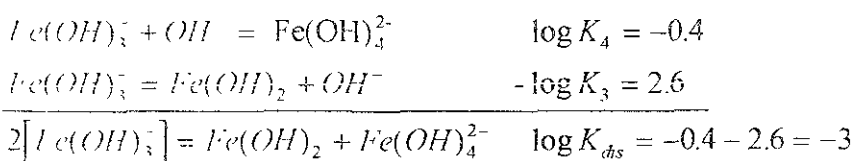
Dado que $K_{dis} = 0.0251$, **el anfólito es estable.**

b) Tomando el equilibrio correspondiente al anfólito $Fe(OH)_2$:



Dado que $K_{dis} = 0.5011$, **el anfólito es estable.**

c) El equilibrio correspondiente al anfólito $Fe(OH)_3^-$:





Dado que $K_{dis} = 0.001$, **el anfolito es estable.**

En conclusión; todos los anfolitos son estables para el Fe^{2+} .

Para la EPR se consideran una vez más los equilibrios sucesivos de los anfolitos correspondientes:

Donde:

$$K_1 = \frac{[FeOH^+]}{[Fe^{2+}][OH^-]}, \text{ aplicando el logaritmo base 10;}$$

$$\log K_1 = \log \left(\frac{[FeOH^+]}{[Fe^{2+}]} \right) - \log [OH^-] \text{ donde :}$$

$pOH = -\log [OH^-]$ se puede reescribir :

$$\log K_1 = \log \left(\frac{[FeOH^+]}{[Fe^{2+}]} \right) + pOH, \text{ despejando } pOH, \text{ se tiene :}$$

$$pOH = \log K_1 - \log \left(\frac{[FeOH^+]}{[Fe^{2+}]} \right), \text{ cuando } [FeOH^+] \text{ y } [Fe^{2+}] = 1;$$

$$pOH = \log K_1$$

Para K_2 :

$$K_2 = \frac{[Fe(OH)_2]}{[FeOH^+][OH^-]}, \text{ aplicando el logaritmo base 10;}$$

$$\log K_2 = \log \left(\frac{[Fe(OH)_2]}{[FeOH^+]} \right) - \log [OH^-] \text{ donde :}$$

$pOH = -\log [OH^-]$ se puede reescribir :

$$\log K_2 = \log \left(\frac{[Fe(OH)_2]}{[FeOH^+]} \right) + pOH, \text{ despejando } pOH \text{ se tiene :}$$

$$pOH = \log K_2 - \log \left(\frac{[Fe(OH)_2]}{[FeOH^+]} \right), \text{ cuando } [Fe(OH)_2] \text{ y } [FeOH^+] = 1;$$

$$pOH = \log K_2$$



Para K_3 :

$$K_3 = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_3^-]}{[\text{Fe}(\text{OH})_2][\text{OH}^-]}, \text{ aplicando el logaritmo base 10;}$$

$$\log K_3 = \log \left(\frac{[\text{Fe}(\text{OH})_3^-]}{[\text{Fe}(\text{OH})_2]} \right) - \log [\text{OH}^-] \text{ donde:}$$

$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$ se puede reescribir:

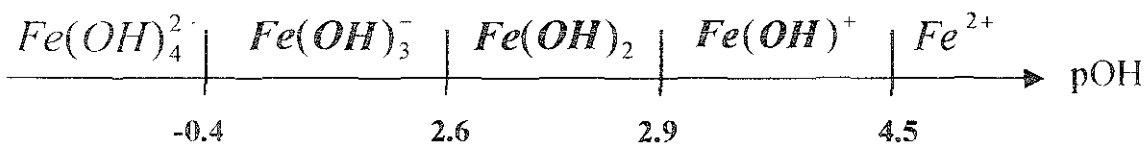
$$\log K_3 = \log \left(\frac{[\text{Fe}(\text{OH})_3^-]}{[\text{Fe}(\text{OH})_2]} \right) + \text{pOH}, \text{ despejando pOH, se tiene:}$$

$$\text{pOH} = \log K_3 - \log \left(\frac{[\text{Fe}(\text{OH})_3^-]}{[\text{Fe}(\text{OH})_2]} \right), \text{ cuando } [\text{Fe}(\text{OH})_3^-] \text{ y } [\text{Fe}(\text{OH})_2] = 1;$$

$$\text{pOH} = \log K_3$$

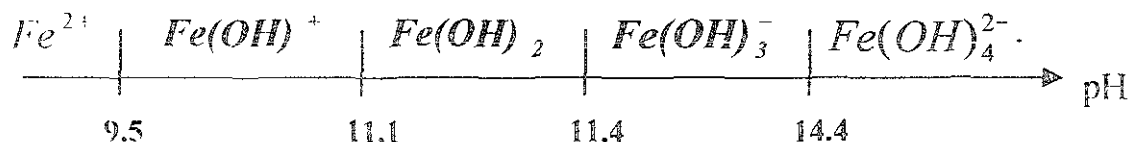
Finalmente, el DZP unidimensional queda de la siguiente forma, en términos de pOH:

Diagrama de zonas de predominio (DZP)



Se puede convertir a pH la escala anterior, mediante la expresión (46).

Diagrama de zonas de predominio (DZP)



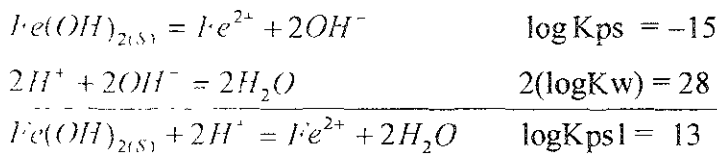
A partir del DZP³¹⁻³⁴, se calcula para cada intervalo de pH, la tendencia que seguirán las diferentes especies químicas con la especie insoluble del Fe(II).



Para ello, se ubican los intervalos de pH a analizar:

- a) $\text{pH} < 9.5$
- b) $9.5 < \text{pH} < 11.1$
- c) $11.1 < \text{pH} < 11.4$
- d) $11.4 < \text{pH} < 14.4$
- e) $\text{pH} > 14.4$

a)



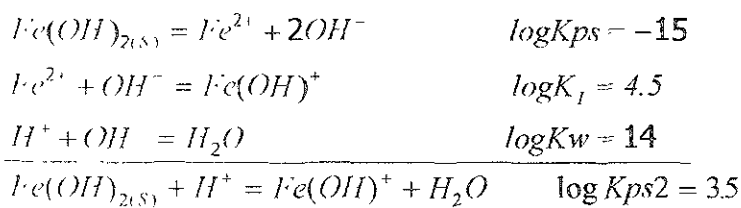
De aquí: $K_{ps1} = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}][\text{H}^+]^2} = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2}$, aplicando logaritmo y ya que las actividades del agua y el sólido son iguales a 1, se tiene:

$\log K_{ps1} = \log[\text{Fe}^{2+}] - 2\log[\text{H}^+]$, despejando a $\log[\text{Fe}^{2+}]$, se tiene:

$\log[\text{Fe}^{2+}] = -\log K_{ps1} + 2\text{pH}$, ya que $-2\log[\text{H}^+] = 2\text{pH}$, finalmente:

$$p(\text{II})^1 = -13 + 2\text{pH}$$

b)



Ahora, se procede de igual manera que en el inciso a), donde:

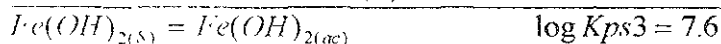
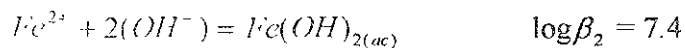
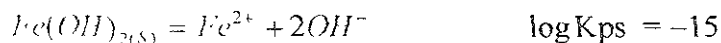
$K_{ps2} = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})^+]}{[\text{H}^]}$, aplicando logaritmo y despejando $\log [\text{Fe}(\text{OH})^+]$, se llega a la

expresión:

$$p(\text{II})^2 = -3.5 + \text{pH}$$

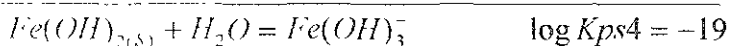
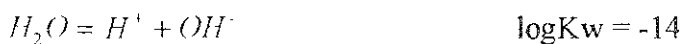
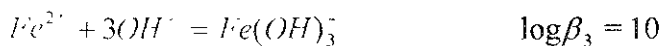
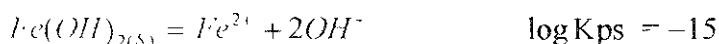


c)



$$p(II)^3 = 7.6$$

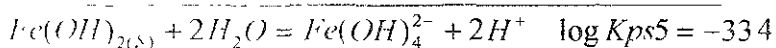
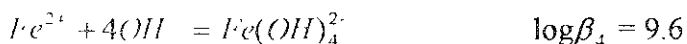
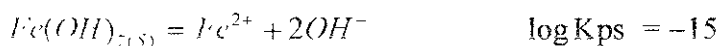
d)



$K_{ps4} = [Fe(OH)_3^-][H^+]$, finalmente se tiene:

$$p(II)^4 = 19 - pH$$

e)



$K_{ps5} = [H^+]^2 [Fe(OH)_4^{2-}]$, finalmente:

$$p(II)^5 = 33.4 - 2pH$$

En base a las expresiones obtenidas para cada intervalo de pH, es posible realizar un diagrama de zonas de predominio bidimensional en el que se relaciona la especie química estable en función del pH.

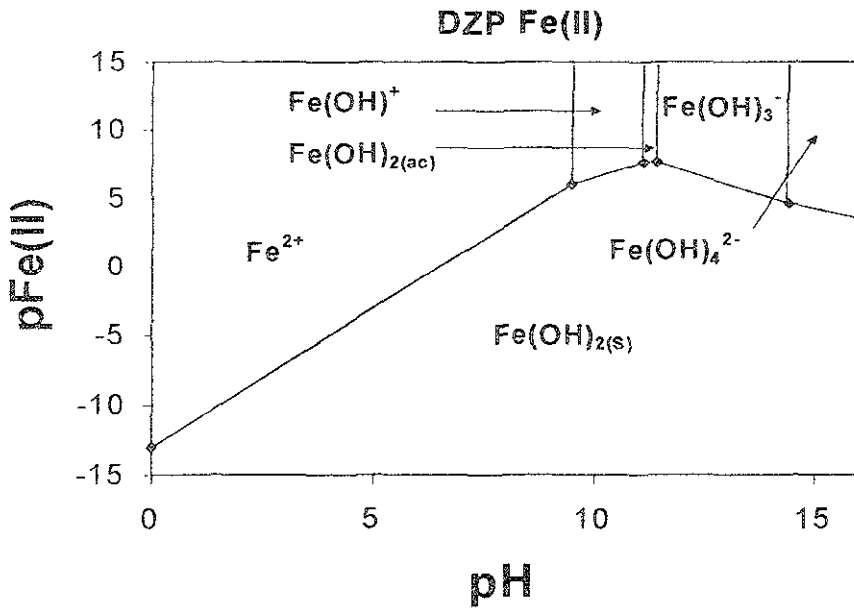
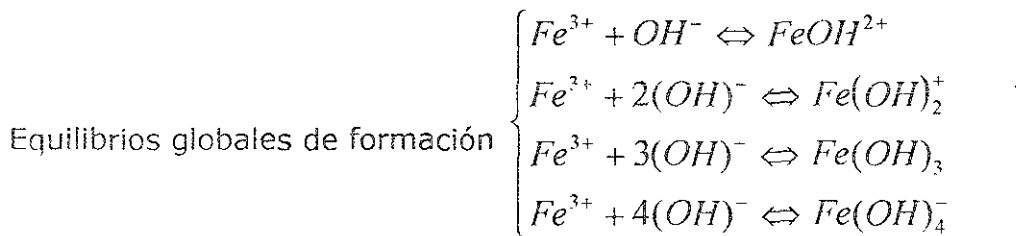
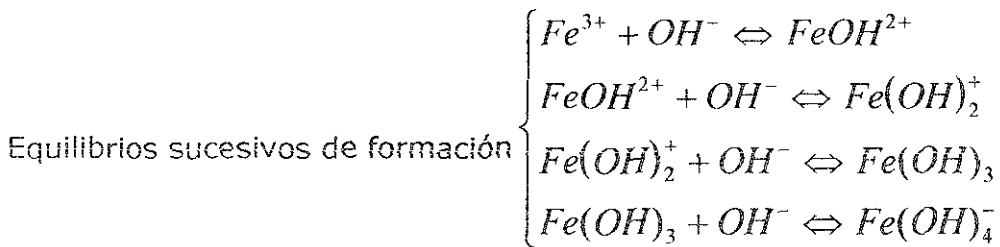


Figura 2.1. Diagrama de zonas de predominio para el Fe²⁺, en función del pH.

2.6 DIAGRAMAS DE ZONAS DE PREDOMINIO (DZP), PARA EL Fe³⁺, ESPECIES SOLUBLES.





Los valores para el $\log \beta$ para los equilibrios globales son:

$$\begin{aligned} \log \beta_1 &= 11.8 \\ \log \beta_2 &= 22.3 \\ \log \beta_3 &= 30.0 \\ \log \beta_4 &= 34.4 \end{aligned}$$

Es posible obtener el valor de las constantes de los equilibrios sucesivos (K_s), para el Fe^{3+} , mediante la expresión (45).

$$\begin{array}{ll} \log K_1 = \log \beta_1 = 11.8 & K_1 = 11.8 \\ \log K_2 = 22.3 - (11.8) = 10.5 & K_2 = 10.5 \\ \log K_3 = 30 - (22.3) = 7.7 & K_3 = 7.7 \\ \log K_4 = 34.4 - (30) = 4.4 & K_4 = 4.4 \end{array}$$

Con los valores de las constantes K_s , se puede construir la escala de predicción de reacciones, para ello se transforman los valores de las K_s en términos de pH de la siguiente forma, tomando la constante condicional del agua $K_w = [H^+][OH^-]$ tomando el logaritmo base 10.

$\log K_w = \log[H^+] + \log[OH^-]$, ahora se multiplica la expresión por -1 , ya que $pX = -\log X$.

$-\log K_w = -\log[H^+] - \log[OH^-]$, cambiando $-\log[H^+]$ y $-\log[OH^-]$ por pH y pOH respectivamente se tiene:

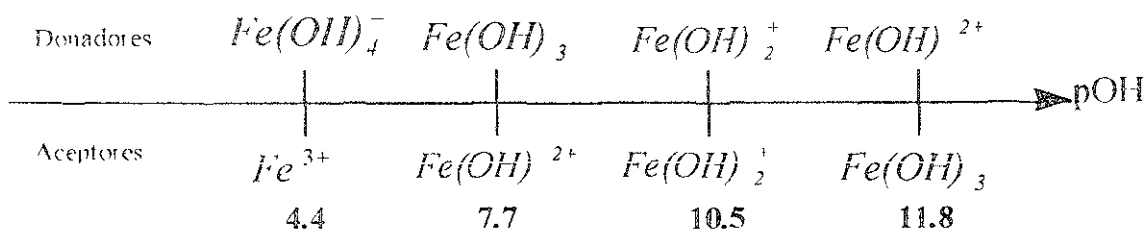
$pH + pOH = 14$, ya que el valor de $pK_w = 14$, despejando pH:

$$pH = 14 - pOH \quad \dots(46)$$

Para el Fe^{3+} en agua, se tienen los siguientes anfolitos $FeOH^{2+}$, $Fe(OH)^+$ y $Fe(OH)_3$.

Aplicando la expresión (46), a cada valor de K, se llega a la siguiente escala:

Escala de predicción de reacciones (EPR)





a) Tomando el equilibrio correspondiente al anfolito $Fe(OH)^{2+}$

$$\begin{array}{l} Fe(OH)^{2+} + OH^- = Fe(OH)_2^+ \quad \log K_2 = -5.67 \\ Fe(OH)^{2+} = Fe^{3+} + OH^- \quad -\log K_1 = -2.19 \\ \hline 2[Fe(OH)^{2+}] = Fe^{3+} + Fe(OH)_2^+ \quad \log K_{dis} = -3.48 - (-2.19) = -1.29 \end{array}$$

Dado que $K_{dis} = 0.051$, el anfolito es estable.

b) El equilibrio correspondiente al anfolito $Fe(OH)_2^+$

$$\begin{array}{l} Fe(OH)_2^+ + OH^- = Fe(OH)_3 \quad \log K_3 = -6.33 \\ Fe(OH)_2^+ = Fe(OH)^{2+} + OH^- \quad -\log K_2 = -3.48 \\ \hline 2[Fe(OH)_2^+] = Fe(OH)^{2+} + Fe(OH)_3 \quad \log K_{dis} = -6.33 - (-3.48) = -2.85 \end{array}$$

Dado que $K_{dis} = 0.0014$, el anfolito es estable.

c) El equilibrio correspondiente al anfolito $Fe(OH)_3^-$:

$$\begin{array}{l} Fe(OH)_3^- + OH^- = Fe(OH)_4^- \quad \log K_4 = -9.6 \\ Fe(OH)_3^- = Fe(OH)_2^+ + OH^- \quad -\log K_3 = -6.33 \\ \hline 2[Fe(OH)_3^-] = Fe(OH)_2^+ + Fe(OH)_4^- \quad \log K_{dis} = -9.6 - (-6.33) = -3.27 \end{array}$$

Dado que $K_{dis} = 0.00053$, el anfolito es estable.

Al igual que para el Fe^{2+} , es posible determinar el DZP basándose en los cálculos realizados.

$$K_1 = \left\{ \frac{[Fe(OH)^{2+}]}{[Fe^{3+}][OH^-]} \right\}, \text{ aplicando el logaritmo base 10;}$$

$$\log K_1 = \log \left(\frac{[Fe(OH)^{2+}]}{[Fe^{3+}][OH^-]} \right) - \log [OH^-], \text{ donde:}$$

$pOH = -\log [OH^-]$, se puede reescribir:

$$\log K_1 = \log \left(\frac{[Fe(OH)^{2+}]}{[Fe^{3+}][OH^-]} \right) + pOH, \text{ despejando } pOH \text{ se tiene:}$$

$$pOH = \log K_1 - \log \left(\frac{[Fe(OH)^{2+}]}{[Fe^{3+}][OH^-]} \right), \text{ cuando } [Fe(OH)^{2+}] \text{ y } [Fe^{3+}] = 1;$$



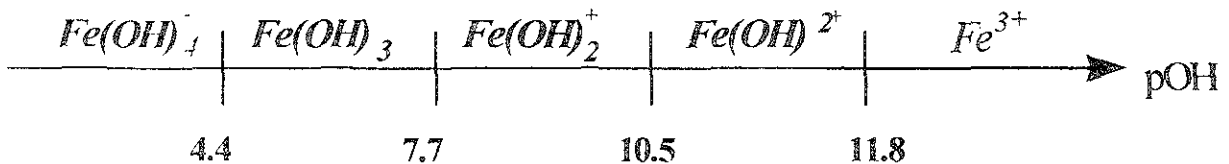
$$pOH = \log K_1$$

De igual manera se procede con los demás equilibrios. Por otra parte, se tiene que:

$$pX = - \log X \quad \dots(47)$$

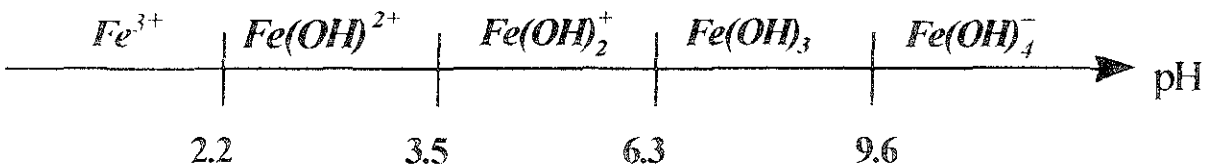
Lo cual permite establecer el DZP para el Fe^{3+} , en términos de pOH y de pH.

Diagramas de zonas de predominio (DZP)



En términos de pH, el diagrama de zonas de predominio es el siguiente:

Diagramas de zonas de predominio (DZP)



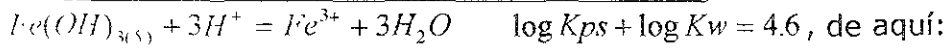
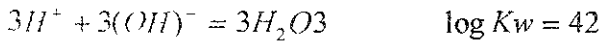
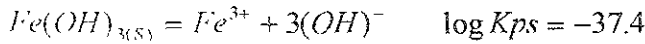
A partir del DZP, podemos determinar que es lo que ocurre con las especies solubles e insolubles del Fe^{3+} , para ello, se determina para cada intervalo de pH la tendencia que seguirá la especie química, esto es:

Se tienen los siguientes intervalos de pH

- a) $pH < 2.2$
- b) $2.2 < pH < 3.5$
- c) $3.5 < pH < 6.3$
- d) $6.3 < pH < 9.6$
- e) $pH > 9.6$



Para el pH < 2.2 se presenta el siguiente equilibrio:

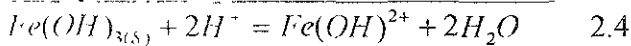
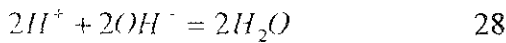
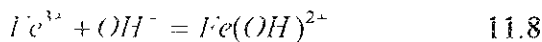
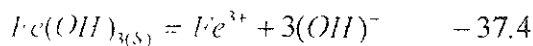


$$Kps1 = \frac{[Fe^{3+}][H_2O]^3}{[H^+]^3 [Fe(OH)_{3(s)}} \text{ donde: } [H_2O]^3 y [Fe(OH)_{3(s)}] = 1, \quad \therefore Kps1 = \frac{[Fe^{3+}]}{[H^+]^3},$$

aplicando log se tiene: $\log Kps1 = \log[Fe^{3+}] - 3\log[H^+]$, despejando $\log[Fe^{3+}]$, de la expresión (3), se llega a: $p(Fe^{3+}) = -\log Kps1 + 3pH$, finalmente:

$$pFe(III)^1 = -4.6 + 3pH$$

b)



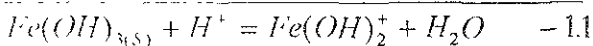
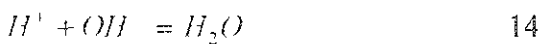
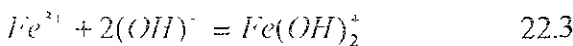
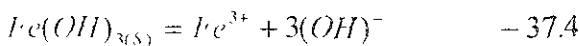
Al igual que en el inciso a) se tiene:

$$Kps2 = \frac{[Fe(OH)^{2+}][H_2O]^2}{[Fe(OH)_{3(s)}][H^+]^2} = \frac{[Fe(OH)^{2+}]}{[H^+]^2}$$

$\log Kps2 = \log[Fe(OH)^{2+}] - 2\log[H^+]$, finalmente

$$pFe(III)^2 = -2.4 + 2pH$$

c)

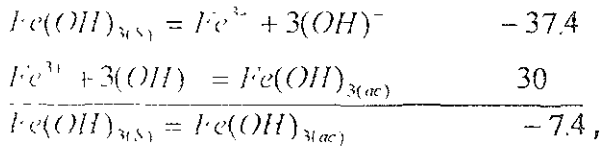


$$Kps3 = \frac{[Fe(OH)_2^+][H_2O]}{[Fe(OH)_{3(s)}][H^+]} = \frac{[Fe(OH)_2^+]}{[H^+]}$$
 finalmente:



$$pFe(III)^3 = 1.1 + pH$$

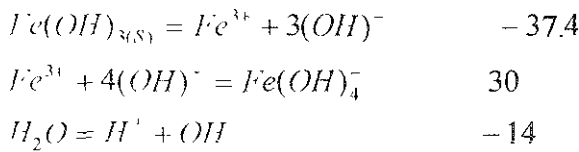
d)



$$Kps4 = \frac{[Fe(OH)_{3(ac)}]}{[Fe(OH)_{3(s)}]} = -7.4$$

$$pFe(III)^4 = 7.4$$

e)



$$Fe(OH)_{3(s)} + H_2O = Fe(OH)_4^- + H^+ \quad -17, \quad Kps5 = \frac{[Fe(OH)_4^-][H^+]}{[Fe(OH)_{3(s)}][H_2O]}, \text{ finalmente:}$$

$$pFe(III)^5 = 17 - pH$$

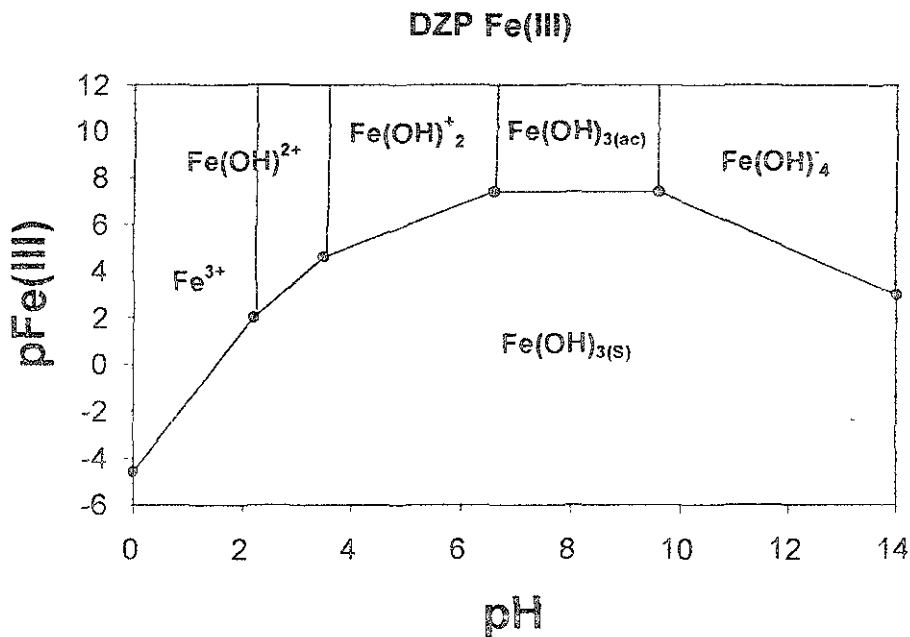


Figura 2.2. Diagrama de zonas de predominio para el Fe^{3+} , en función del pH.

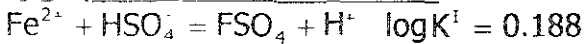
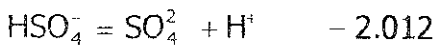
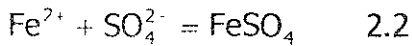


2.7 DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO Fe^{2+} - $FeSO_4$.

Para la construcción de este diagrama se utilizaron los equilibrios representativos correspondientes al Fe^{2+} para una concentración total de 10.00 μM descritos en la sección 2.5, de tal forma que para esta concentración de Fe^{2+} , se tienen

los siguientes equilibrios para los intervalos de pH:

- a) $pH < 2.012$
- b) $2.012 < pH < 9.5$
- c) $9.5 < pH < 11.1$
- d) $11.1 < pH < 11.4$
- e) $11.4 < pH < 14.4$



donde: $K^I = \frac{[FeSO_4][H^+]}{[Fe^{2+}][HSO_4^-]}$, dado que para el valor de $\log K^I$ $[FeSO_4]$ y $[Fe^{2+}]$ son

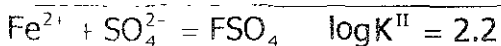
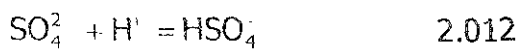
iguales se tiene: $K^I = \frac{[H^+]}{[HSO_4^-]}$, aplicando logaritmo base 10,

$\log K^I = \log \left(\frac{[H^+]}{[HSO_4^-]} \right) = \log[H^+] - \log[HSO_4^-]$, finalmente, dado que $p[HSO_4^-] = -\log [HSO_4^-]$

$$p[HSO_4^-] = \log K^I + pH = 0.188 + pH.$$

$$p(SO_4^{2-})^I = 0.188 + pH$$

b)



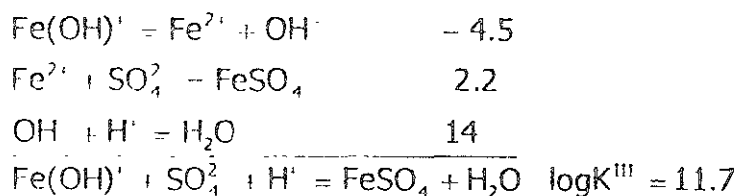
$K^{II} = \frac{[FeSO_4]}{[Fe^{2+}][SO_4^{2-}]}$, aplicando log, $\log K^{II} = \log \left(\frac{[FeSO_4]}{[Fe^{2+}]} \right) - \log[SO_4^{2-}]$, finalmente.

$$p[SO_4^{2-}] = \log K^{II}$$



$$p(\text{SO}_4^{2-})^{\text{II}} = 2.2$$

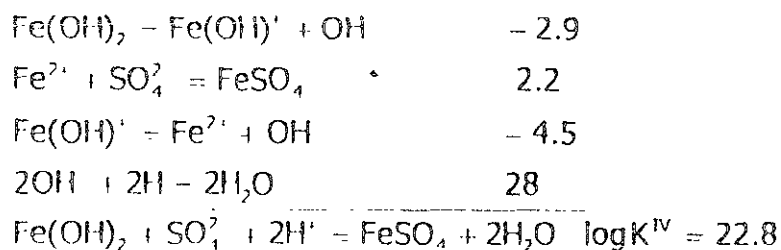
c)



$K^{\text{III}} = \frac{[\text{FeSO}_4][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Fe(OH)}^{\text{I}}][\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+]}$, aplicando logaritmo: $\log K^{\text{III}} = \log\left(\frac{1}{[\text{SO}_4^{2-}]}\right) - \log[\text{H}^+]$,
finalmente. $-\log [\text{SO}_4^{2-}] = \log K^{\text{III}} + \text{pH}$.

$$p(\text{SO}_4^{2-})^{\text{III}} = 11.7 - \text{pH}$$

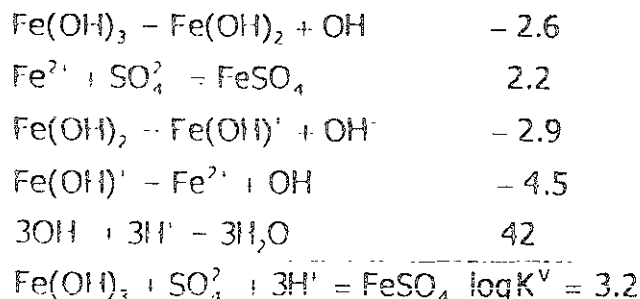
d)



$K^{\text{IV}} = \frac{[\text{FeSO}_4][\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{Fe(OH)}_2][\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+]^2}$, aplicando logaritmo a K^{IV} y simplificando esta expresión se tiene:

$$p(\text{SO}_4^{2-})^{\text{III}} = 22.8 - 2\text{pH}$$

e)





$K^V = \frac{[FeSO_4][H_2O]^3}{[Fe(OH)_3][SO_4^{2-}][H^+]^3}$, aplicando logaritmo a K^V y simplificando esta expresión se tiene:

$$p(SO_4^{2-})^{III} = 34.2 - 3pH$$

Es necesario comprobar que la expresión obtenida cumple con la característica de continuidad para cada intervalo de pH, lo cual se realiza al sustituir en ésta los valores de iniciales y finales del mismo.

Expresión	Intervalo de pH	Sustituyendo el pH inicial y final
0.188 + pH	< 2.012	0.188 - 2.2
2.2	2.2 - 9.5	2.2
11.7 - pH	9.5 - 11.1	2.2 - 0.6
22.8 - 2pH	11.1 - 11.4	0.6 - 0.0
34.2 - 3pH	11.4 - 14.4	0.0

Con lo que se comprueba que el diagrama tiene continuidad a lo largo del intervalo de pH estudiado. Con lo cual, es posible construir el diagrama $Fe^{2+}-SO_4^{2-}$.

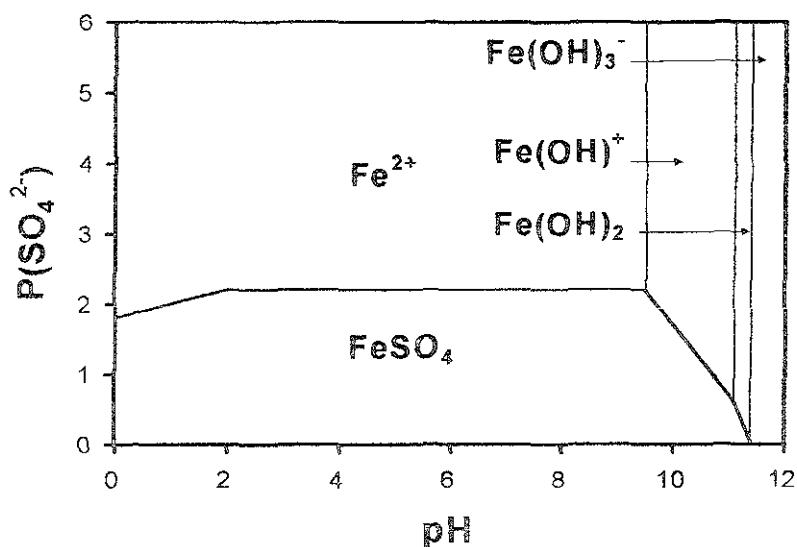


Figura 2.3. Diagrama de Zonas de Predominio (DZP), para el sistema $Fe^{2+}-SO_4^{2-}$.

Si en lugar de $p(SO_4^{2-})$, se grafica el logaritmo de la concentración de sulfatos, se tiene el siguiente diagrama.

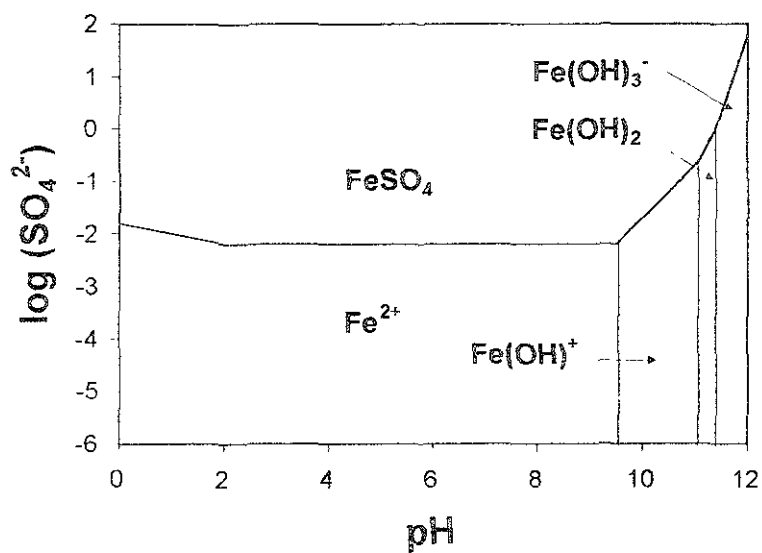


Figura 2.4. Diagrama de Zonas de Predominio (DZP), para el sistema Fe^{2+} - SO_4^{2-} en términos del logaritmo base 10 de la concentración de sulfato.

Capítulo III



3.1 PARTE EXPERIMENTAL.

Se evaluó la susceptibilidad a la corrosión del acero al carbono AISI 1020, cuya composición química se muestra en la tabla 1., inmerso en una disolución acuosa de sulfato con las siguientes concentraciones: 0.0, 0.001, 0.01, 0.1, 0.2, 0.4 y 1.0% p/p. Para la preparación de éstas, se utilizó agua bidestilada y reactivos grado analítico.

Elementos aleantes (%)				
Carbono	Manganeso	Silicio	Fósforo	Azufre
0.18-0.23	0.30-0.60	0.25	0.04 máx.	0.05 máx.

Tabla 3.1. Composición química del acero 1020.

El acero analizado, corresponde a uno de bajo contenido en carbono utilizado ampliamente en diversas ramas de la ingeniería. Una forma de clasificarlo es precisamente en base al contenido de carbono. La figura 3.1, muestra la microestructura típica para este acero.

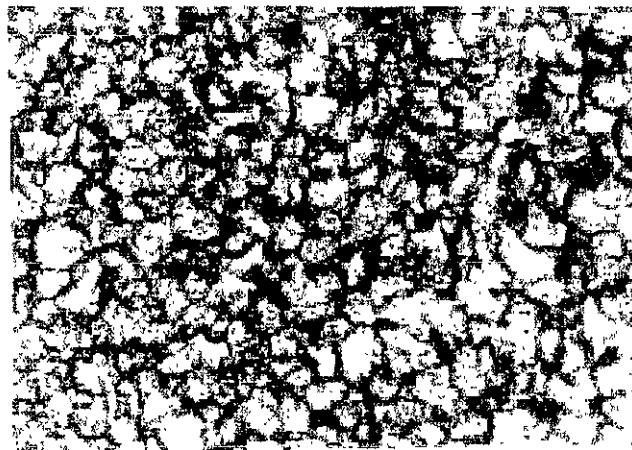


Figura 3.1. Fotomicrografía del acero 1020 a 200X, NITAL 2%. Se observan las fases típicas que componen este tipo de acero: fase perlítica (oscura) y la fase ferrítica (clara).

La sección experimental se conformo de dos partes. En la primera se realizaron las pruebas correspondientes a las técnicas de CD como son Resistencia a la polarización y curvas de Tafel. La segunda parte consistió en la aplicación de las técnicas de Ruido e Impedancia electroquímicos al sistema propuesto.

La valoración electroquímica del acero 1020, se llevó a cabo mediante la aplicación de cuatro técnicas electroquímicas diferentes al sistema formado por el acero inmerso en disolución acuosa de sulfato de sodio a diferentes concentraciones.



La primera técnica en ser aplicada fue la de resistencia a la polarización, R_p , la cual consiste en realizar un barrido en potencial de ± 20 mV alrededor del potencial de circuito abierto. En el presente trabajo se pretende dilucidar sobre los posibles problemas que pudieran presentarse a bajas concentraciones del electrolito (debido a la alta resistividad), en técnicas electroquímicas de CD como lo son RP y Tafel.

Para las diferentes técnicas aplicadas, el método de preparación de muestras fue en esencia el mismo, el cual se describe a continuación:

3.1.1 Preparación de muestras.

a) *Corte*.- Se realizó a partir de una barra cilíndrica de acero, de 0.332 cm de diámetro.

b) *Montaje en resina*.- La finalidad del montaje en resina fue para facilitar la preparación metalográfica de las muestras, y para dejar expuesta una cara en forma de disco, cuya área es conocida (0.332 cm^2).

c) *Preparación metalográfica*.- Ésta consistió de dos partes: desbaste y pulido mecánico.

El desbaste se realizó con papel abrasivo comercial de **SiC**, desde el número 120 hasta el 600, previo al pulido mecánico; éste último se llevó a cabo con un paño suave y como material abrasivo se utilizó alúmina de $0.3 \mu\text{m}$, para lograr un acabado espejo para cada muestra. La forma final de las muestras se muestra en la figura 3.2.

La norma **ASTM** utilizada para la preparación de las muestras fue: ASTM G1-90, Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens.

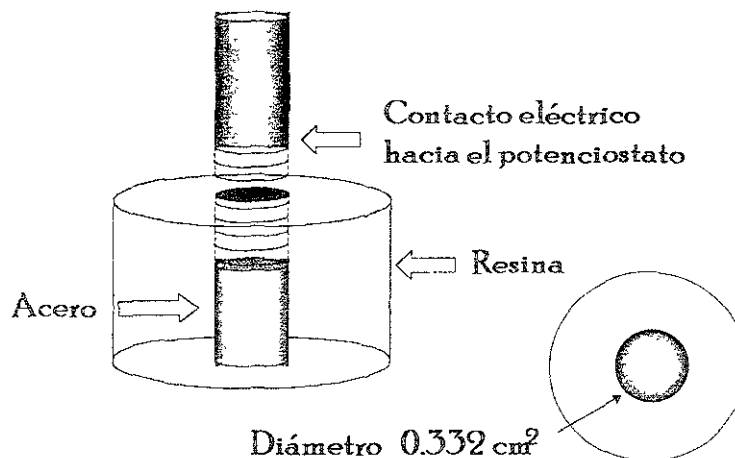


Figura 3.2. Montaje en resina de la probeta de acero para pruebas de DC.

3.2 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.

3.2.1 Resistencia a la polarización o polarización lineal.

La obtención de los datos correspondientes a esta prueba se llevó a cabo mediante un barrido de ± 20 mV alrededor del potencial de circuito abierto tal como corresponde a esta técnica. Los datos fueron adquiridos con la ayuda de un Potenciostato/Galvanostato PARC EG&G modelo 273, acoplado a una computadora personal, con el Software "Softcorr II" M352. Las conexiones eléctricas para esta técnica fueron:

Electrodo de referencia: conectado a la terminal blanca del Potenciostato

Contraelectrodo: conectado a la terminal de color rojo del Potenciostato

Electrodo de trabajo: Conectado a la terminal de color verde del Potenciostato.

Las pruebas de resistencia a la polarización se realizaron para dos grupos de muestras. El primero consistió en una disolución de sulfato de sodio con oxígeno disuelto. El segundo caso correspondió a las disoluciones sin oxígeno, para lo cual se burbujeo nitrógeno a la celda de vidrio durante un período aproximado de 18 min., posteriormente se mantuvo la atmósfera durante el tiempo que duraron las pruebas.

La Norma **ASTM** utilizada para la realización de esta prueba fue: ASTM G59-91, Standard Practice for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements.



Todas las mediciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente con los siguientes índices de pH para cada caso:

Solución	pH
0.0%	6.96
0.001%	6.86
0.01%	6.77
0.1%	6.76
0.2%	6.74
0.4%	6.70
1.0%	6.64

Tanto la medida del pH como la de la resistividad de la solución son importantes en el presente trabajo, dado que se pretende analizar su influencia directa en el proceso de corrosión del acero estudiado.

3.2.2 Curvas de Tafel.

Para las curvas de Tafel, el barrido de potencial fue de ± 250 mV alrededor del potencial de circuito abierto y los parámetros obtenidos a partir de esta prueba fueron E_{corr} , I_{corr} , así como la pendiente anódica y catódica de Tafel.

Previo a la realización de cada prueba Rp y Tafel, se midió la variación del potencial con respecto al tiempo con la finalidad de realizar las mediciones a partir de que éste no tuviera una variación importante. En general, resultó que transcurridos 45 minutos, el cambio del potencial se hacía menos notorio.

Para las pruebas de resistencia a la polarización y Curvas de Tafel, se realizaron una serie de cinco pruebas para cada solución, con la finalidad de observar la variación estadística de los diferentes parámetros determinados. Al igual que para la técnica de Rp, se realizaron dos mediciones para esta técnica, en presencia de oxígeno y en ausencia del mismo.

Las mediciones de Rp y Tafel se llevaron a cabo en una celda de vidrio con tres electrodos (Fig. 3.3), como electrodo de referencia se utilizó el de sulfato de mercurio saturado, una barra de grafito como contraelectrodo y el electrodo de trabajo fue el acero AISI 1020. Al igual que para la técnica de Rp, la adquisición de los datos se llevó a cabo con la ayuda del Potenciostato/Galvanostato PARC EG&G modelo 273 acoplado a una computadora personal, con el Software "Softcorr II" M352. Las conexiones eléctricas para esta técnica fueron las utilizadas para la determinación de la resistencia a la polarización, Rp.

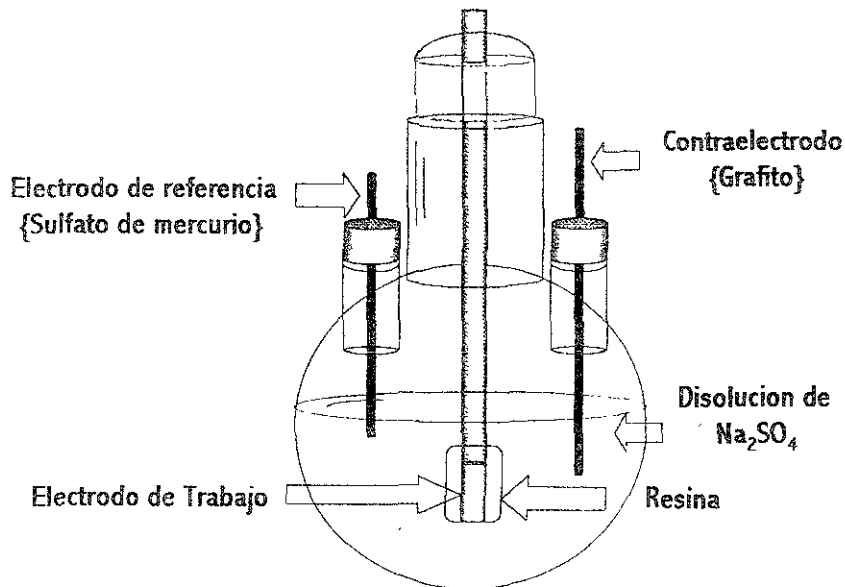


Figura 3.3. Celda electroquímica utilizada en las pruebas de Tafel y Polarización lineal.

3.2.3 Ruido electroquímico.

La técnica de Ruido electroquímico consistió de un monitoreo continuo que tuvo una duración de 7 días, durante los cuales se evaluó el ruido en corriente y potencial de manera simultánea para cada muestra. Diariamente se realizó esta medición durante un lapso de 1 hora por muestra. En la figura 3.4, se observa el montaje utilizado para tales mediciones, en el cual, se colocaron 2 electrodos de trabajo idénticos en una matriz de resina de fabricación comercial, lo que permitió la exposición simultánea de ambos en el medio de sulfato de sodio.

Existen varias formas de medir el ruido electroquímico en voltaje y en corriente. Es posible aplicar una señal constante en corriente, I , y medir el ruido en potencial, E , o viceversa. También se puede medir de manera simultánea el ruido en corriente y potencial en una celda electroquímica bajo el control ZRA (Zero resistance ammeter).

El Potenciostato/Galvanostato Gamry PC3, mide el ruido utilizando ambas técnicas: la potenciostática y la del control ZRA. En los ensayos con ZRA, dos probetas idénticas se encuentran inmersas en la misma solución, la corriente es medida entre los dos electrodos de trabajo los cuáles se mantienen al mismo potencial. El voltaje es medido de manera independiente entre los dos especímenes y el electrodo de referencia.



El arreglo electródico para Ruido consistió de tres electrodos, dos de ellos (los de trabajo), se maquinaron de tal manera que tuvieran características similares o idénticas al momento de las mediciones, el tercero fue el de sulfato de mercurio como electrodo de referencia. Las conexiones eléctricas para esta técnica fueron las siguientes:

Probeta 1: conectada a las terminales roja y blanca del Potencisotato PC3 Gamry.

Probeta 2: conectada a las terminales azul, verde y azul (A/D), del Potencisotato PC3 Gamry.

Electrodo de referencia: conectado a la terminal blanca (A/D), del Potencisotato PC3 Gamry.

La adquisición de los datos y la manipulación de los mismos, se realizó con la ayuda de un Potencisotato/Galvanostato Gamry, Inc, modelo PC3, acoplado a una computadora personal con el software CMS100.

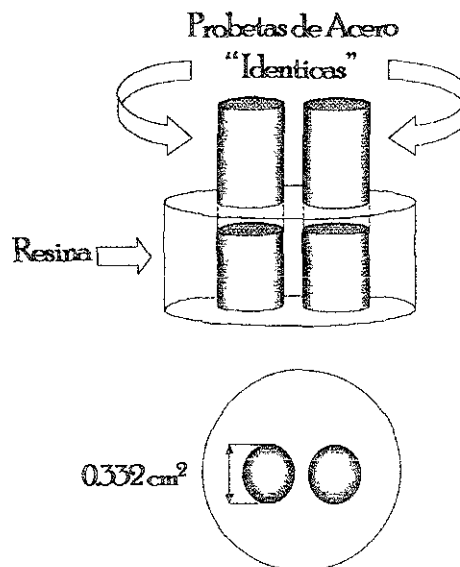


Figura 3.4. Probetas de acero 1020 para Ruido e Impedancia electroquímicas.

3.2.4 Impedancia electroquímica.

Al igual que para la técnica de Ruido electroquímico, la técnica de impedancia electroquímica, consistió de un monitoreo continuo de 7 días de duración, en los cuales el barrido se realizó en la escala de frecuencias, de bajas a altas de 0.05 hasta 100 KHz., para cada muestra. El montaje del electrodo de trabajo fue el mismo que para la técnica de ruido y se observa en la figura 3.4.



El arreglo electrónico para esta técnica consistió de tres electrodos, el electrodo de referencia y el contraelectrodo "cortocircuitados". La adquisición de los datos y la manipulación de los mismos, se realizó con la ayuda de un Potenciostato/Galvanostato Gamry, Inc., Modelo PC3, acoplado a una computadora personal, con el software CMS100, y un Lock-in amplifier Stanford Research Systems, modelo SR810 DSP. (Figura 3.5).

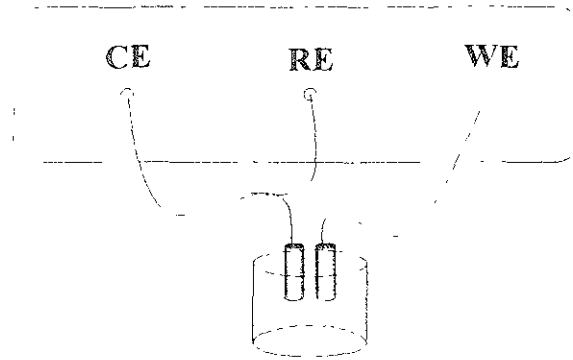


Figura 3.5. Arreglo electrónico para la técnica de impedancia.

Capítulo IV



4.1 RESULTADOS EXPERIMENTALES.

4.1.1 Resistencia a la polarización y curvas de Tafel.

Las pruebas de resistencia a la polarización y Tafel se realizaron para dos condiciones de prueba. La primera consistió en una disolución de sulfato de sodio a diferentes concentraciones en presencia de oxígeno disuelto. El segundo caso correspondió a las mismas disoluciones, pero sin oxígeno, para lo cual, se burbujeo nitrógeno a una celda de vidrio (ver figura 3.3), durante un período aproximado de 18 min.; posteriormente se mantuvo la atmósfera durante el tiempo que duraron las pruebas.

Para las pruebas de resistencia a la polarización y Curvas de Tafel. Se realizaron una serie de cinco pruebas para cada disolución, con la finalidad de observar la variación estadística de los diferentes parámetros determinados.

Para las técnicas de Impedancia Faradaica y Ruido Electroquímico, se realizó un monitoreo continuo durante un período de 7 días. La duración del monitoreo fue de 1hr, se trabajó con las mismas disoluciones que para las técnicas anteriores. A continuación se presenta una serie de tablas y gráficos que muestran los valores obtenidos para cada caso, dependiendo del tipo de prueba.



Resistencia a la polarización con oxígeno disuelto

E_{corr} Hg/HgSO ₄ (mV)	I_{corr} (μA)	R_p (Kohms)	V_{corr} (mpy)
Disolución con 0.0% Na₂SO₄			
pH = 6.96			
-709.2	0.391	164.7	0.178
-715.9	0.373	174.9	0.170
-717.7	0.336	194.2	0.154
-724.6	0.388	168.5	0.177
-729.3	0.384	170.3	0.175
Disolución 0.001% Na₂SO₄ pH = 6.86			
-767.7	2.252	29.04	1.028
-780.2	2.139	30.58	0.976
-787.5	1.853	35.29	0.846
-790.2	1.889	34.62	0.862
-792.6	2.082	31.41	0.950
Disolución 0.01% Na₂SO₄ pH = 6.77			
-802.1	8.053	8.122	3.676
-822.7	6.906	9.471	3.153
-836.6	6.794	9.627	3.101
-844.6	6.529	10.02	2.981
-855.5	6.179	10.59	2.821
Disolución 0.1% Na₂SO₄ pH = 6.76			
-885.2	25.89	2.526	11.82
-915.6	13.75	4.756	6.278
-926.2	12.19	5.365	5.566
-941.5	22.14	2.954	10.11
-959.5	13.36	4.897	6.097
Disolución 0.2% Na₂SO₄ pH = 6.74			
-970.8	12.30	5.373	5.598
-976.2	12.45	5.254	5.683
-980.7	12.18	5.370	5.561
-984.2	12.45	5.253	5.684
-987.1	12.22	5.354	5.577
Disolución 0.4% Na₂SO₄ pH = 6.70			
-961.6	17.74	3.688	8.100
-966.5	17.91	3.652	8.175
-971.0	17.65	3.705	8.059
-974.7	17.69	3.698	8.074
-978.3	17.67	6.831	7.793
Disolución 1.0% Na₂SO₄ pH = 6.64			
-1006	22.35	2.926	10.21
-1012	21.99	2.974	10.04
-1015	22.63	2.890	10.33
-1018	22.19	2.947	10.13
-1023	19.94	2.280	9.103

Tabla 4.1. Parámetros cinéticos correspondientes a la prueba de Polarización lineal, en presencia de oxígeno.



Resistencia a la polarización sin oxígeno disuelto

$E_{corr} \text{Hg/HgSO}_4$ (mV)	I_{corr} (μA)	R_p (Kohms)	V_{corr} (mpy)
Disolución 0.0% Na₂SO₄ pH = 6.96			
-818.7	0.619	105.6	0.282
-814.9	0.628	104.0	0.287
-814.5	0.665	98.27	0.303
-818.1	0.679	96.21	0.310
-823.1	0.680	96.16	0.310
Disolución 0.001% Na₂SO₄ pH = 6.86			
-875.7	1.306	50.09	0.596
-880.7	1.224	53.45	0.558
-883.1	1.207	54.17	0.551
-884.6	1.131	57.83	0.516
-885.8	1.218	53.30	0.555
Disolución 0.01% Na₂SO₄ pH = 6.77			
-915.5	2.933	22.30	1.339
-918.5	2.825	23.16	1.289
-919.1	2.804	23.33	1.280
-916.7	2.725	24.0	1.244
-913.6	2.873	22.76	1.312
Disolución 0.1% Na₂SO₄ pH = 6.76			
-970.6	8.826	7.411	4.029
-979.0	8.465	7.7266	3.865
-986.3	8.300	7.88	3.789
-992.1	8.160	8.015	3.725
-997.9	8.197	7.979	3.742
Disolución 0.2% Na₂SO₄ pH = 6.74			
-997.3	46.68	1.401	21.31
-1017	46.18	1.416	21.08
-1029	44.28	1.477	20.21
-1035	45.10	1.450	20.59
-1054	35.98	1.818	16.43
Disolución 0.4% Na₂SO₄ pH = 6.70			
-1041	7.668	8.530	3.500
-1049	8.175	8.001	3.732
-1060	8.107	8.068	3.701
-1067	8.868	7.376	4.048
-1082	7589	8.619	3.464
Disolución 1.0% Na₂SO₄ pH = 6.64			
-1138	4.204	15.56	1.919
-1142	3.931	16.64	1.794
-1146	3.567	18.34	1.628
-1148	3.591	18.21	1.639
-1147	3.755	17.42	1.714

Tabla 4.2. Parámetros cinéticos correspondientes a la prueba de Polarización lineal, en ausencia de oxígeno.



Curvas de Tafel con oxígeno disuelto			
Disolución 0.0% Na₂SO₄ pH = 6.96			
E_{corr} Hg/HgSO ₄	I_{corr} (μA)	β_a/β_c	V_{corr} (mpy)
-691.2	13.26	29.9 -- 1.502	6.052
-718.3	3.615	1.077 -- 1.121	1.650
-697.9	2.038	0.661 -- 0.752	0.930
-727.9	2.068	0.682 -- 0.799	0.944
-709.9	2.831	1.25 -- 1.14	0.970
Disolución 0.001% Na₂SO₄ pH 6.86			
-746.6	7.601	0.528 -- 0.452	3.47
-783.5	8.716	0.631 -- 0.597	3.979
-785.6	8.741	0.647 -- 0.564	3.99
-783.9	8.567	0.628 -- 0.556	3.911
-784.0	8.011	0.592 -- 0.524	3.657
Disolución 0.01% Na₂SO₄ pH = 6.77			
-823.9	17.94	0.324 -- 0.417	8.190
-856.4	17.94	0.313 -- 0.510	8.188
-869.2	18.16	0.315 -- 0.578	8.290
-875.2	18.08	0.316 -- 0.618	8.256
-852.1	25.98	0.414 -- 0.353	11.86
Disolución 0.1% Na₂SO₄ pH 6.76			
-834.7	9.68	0.151 -- 0.165	4.419
-898.6	21.60	0.188 -- 0.897	9.860
-926.7	22.15	0.191 -- 0.811	10.11
-945.1	17.44	0.178 -- 0.753	7.963
-951.8	18.95	0.179 -- 0.980	8.651
Disolución 0.2% Na₂SO₄ pH 6.74			
-904.1	17.10	0.172 -- 0.454	7.804
-927.2	17.09	0.178 -- 0.392	7.801
-951.8	17.00	0.174 -- 0.364	7.761
-965.4	17.61	0.156 -- 0.324	8.038
-972.5	19.46	0.153 -- 0.473	8.882
Disolución 0.4% Na₂SO₄ pH 6.70			
-965.8	17.69	0.152 -- 0.504	8.076
-983.3	19.66	0.148 -- 0.521	8.974
-995.7	26.01	0.148 -- 0.699	11.870
-1014	23.11	0.139 -- 0.674	10.55
-1029	21.64	0.135 -- 0.479	9.879
Disolución 1.0% Na₂SO₄ pH = 6.64			
-1006	35.54	0.138 -- 62.75	16.23
-1053	25.74	0.117 -- 26.13	11.75
-985.7	25.87	0.168 -- 0.128	11.81
-1022	24.22	0.20 -- 0.118	11.06
-1061	17.18	0.107 -- 0.352	7.842

Tabla 4.3. Parámetros cinéticos correspondientes a la prueba de curvas de Tafel, en presencia de oxígeno.



Resultados de las curvas de Tafel sin oxígeno disuelto

E_{corr} (mV)	I_{corr} (μ A)	Ba/Bc (V/década)	V_{corr} (mpy)
Disolución 0.0% Na₂SO₄ pH = 6.96			
-807.6	3.684	1.21 - 1.19	1.682
-805.5	8.539	5.17 - 1.68	3.898
-834.7	2.476	1.198 - 0.910	1.130
-796.8	1.648	0.750 - 0.698	0.752
-794.1	2.531	0.912 - 0.923	1.155
Disolución 0.001% Na₂SO₄ pH = 6.86			
-853.8	1.441	0.267 - 0.253	0.657
-864.2	1.174	0.283 - 0.272	0.535
-844.7	2.345	0.253 - 0.304	1.070
-860.4	2.010	0.243 - 0.287	0.917
-875.0	1.603	0.231 - 0.241	0.731
Disolución 0.01% Na₂SO₄ pH = 6.77			
-1024	---	---	---
-1033	1.77	0.209 - 0.083	0.183
-979.2	2.056	0.195 - 0.087	0.938
-1020	3.54	0.247 - 0.094	1.616
-1012	1.398	0.168 - 0.074	0.638
Disolución 0.1% Na₂SO₄ pH = 6.76			
-1007	0.203	0.076 - 0.078	0.092
-1001	0.0138	0.094 - 0.121	0.633
-1044	1.600	0.168 - 0.1104	0.730
-1085	1.611	0.095 - 0.083	0.735
-1114	8.973	0.125 - 0.241	4.096
Disolución 0.2% Na₂SO₄ pH = 6.74			
-1048	0.4018	0.101 - 0.69	0.183
-1072	0.7835	0.117 - 0.73	0.357
-1085	1.833	0.136 - 0.081	0.836
-1090	3.157	0.145 - 0.102	0.144
-1094	4.647	0.142 - 0.145	2.121
Disolución 0.4% Na₂SO₄ pH = 6.70			
-1081	10.73	0.121 - 0.150	4.897
-1124	11.46	0.118 - 0.179	5.230
-1148	8.915	0.112 - 0.146	4.070
-1197	4.973	0.118 - 0.138	2.270
-1188	6.609	0.116 - 0.107	3.017
Disolución 1.0% Na₂SO₄ pH = 6.64			
-1154	3.223	0.118 - 0.076	1.471
-1179	5.553	0.114 - 0.100	2.535
-1200	5.202	0.112 - 0.101	2.375
-1216	4.420	0.113 - 0.099	2.018
-1214	4.976	0.108 - 0.0917	2.272

Tabla 4.4. Parámetros cinéticos correspondientes a la prueba de curvas de Tafel, en ausencia de oxígeno.



Tomando en cuenta el total de datos adquiridos para estas pruebas, es posible hacer una síntesis de los mismos, al tomar los valores estadísticos de los diferentes parámetros determinados para cada prueba.

4.1.2 Resistencia a la polarización con oxígeno disuelto.

Parámetro	$E_{corr}(mV)$	$I_{corr}(\mu A/cm^2)$	R_p (Kohms)	V_{corr}
		Solución 0.0%		
Media	-719.34	0.374	174.52	0.170
D. Estándar	6.988	0.020	10.372	0.008
		Solución 0.001%		
Media	-783.64	2.043	32.188	0.932
D. Estándar	8.990	0.151	2.393	0.689
		0.01%		
Media	-832.3	6.892	9.566	3.146
D. Estándar	18.505	0.632	0.818	0.288
		0.1%		
Media	-925.6	17.466	4.099	7.974
D. Estándar	25.038	5.501	1.136	2.512
		0.2%		
Media	-979.8	12.32	5.320	5.620
D. Estándar	5.786	0.112	0.055	0.052
		0.4%		
Media	-970	17.732	4.314	8.040
D. Estándar	5.897	0.093	1.258	0.129
		1.0%		
Media	-1014.8	21.82	2.803	9.962
D. Estándar	5.706	0.963	0.263	0.440

4.1.3 Resistencia a la polarización sin oxígeno disuelto.

Solución	$E_{corr}(mV)$	$I_{corr}(\mu A/cm^2)$	R_p (Kohms)	V_{corr}
		Solución 0.0%		
Media	-17.86	0.654	100.048	0.298
D. Estándar	3.473	0.028	4.456	0.013
		Solución 0.001%		
Media	-881.98	1.217	53.768	0.555
D. Estándar	3.993	0.062	2.761	0.028
		0.01%		
Media	-916.68	2.832	23.11	1.292
D. Estándar	2.238	0.077	0.636	0.035
		0.1%		
Media	-985.18	8.389	7.802	3.83
D. Estándar	10.743	0.271	0.245	0.123
		0.2%		
Media	-1026.46	43.644	1.512	19.924
D. Estándar	21.080	4.384	0.173	1.999
		0.4%		
Media	-1059.8	8.081	8.118	3.689
D. Estándar	15.927	0.510	0.496	0.233
		1.0%		
Media	-1144.2	3.809	17.234	1.7388
D. Estándar	4.147	0.264	1.158	0.120



4.1.4 Curvas de Tafel con oxígeno disuelto.

Solución	$E_{corr}(mV)$	$I_{corr}(\mu A/cm^2)$	$V_{corr}(mpy)$
		Solución 0.0%	
Media	-709.04	4.762	2.109
D. Estándar	14.870	4.794	2.225
		Solución 0.001%	
Media	-776.72	8.327	3.801
D. Estándar	16.856	0.501	0.229
		Solución 0.01%	
Media	-855.36	19.62	8.956
D. Estándar	19.916	3.556	1.623
		Solución 0.1%	
Media	-911.38	17.964	8.2
D. Estándar	47.562	5.015	2.289
		Solución 0.2%	
Media	-944.2	17.652	8.057
D. Estándar	28.306	1.038	0.473
		Solución 0.4%	
Media	-997.56	21.622	9.869
D. Estándar	24.870	3.192	1.456
		Solución 1.0%	
Media	-1025.54	25.71	11.738
D. Estándar	31.59	6.550	2.992

4.1.5 Curvas de Tafel sin oxígeno disuelto.

Solución	$E_{corr}(mV)$	$I_{corr}(\mu A/cm^2)$	$V_{corr}(mpy)$
		Solución 0.0%	
Media	-807.74	3.775	1.723
D. Estándar	16.105	2.759	1.259
		Solución 0.001%	
Media	-859.62	1.714	0.782
D. Estándar	11.342	0.464	0.212
		Solución 0.01%	
Media	-1013.64	2.191	0.843
D. Estándar	20.684	0.938	0.601
		Solución 0.1%	
Media	-1050.2	2.480	1.257
D. Estándar	49.0	3.706	1.609
		Solución 0.2%	
Media	-1077.8	2.16446	0.728
D. Estándar	18.606	1.751	0.825
		Solución 0.4%	
Media	-1147.6	8.537	3.896
D. Estándar	47.605	2.734	1.247
		Solución 1.0%	
Media	-1192.6	4.674	2.134
D. Estándar	26.149	0.91	0.415



4.2 GRÁFICAS DE POLARIZACIÓN LINEAL EN PRESENCIA OXÍGENO.

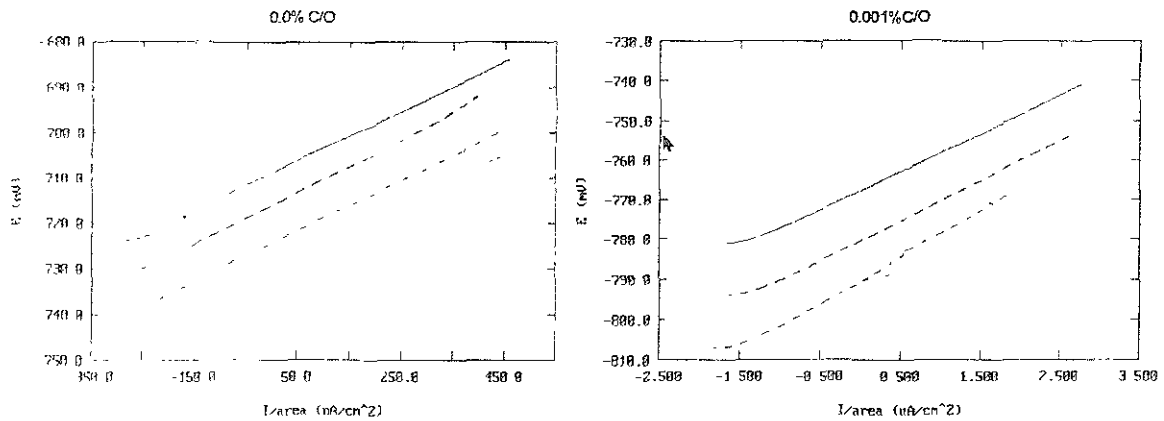


Figura 4. 1. Solución de 0.0% Na_2SO_4 . Figura 4.2. Solución de 0.001% Na_2SO_4 .

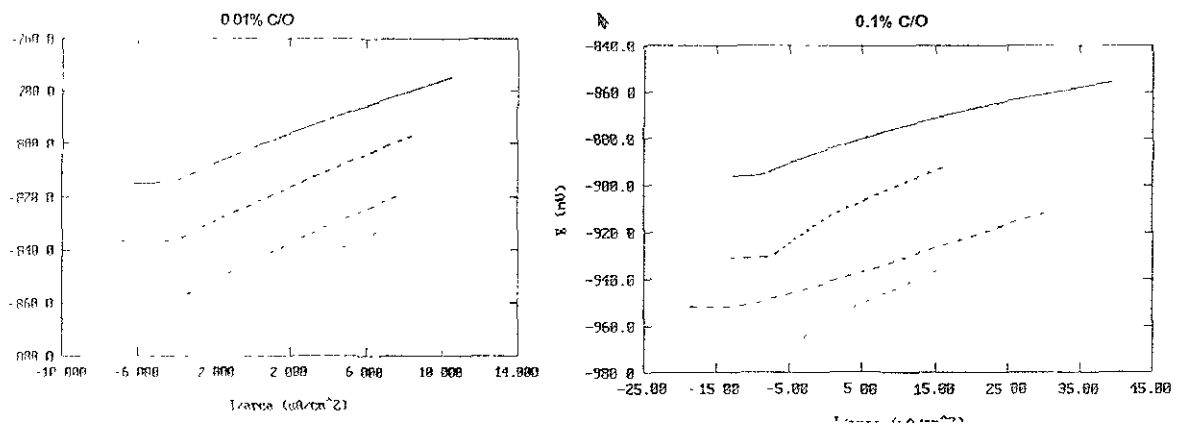


Figura 4.3. Solución de 0.01% Na_2SO_4 . Figura 4.4. Solución de 0.1% Na_2SO_4 .

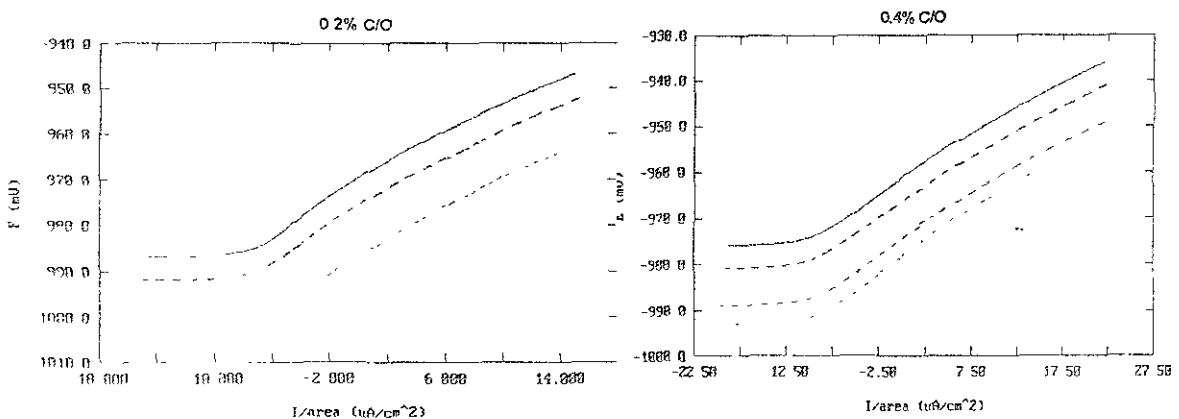


Figura 4.5. Solución de 0.2% Na_2SO_4 . Figura 4.6. Solución de 0.4% Na_2SO_4 .

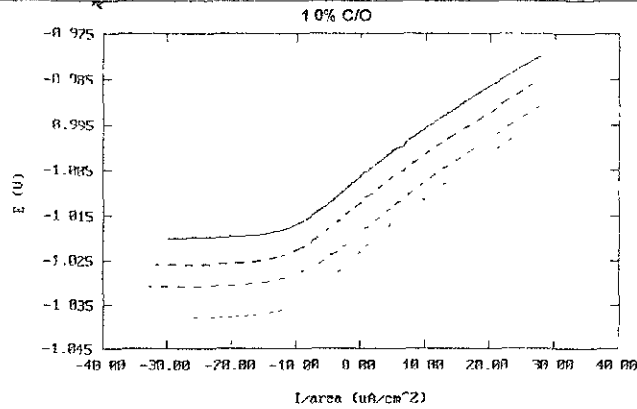


Figura 4.7. Solución de 1.0% Na₂SO₄.

4.3 GRÁFICAS DE RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN EN AUSENCIA DE OXÍGENO.

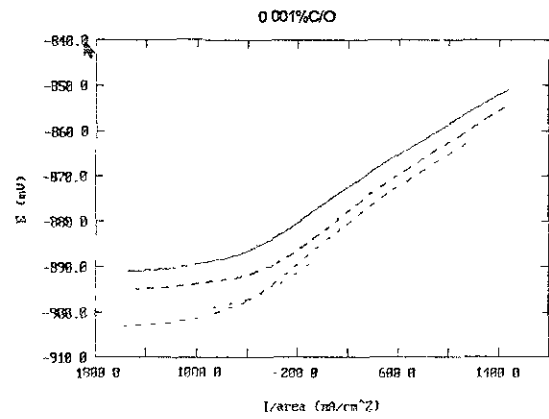
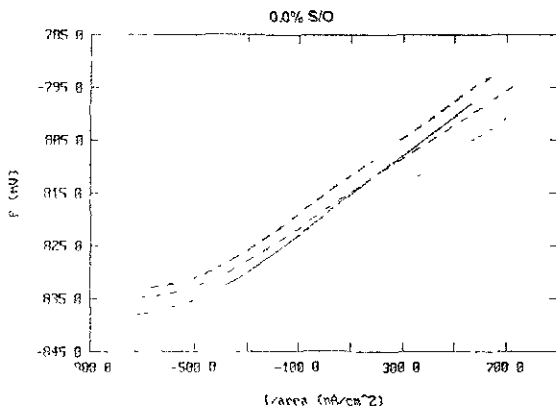


Figura 4.8. Solución 0.0% Na₂SO₄. Figura 4.9. Solución 0.001% Na₂SO₄.

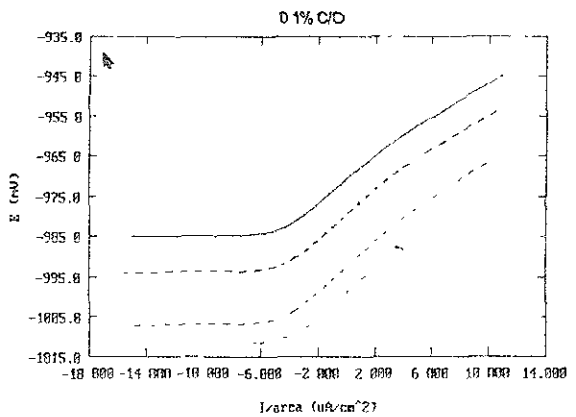
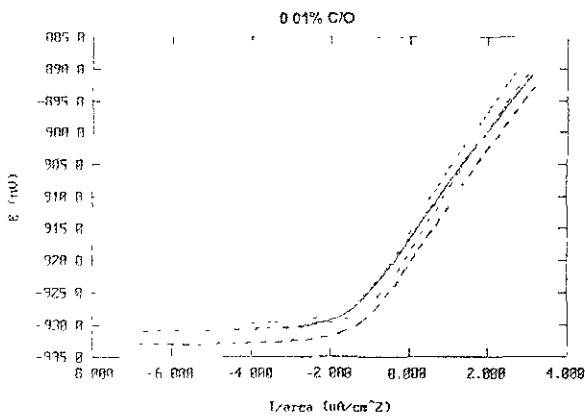


Figura 4.10. Solución 0.01% Na₂SO₄. Figura 4.11. Solución 0.1% Na₂SO₄.

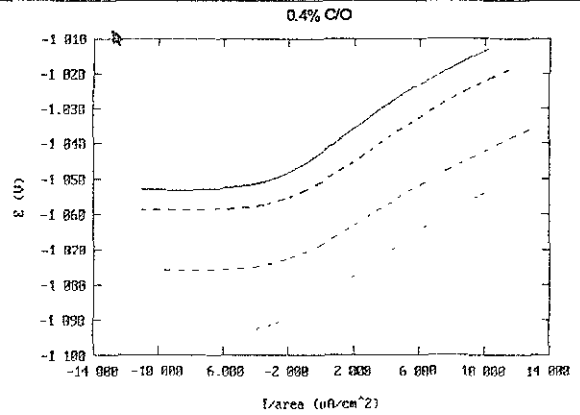
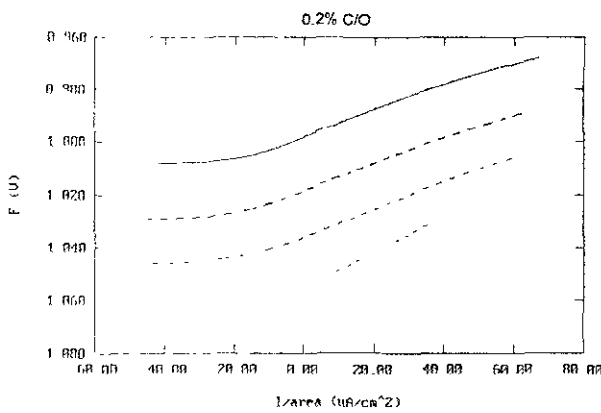


Figura 4.12. Solución 0.2% Na_2SO_4 . Figura 4.13. Solución 0.4% Na_2SO_4 .

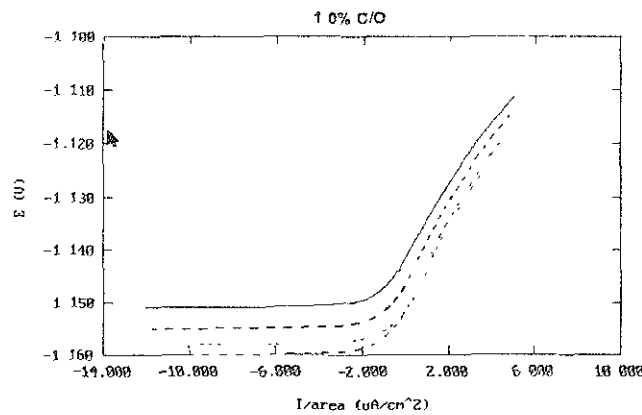


Figura 4.14. Solución 1.0% Na_2SO_4 .

4.4 CURVAS DE TAFEL EN PRESENCIA DE OXÍGENO.

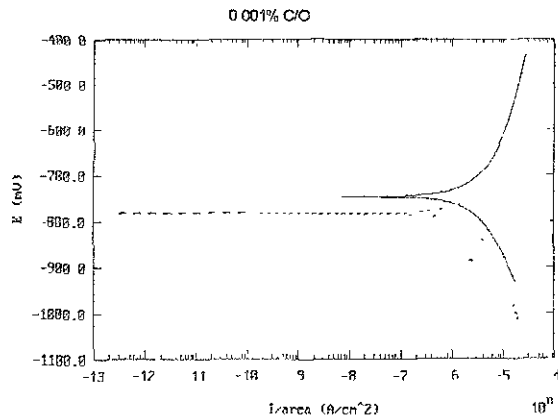
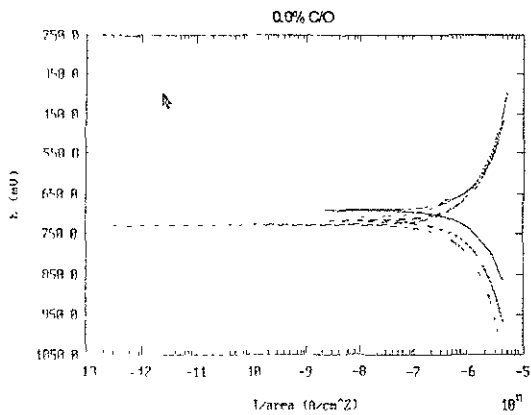


Figura 4.15. Solución de 0.0% Na_2SO_4 . Figura 4.16. Solución de 0.001% Na_2SO_4 .

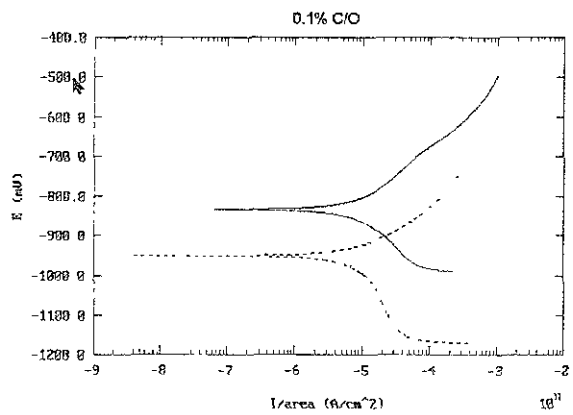
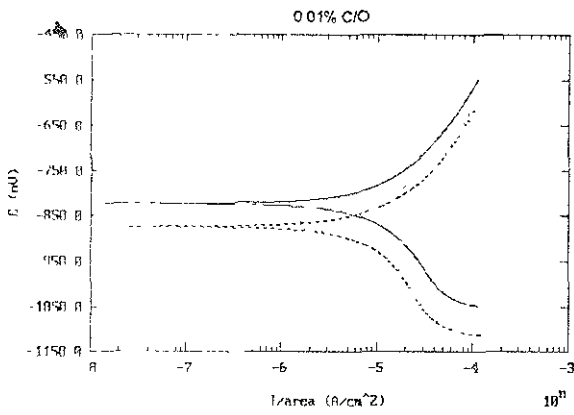


Figura 4.17. Solución de 0.01% Na_2SO_4 . **Figura 4.18.** Solución de 0.1% Na_2SO_4 .

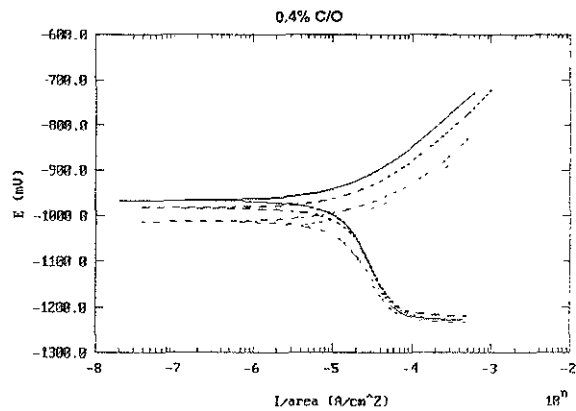
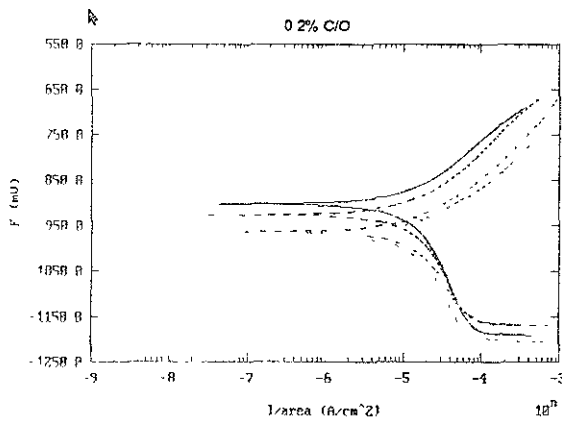


Figura 4.19. Solución de 0.2% Na_2SO_4 . **Figura 4.20.** Solución de 0.4% Na_2SO_4 .

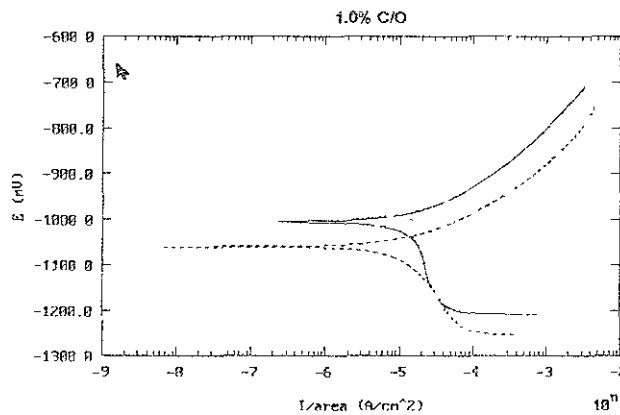


Figura 4.21. Solución de 1.0% Na_2SO_4 .



4.5 CURVAS DE TAFEL EN AUSENCIA DE OXÍGENO.

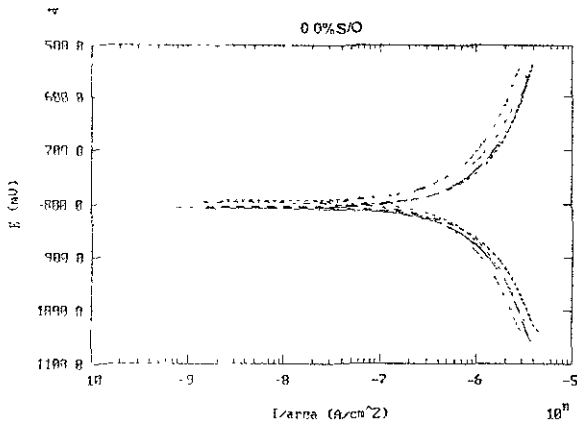


Figura 4.22. Solución 0.0% Na₂SO₄.

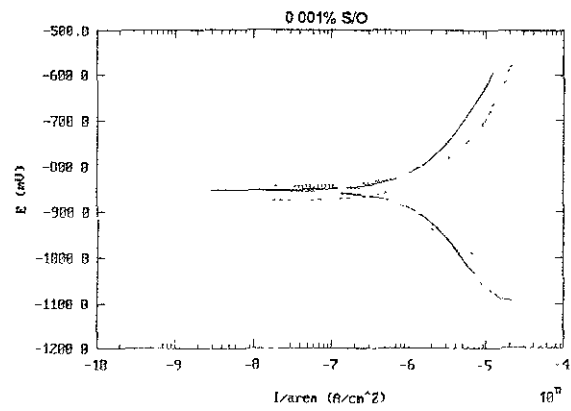


Figura 4.23. Solución 0.001% Na₂SO₄.

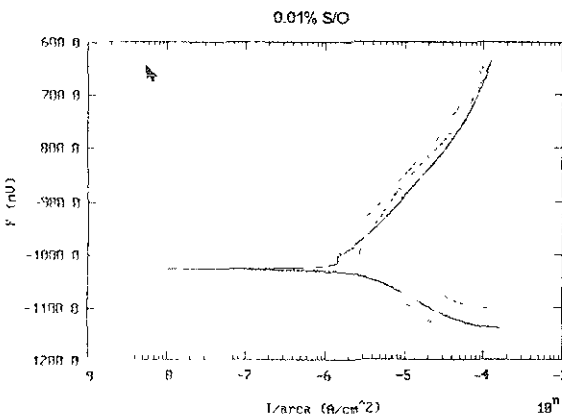


Figura 4.24. Solución 0.01% Na₂SO₄.

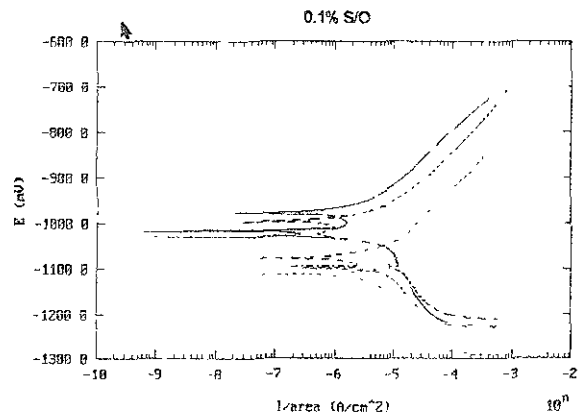


Figura 4.25. Solución 0.1% Na₂SO₄.

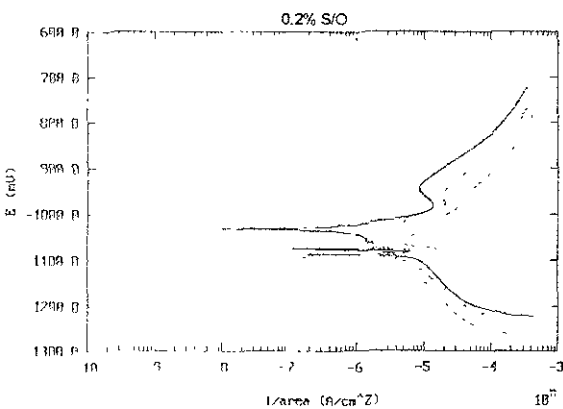


Figura 4.26. Solución 0.2% Na₂SO₄.

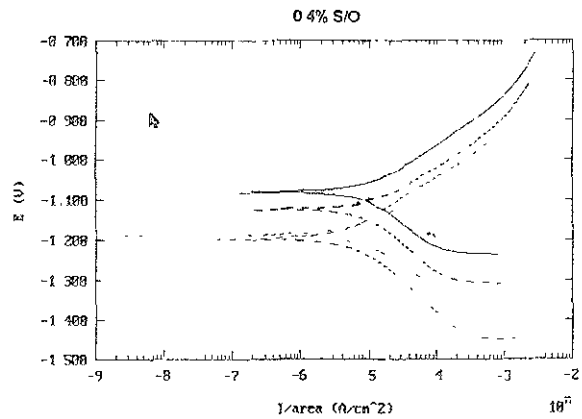


Figura 4.27. Solución 0.4% Na₂SO₄.

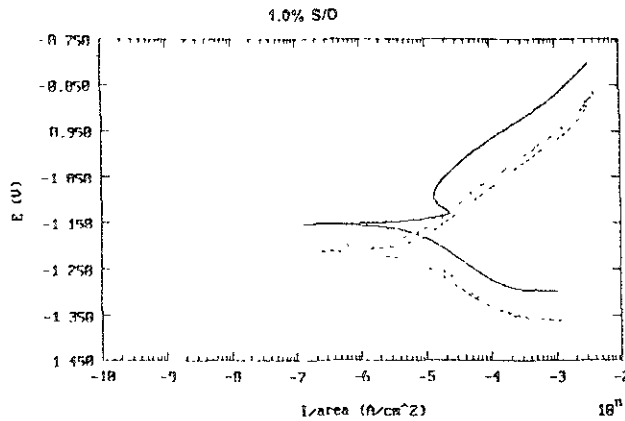
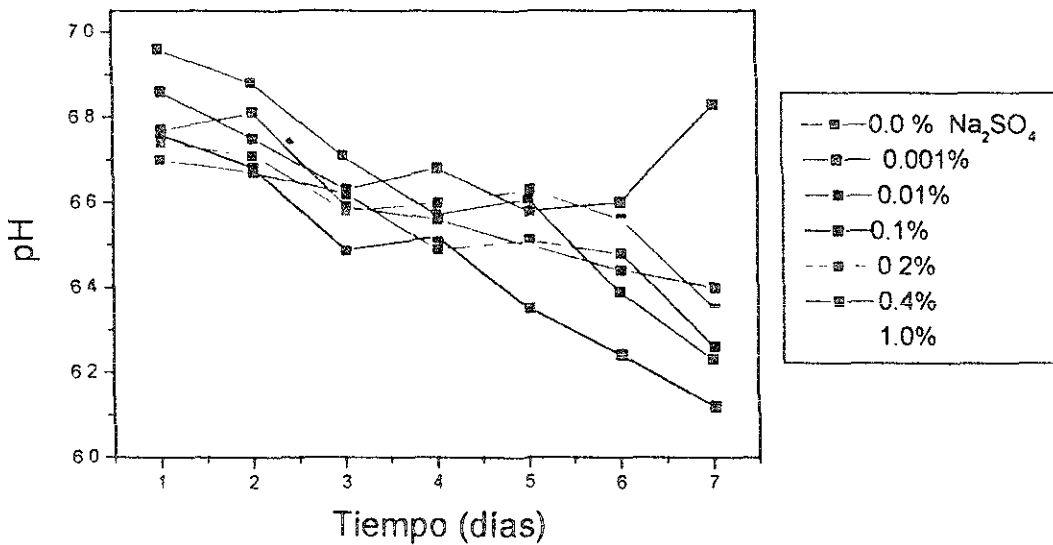


Figura 4.28. Solución 1.0% Na₂SO₄.

Uno de los parámetros que se esperaba variara en función de la concentración es el de pH, para las soluciones que se trabajaron se obtuvo la siguiente grafica que muestra tal comportamiento:



A continuación se presentan las gráficas correspondientes a la variación de los diferentes parámetros determinados para cada prueba como son:

- El potencial de corrosión
- La velocidad de corrosión
- La resistencia a la polarización



4.6 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN EN PRESENCIA DE OXÍGENO.

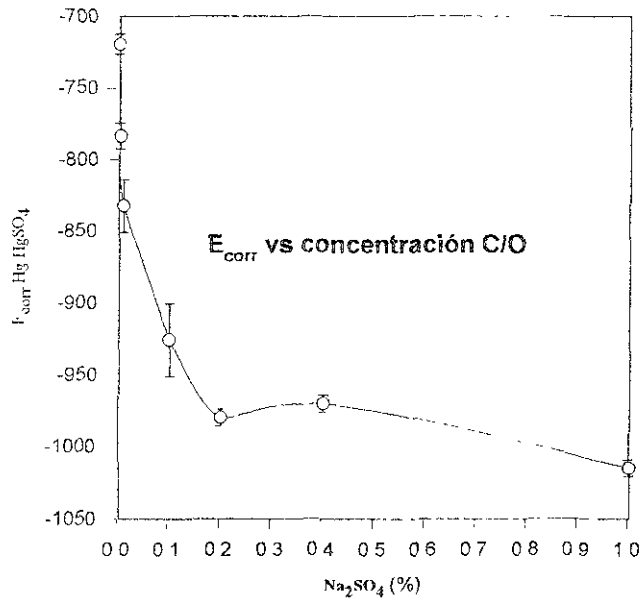


Figura 4. 29. Variación del potencial de corrosión en función de la concentración de sulfatos.

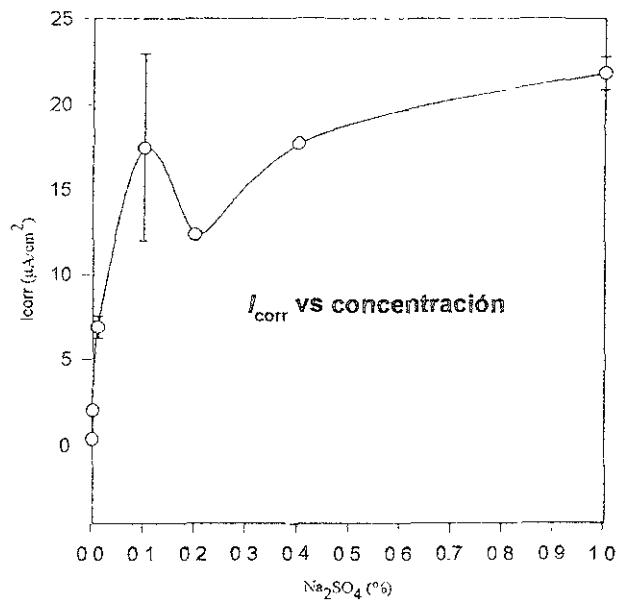


Figura 4. 30. Variación de la densidad de corriente de corrosión en función de la concentración de sulfatos.

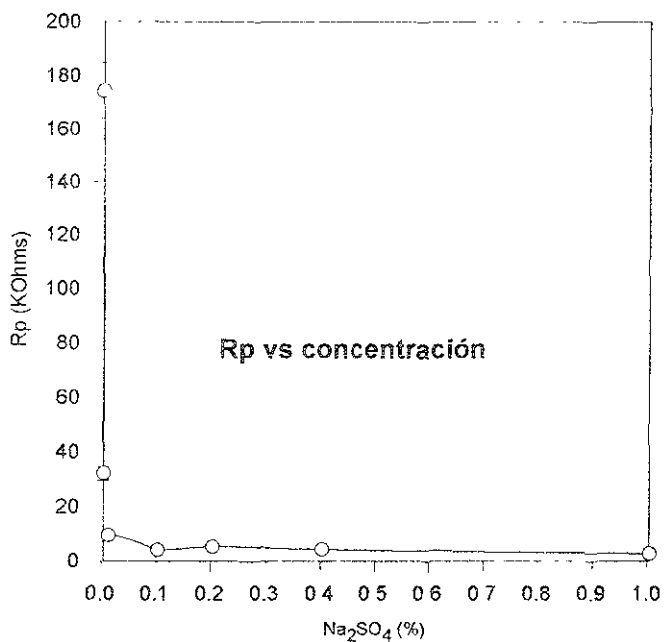


Figura 4. 31. Variación de la rp en función de la concentración de sulfatos.

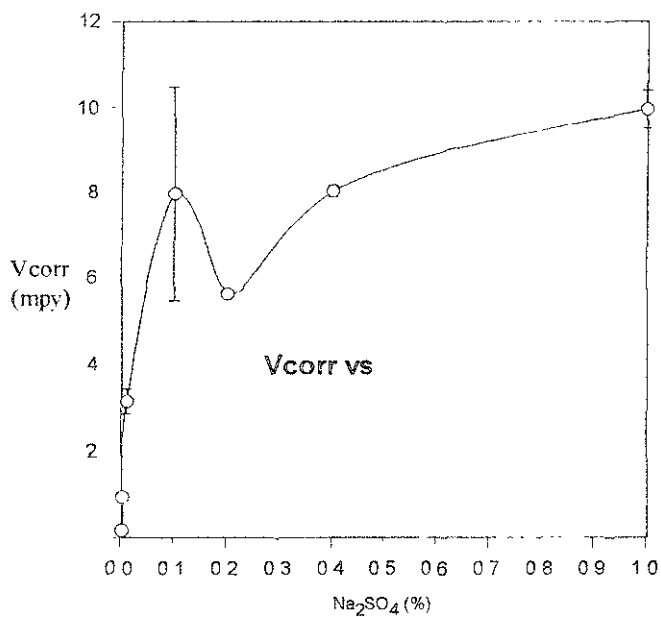


Figura 4.32. Variación de la velocidad de corrosión en función de la concentración de sulfatos.



4.7 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN EN AUSENCIA DE OXÍGENO.

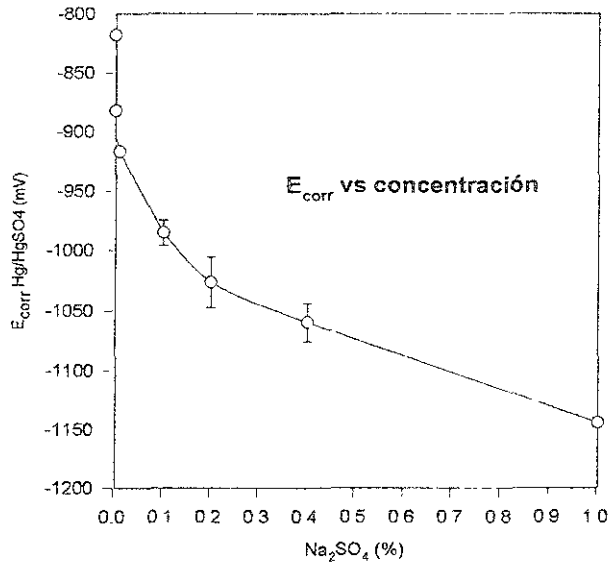


Figura 4. 33. Variación del potencial de corrosión en función de la concentración de sulfatos.

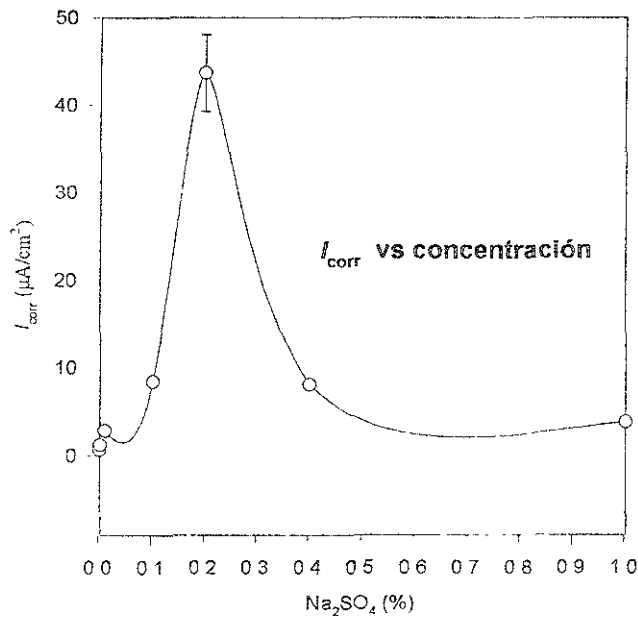


Figura 4.34. Variación de la densidad de corriente de corrosión en función de la concentración de sulfatos.

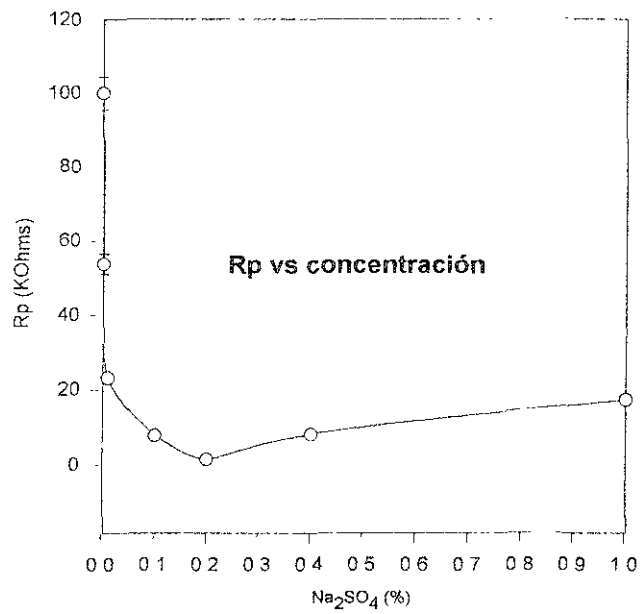


Figura 4.35. Variación de la rp en función de la concentración de sulfatos.

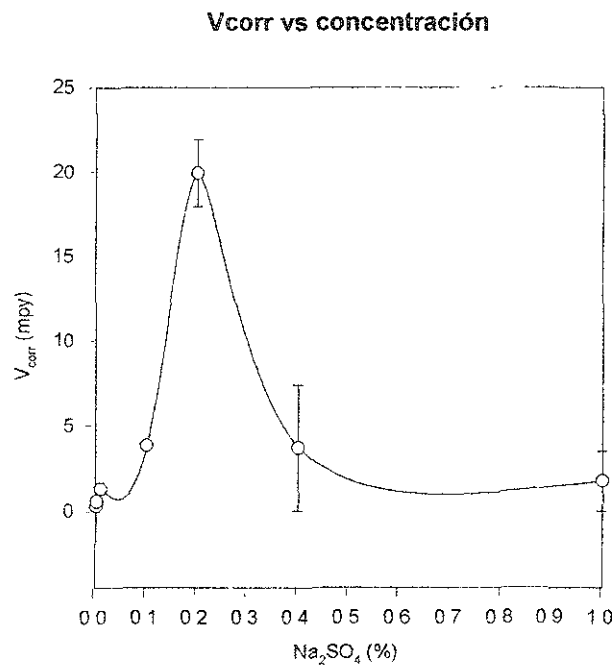


Figura 4.36. Variación de la velocidad de corrosión en función de la concentración de sulfatos.



4.8 CURVAS DE TAFEL EN PRESENCIA DE OXIGENO.

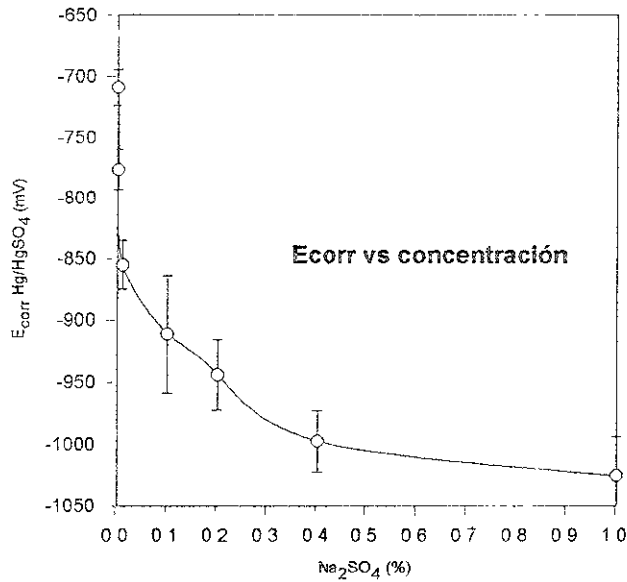


Figura 4.37. Variación del potencial de corrosión en función de la concentración de sulfatos.

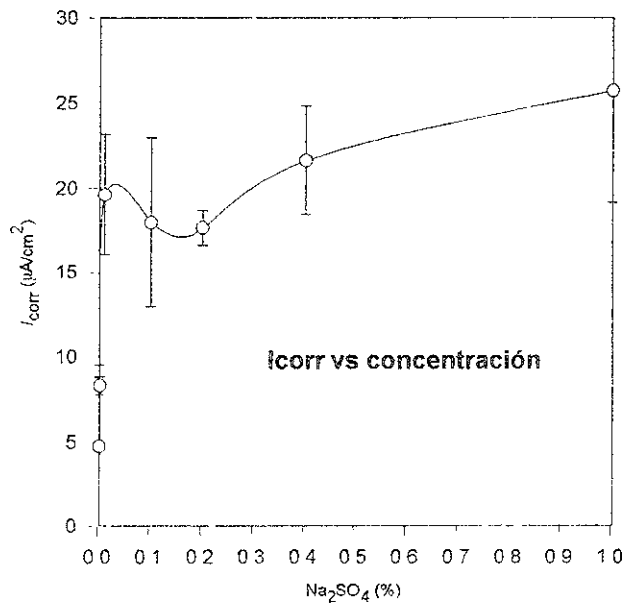


Figura 4.38. Variación de la densidad de corriente de corrosión en función de la concentración de sulfatos.



4.9 CURVAS DE TAFEL EN AUSENCIA DE OXIGENO.

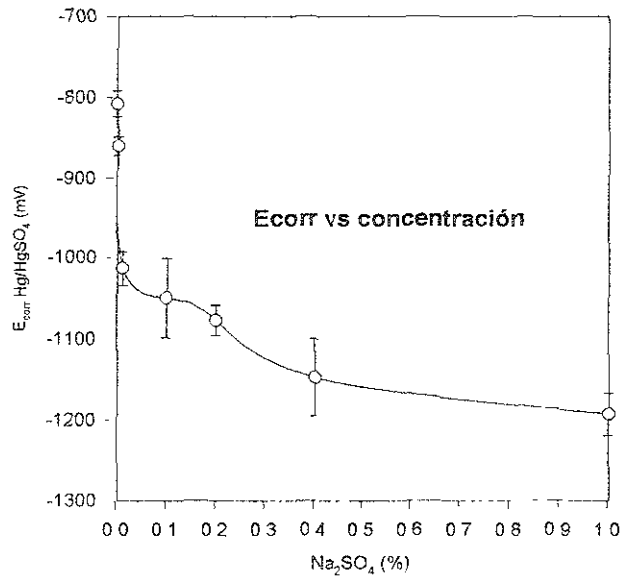


Figura 4.39. Variación del potencial de corrosión en función de la concentración de sulfatos.

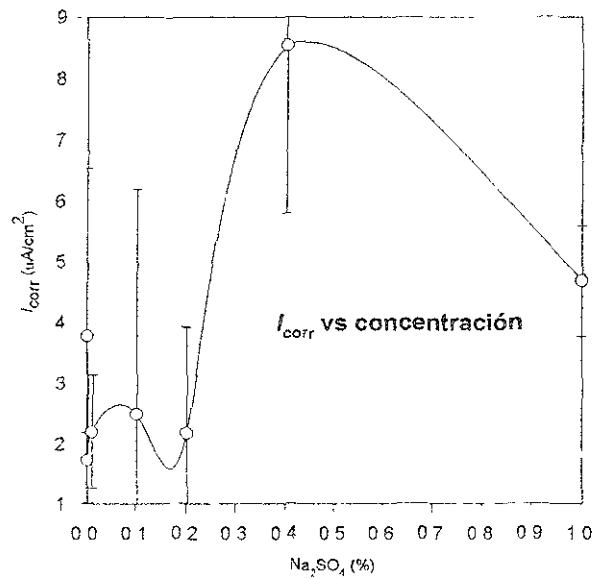


Figura 4.40. Variación de la densidad de corriente de corrosión en función de la concentración de sulfatos.

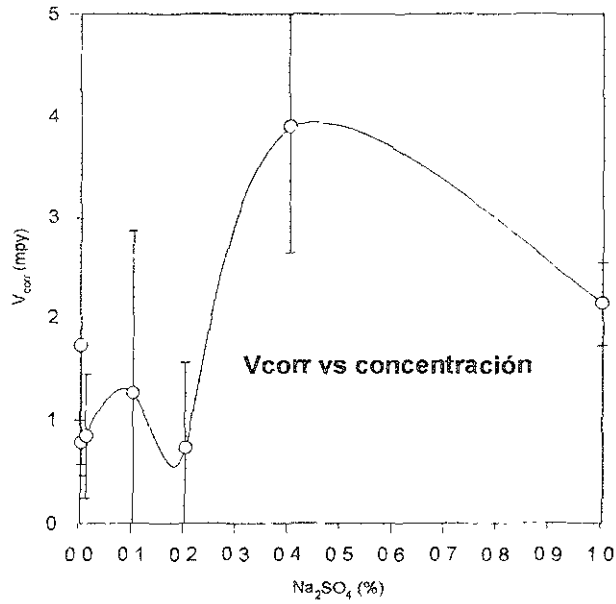
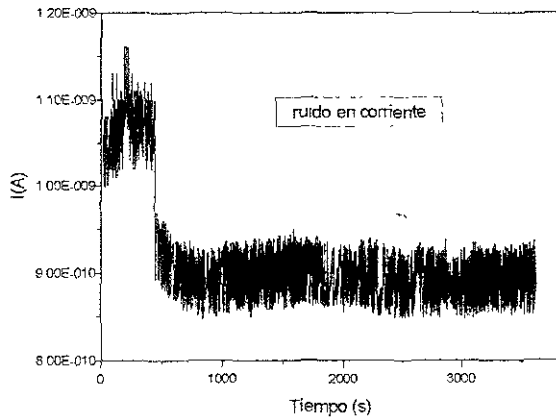
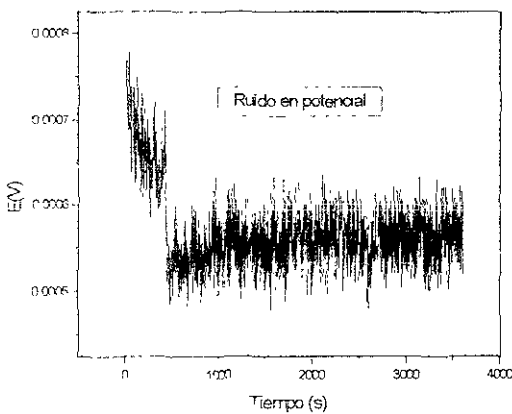


Figura 4.41. Variación de la velocidad de corrosión en función de la concentración de sulfatos.

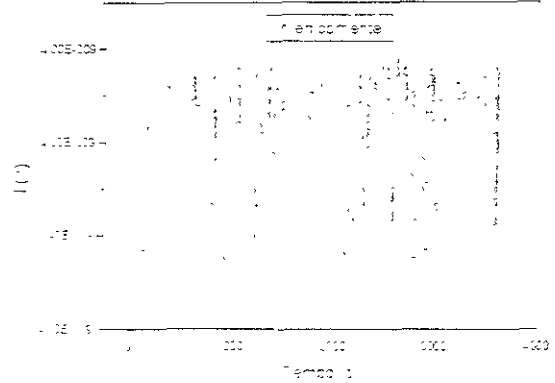
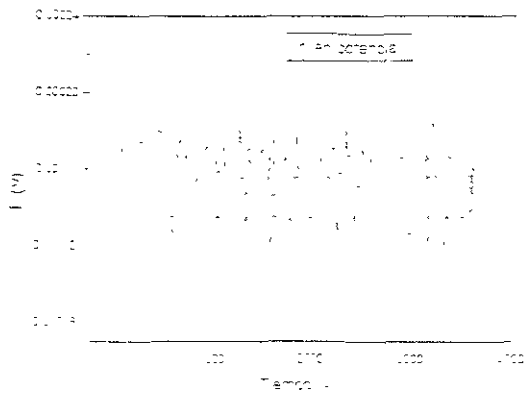
4.10 SERIES DE TIEMPO.

Series de tiempo en corriente y potencial para el acero 1020 inmerso en una Disolución de Na₂SO₄ a diferentes concentraciones.

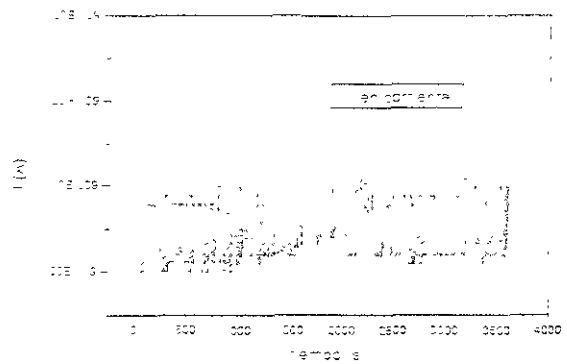
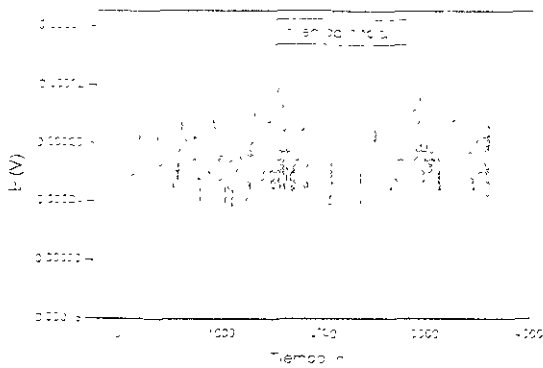
Solución 0.0% Na₂SO₄ 1er. Día.



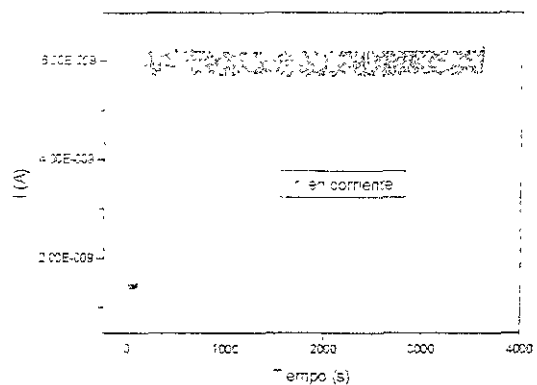
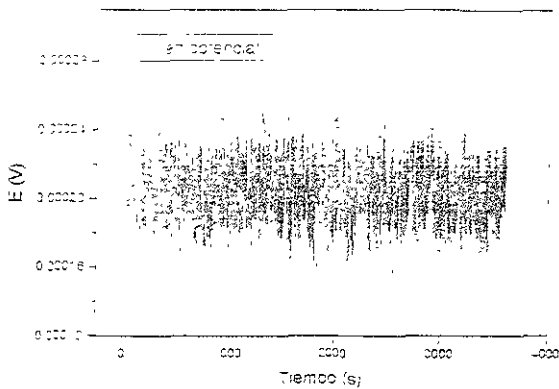
Solución 0.0% Na_2SO_4 7o. Día.



Solución 0.001% 1er. Día.

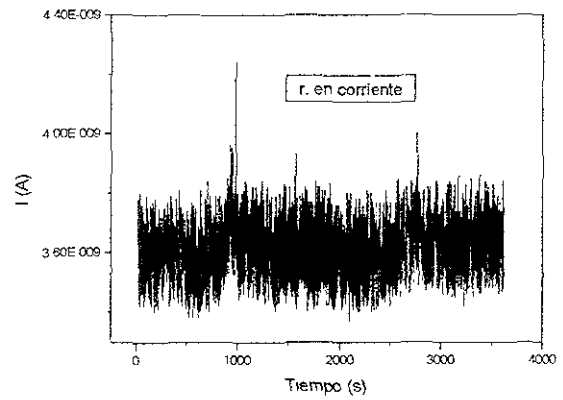
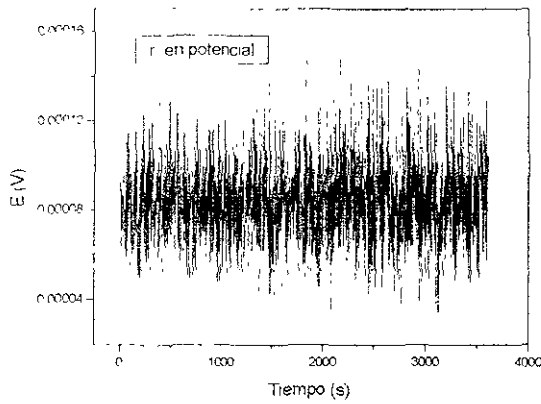


Solución 0.001% 7o. Día.

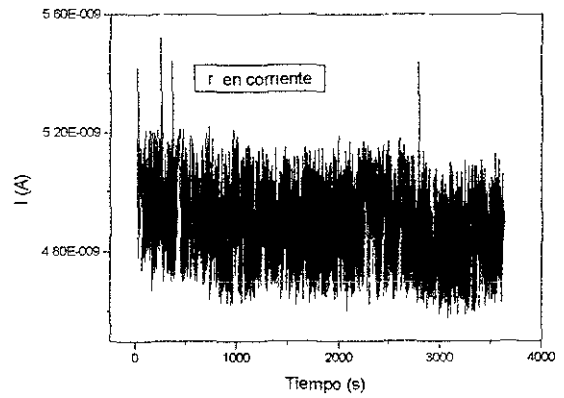
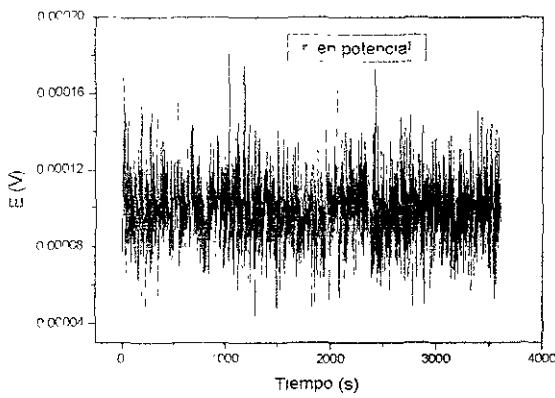




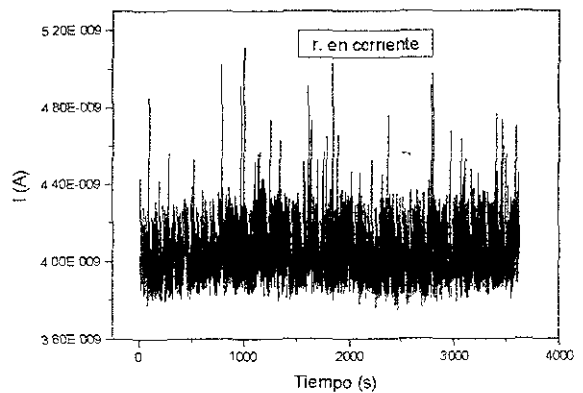
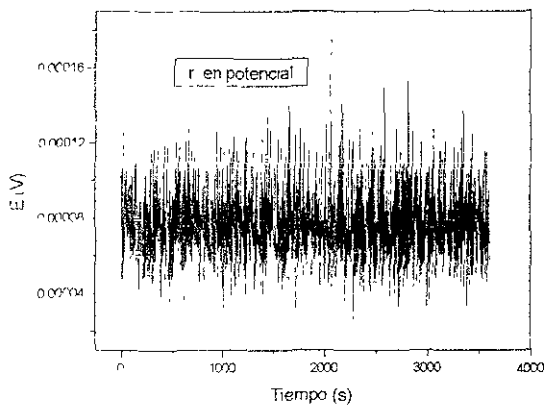
Solución 0.01%, 1er día



Solución 0.01%, 7º. Día

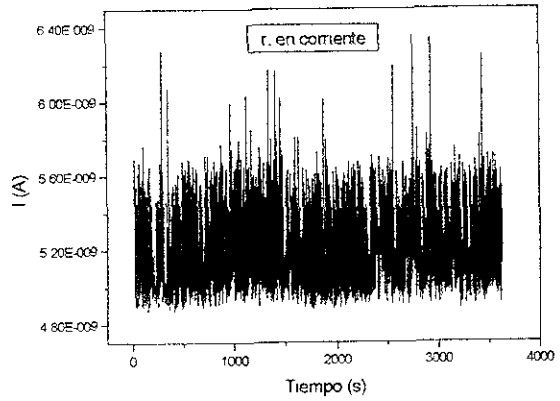
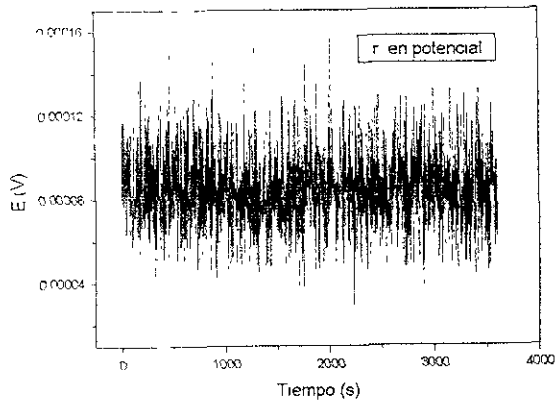


Solución 0.1% 1er día.

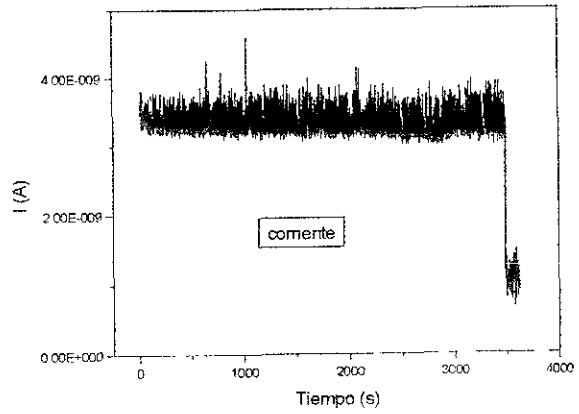
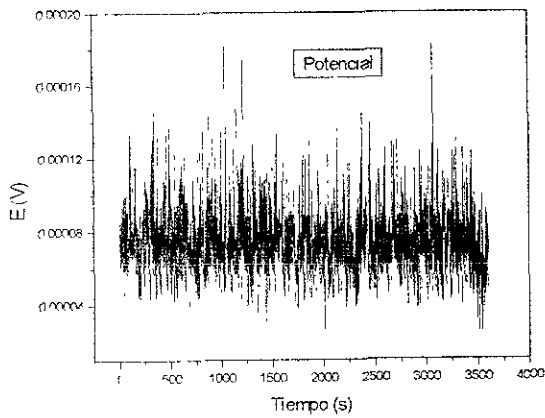




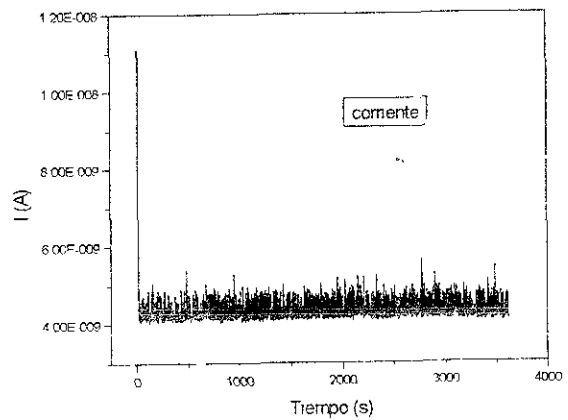
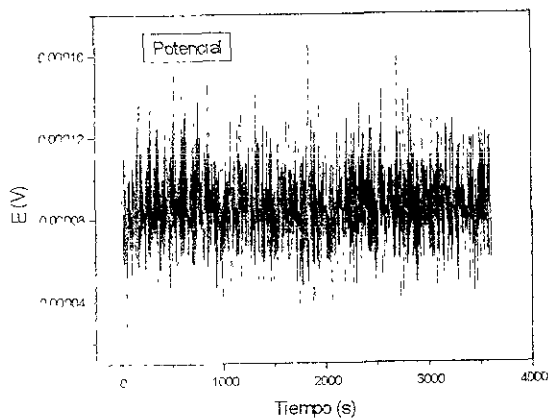
Solución 0.1%, 7° día.



Solución 0.2% Na₂SO₄ 1er día.

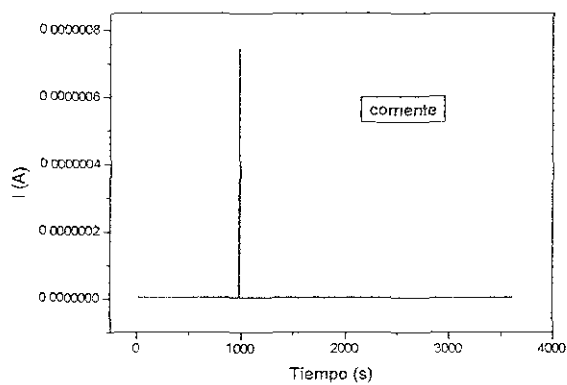
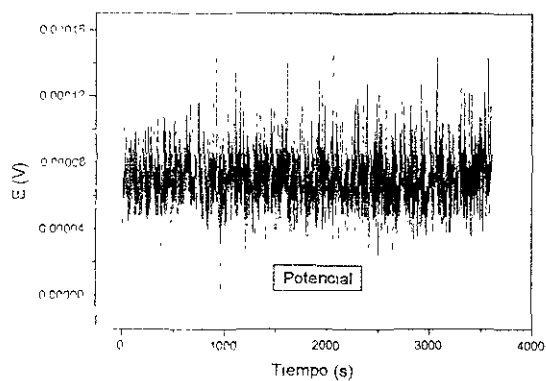


Solución 0.2% Na₂SO₄ 7° día.

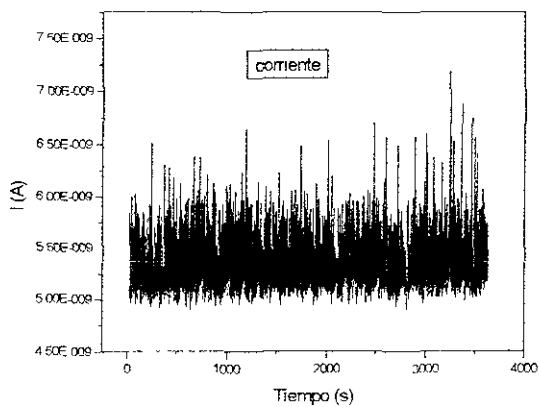
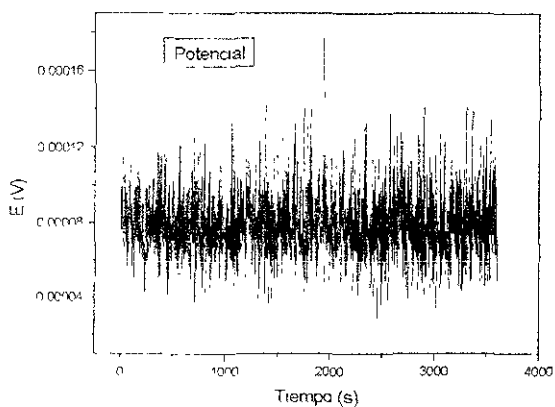




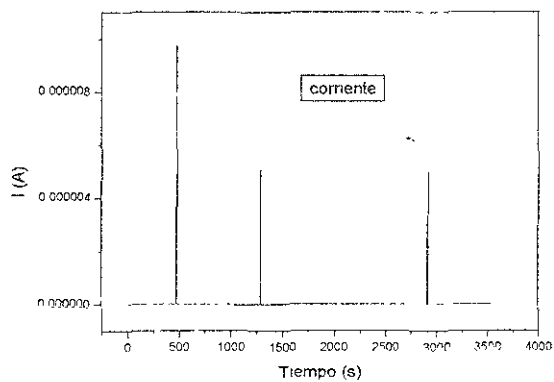
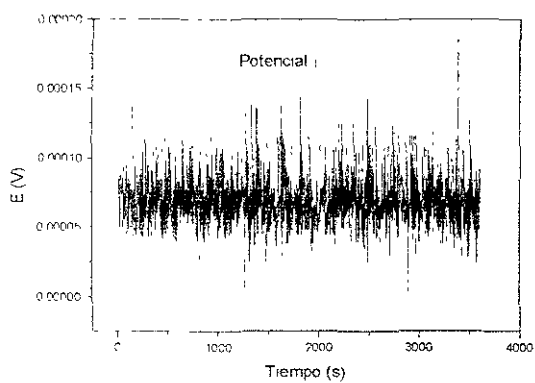
Solución 0.4% 1er día.



Solución 0.4% 7º día.

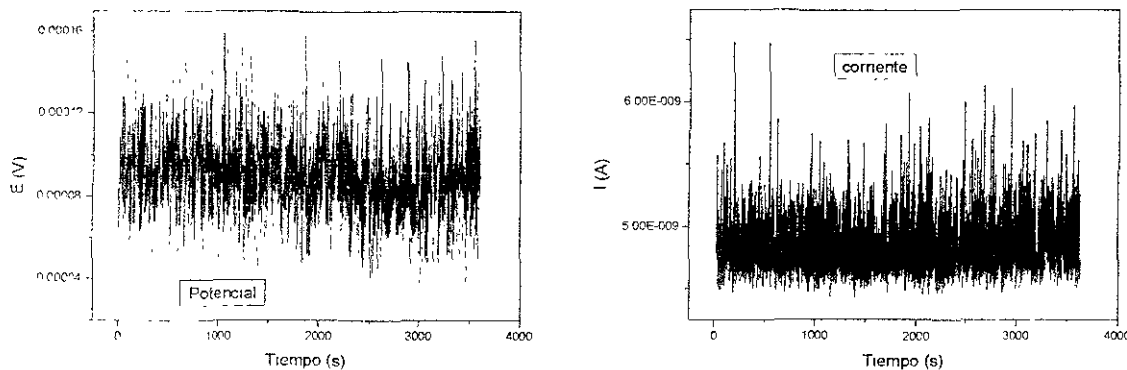


Solución 1.0% 1er día.



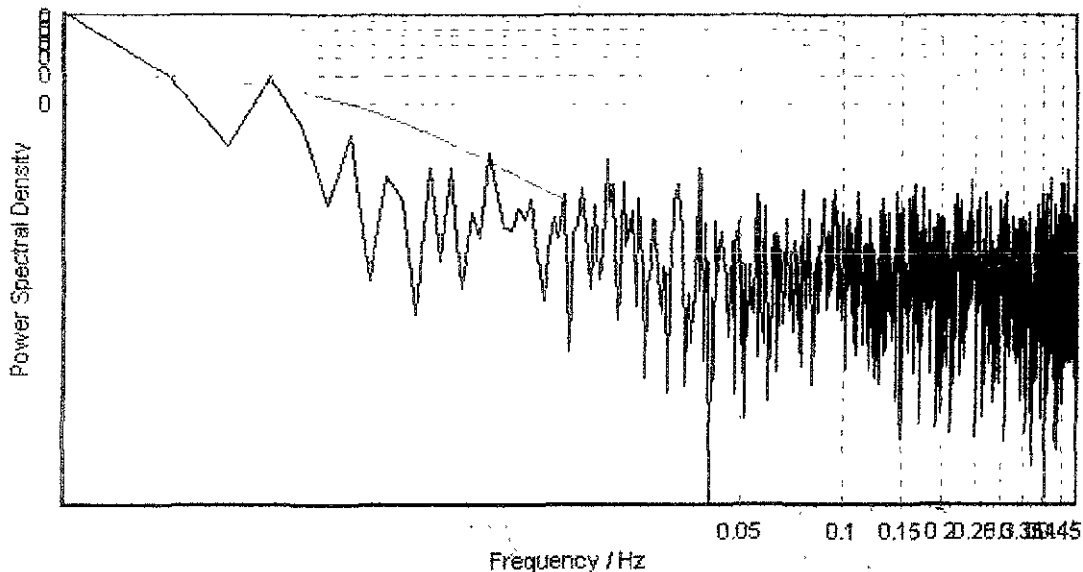


Solución 1.0% 7° día.

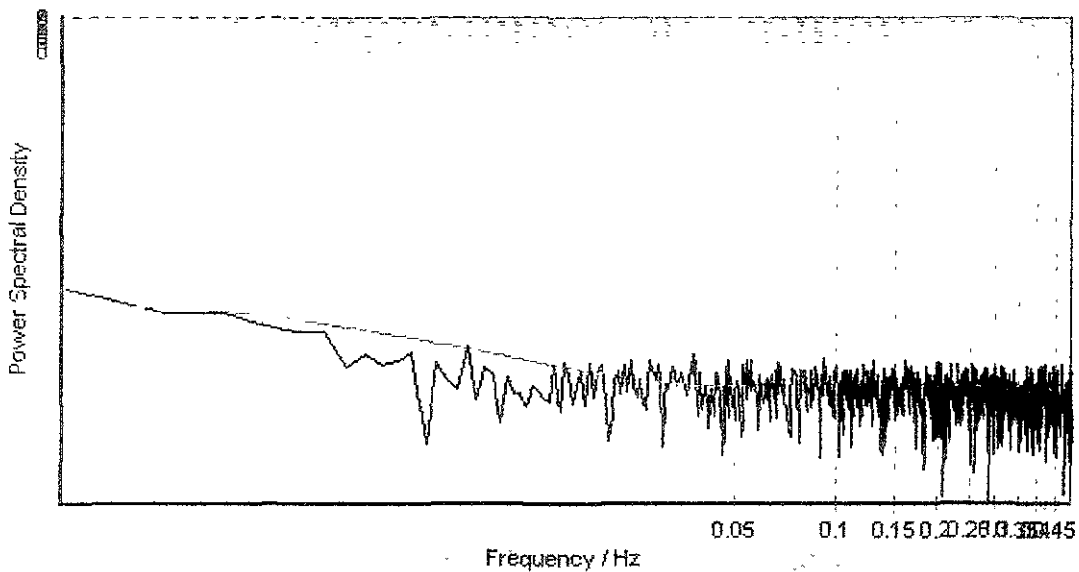


4.11 ESPECTROS DE POTENCIA DE POTENCIAL Y CORRIENTE PARA CADA SOLUCIÓN, OBTENIDOS CON EL PROGRAMA SPECTRAL ANALYSER.

Solución 0.0%, 1er día

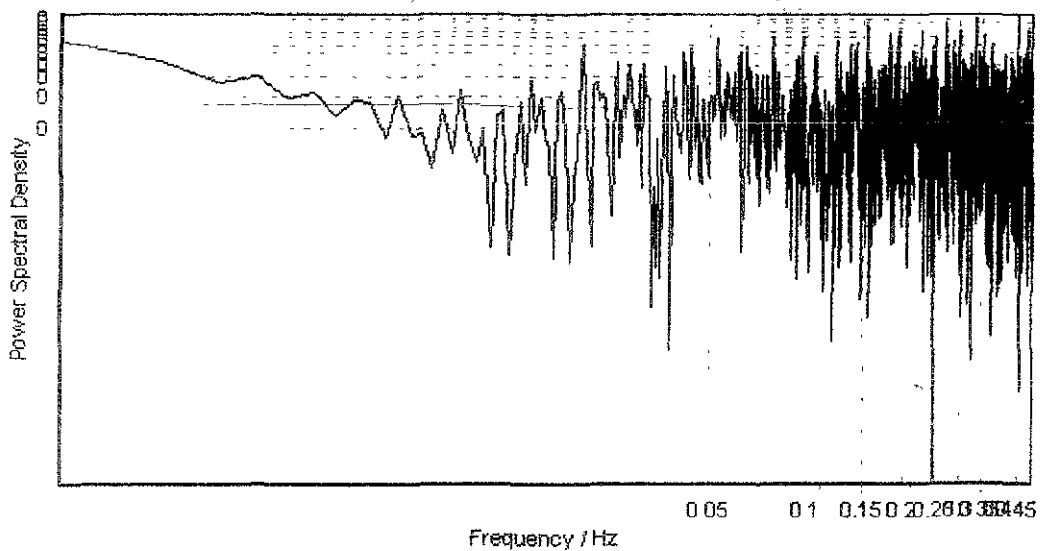


Potencial

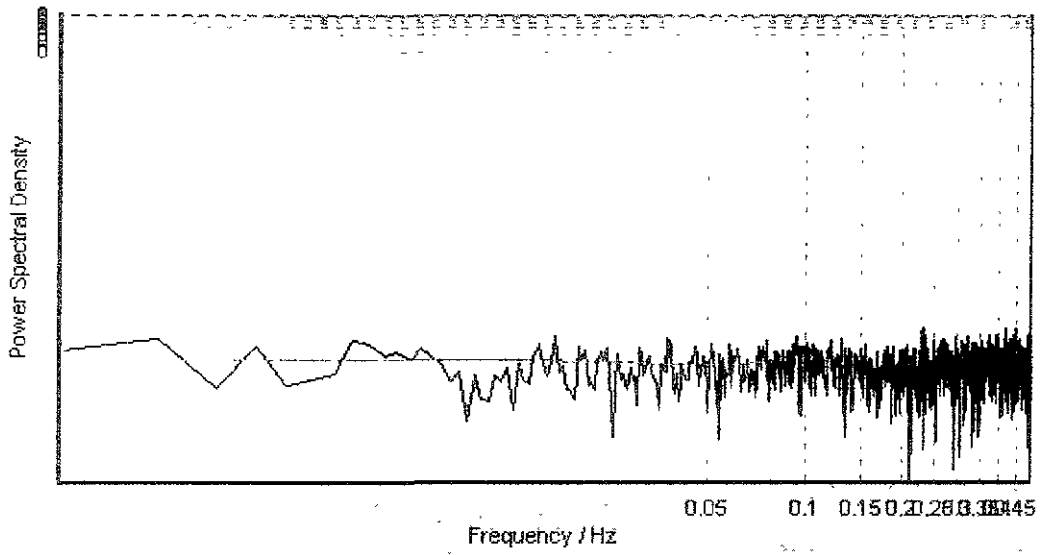


Corriente

Solución 0.0%, 7° día.

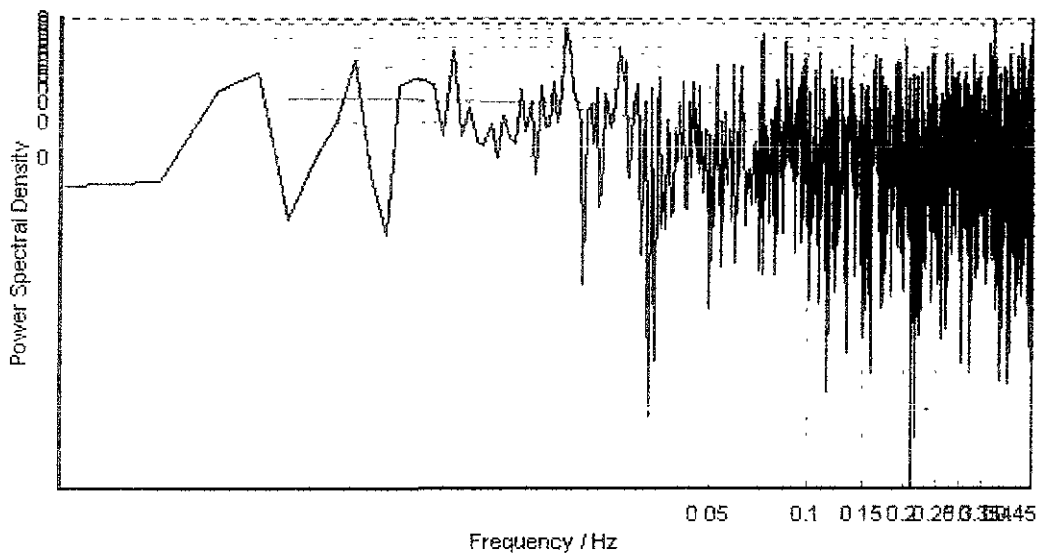


Potencial

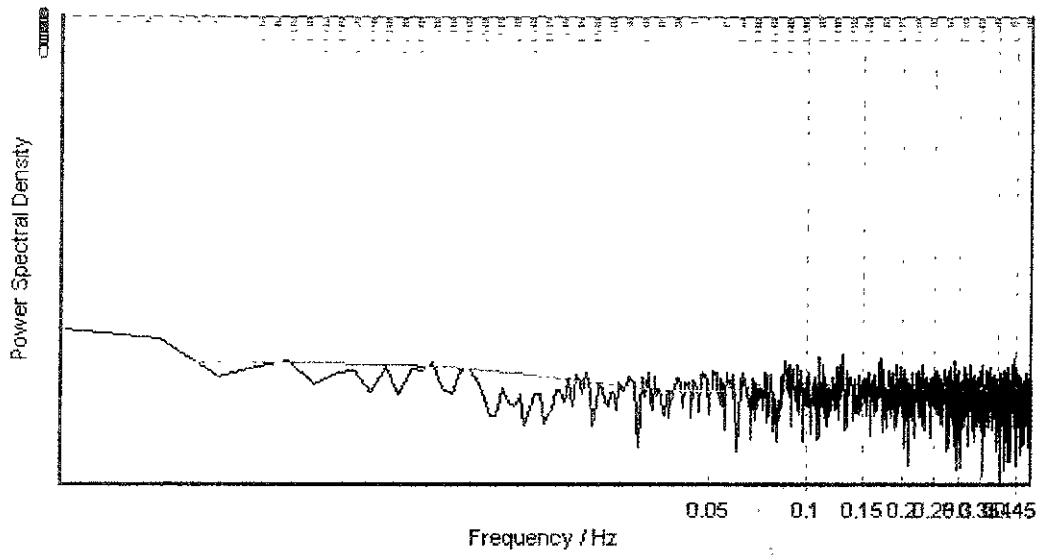


Corriente

Solución 0.001%, 1er día

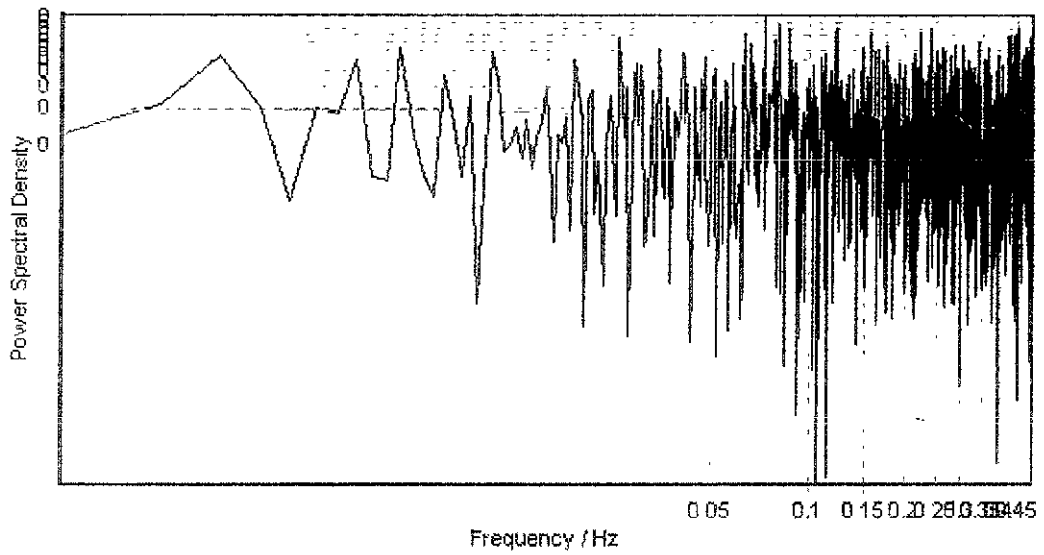


Potencial

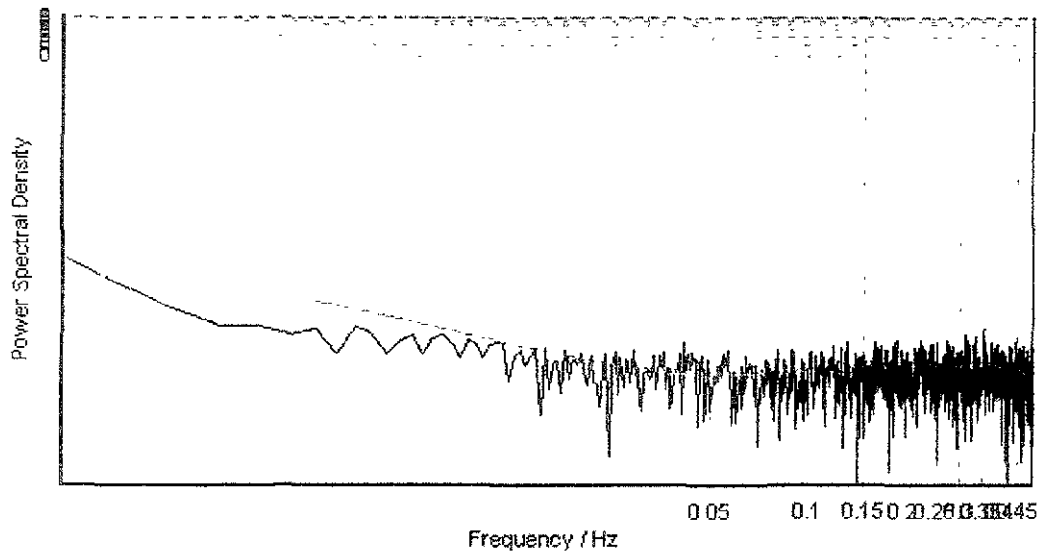


Corriente

Solución 0.001%, 7° día

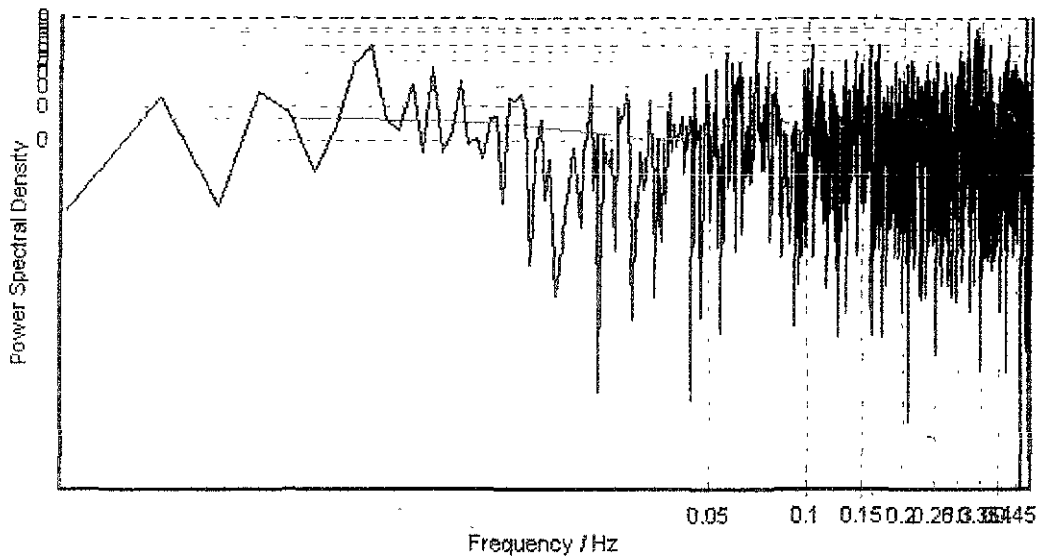


Potencial

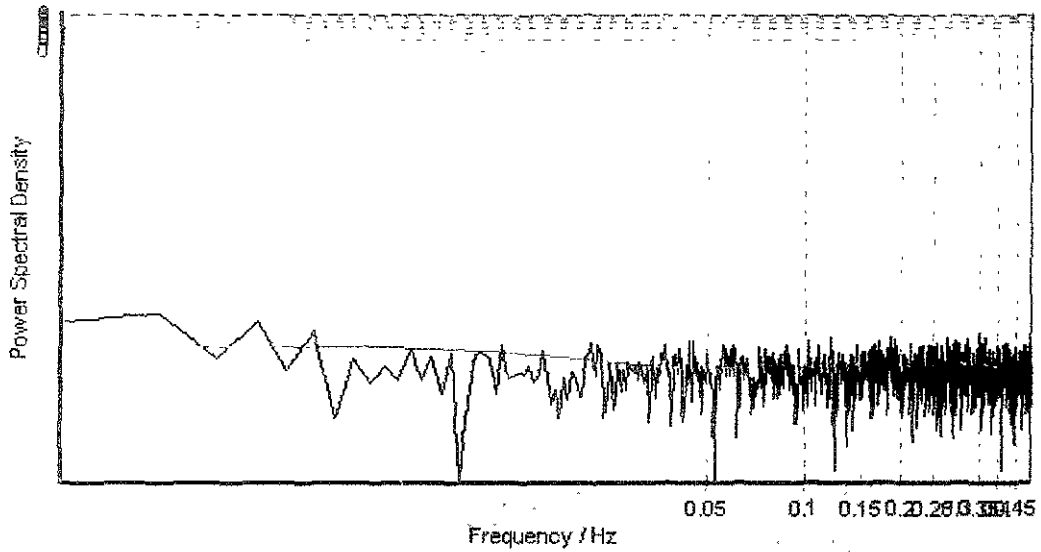


Corriente

Solución 0.01%, 1er día.

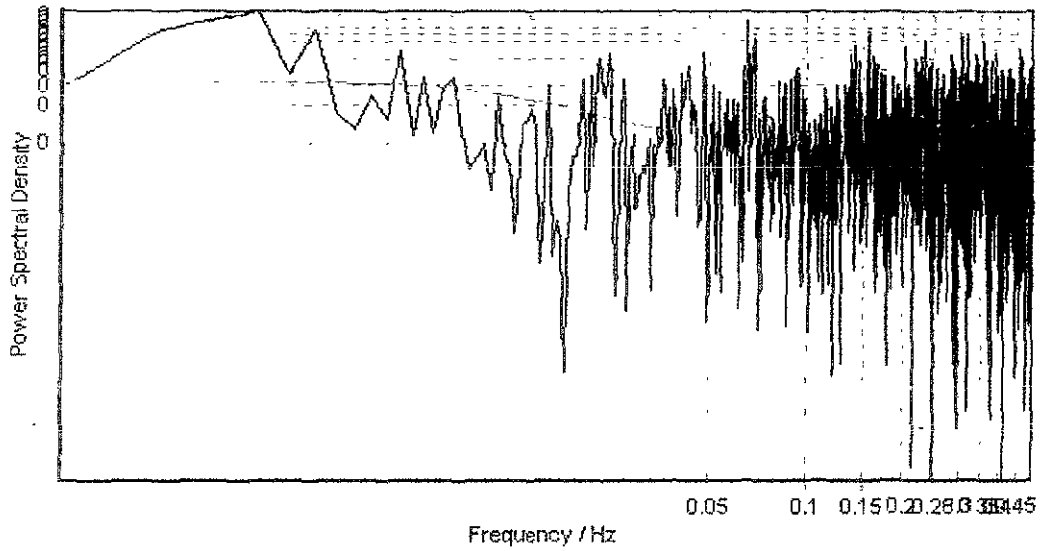


Potencial

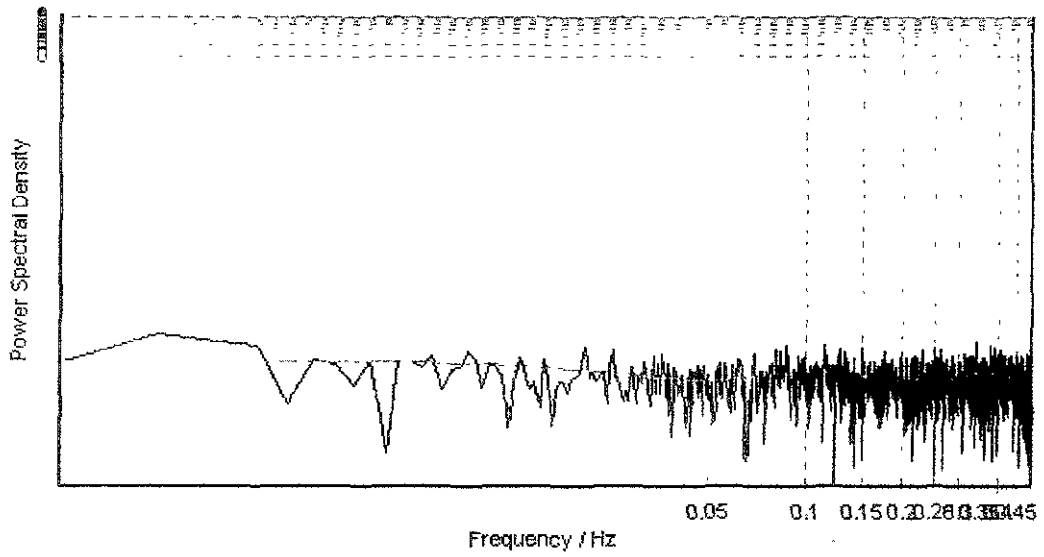


Corriente

Solución 0.01%, 7° día.

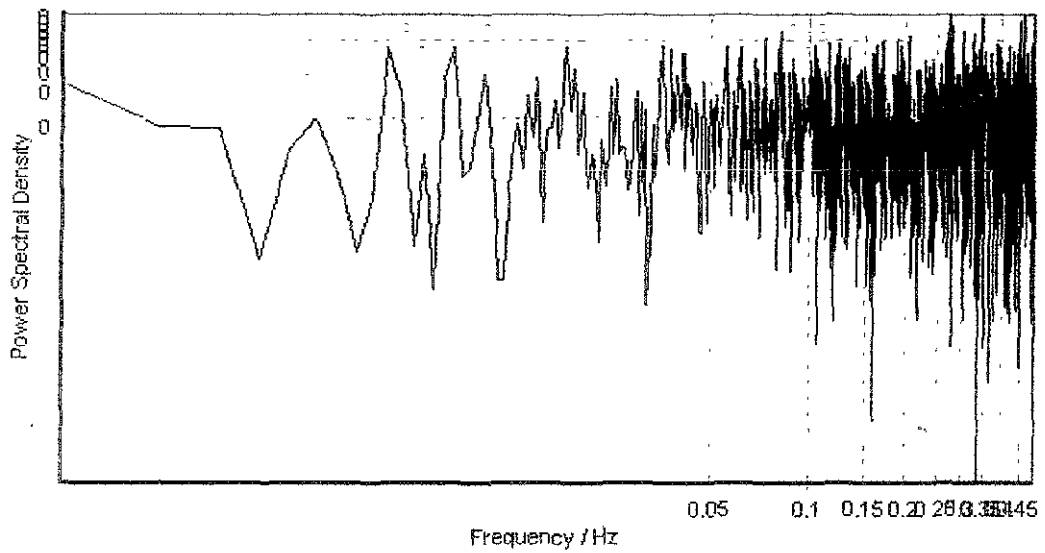


Potencial

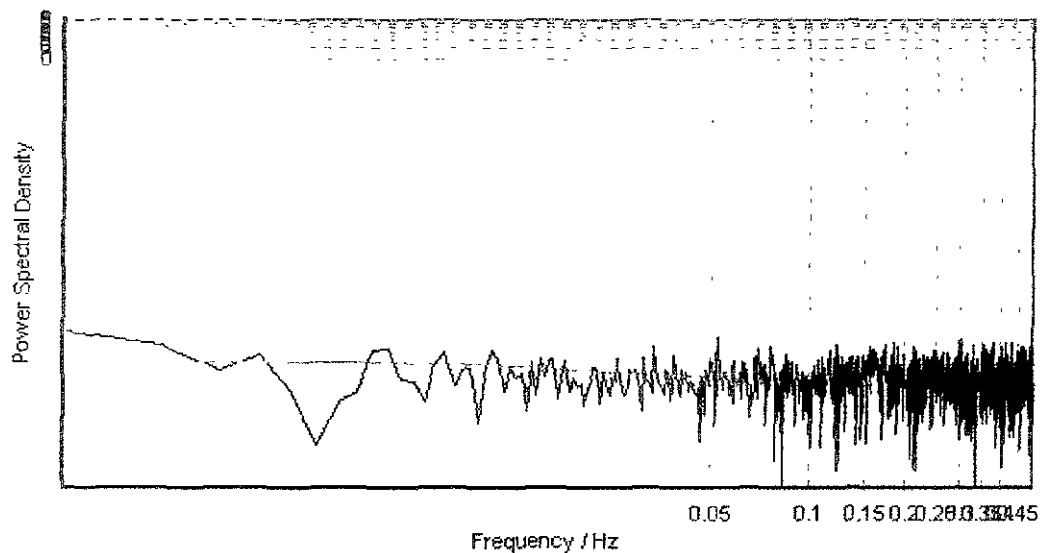


Corriente

Solución 0.1%, 1er día.

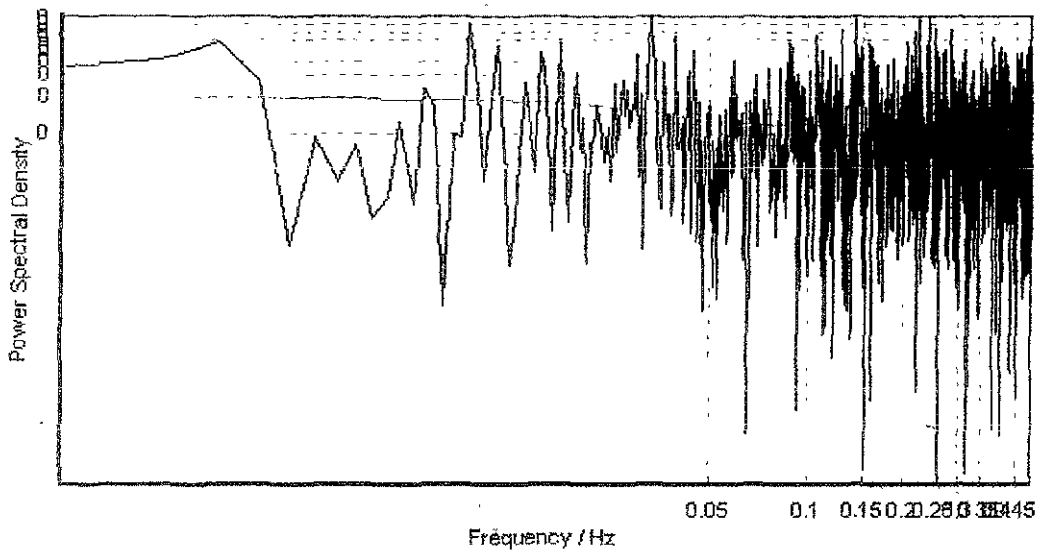


Potencial

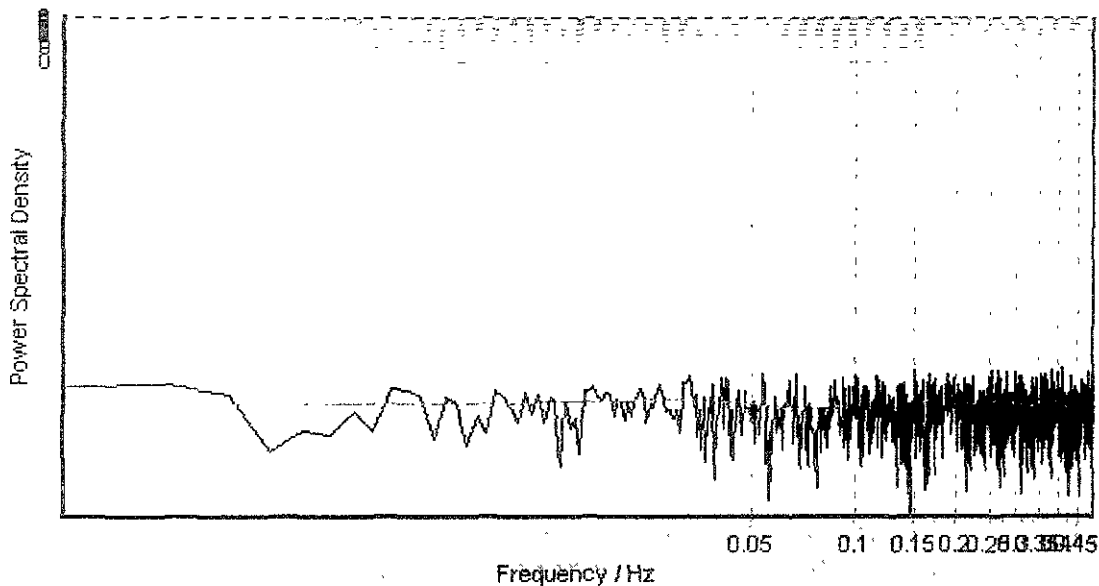


Corriente

Solución 0.1%, 7° día.

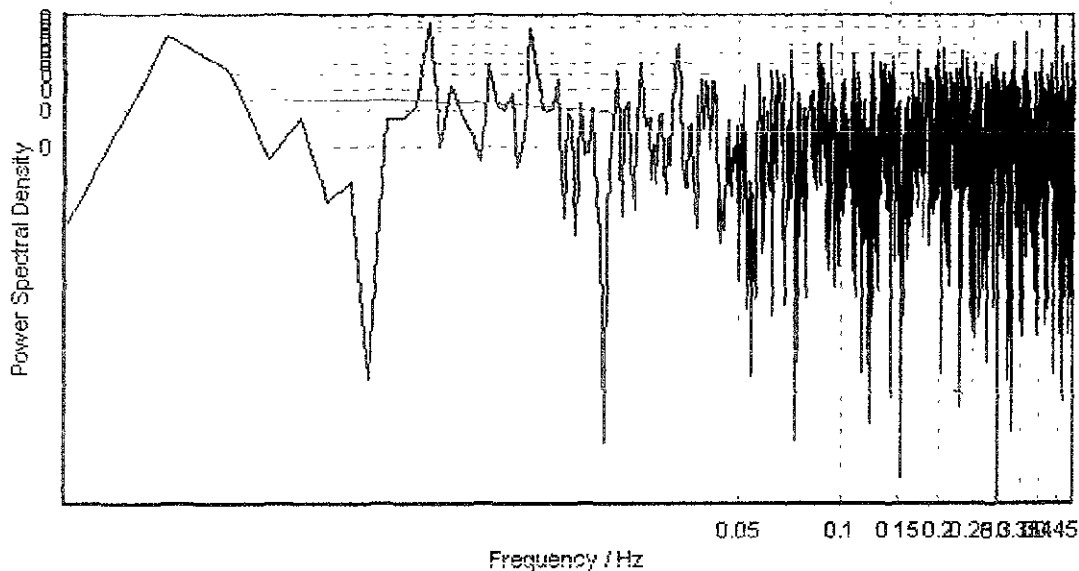


Potencial

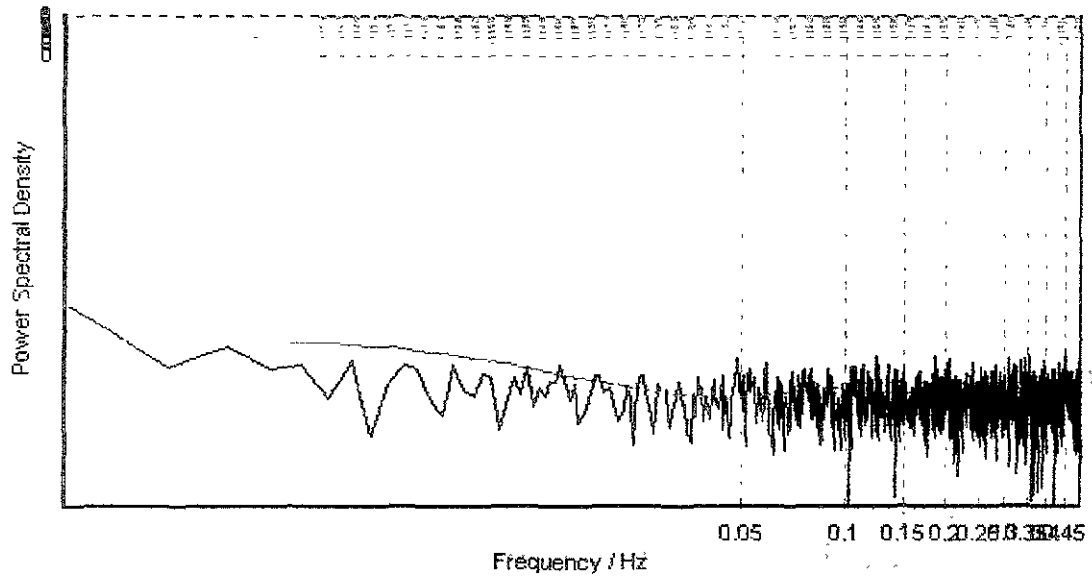


Corriente

Solución 0.2%, 1er día.

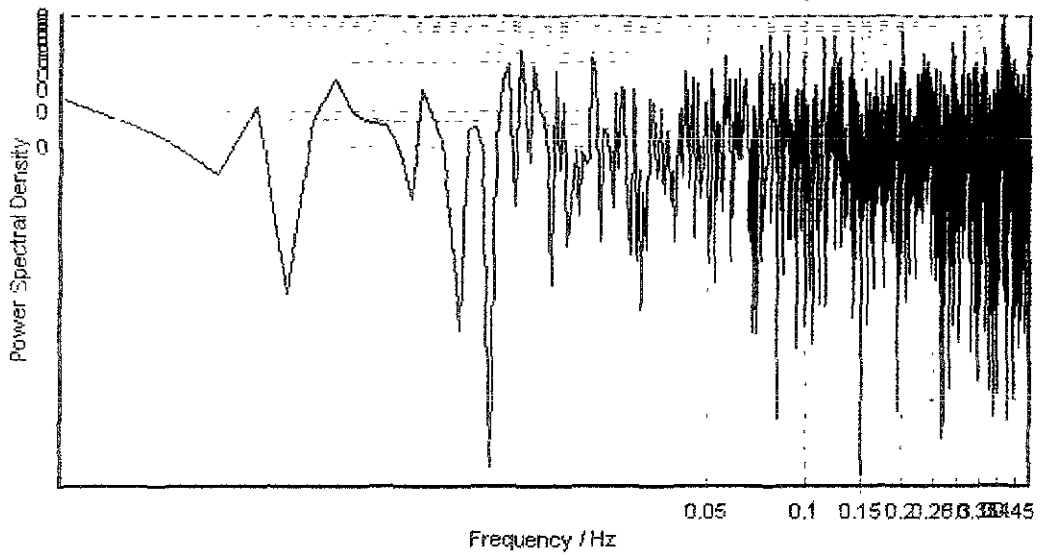


Potencial

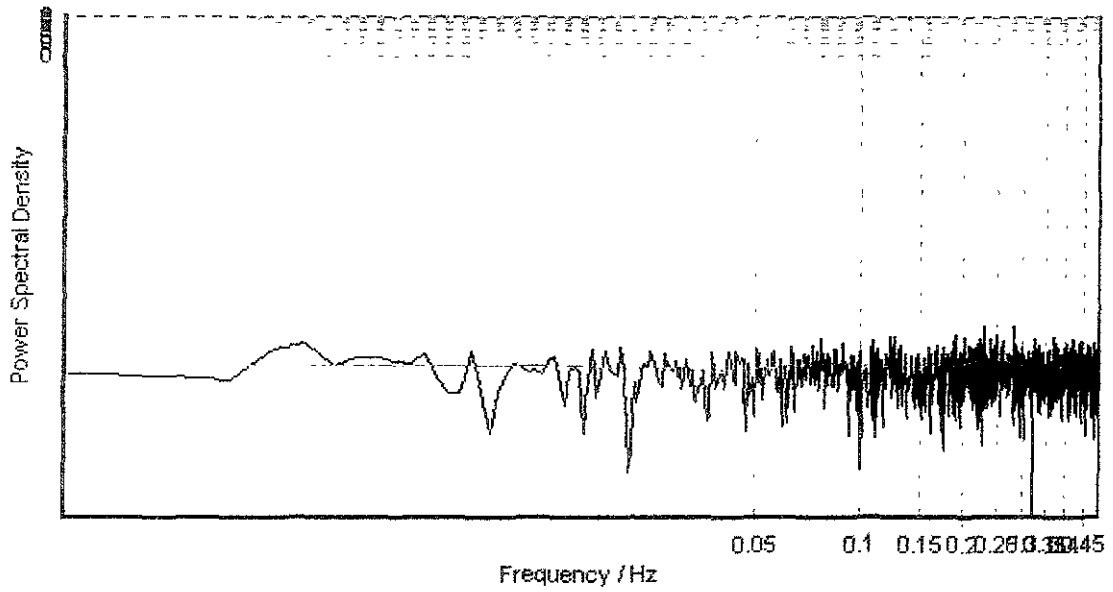


Corriente

Solución 0.2%, 7° día.

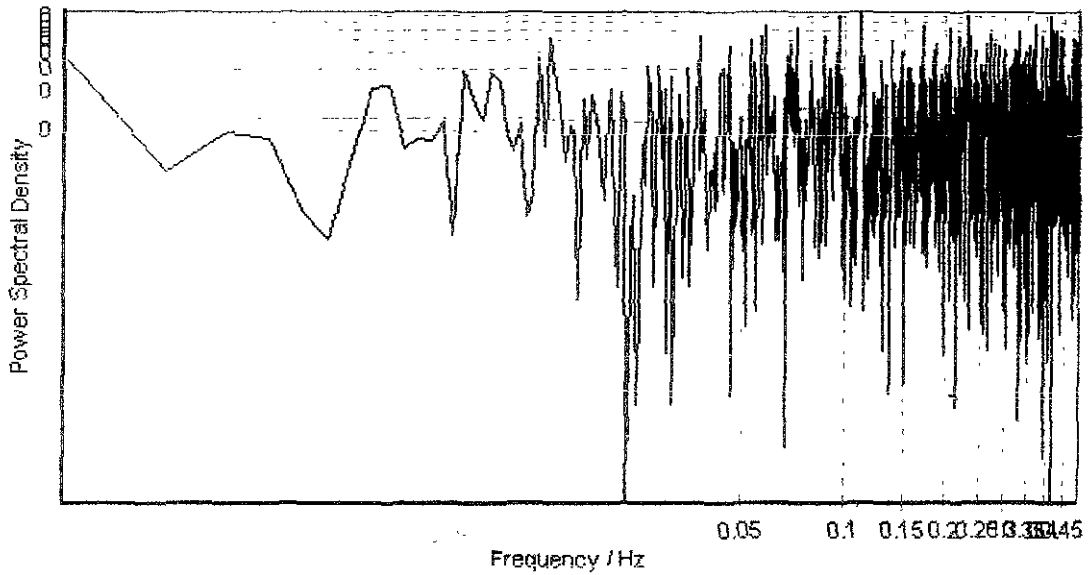


Potencial

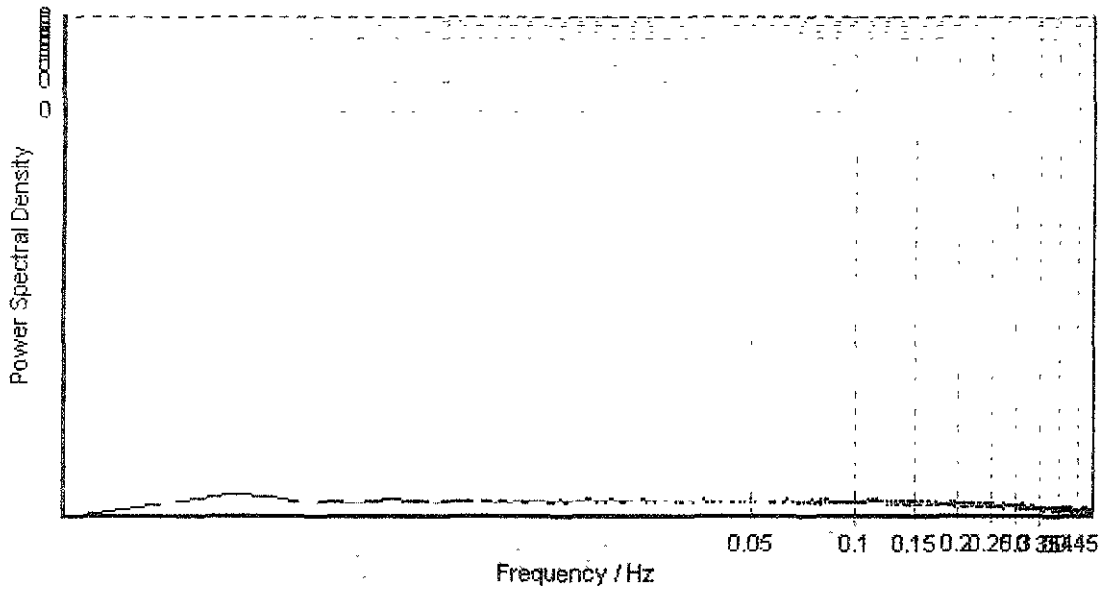


Corriente

Solución 0.4%, 1er día

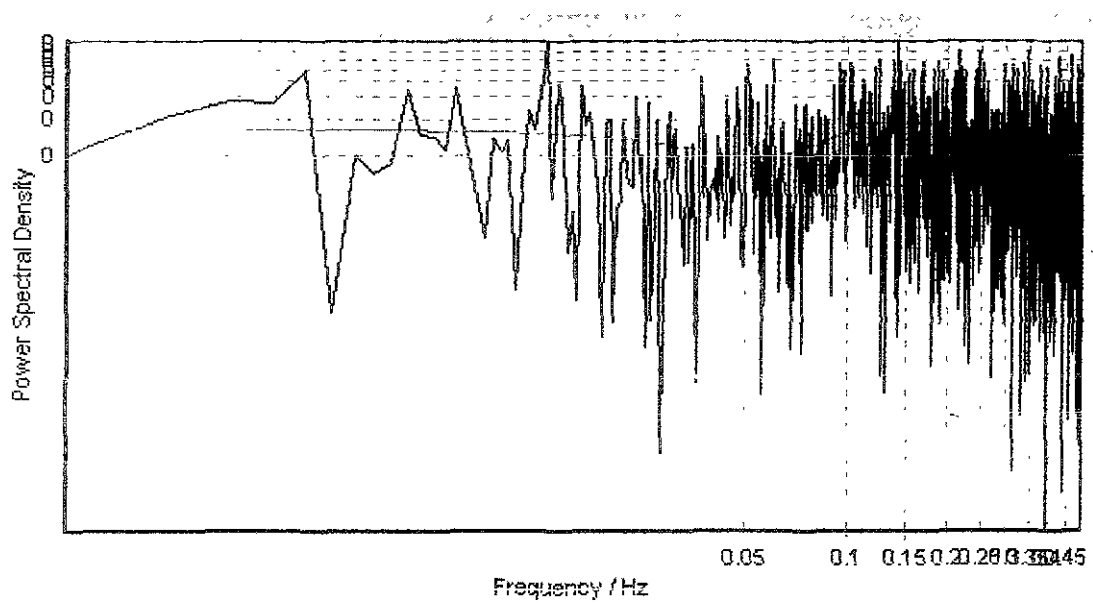


Potencial

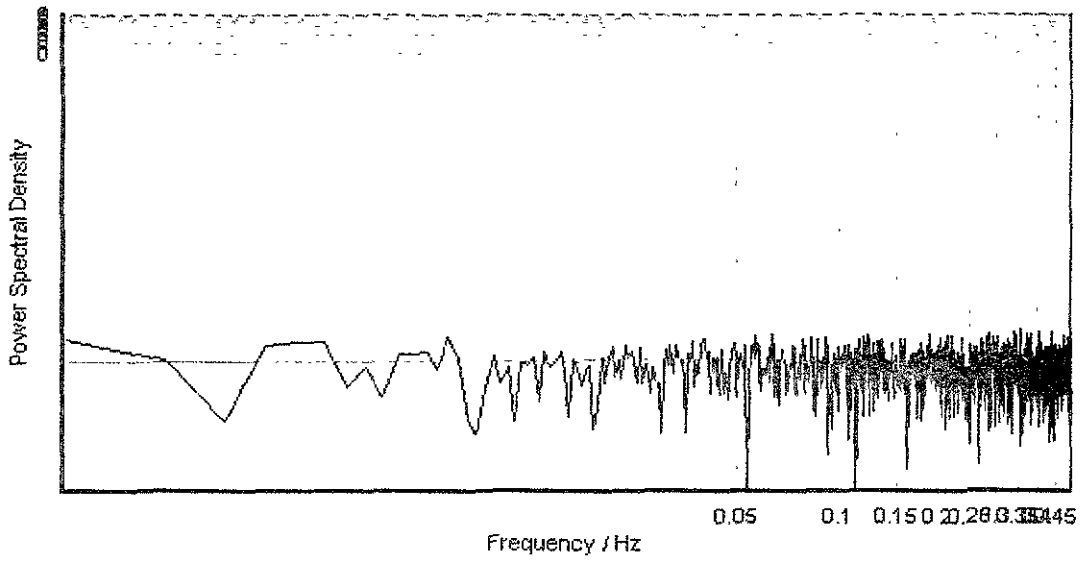


Corriente

Solución 0.4%, 7° día

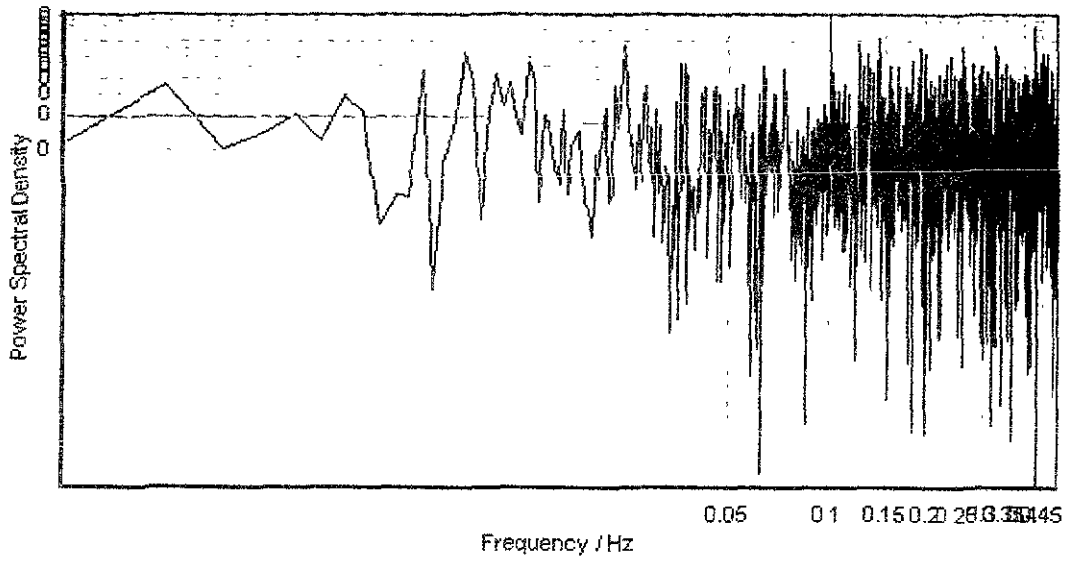


Potencial

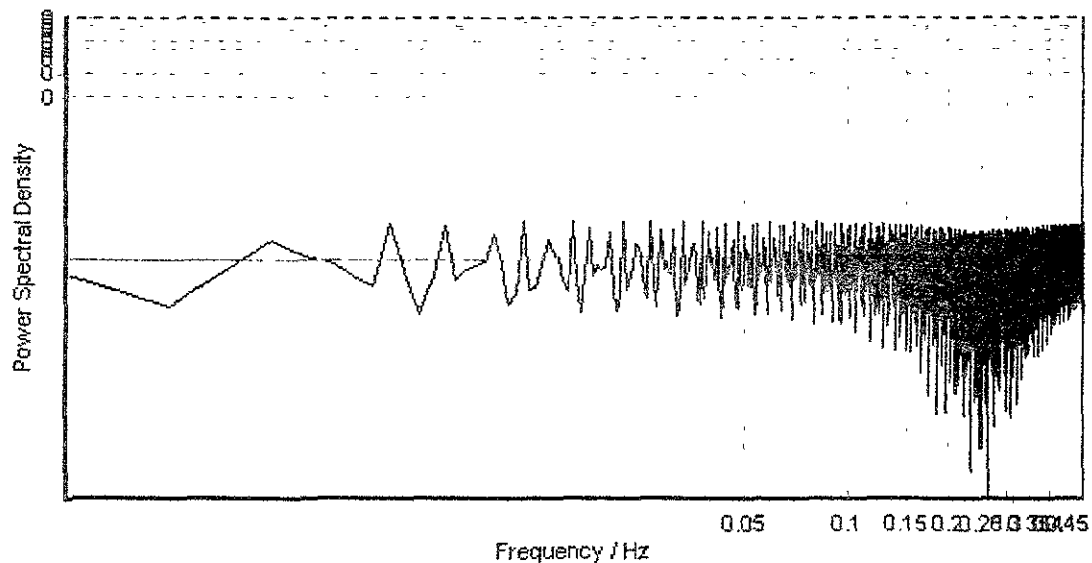


Corriente

Solución 1.0%, 1er día.

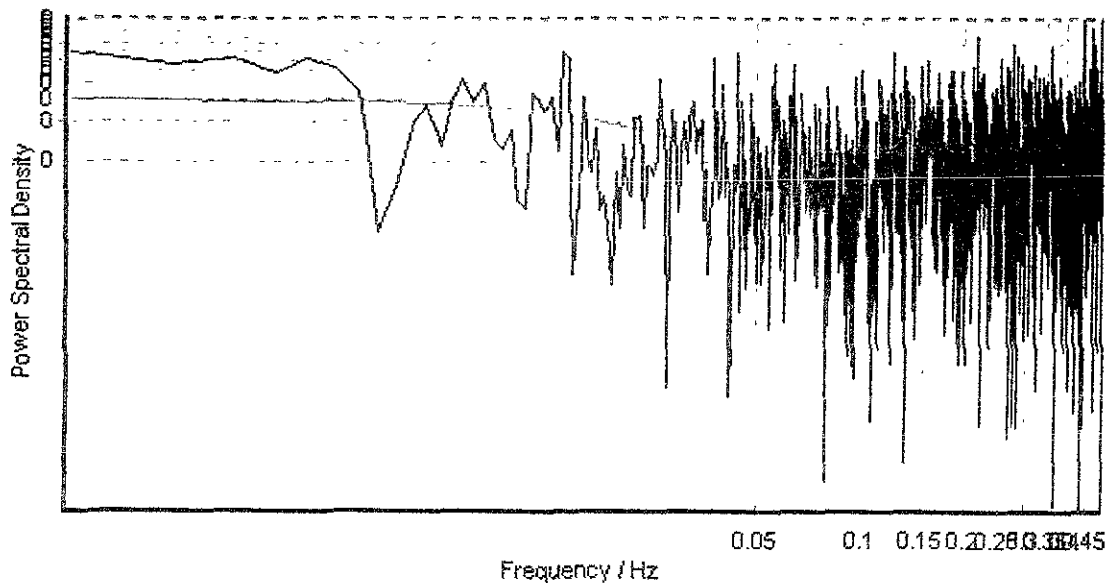


Defencial

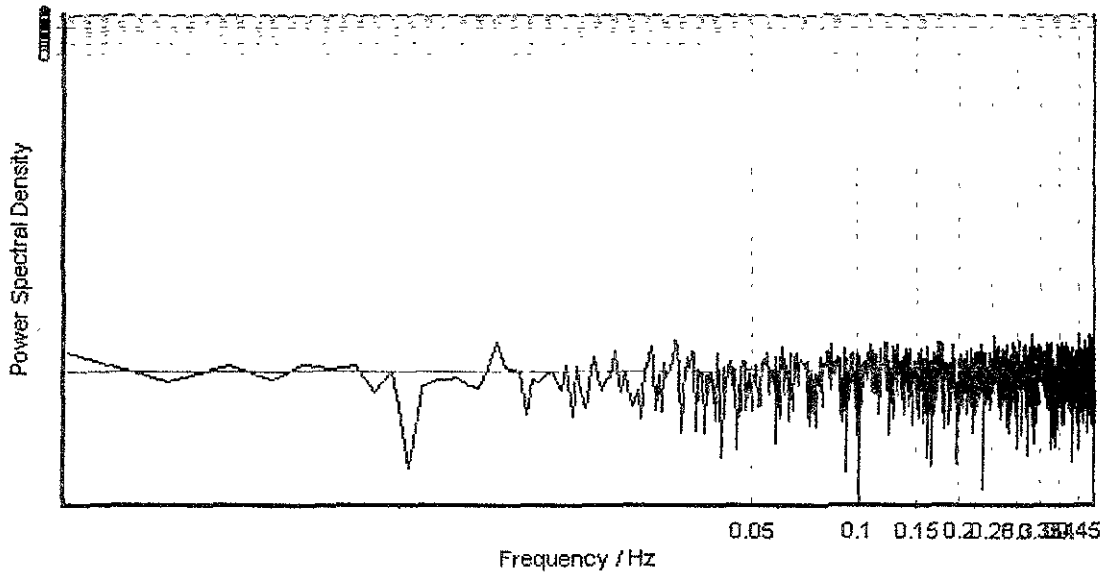


Corriente

Solución 1.0%, 7° día.



Potencial



Corriente

4.12 Resultados de impedancia electroquímica.

Solución 0.0% 1er día.

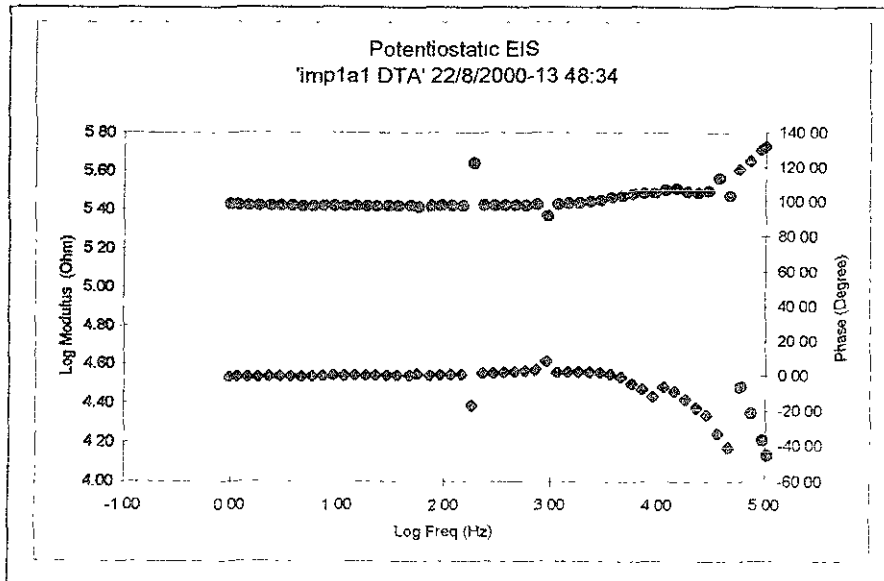


Diagrama de Bode

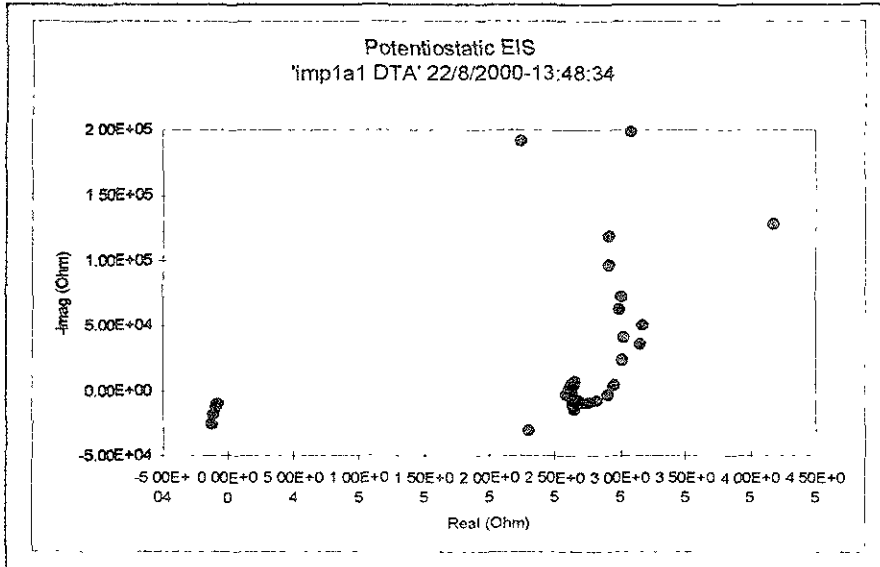


Diagrama de Nyquist

Solución 0.0% 7° día.

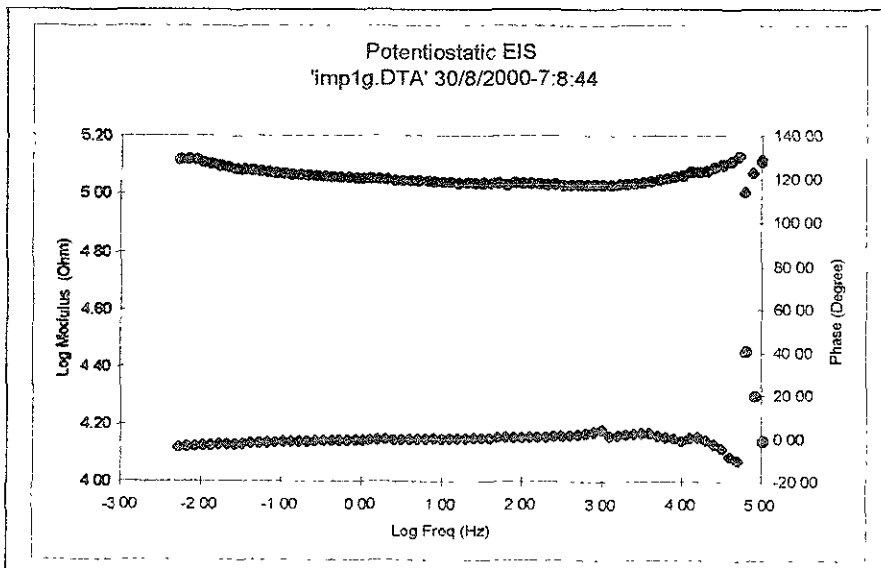


Diagrama de Bode

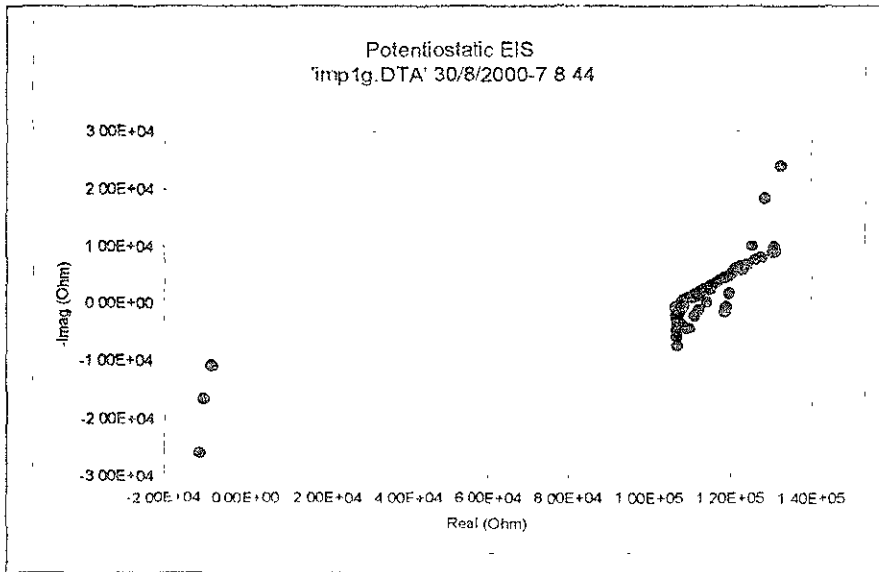


Diagrama de Nyquist

Solución 0.001% 1er día.

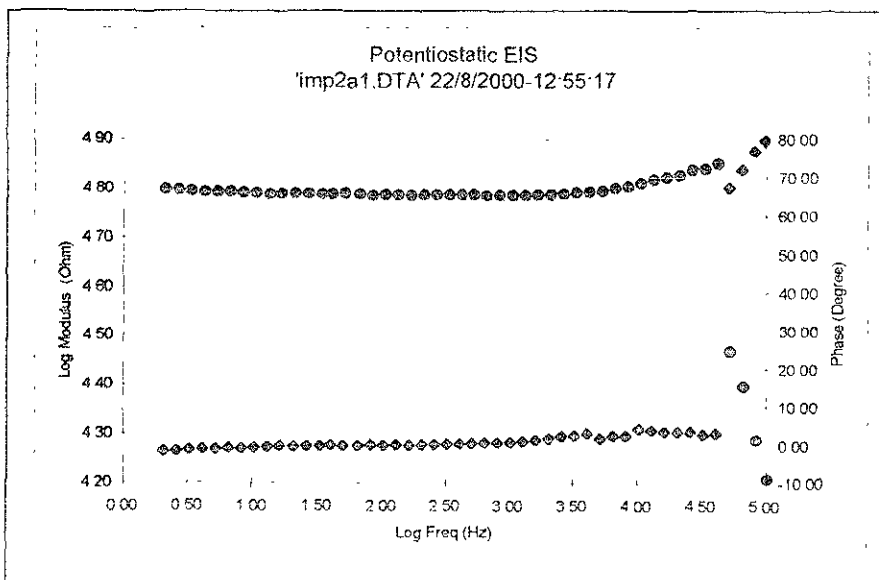


Diagrama de Bode

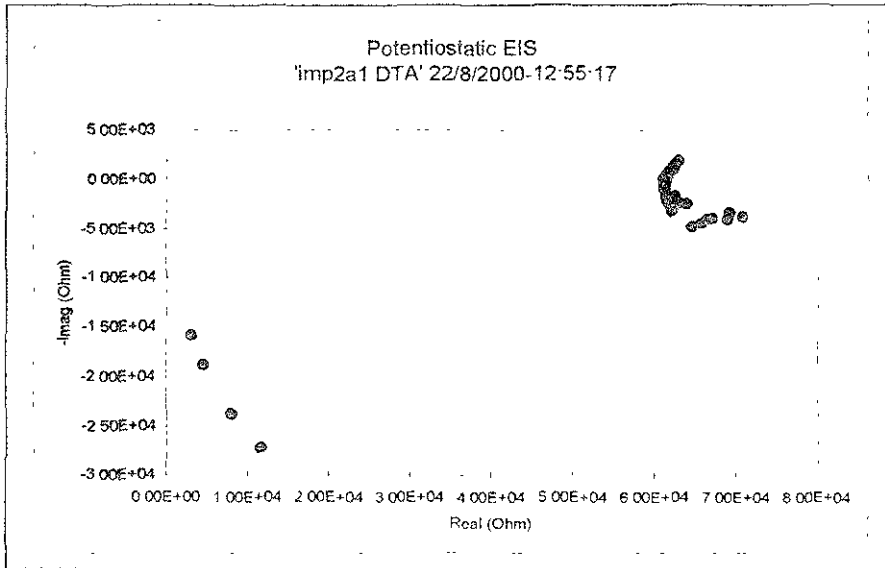


Diagrama de Nyquist

Solución 0.001% 7° día.

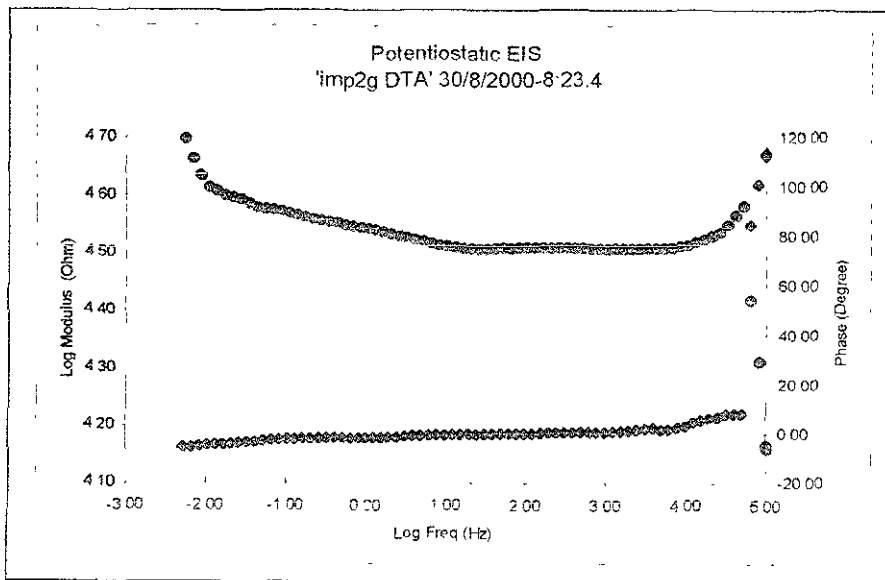


Diagrama de Bode

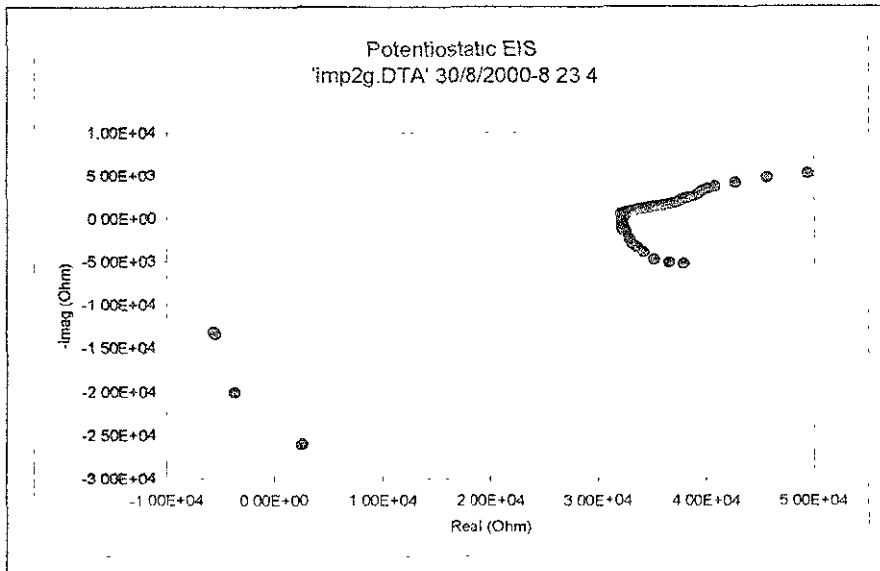


Diagrama de Nyquist

Solución 0.01% 1er día.

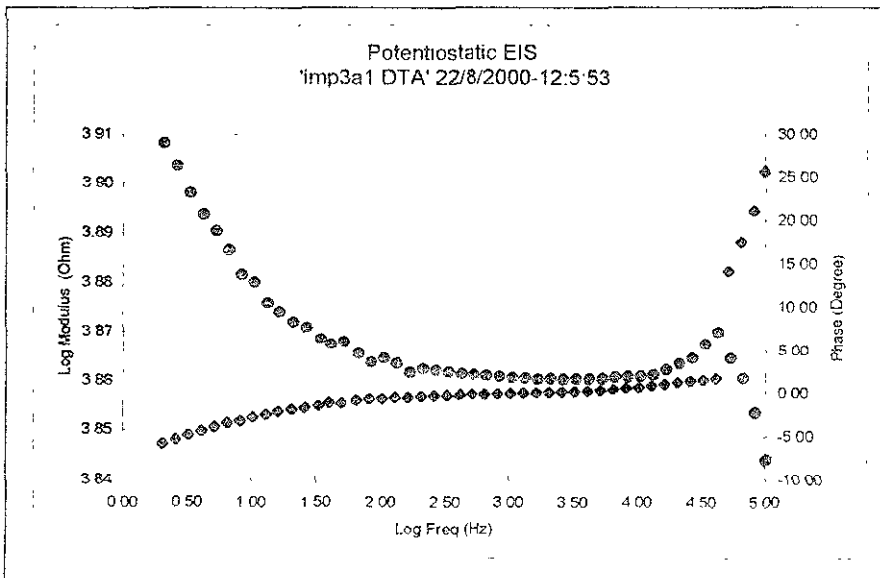


Diagrama de Bode

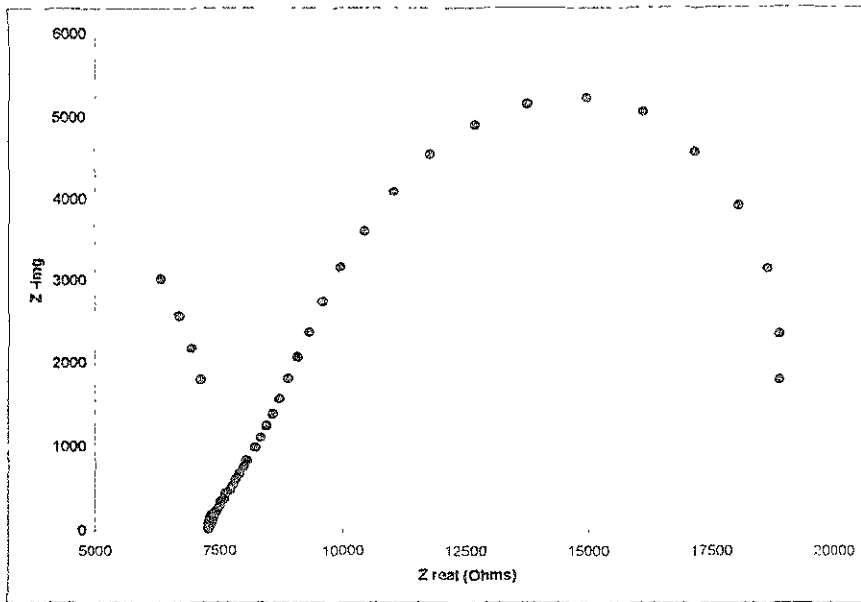


Diagrama de Nyquist

Solución 0.01% 7° día.

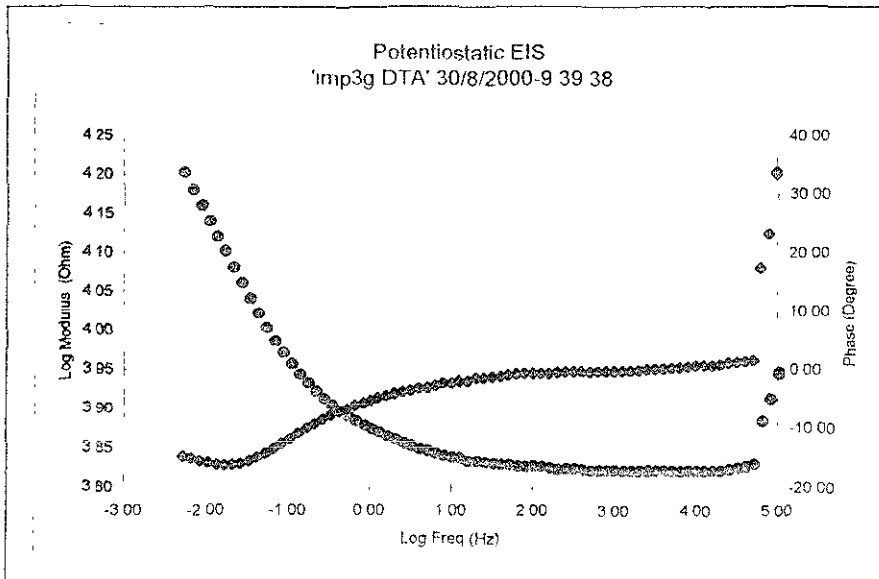


Diagrama de Bode

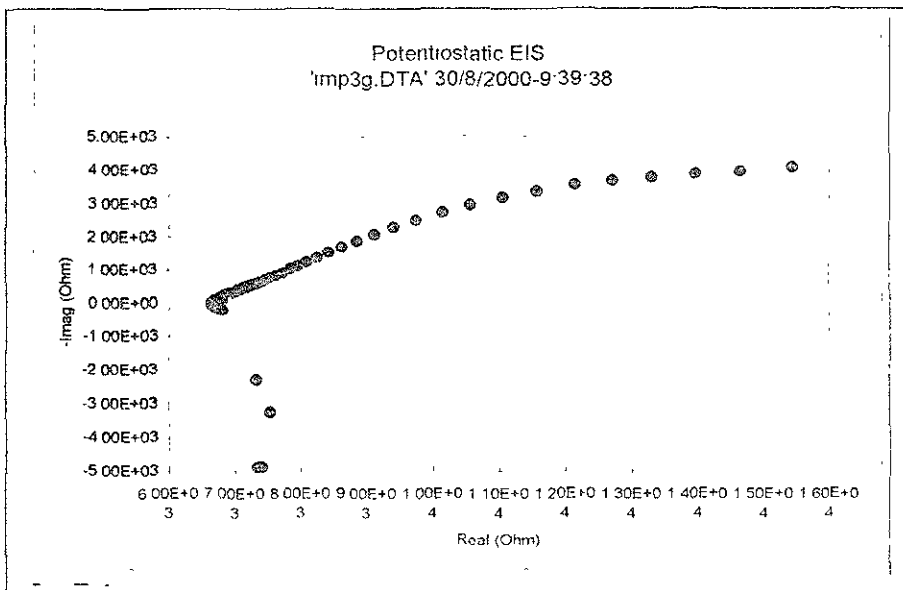


Diagrama de Nyquist

Solución 0.1% 1er día.

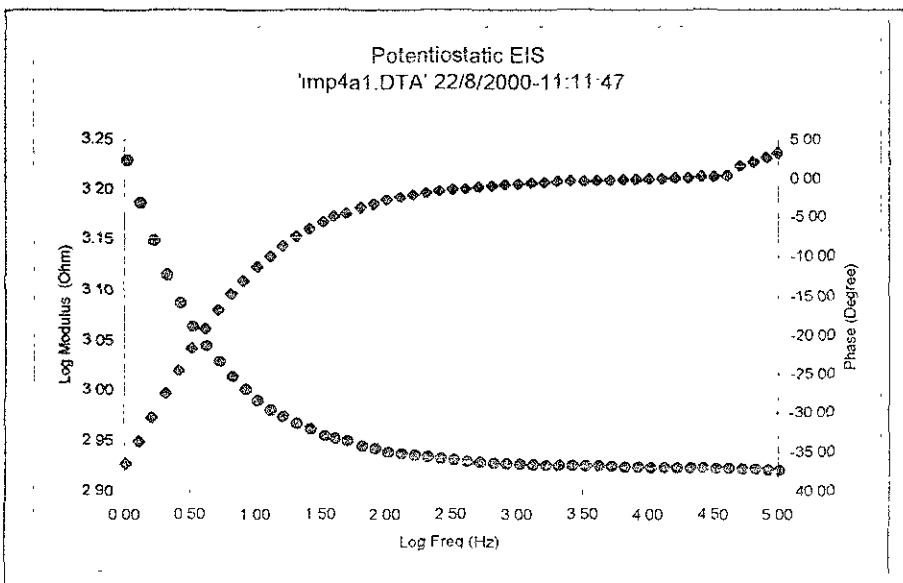


Diagrama de Bode

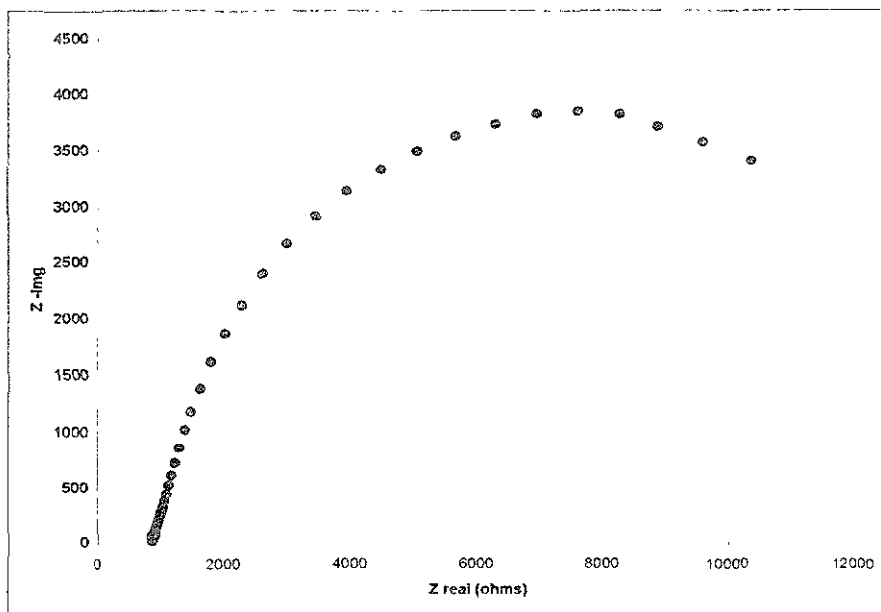


Diagrama de Nyquist

Solución 0.1% 7º día.

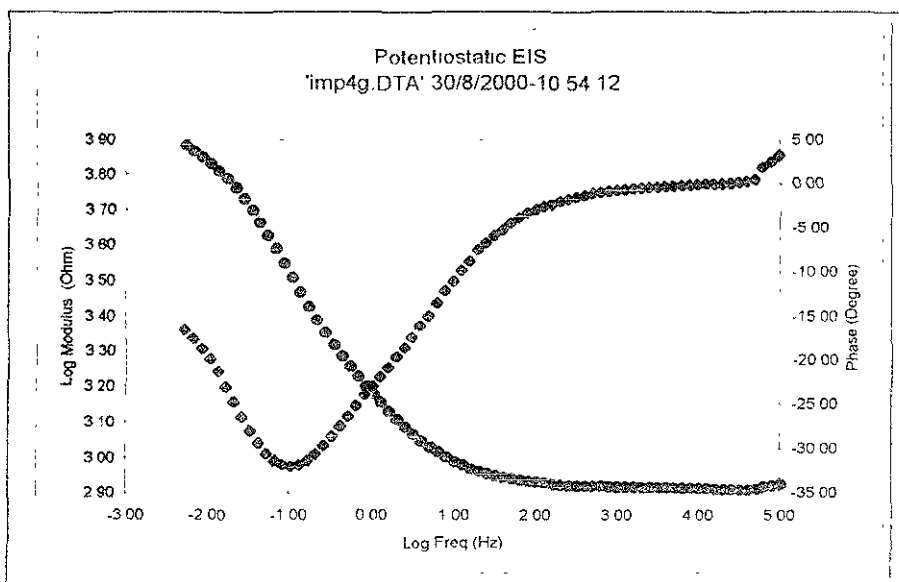


Diagrama de Bode

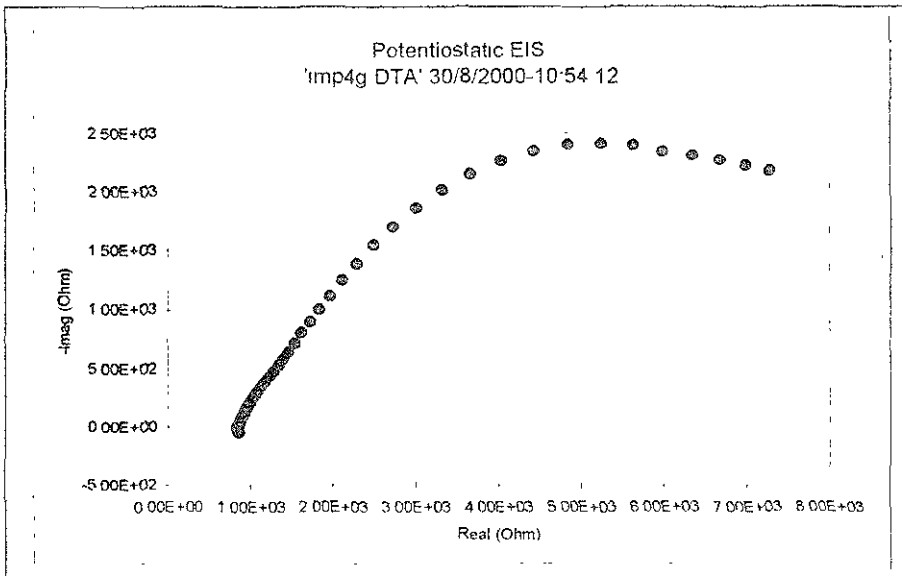


Diagrama de Nyquist

Solución 0.2% 7° día.

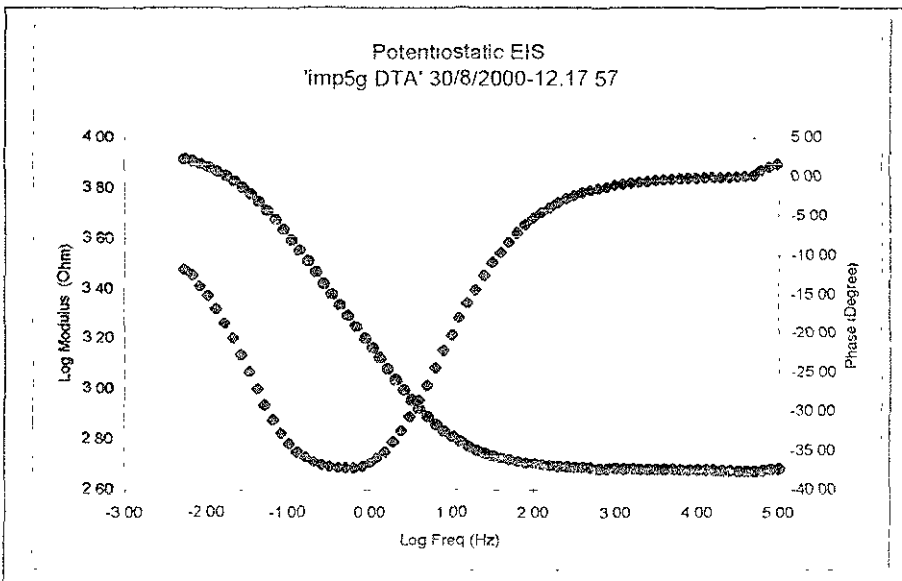


Diagrama de Bode

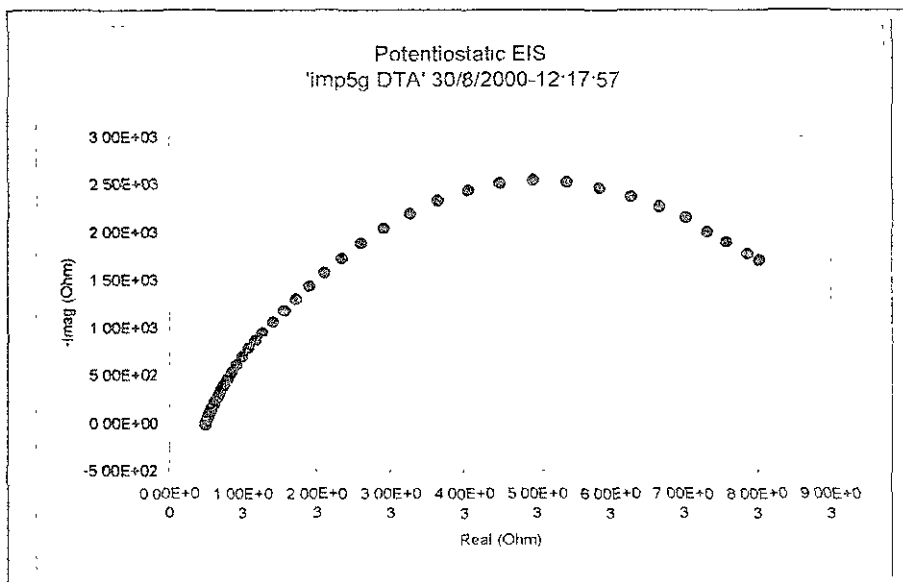


Diagrama de Nyquist

Solución 0.4% 1er día.

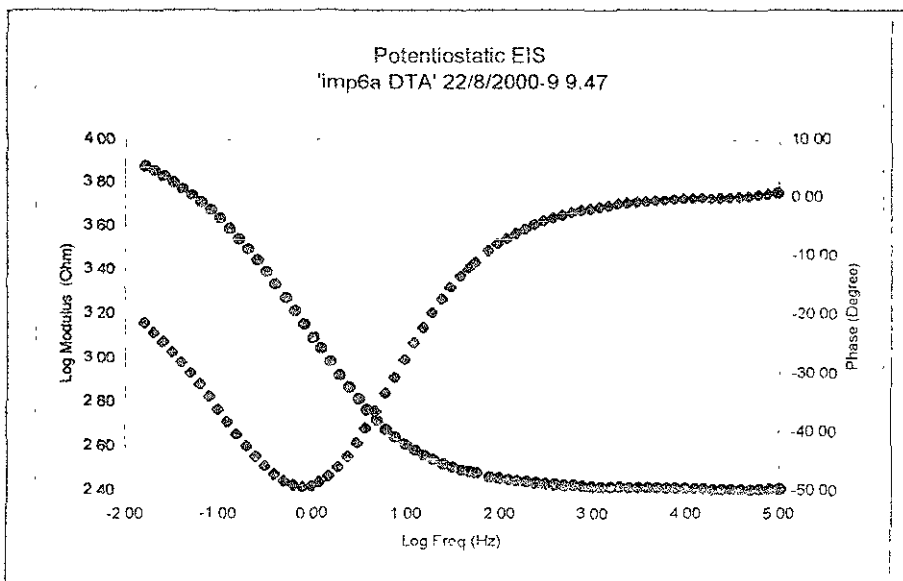


Diagrama de Bode

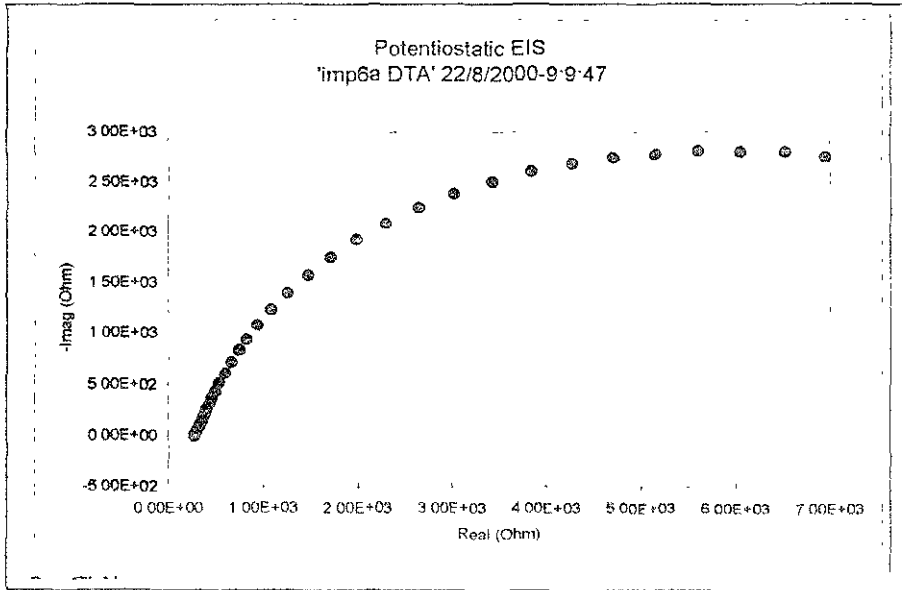


Diagrama de Nyquist

Solución 0.4% 7° día.

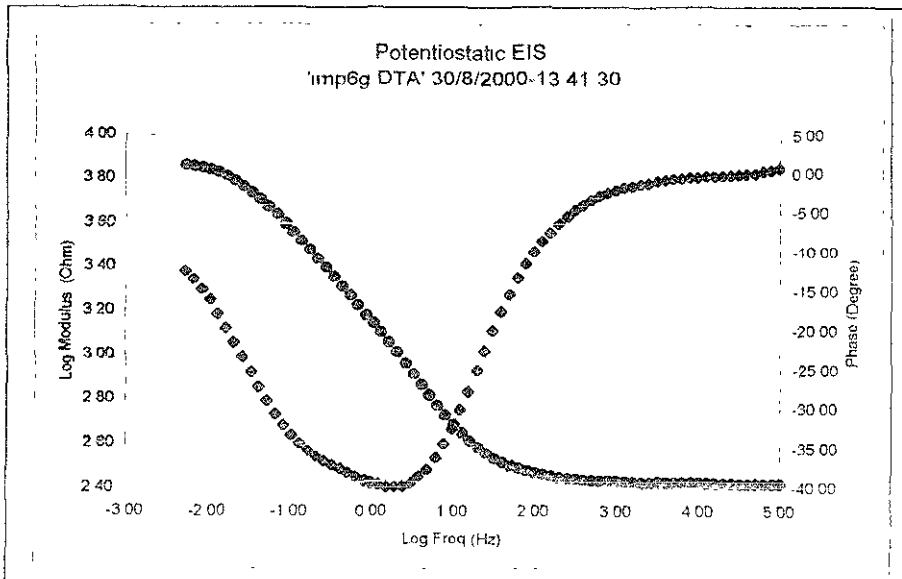


Diagrama de Bode

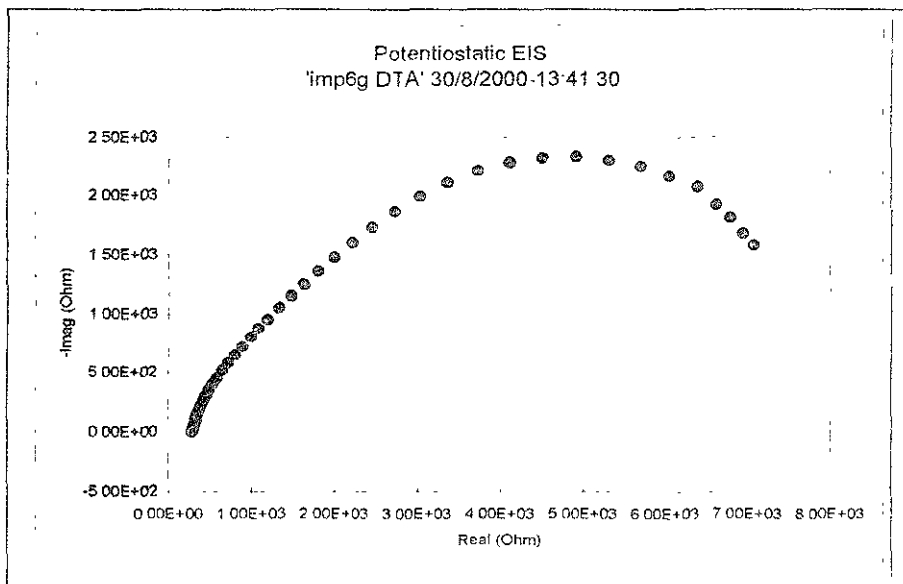


Diagrama de Nyquist

Solución 1.0% 1er día.

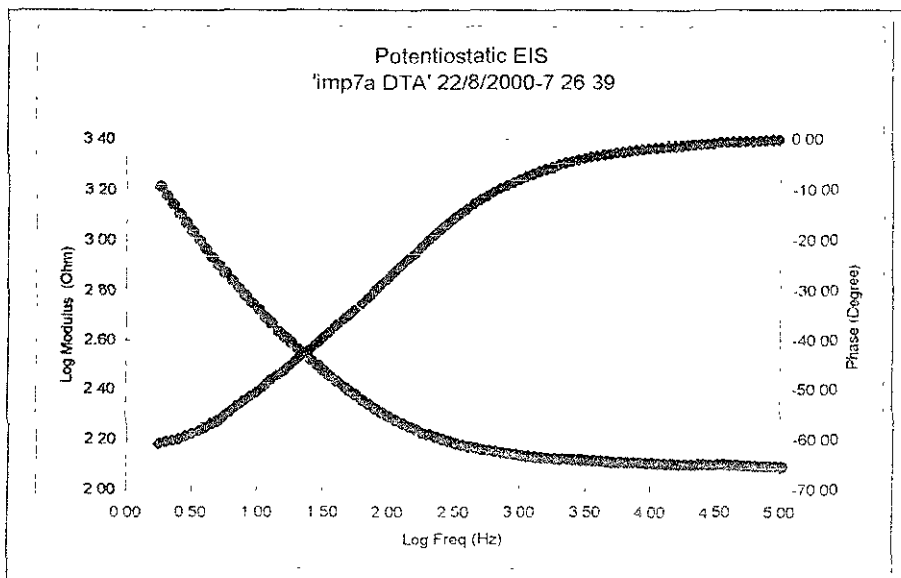


Diagrama de Bode

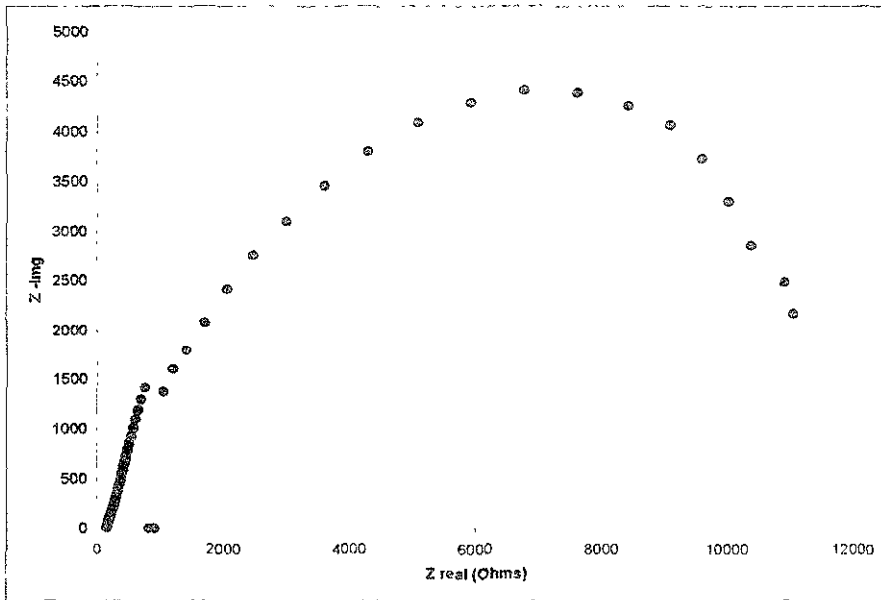


Diagrama de Nyquist

Solución 1.0% 7° día.

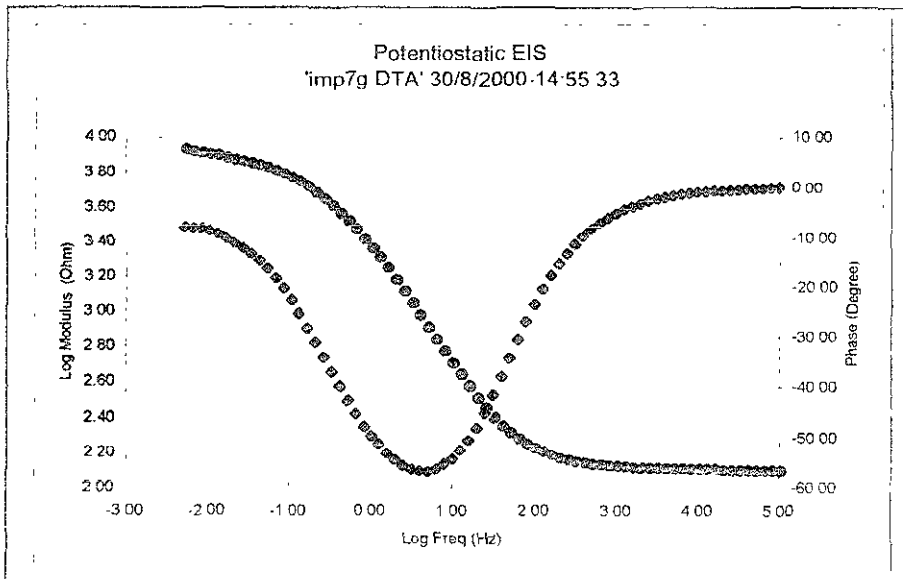


Diagrama de Bode

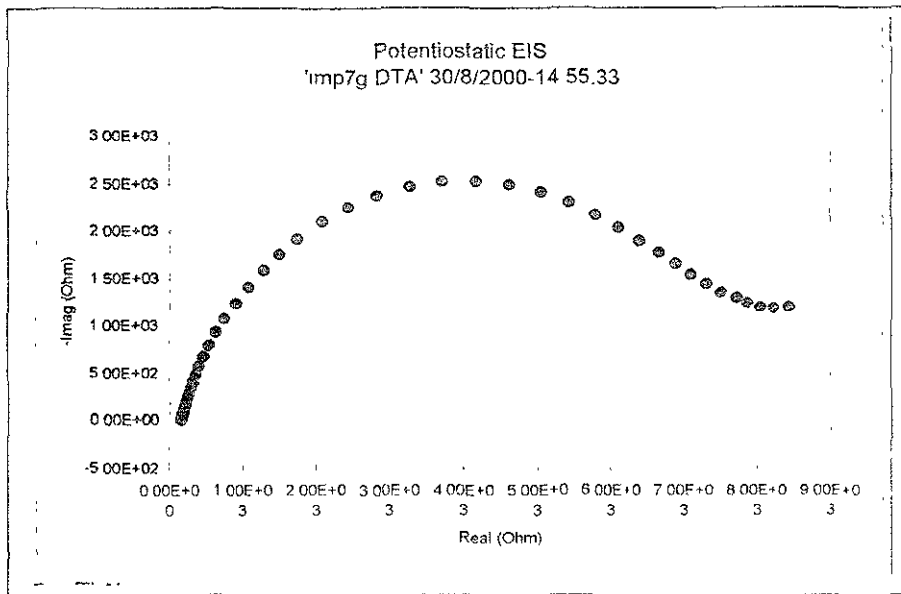


Diagrama de Nyquist

Finalmente, se presenta una serie de tablas que resumen los valores obtenidos para la velocidad de corrosión y la resistencia a la polarización determinados por cada técnica.

Solución Na ₂ SO ₄ (%)	I _{corr} (μA/cm ²)	R _p (Ohms)	V _{corr} (mpy)
0.0	0.374	174520	0.17
0.001	2.043	32188	0.932
0.01	6.892	9566	3.146
0.1	17.466	4099	7.974
0.2	12.32	5320	5.620
0.4	17.73	4314	8.040
1.0	21.82	2803	9.962

Tabla 4.5. Parámetros cinéticos del acero 1020 en sulfato de sodio, mediante la técnica de polarización lineal.



Concentración de Na ₂ SO ₄ (%)	$\beta_a \beta_c$ V/década logarítmica de corriente
0.0	0.661---0.752
0.001	0.528---0.452
0.01	0.324---0.417
0.1	0.151---0.165
0.2	0.156---0.324
0.4	0.148---0.521
1	0.168---0.128

Tabla 4.6. Pendientes anódica y catódica de Tafel, obtenidas experimentalmente para cada Solución de sulfato de sodio.

Los valores de Resistencia a la polarización, se obtuvieron al sustituirse los valores de las pendientes de Tafel (tabla 4.2), en la expresión (2), así para cada Solución, se determinó el valor correspondiente de Rp. Los resultados así obtenidos se muestran en la siguiente tabla:

Solución Na ₂ SO ₄ (%)	I _{corr} (μA/cm ²)	Rp (Ohms)	V _{corr} (mpy)
0.0	4.762	32118.84	2.109
0.001	8.327	12712.41	3.801
0.01	19.62	4040.27	8.956
0.1	17.964	1907.55	8.2
0.2	17.652	2566	8.057
0.4	21.622	2310.35	9.869
1.0	25.71	1228.33	11.738

Tabla 4.7. Parámetros cinéticos del acero 1020 en sulfato de sodio, mediante la técnica de extrapolación de Tafel.

Solución Na ₂ SO ₄ (%)	I _{corr} (μA/cm ²)	Rp (Ohms)	V _{corr} (mpy)
0.0	0.631μA	242000	0.291
0.001	0.426	248000	0.196
0.01	0.762	104000	0.351
0.1	0.663	51600	0.306
0.2	0.718	63000	0.331
0.4	1.910	26200	0.880
1.0	0.923	34200	0.426

Tabla 4.8. Parámetros cinéticos del acero 1020 en sulfato de sodio, mediante la técnica de ruido electroquímico.



Solución Na ₂ SO ₄ (%)	I _{corr} (μA/cm ²)	R _p (Ohms)	V _{corr} (mpy)
0.0	0.782 μA	195528.57	0.36
0.001	2.31	45770.28	1.065
0.01	8.42	9412.85	3.883
0.1	4.02	8507.42	1.854
0.2	4.96	9122	2.287
0.4	12.88	9415.71	5.940
1.0	3.26	9681.71	1.503

Tabla 4.9. Parámetros cinéticos del acero 1020 en sulfato de sodio, mediante la técnica de impedancia faradaica.

Capítulo V



5.1 DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

5.1.1 Diagrama de zonas de predominio.

Con el fin de determinar la estabilidad de las especies solubles de Fe(II), producto de la corrosión del acero al carbono en la disolución acuosa de sulfatos, se llevo a cabo un estudio termodinámico basado en la construcción de diagramas de zonas de predominio (DZP), de acuerdo al modelo propuesto por Rojas et al.³¹⁻³⁴.

En la construcción de este DZP se consideraron especies generalizadas, equilibrios representativos y las constantes termodinámicas pertinentes disponibles en la literatura. En la Figura 5.1, se muestra el DZP del sistema Fe(II)-SO₄²⁻-H₂O.

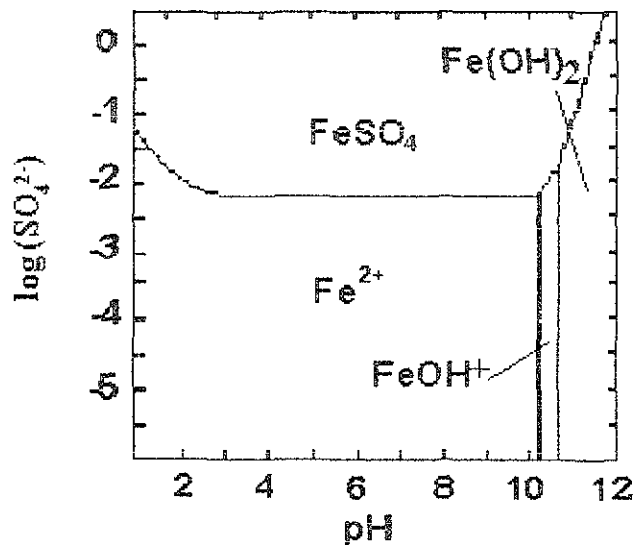


Figura 5.1. Diagrama de Zonas de Predominio, logaritmo de la concentración de sulfatos ($\log \text{SO}_4^{2-}$) en función del pH de la disolución para las especies solubles de Fe(II), considerando una concentración total de Fe(II) = 10 μ M. La construcción se basó en el modelo propuesto por Rojas et al.³¹⁻³⁴.

Considerando el pH experimental de las disoluciones de sulfato estudiadas (≈ 7) y el DZP de la Fig. 5.1, se puede obtener el DZP unidimensional (A):



El análisis correspondiente por la técnica de polarización lineal permitió obtener los resultados que se muestran en las gráficas correspondientes, en el capítulo IV, para esta técnica.

Uno de los parámetros obtenidos fue la resistencia a la polarización, R_p , cuya variación en función de la concentración se muestra en la siguiente gráfica (figura 5.2).

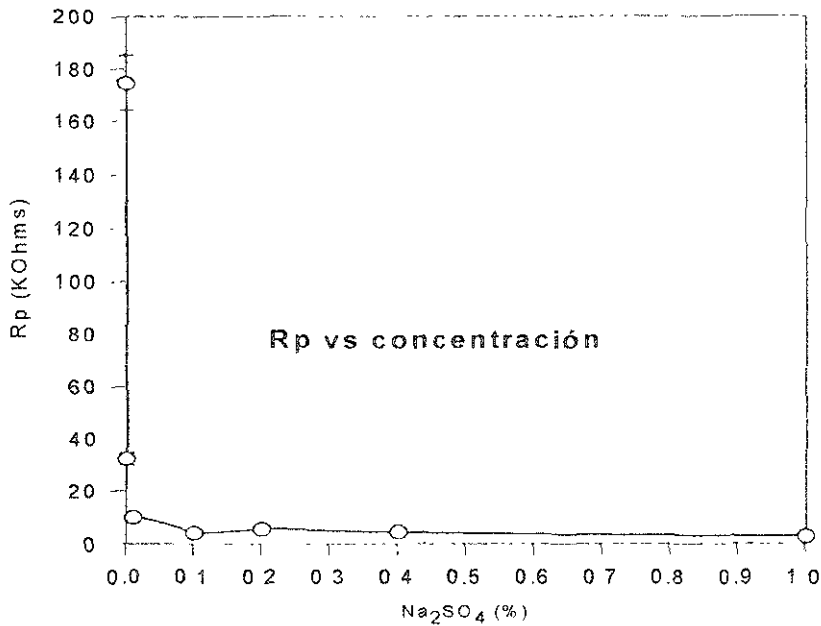


Figura 5.2. Variación de la R_p en función de la concentración para la técnica de polarización lineal. En la gráfica se observa una clara disminución de este parámetro en función de la concentración sulfato.

5.2.2. Curvas de Tafel.

Al igual que para la técnica de resistencia a la polarización, para las curvas de Tafel, se obtuvo una respuesta adecuada (lo cual significa que se obtuvo una respuesta típica para esta técnica), aún en las soluciones de baja concentración de electrolito. En las gráficas correspondientes, es posible observar que el proceso que controla el fenómeno de corrosión es de la activación. Por otra parte, mediante esta técnica se obtuvieron las **velocidades** de corrosión **más altas**, es decir, si se realiza una comparación cuantitativa (como se presenta más adelante), entre las 4 técnicas aplicadas, es posible observar que las de Impedancia, resistencia a la polarización y Ruido electroquímico, poseen velocidades de corrosión menores a la de Tafel.



Finalmente, se obtuvieron las pendientes tanto anódica como catódica de Tafel para cada interfase metal/solución, las cuales se reportan en el siguiente capítulo. Tradicionalmente, al realizar un ensayo como el de polarización lineal, los diferentes paquetes de computación que se encuentran a nivel comercial, ofrecen aproximaciones de la V_{corr} , tomando los valores de estas constantes como cercanos a 0.12 V, por tanto, los valores obtenidos experimentalmente en el presente trabajo, pueden emplearse para el cálculo más preciso de la velocidad de corrosión del sistema en particular.

5.2.3. Impedancia faradaica.

El análisis por la técnica de Impedancia Faradaica se presenta en las gráficas correspondientes (Capítulo IV, sección 4.12), es posible observar que para las concentraciones más bajas del electrolito (0.0% y 0.001%), se obtuvo una gran dispersión de puntos, en los diagramas de impedancia, especialmente en el de Nyquist, por lo cual, **la técnica no parece ser aplicable** a las concentraciones dadas. Sin embargo, a partir de la concentración de 0.01% de Na_2SO_4 se obtuvo una respuesta coherente que permite la postulación del posible mecanismo de corrosión, presentando un único semicírculo que podría atribuirse en principio al proceso de disolución del acero.

Al observar los diagramas de Nyquist (figuras 5.3 y 5.4) y Bode (5.5), para cada solución, es posible observar la influencia directa que tiene la concentración de sulfatos en cada uno de ellos. En el caso del diagrama de Nyquist, para las concentraciones más bajas del electrolito, se presenta un corrimiento del semicírculo hacia valores de impedancia por encima de 60 000 y 200 000 Ohm, lo cual, deja en claro que a menor concentración de Na_2SO_4 mayor es la resistividad del medio.

Capítulo VI

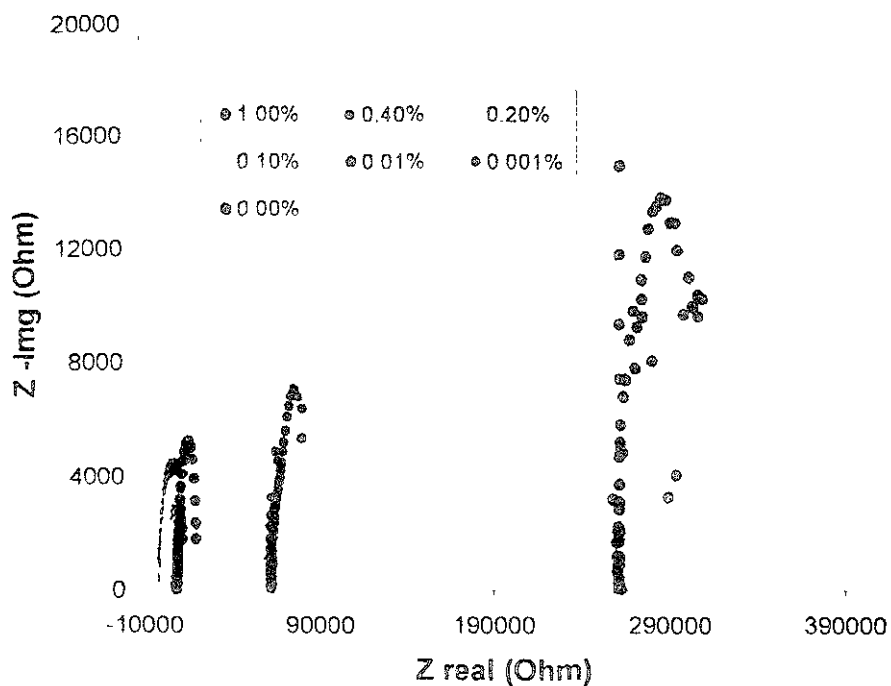


Figura 5.3. Diagrama de Nyquist para las soluciones de 1.0 a 0.0% Na_2SO_4 . En el primer día de monitoreo.

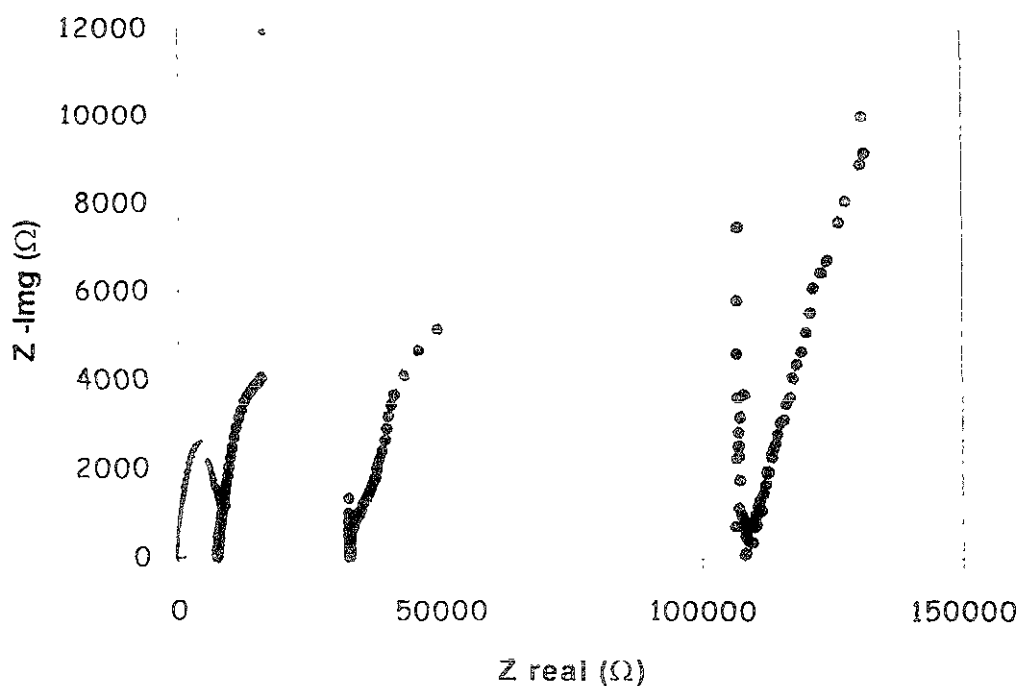


Figura 5.4. Diagrama de Nyquist para las soluciones de 1.0 a 0.0% Na_2SO_4 . En el séptimo día de monitoreo.



De esta última figura se observa que el valor de la resistencia del medio cambia radicalmente a partir de la concentración de 0.01% (color rojo oscuro), a 0.1% (color rojo claro), pasando de un valor de 7350 a 827 Ohm, para el séptimo día de monitoreo.

En el diagrama de Bode se tuvo un comportamiento similar, ya que el sistema presenta un comportamiento prácticamente resistivo para concentraciones menores a 0.1%, es decir, la técnica no parece ser capaz de distinguir entre la resistencia a la transferencia de carga y la resistencia de la solución, esto se aprecia en el diagrama como si fuera una línea recta lo cual se observa en las siguientes gráficas para los días cero y séptimo de monitoreo.

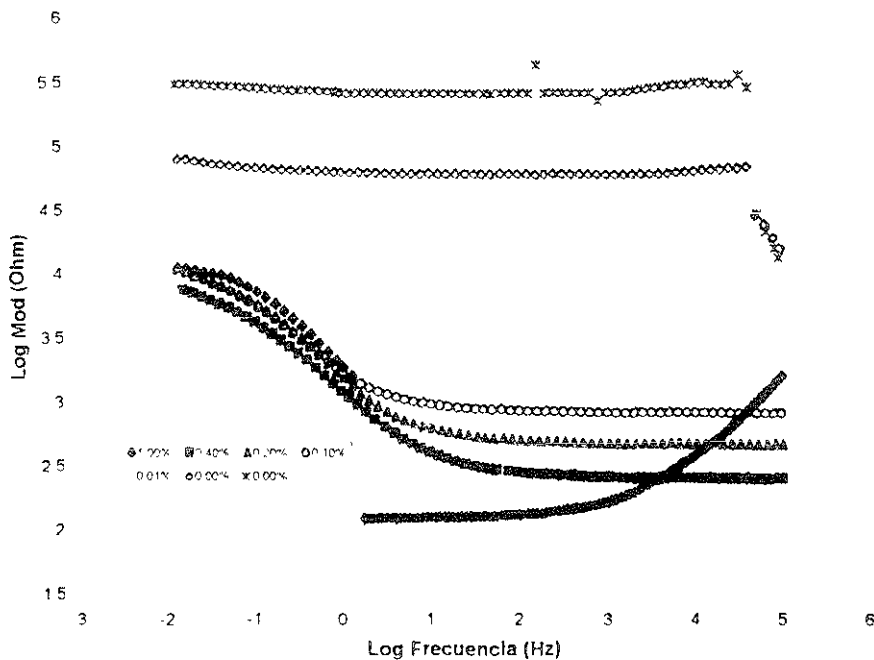


Figura 5.5. Variación del log Modulo vs log frecuencia en función de la concentración de sulfatos para el día cero de monitoreo.

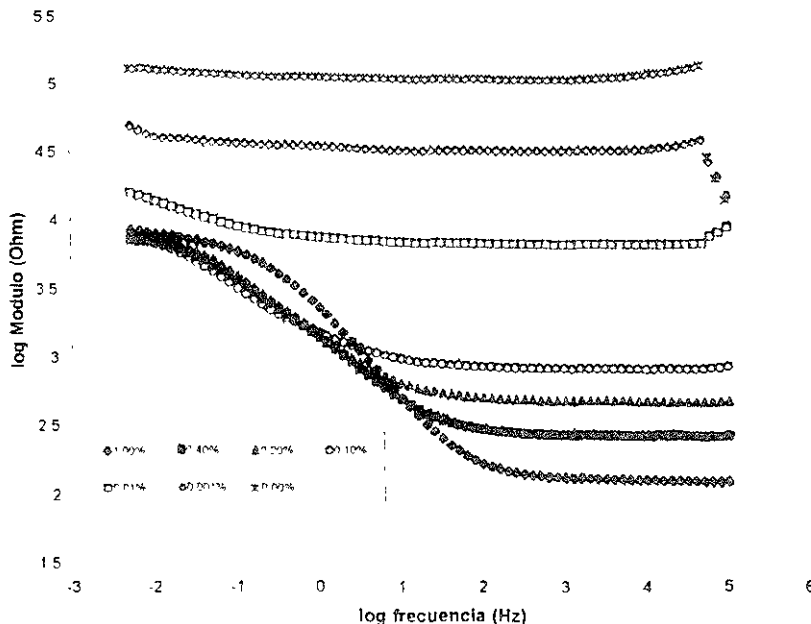


Figura 5.6. Variación del log Modulo vs log frecuencia en función de la concentración de sulfatos para el séptimo día de monitoreo.

Un comportamiento similar se observa al graficar el ángulo de fase vs log de la frecuencia en función de la concentración. A bajas concentraciones del electrolito se tiene que, el ángulo es prácticamente cero y a medida que la concentración aumentá, éste alcanza su valor máximo de 60 grados aproximadamente, para la concentración de 1.0%.

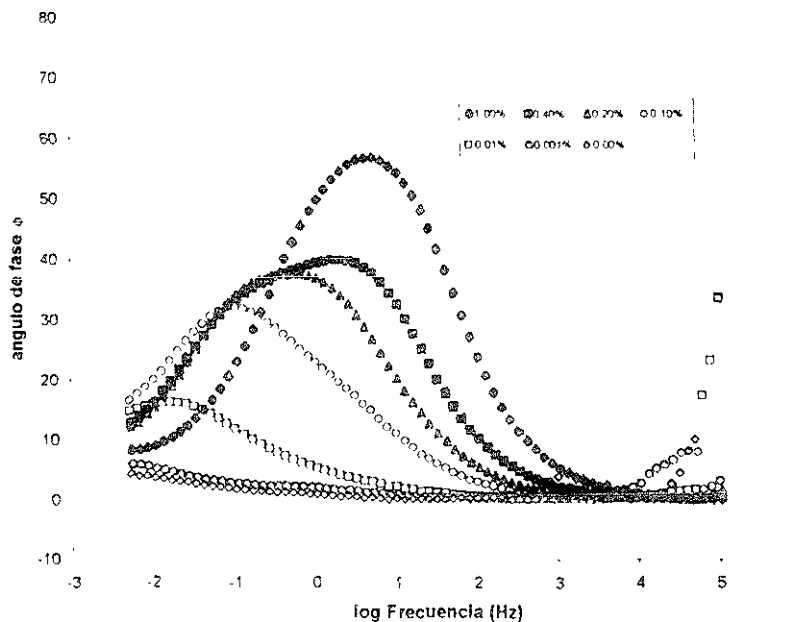


Figura 5.7. Variación del ángulo de fase vs. log frecuencia en función de la concentración de sulfatos, para el día cero de monitoreo.

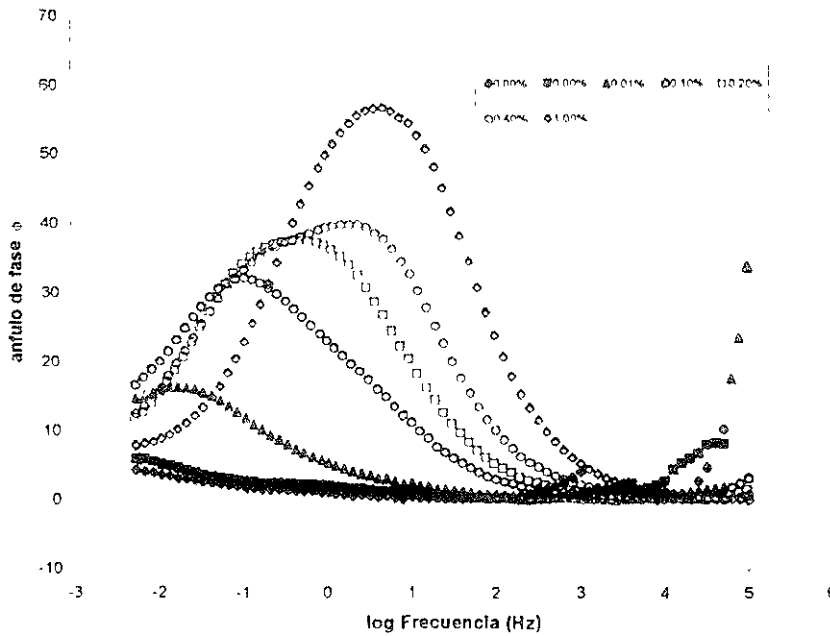


Figura 5.8. Variación del ángulo de fase vs. log frecuencia en función de la concentración de sulfatos, para el séptimo día de monitoreo.

Por lo que respecta a la proposición de un circuito equivalente, se podría pensar en el de Randless (ver figura 5.9), el cual es característico de sistemas que poseen una sola constante de tiempo. En base a lo anterior, la Resistencia de la solución, R_s , que es función de la concentración de Na_2SO_4 , disminuye al aumentar ésta, tal como se observa en la figura 5.10.

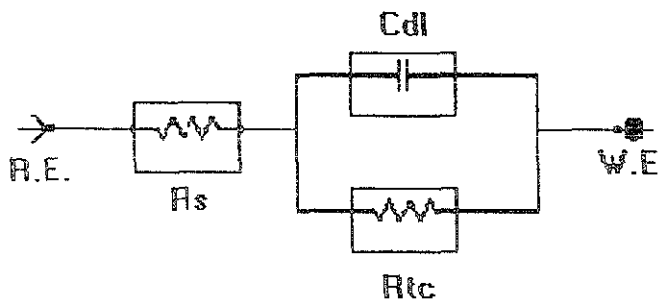


Figura 5.9. Circuito Equivalente Randless, propuesto para los resultados de impedancia obtenidos, R_s = resistencia de la solución, C_{dl} = Capacitancia de la doble capa y R_{tc} = transferencia de carga.

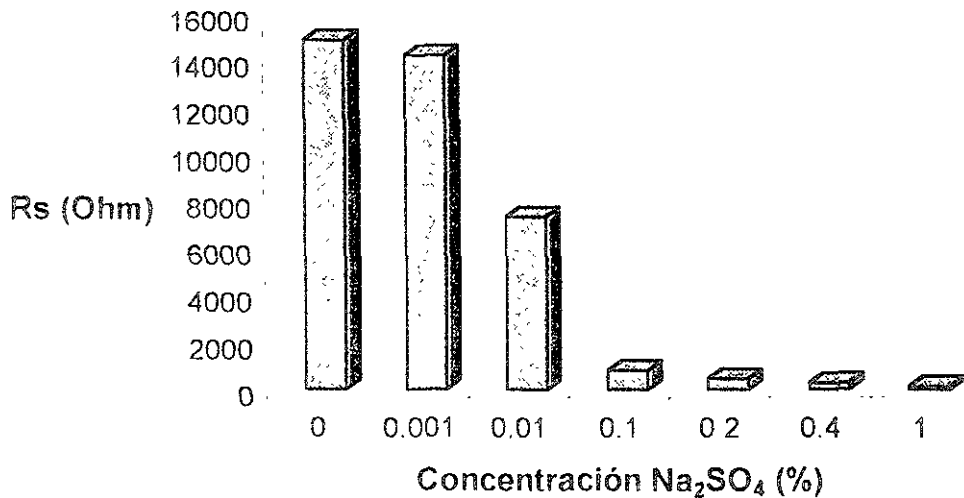


Figura 5.10. Variación de la resistencia de la solución en función de la concentración de Na₂SO₄.

De acuerdo al circuito equivalente propuesto, puede atribuirse el diámetro del semicírculo al valor de la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}), la cual, presenta una disminución a medida que la concentración del electrolito aumenta, como se observa en la figura 5.11.

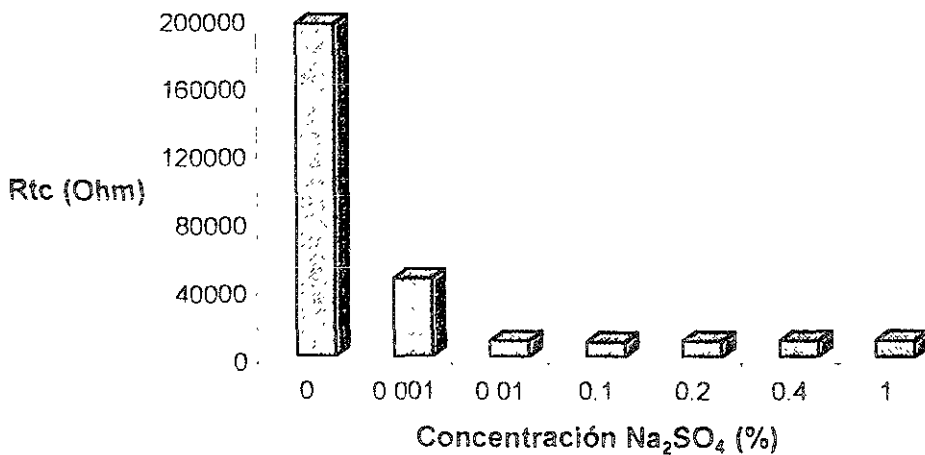


Figura 5.11. Variación de la Resistencia a la transferencia de carga R_{tc} en función de la concentración de Na₂SO₄.

La R_{tc} es un parámetro que puede considerarse equivalente a la resistencia a la polarización, por lo que en la siguiente figura, se presenta una comparación



de los resultados obtenidos por las técnicas de polarización lineal e impedancia Faradaica.

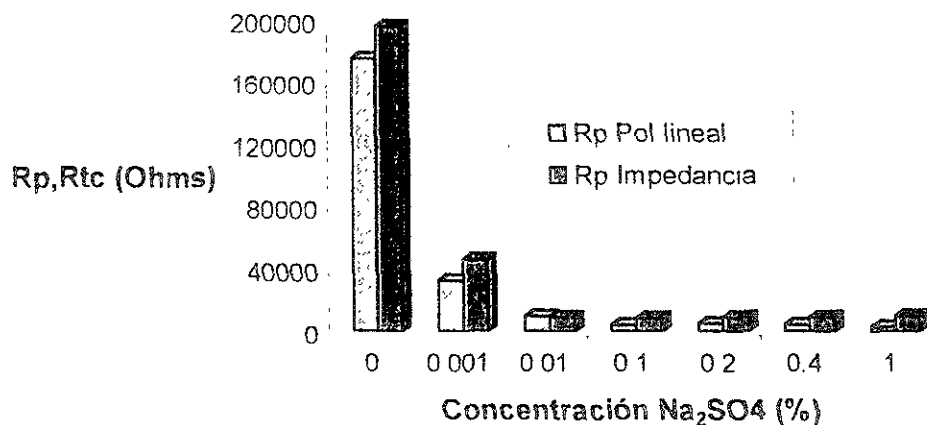


Figura 5.12. Comparación cuantitativa para R_p y R_{tc} en función de la concentración de Na_2SO_4 .

Los diagramas de impedancia obtenidos para la mayor concentración de sulfatos, presentan a bajas frecuencias indicios de lo que podría ser un segundo semicírculo o bien una recta representativa de un proceso difusional.

La presencia de un 2º semicírculo podría ser atribuida a la formación del sulfato ferroso, sin embargo, esto debería observarse también en las concentraciones a partir de 0.1 %. Por ello, parece más plausible que al aumentar la concentración de sal y disminuir por consiguiente la del oxígeno el proceso de corrosión llega a estar controlado por la difusión del oxígeno.

5.2.4. Ruido Electroquímico.

El análisis por ruido electroquímico permitió obtener información del proceso de corrosión, para todas las concentraciones estudiadas. Las series de tiempo obtenidas (consultar capítulo IV, sección 4.10), no aportan información relevante, sin embargo, los espectros de potencia en el dominio de la frecuencia (capítulo IV, sección 4.11), demuestran (en base al cálculo y análisis de la pendiente de los mismos), que en todos los casos el mecanismo de corrosión es de naturaleza uniforme.



Por otra parte, la técnica de ruido permite obtener la resistencia de ruido R_r , la cual se define como: $R_r = \frac{E_n^2}{I_n^2}$, que algunos autores han llegado a equiparar con la R_p .

A continuación se muestra una comparación entre los resultados obtenidos por las técnicas de R_p y de ruido.

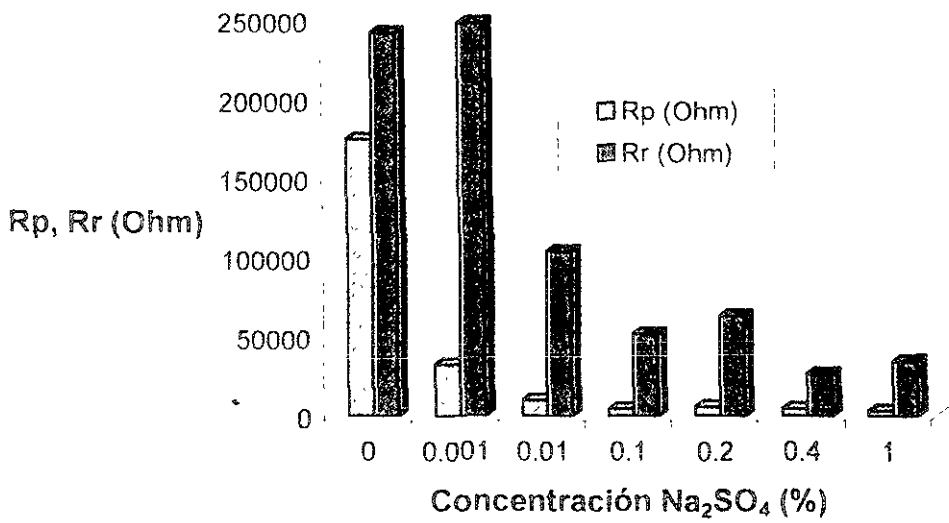


Figura 5.13. Comparación cuantitativa entre la R_p y la R_r en función de la concentración de sulfato de sodio.

Por otra parte, uno de los objetivos del presente trabajo fue el de realizar una comparación cualitativa y cuantitativa de los diferentes parámetros obtenidos mediante las cuatro diferentes técnicas electroquímicas aplicadas. Por ello, a continuación se presenta un gráfico que compara los valores de R_p para las técnicas de Impedancia y ruido electroquímicos.

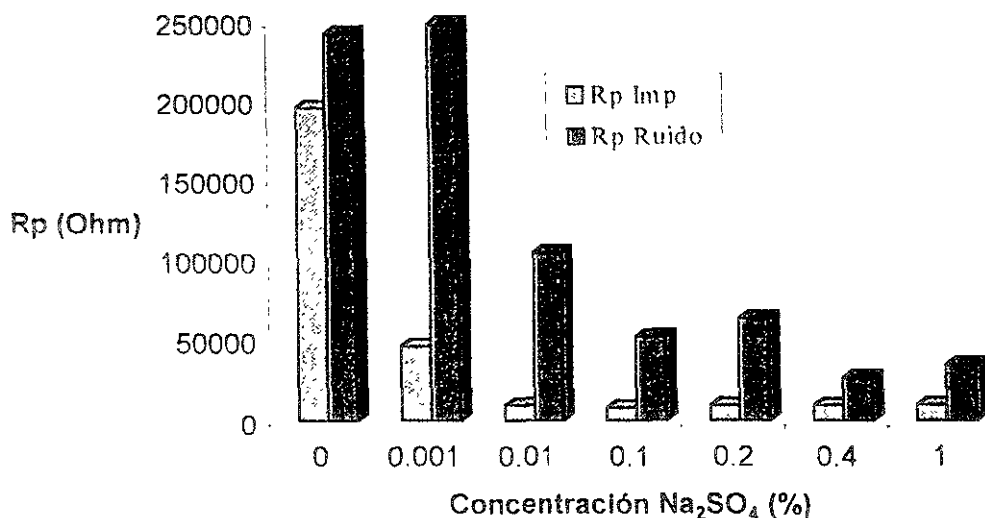


Figura 5.14. Comparación cuantitativa entre las Rp obtenidas por Ruido electroquímico e impedancia.

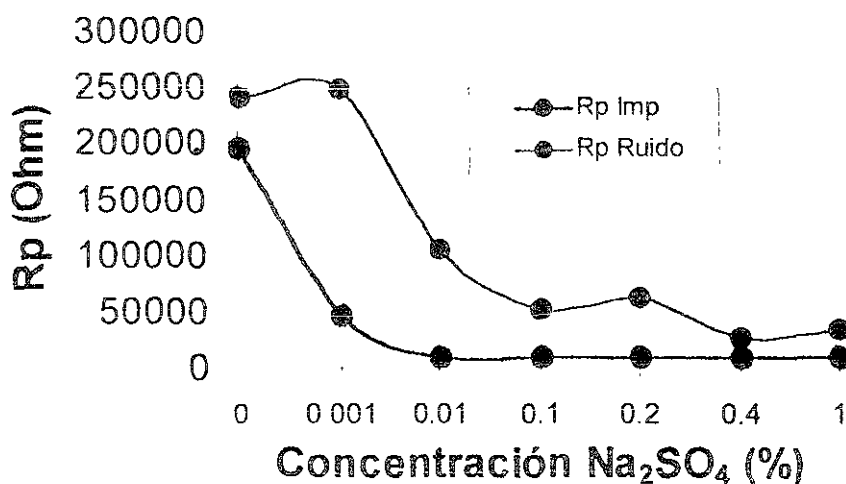


Figura 5.15. Comparación de la tendencia de la Rp por ambas técnicas para las técnicas de Impedancia y ruido.

Finalmente, se presenta una comparación de la resistencia a la polarización, entre las técnicas de Rp, ruido e impedancia. Observando la figura 5.16, es posible notar que la técnica que estimó el valor más alto para la resistencia a la polarización, fue la de ruido electroquímico, no importando el valor de la concentración de sulfatos presentes en la solución. Esto es importante ya que esta situación no se presentó en impedancia por ejemplo, es decir para las concentraciones más bajas de electrolito, la técnica de impedancia presentó problemas en la estimación de la RP correspondiente, en tanto que en ruido no fue así.

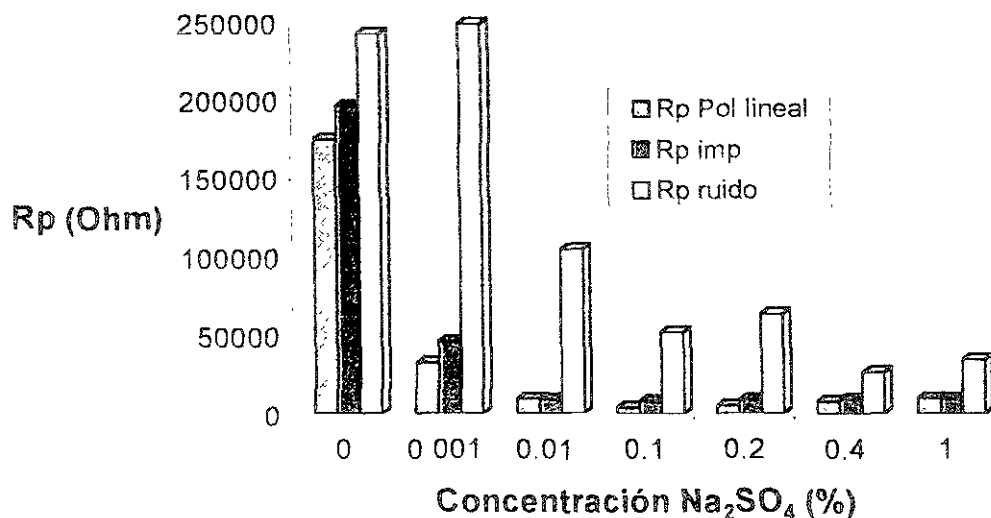


Figura 5.16. Comparación cuantitativa para el valor de Rp, para 3 técnicas diferentes.

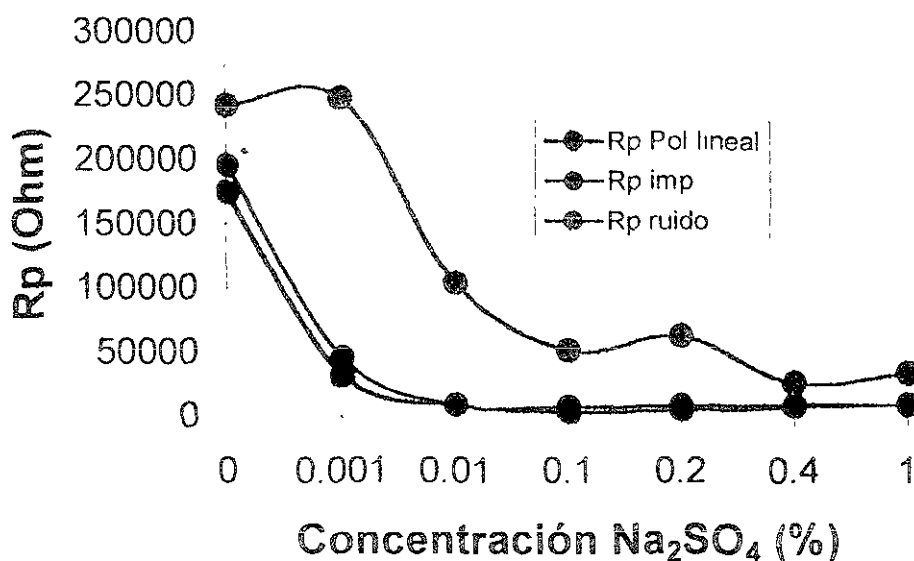


Figura 5.17. Comparación de la tendencia del valor de Rp, para 3 técnicas diferentes.

5.3 VELOCIDAD DE CORROSIÓN.

En base a la respuesta que se obtuvo con cada técnica electroquímica en particular, es posible realizar una comparación cuantitativa de la velocidad de corrosión V_{corr} , (gráficas 5.18 y 5.19), a fin de determinar la relación e implicaciones existentes entre sí.



Solución	Técnica electroquímica			
	<i>R_p</i>	<i>Tafel</i>	<i>Ruido</i>	<i>Impedancia</i>
0.0	0.170	2.109	0.291	0.360
0.001	0.932	3.801	0.196	1.065
0.01	3.146	8.956	0.351	3.883
0.1	7.974	8.20	0.306	1.854
0.2	5.620	8.057	0.331	2.287
0.4	8.040	9.869	0.880	5.940
1.0	9.962	11.738	0.426	1.503

Tabla 5.1. Velocidad de corrosión (mpy), obtenida por *R_p*, *Tafel*, *Ruido* e *Impedancia*, en función de la concentración de Na₂SO₄.

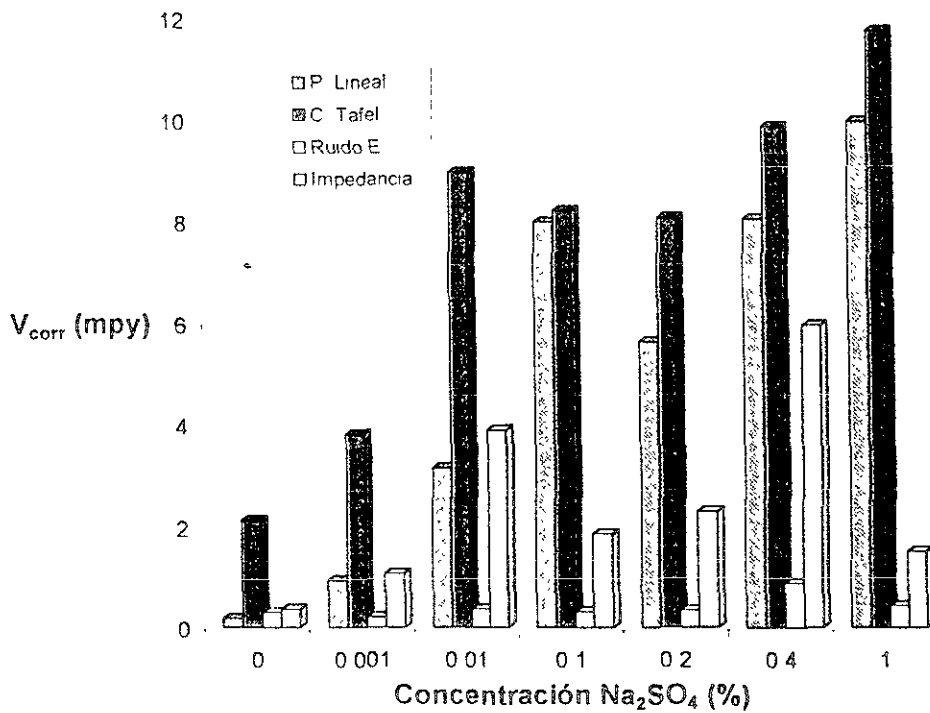


Figura 5.18. Velocidad de corrosión en función de la concentración de sulfato de sodio, para las cuatro técnicas aplicadas.

En la figura anterior se puede apreciar la gran diferencia que se presentó al medir el mismo parámetro con diferentes técnicas electroquímicas, para las cuales, la velocidad de corrosión más baja se obtuvo al emplear la técnica de ruido electroquímico en tanto que el valor más alto para este parámetro se determinó mediante la técnica de Tafel.

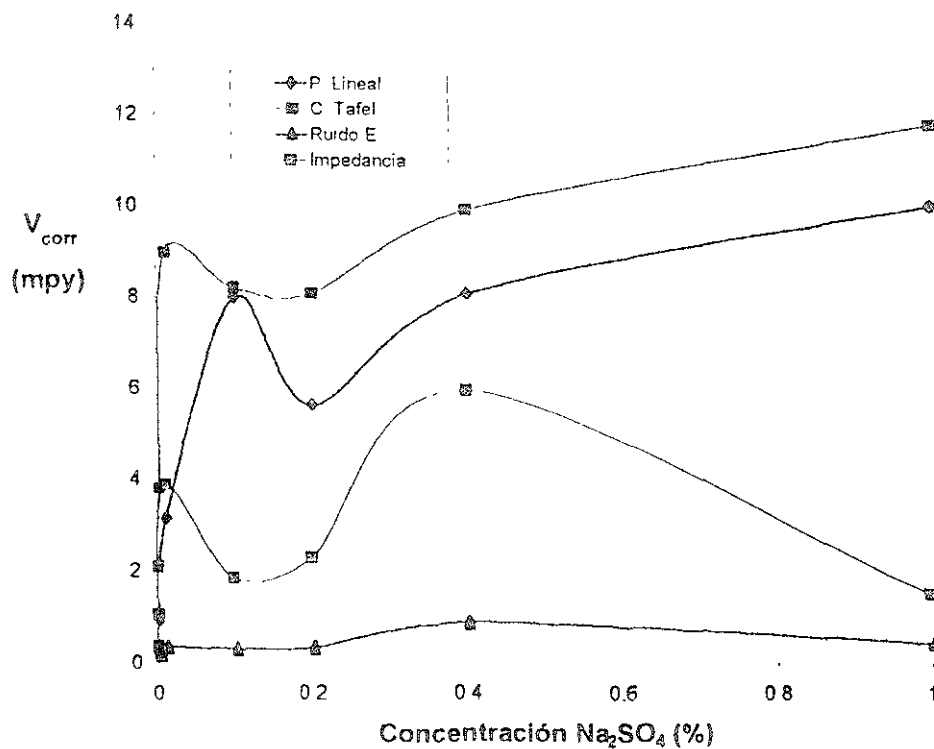


Figura 5.19. Velocidad de corrosión en función de la concentración de sulfato de sodio. Se muestra la tendencia de este parámetro para cada técnica aplicada.



6.1 CÁLCULOS.

En esta sección se presentan los cálculos realizados para obtener para cada técnica electroquímica, los parámetros de:

- Densidad de corriente de corrosión, I_{corr} .
- Resistencia a la polarización, R_p .
- Velocidad de corrosión, V_{corr} .

6.1.1 Velocidad de corrosión.

Para la técnica de polarización lineal, es posible determinar experimentalmente los parámetros de: E_{corr} , i_{corr} , R_p y la velocidad de corrosión a partir del software Softcorr II; de aquí, el valor de la velocidad de corrosión es calculado a partir de la expresión (descrita en el capítulo I, sección 1.2):

$$V.C.(mpy) = \frac{0.13 I_{corr}(P.E.)}{d} \quad \dots (1)$$

Donde:

- I_{corr} = densidad de corriente de corrosión, $\mu A/cm^2$
- P.E. = peso equivalente de las especies, g.
- d = densidad de las especies, g/cm^3 .

En tanto que el valor de la resistencia a la polarización R_p , es estimado mediante una aproximación lineal de los datos experimentales (figura 6.1). A continuación se presenta una tabla que muestra los valores correspondientes a la I_{corr} , R_p y velocidad de corrosión para la técnica de polarización lineal.

Solución Na_2SO_4 (%)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	R_p (Ohms)	V_{corr} (mpy)
0.0	0.374	174520	0.17
0.001	2.043	32188	0.932
0.01	6.892	9566	3.146
0.1	17.466	4099	7.974
0.2	12.32	5320	5.620
0.4	17.73	4314	8.040
1.0	21.82	2803	9.962

Tabla 6.1. Parámetros cinéticos del acero 1020 en sulfato de sodio, mediante la técnica de polarización lineal.

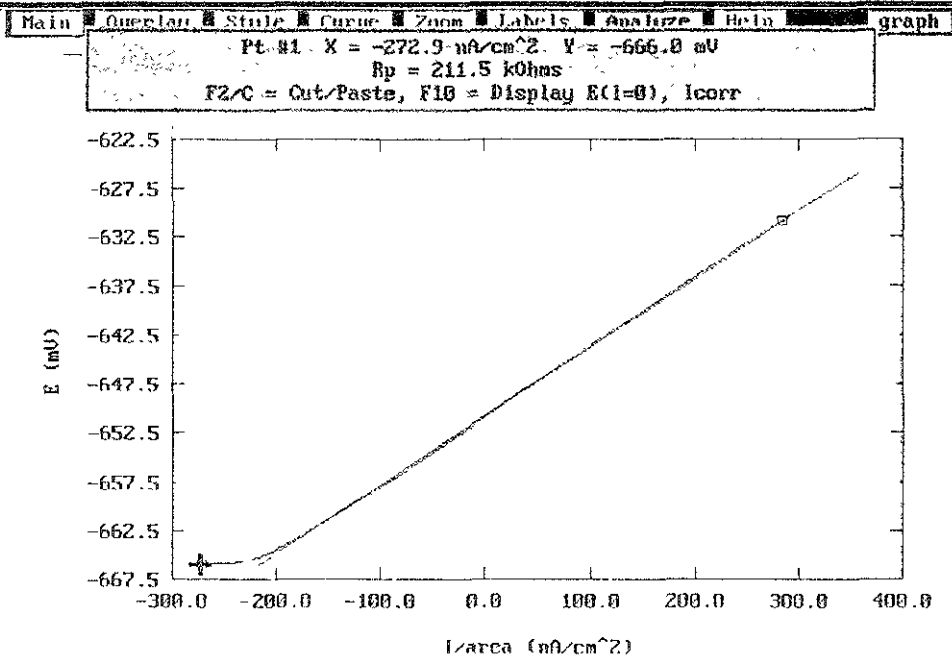


Figura 6.1. Aproximación lineal realizada con el software Softcorr II para la obtención de la resistencia a la polarización del acero de estudio inmerso en una solución de Na₂SO₄.

En el caso de las curvas de Tafel, experimentalmente se obtienen los valores de E_{cor} , i_{corr} , las pendientes anódica y catódica de Tafel, β_a y β_c , respectivamente y la velocidad de corrosión, esta última se estima a partir del valor de i_{corr} como en el caso de R_p .

Para el caso de las técnicas de impedancia y ruido electroquímico, la estimación de la velocidad de corrosión se realizó después de la determinación de la resistencia a la polarización equivalente para cada técnica.

En el caso de impedancia se obtuvo la resistencia a la transferencia de carga R_{tc} y para ruido se determinó la resistencia de ruido R_r . Posteriormente, se obtuvo la I_{corr} para cada caso y finalmente se calculó la velocidad de corrosión, lo cual se describe en la siguiente sección.

6.1.2 Resistencia a la polarización.

En general, en las curvas de Tafel no se calcula la resistencia a la polarización, sin embargo, es posible realizar una estimación del parámetro de R_p a partir de la ecuación de Stern y Geary descrita en el capítulo I, como sigue:

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 i_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \quad \dots(2)$$



Evidentemente los valores para las pendientes de Tafel tanto anódica como catódica corresponden a los estimados experimentalmente:

Concentración de Na ₂ SO ₄ (%)	$\beta_a \beta_c$ V/década logarítmica de corriente
0.0	0.661---0.752
0.001	0.528---0.452
0.01	0.324---0.417
0.1	0.151---0.165
0.2	0.156---0.324
0.4	0.148---0.521
1	0.168---0.128

Tabla 6.2. Pendientes anódica y catódica de Tafel, obtenidas experimentalmente para cada solución de sulfato de sodio.

Los valores de Resistencia a la polarización, se obtuvieron al sustituirse los valores de las pendientes de Tafel (tabla 6.2), en la expresión (2). Así para cada solución se determinó el valor correspondiente de Rp. Los resultados así obtenidos se muestran en la siguiente tabla:

Solución Na ₂ SO ₄ (%)	I _{corr} (μA/cm ²)	Rp (Ohms)	V _{corr} (mpy)
0.0	4.762	32118.84	2.109
0.001	8.327	12712.41	3.801
0.01	19.62	4040.27	8.956
0.1	17.964	1907.55	8.2
0.2	17.652	2566	8.057
0.4	21.622	2310.35	9.869
1.0	25.71	1228.33	11.738

Tabla 6.3. Parámetros cinéticos del acero 1020 en sulfato de sodio, mediante la técnica de extrapolación de Tafel.

Para la técnica de ruido electroquímico, primero se obtuvo la resistencia de ruido a partir de las desviaciones estándar tanto de ruido en potencial como de ruido en corriente para cada solución:

$$Rp = \frac{E_n^2}{I_n^2} \dots(3)$$

Donde: E_n^2 y I_n^2 , son las desviaciones estándar en potencial y corriente respectivamente.



A partir de estos valores de resistencia a la polarización, es posible calcular la I_{corr} y posteriormente, el valor de la velocidad de corrosión a partir de la expresión (1).

Estos valores corresponden a la resistencia de ruido, un parámetro equivalente a la resistencia a la polarización, para cada solución. Ahora, sustituimos estos valores para encontrar I_{corr} . Para ello, se utilizan también los valores de las pendientes de Tafel citados en la sección anterior.

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3(R_p)(\beta_a + \beta_c)} = i_{corr}(0.0) = \frac{(0.661 + 0.752)}{2.3(242000)(0.661 + 0.75)} = 0.631 \mu A$$

ahora, sustituimos este valor para cada solución en la expresión (1),

$$V.C.(mpy) = \frac{0.13 I_{corr}(P.E)}{d}, \text{ para la solución } 0.0\% \text{ de sulfato de sodio:}$$

$$V.C. = \frac{0.13(0.631)(27.92)}{7.87} = 0.291(mpy). \text{ De igual manera se procedió para el resto de las soluciones.}$$

A continuación se presenta una tabla que muestra los parámetros de I_{corr} , R_p y velocidad de corrosión para esta técnica.

Solución Na_2SO_4 (%)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	R_p (Ohms)	V_{corr} (mpy)
0.0	0.631 μA	242000	0.291
0.001	0.426	248000	0.196
0.01	0.762	104000	0.351
0.1	0.663	51600	0.306
0.2	0.718	63000	0.331
0.4	1.910	26200	0.880
1.0	0.923	34200	0.426

Tabla 6.4. Parámetros cinéticos del acero 1020 en sulfato de sodio, mediante la técnica de Ruido electroquímico.

Finalmente, para la técnica de Impedancia, primero se obtuvo la i_{corr} a partir de la R_p (resistencia a la transferencia de carga, R_{tc}), medida a partir de los diagramas de impedancia. Una vez obtenidos los valores de I_{corr} , se calculó la velocidad de corrosión como en los casos descritos en la sección anterior.



Solución Na ₂ SO ₄ (%)	I _{corr} (μA/cm ²)	R _p (Ohms)	V _{corr} (mpy)
0.0	0.782 μA	195528.57	0.36
0.001	2.31	45770.28	1.065
0.01	8.42	9412.85	3.883
0.1	4.02	8507.42	1.854
0.2	4.96	9122	2.287
0.4	12.88	9415.71	5.940
1.0	3.26	9681.71	1.503

Tabla 6.5. Parámetros cinéticos del acero 1020 en sulfato de sodio, mediante la técnica de impedancia faradaica.

6.2 INFLUENCIA DEL OXÍGENO SOBRE LOS PARÁMETROS ELECTROQUÍMICOS.

Al aplicar las técnicas electroquímicas de polarización lineal y curvas de Tafel al sistema propuesto se observó que la presencia del oxígeno en solución, tiene una influencia directa sobre los diferentes parámetros electroquímicos determinados, como lo son:

- El potencial de corrosión, E_{corr}
- La densidad de corriente de corrosión, I_{corr}.
- La resistencia a la polarización, R_p.
- La velocidad de corrosión, V_{corr}.

Lo cual significó que, la sola presencia del oxígeno en solución modificó de manera considerable el valor cuantitativo de los parámetros antes mencionados.

6.2.1 Potencial de corrosión E_{corr}.

En el caso del potencial a circuito abierto para las probetas ensayadas se observó que: el valor de éste pasó a ser un valor más positivo al encontrarse el oxígeno disuelto en el electrolito en cuestión. Lo cual se puede observar al comparar los valores para las muestra con y sin oxígeno disuelto. Esto se observó en ambas técnicas; R_p y Curvas de Tafel.

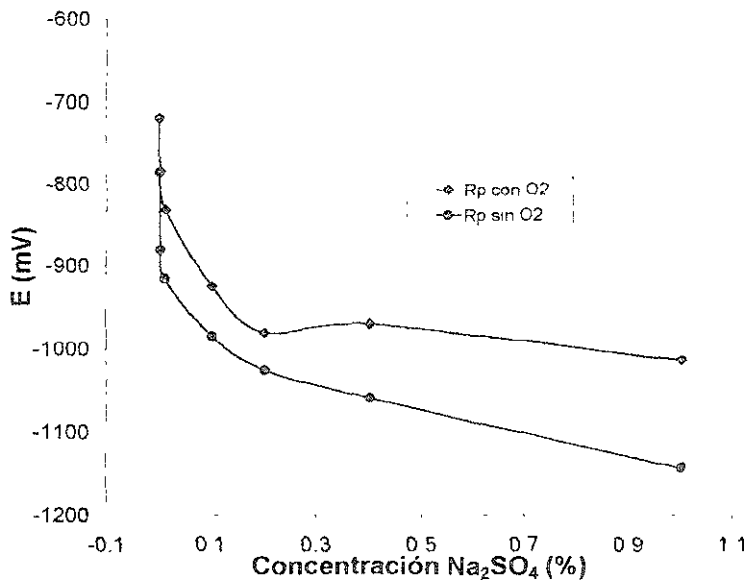


Figura 6.2. Comparación entre el potencial de corrosión para las muestras con y sin oxígeno disuelto para Rp en función de la concentración de Na₂SO₄.

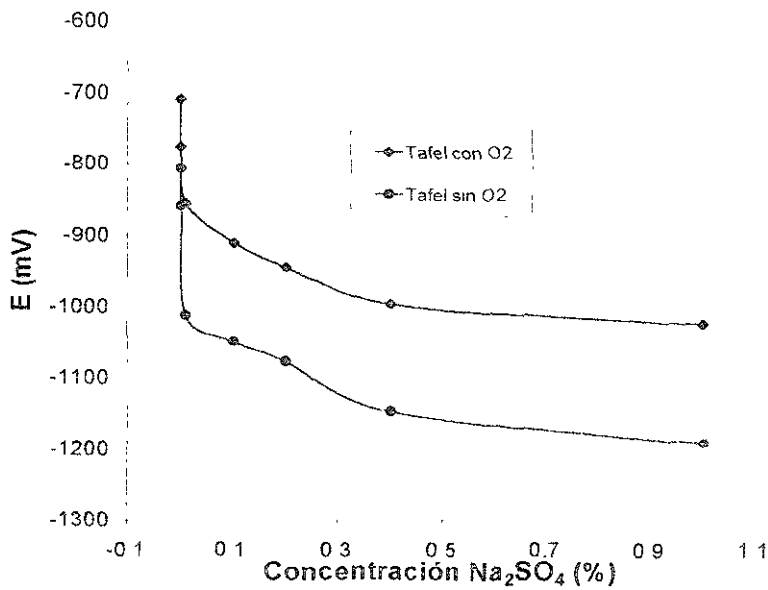


Figura 6.3. Comparación entre el potencial de corrosión para las muestras con y sin oxígeno disuelto para las curvas de Tafel en función de la concentración de Na₂SO₄.

En ella se observa que la disminución del potencial se encontró en el intervalo de 50 a 100 mV.



6.2.2 La densidad de corriente de corrosión, I_{corr}

El efecto observado en la densidad de corriente de corrosión fue el de aumentar en presencia del oxígeno disuelto para la técnica de polarización lineal, excepto en los casos de las concentraciones de 0.0% y de 0.2%, donde el efecto fue contrario. Para la técnica de curvas de Tafel, ésta aumento desde 2 hasta 6 veces su valor en presencia del oxígeno.

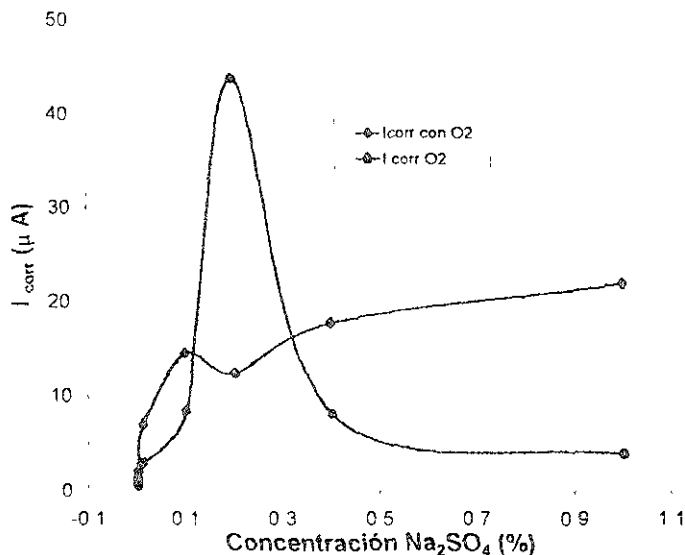


Figura 6.4. Comparación entre la I_{corr} para la técnica de polarización lineal en presencia y ausencia de oxígeno disuelto en función de la concentración.

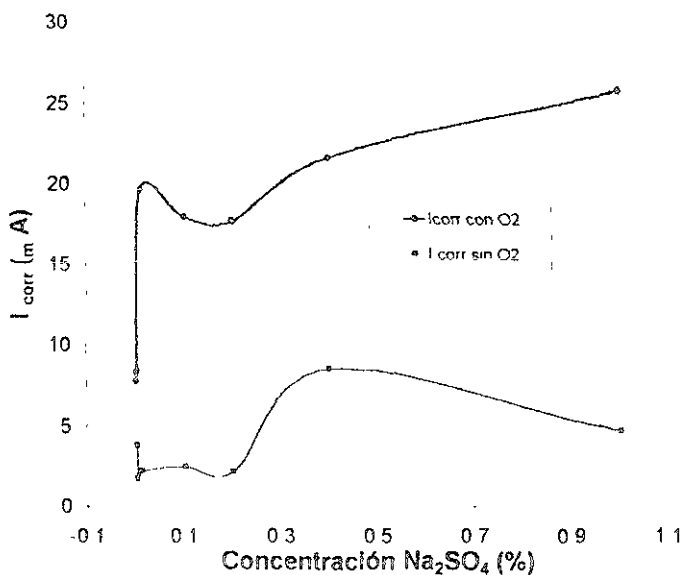


Figura 6.5. Comparación entre la I_{corr} para la técnica de curvas de Tafel en presencia y ausencia de oxígeno disuelto en función de la concentración.



6.2.3 La resistencia a la polarización, R_p .

El parámetro de resistencia a la polarización, R_p , disminuyó al no haber oxígeno disuelto en la solución. Esto se observa claramente para el caso en el que la concentración del electrolito fue muy baja (0.001%), e incluso nula, al pasar de un valor de 172 $K\Omega$ a un valor de 100 $K\Omega$, tal como se observa en la siguiente figura.

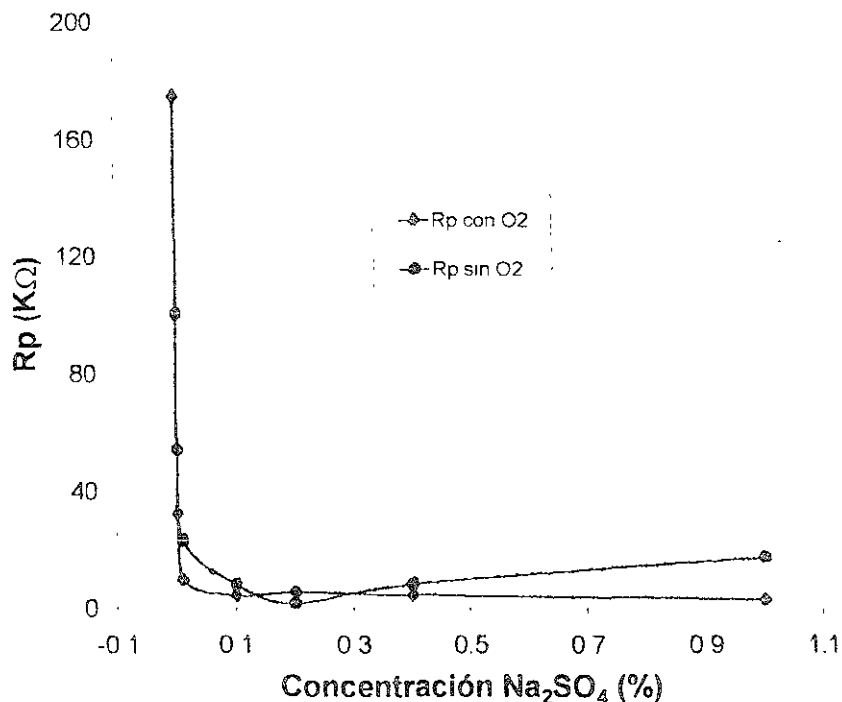


Figura 6.6. Resistencia a la polarización con y sin oxígeno disuelto en función de la concentración de sulfato de sodio.

6.2.4 La Velocidad de corrosión, V_{corr} .

Resulta evidente que al verse afectado la densidad de corriente de corrosión I_{corr} , por la presencia del oxígeno en la solución, también lo será en la misma forma la velocidad de corrosión, dado que este último se puede obtener a partir de la I_{corr} , como se observa en la ecuación (1), discutida anteriormente. Sin embargo, para el caso de la solución de 0.2% de Na_2SO_4 no se registró una disminución en la V_{corr} , sino un aumento en este parámetro, al igual que en el caso de la I_{corr} , para la técnica de resistencia a la polarización.

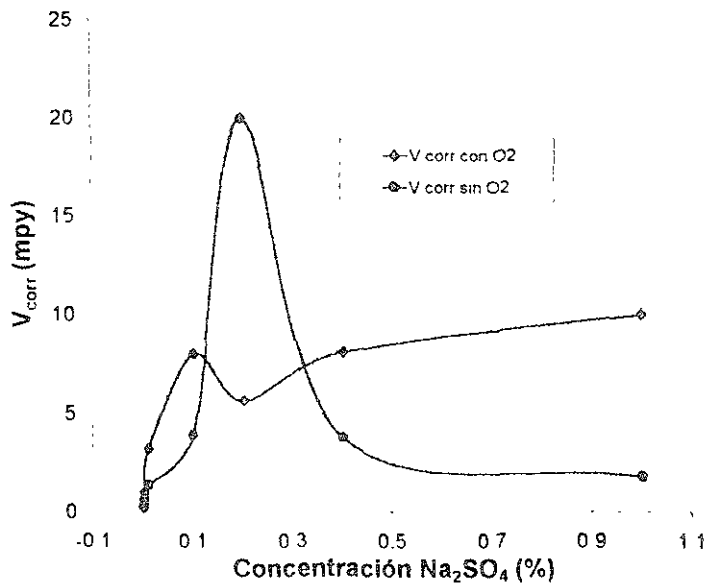


Figura 6.7. Velocidad de corrosión con y sin oxígeno para la técnica de Rp.

Para el caso de la técnica de Curvas de Tafel, al observar la gráfica 6.7, queda claro que: en presencia del oxígeno la velocidad de corrosión tuvo un **aumento**, si se observa la solución que contiene 1.0% de sulfato de sodio, en ella se aprecia que el valor de la V_{corr} pasó de 11.74 mpy a 2.13 mpy, lo cual representa una disminución de hasta 5.5 veces su valor original.

Esta tendencia es similar en todos los casos, exceptuando quizás aquel donde no se tiene la presencia del sulfato de sodio. Para este caso el valor de V_{corr} , tuvo valores de 2.109 y 1.723 mpy en presencia y ausencia del O₂ respectivamente.

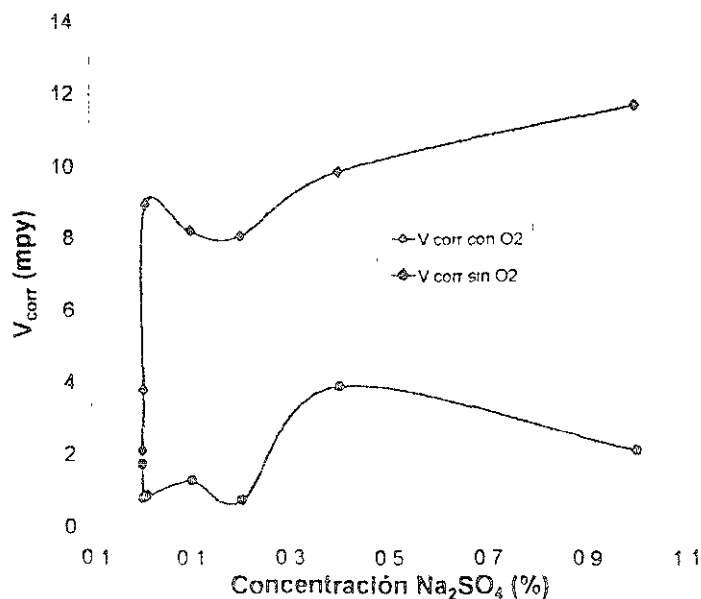


Figura 6.8. V_{corr} con y sin oxígeno para la técnica de Tafel.

Apêndice A



GENERACIÓN DE ATRACTORES EXTRAÑOS A PARTIR DE SERIES DE TIEMPO, OBTENIDAS MEDIANTE RUIDO ELECTROQUÍMICO.

Con la finalidad de realizar un análisis "alternativo" de los datos obtenidos a partir de la técnica de ruido electroquímico para el sistema aquí propuesto, se obtuvieron los "atractores" extraños para cada una de las muestras ensayadas. Tanto en ruido en corriente como ruido en potencial.

El propósito de esto es proporcionar información complementaria acerca del posible mecanismo de corrosión que impera en el sistema estudiado. En años recientes el análisis de sistemas dinámicos³⁵⁻⁴⁰ (atractores, exponentes de Lyapunov, entropía de Kolmogorov, etc.), se ha desarrollado como una herramienta para el análisis de señales periódicas, cuasi-periódicas, etc.

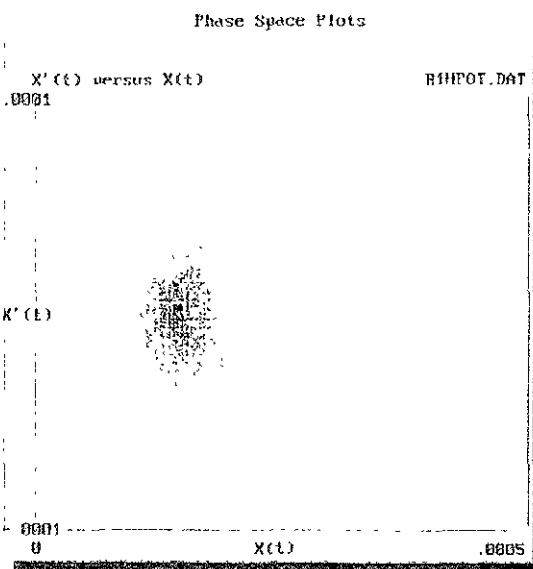
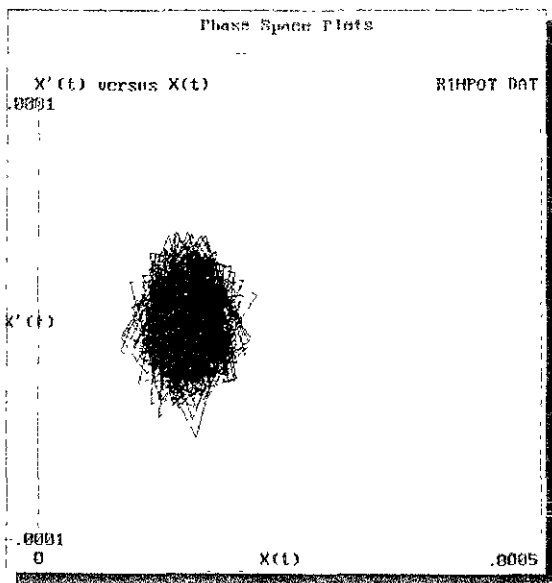
A pesar de que su uso ha sido involucrado en muchas ramas de la ciencia, en electroquímica y más en particular en ruido electroquímico, se ha empleado poco y aún se discute sobre la posible aportación que pudiera tener hacia esta rama del conocimiento.

En el presente trabajo, se desarrolló este tipo de análisis a fin de complementar la información obtenida mediante las técnicas electroquímicas aplicadas al acero 1020. A continuación se presentan los atractores extraños generados para cada caso, en dos y tres dimensiones respectivamente. Por otra parte, se determinaron simultáneamente las distribuciones de probabilidad para los datos antes mencionados así como los exponentes de Lyapunov y la dimensión de correlación.

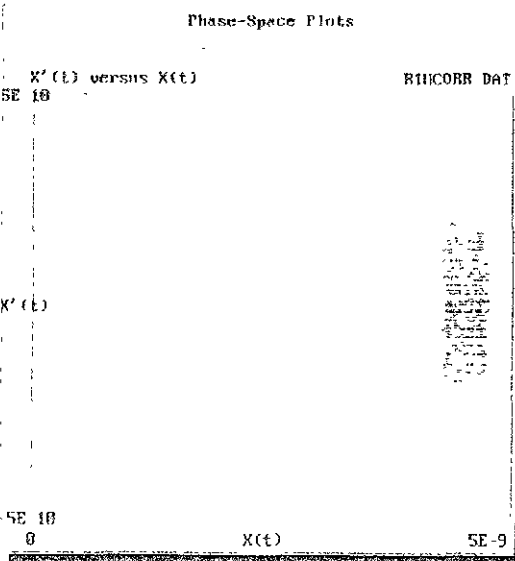
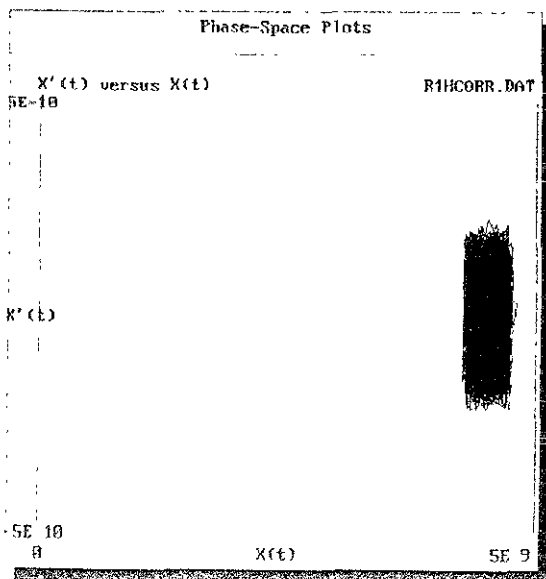


Atractores extraños en 2 dimensiones para cada muestra.

Solución 0.0% Na₂SO₄



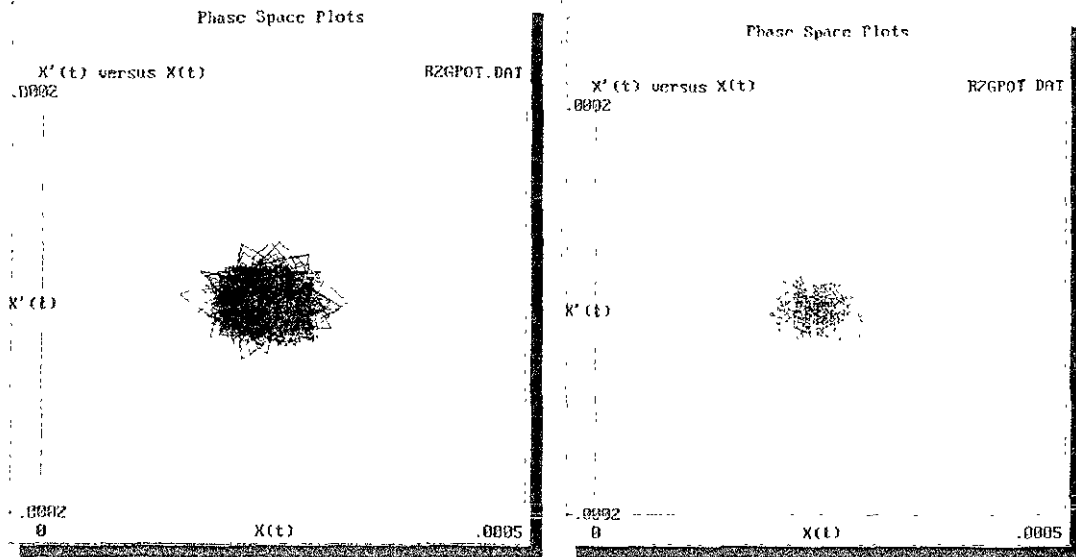
Potencial



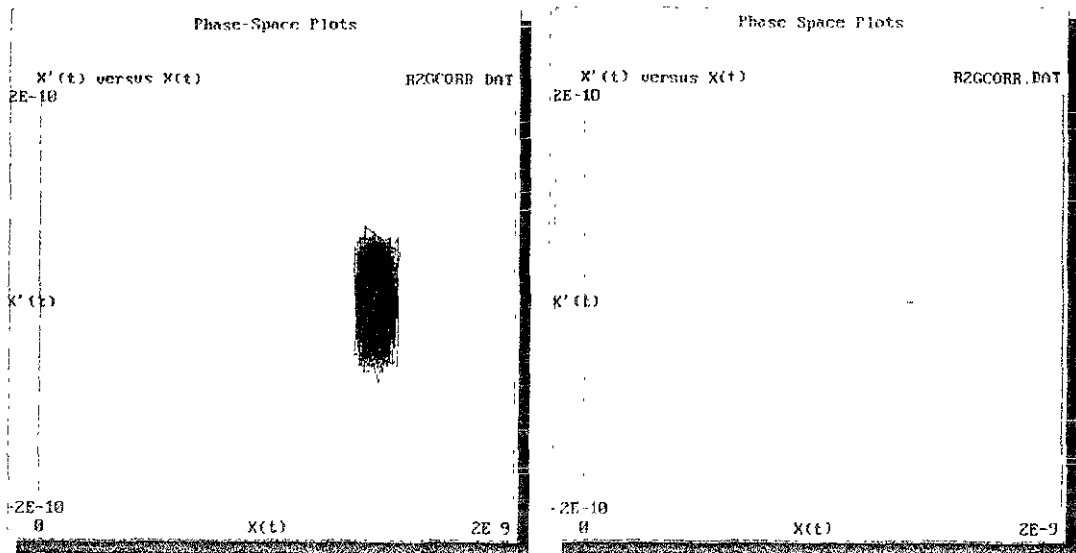
Corriente



Solución 0.001% Na₂SO₄



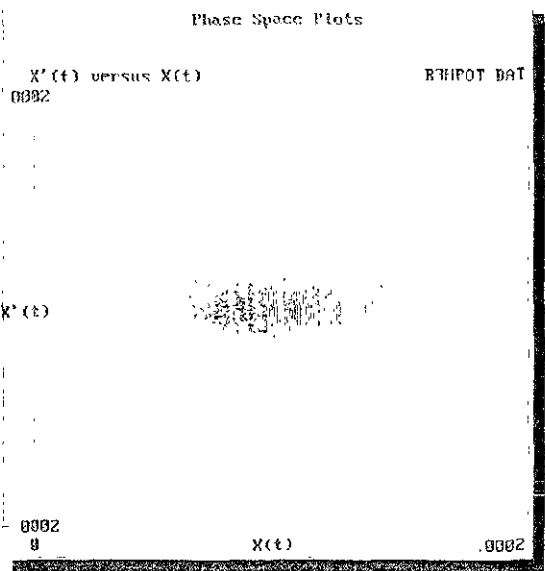
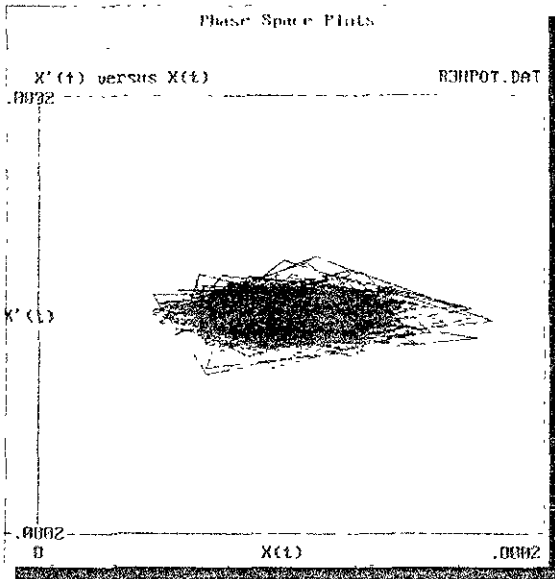
Potencial



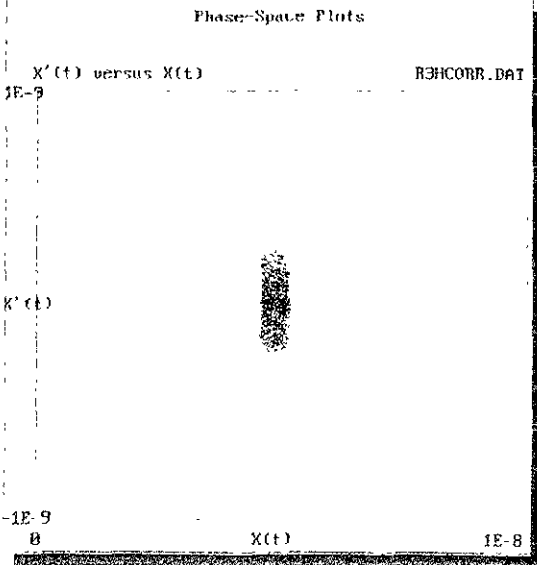
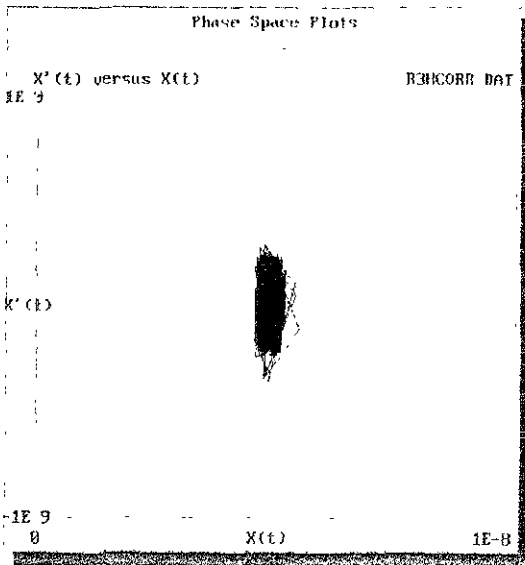
Corriente



Solución 0.01% Na_2SO_4



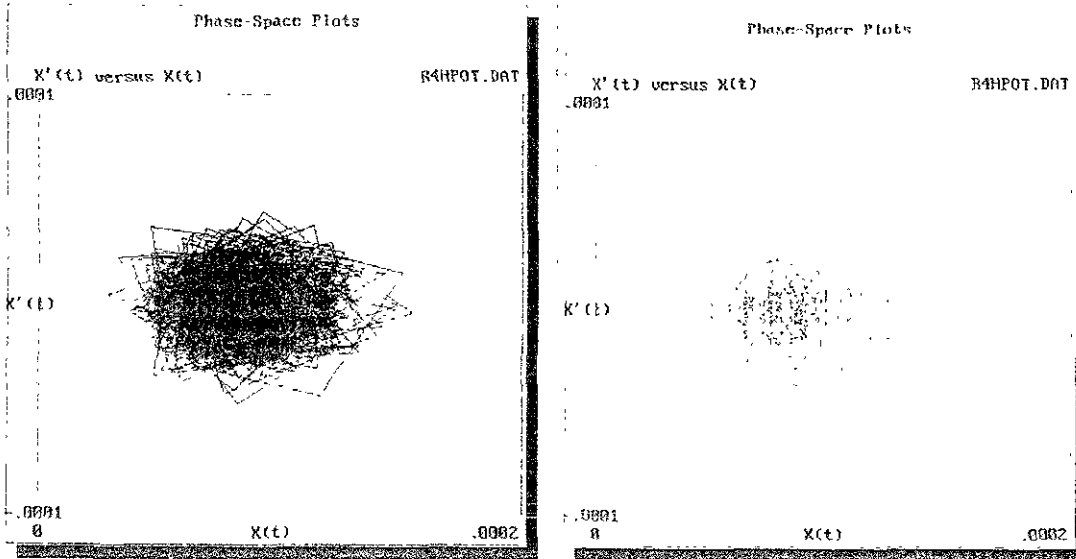
Potencial



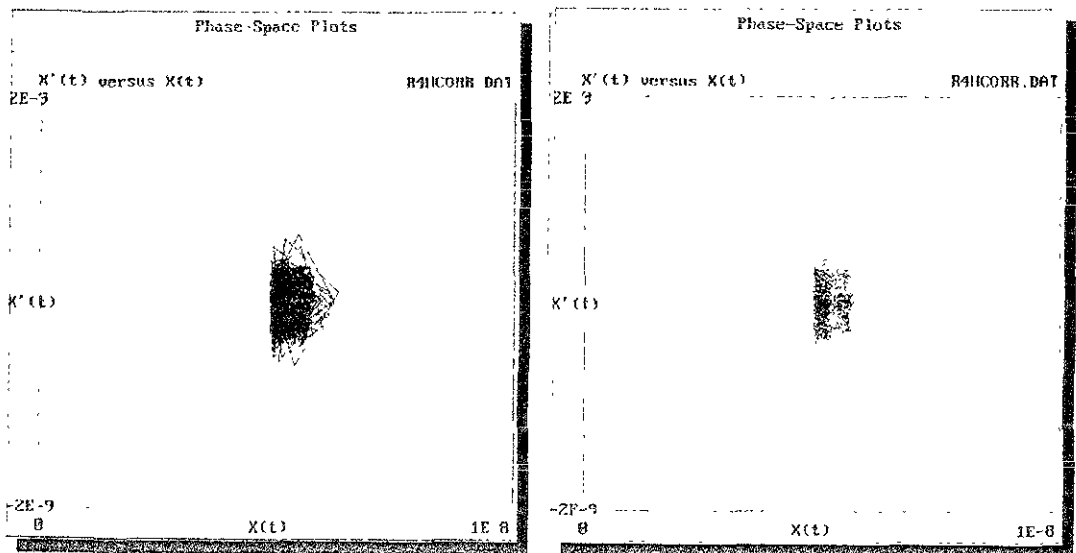
Corriente



Solución 0.1% Na₂SO₄



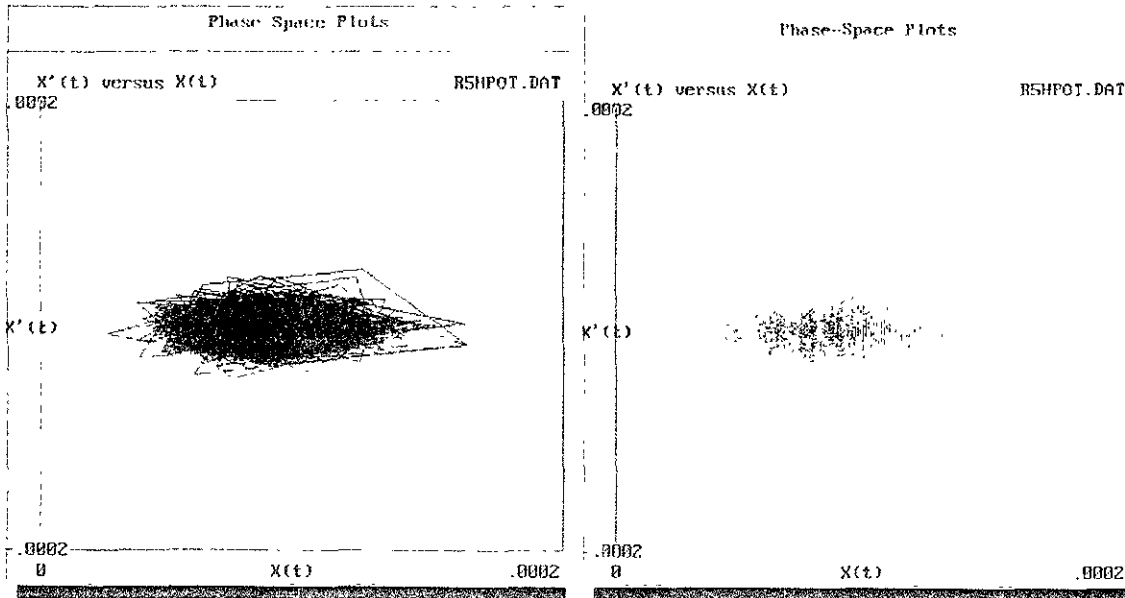
Potencial



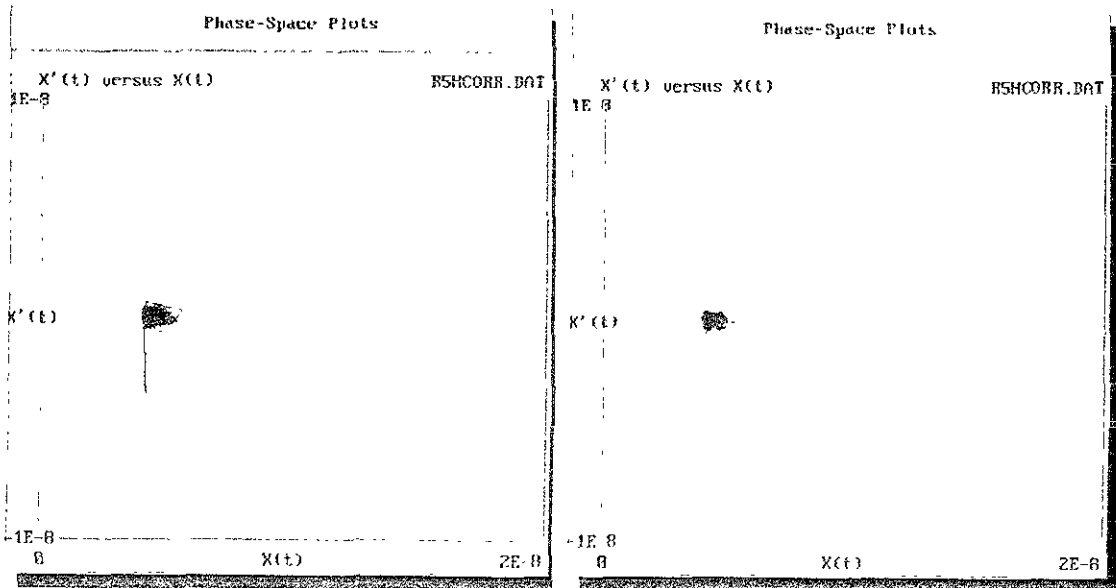
Corriente



Solución 0.2% Na_2SO_4



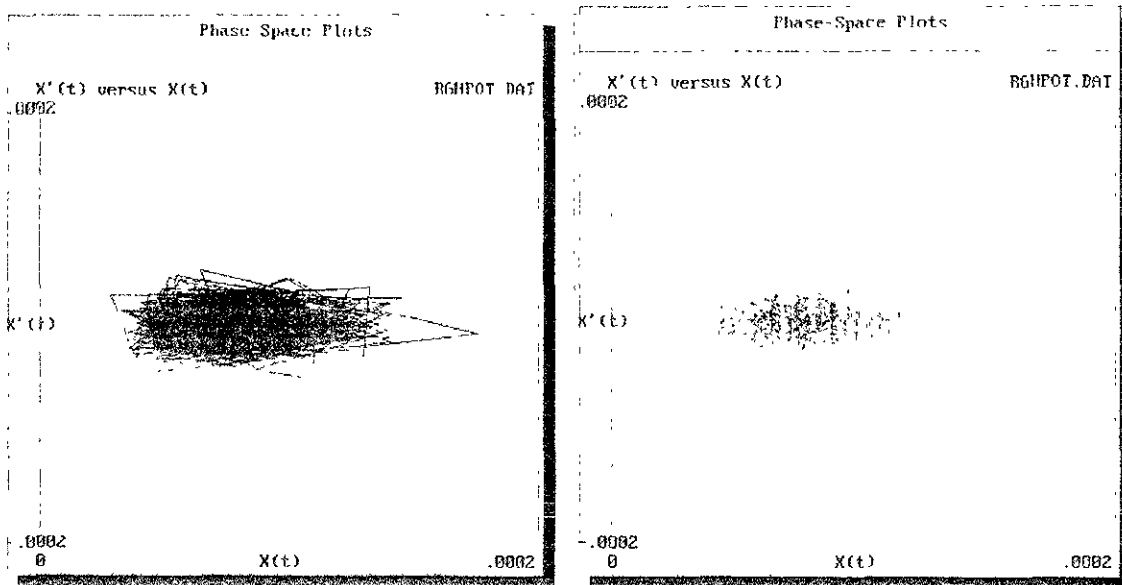
Potencial



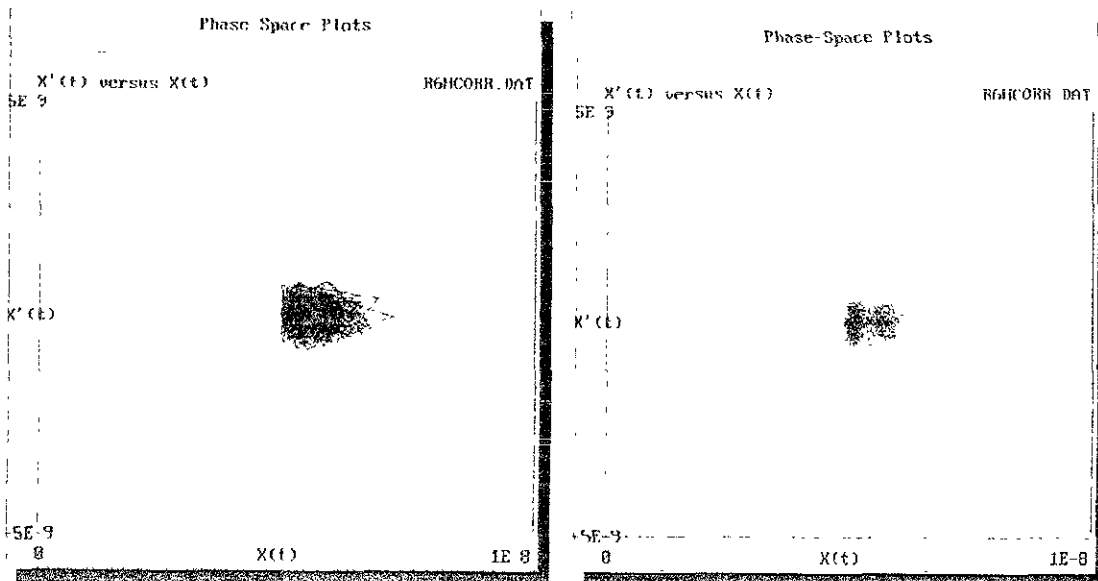
Corriente



Solución 0.4% Na₂SO₄



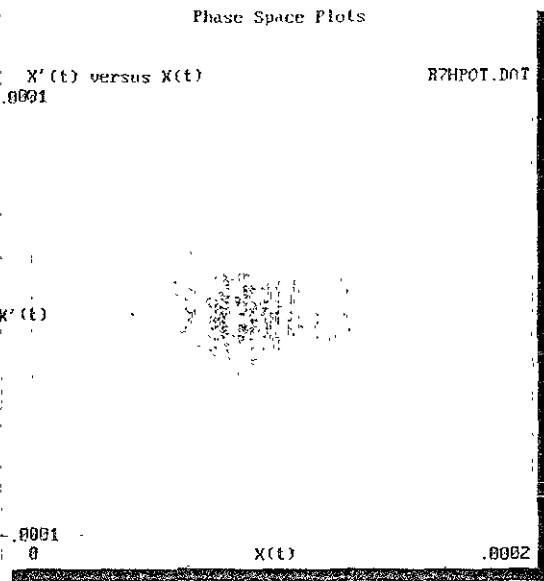
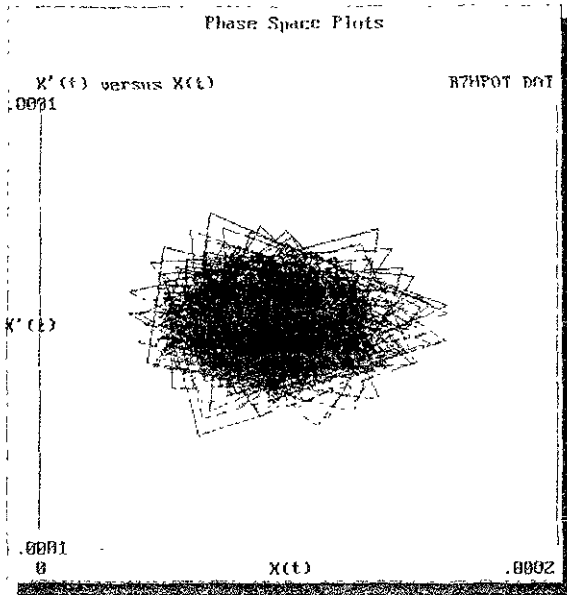
Potencial



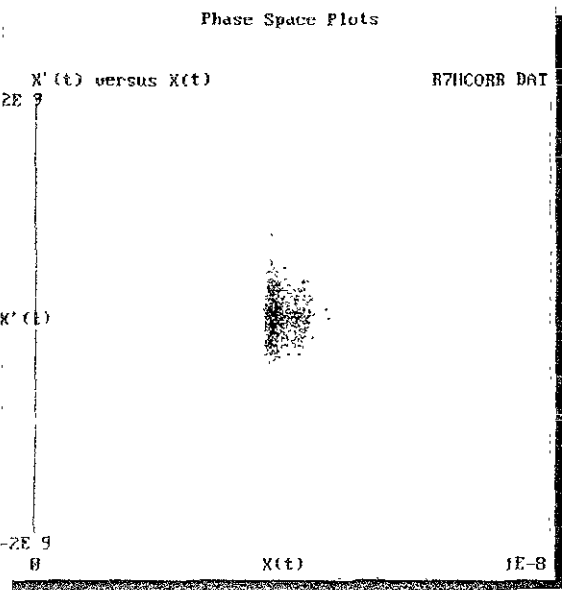
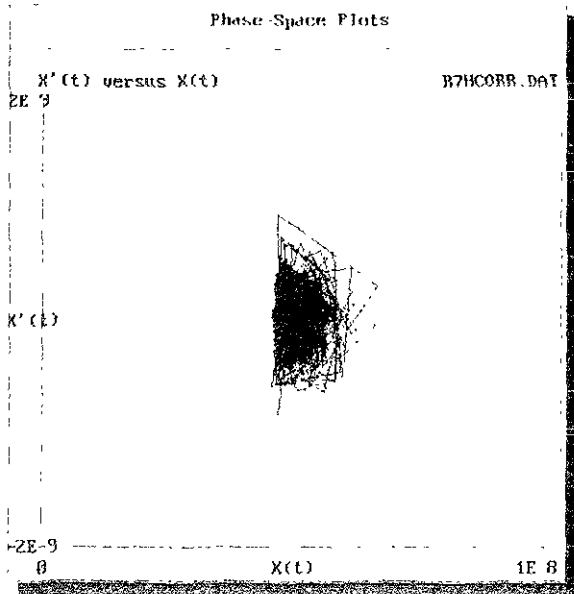
Corriente



Solución 1.0% Na₂SO₄



Potencial

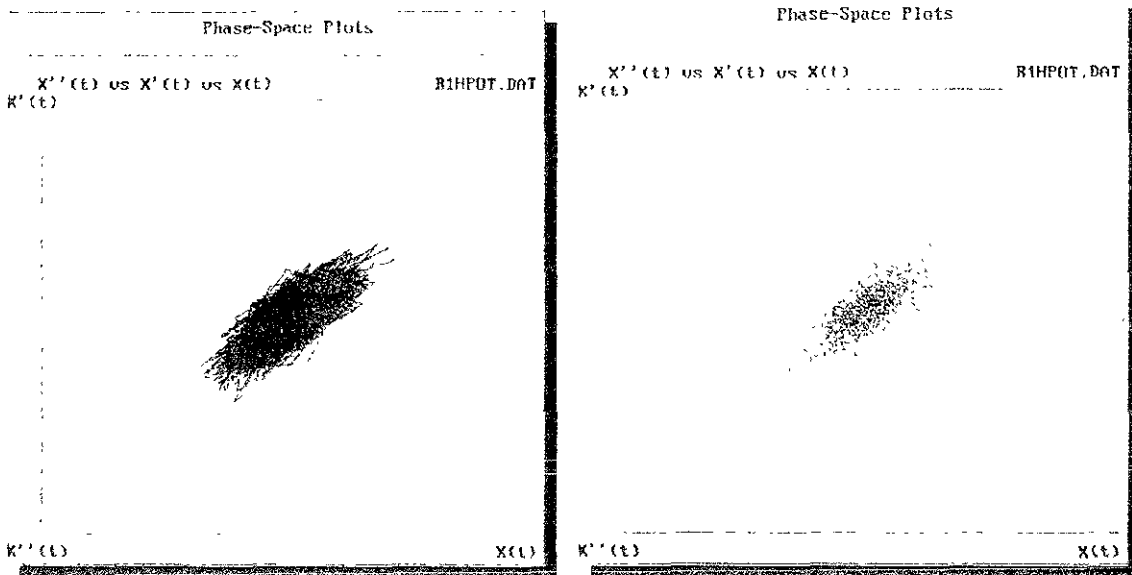


Corriente

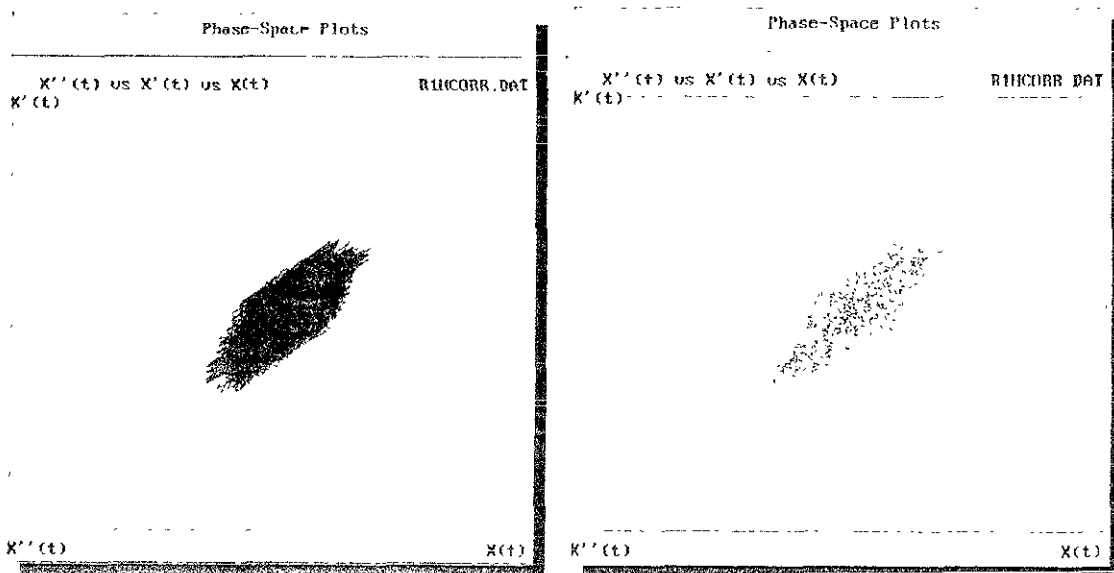


Atractores extraños en 3 dimensiones

Solución 0.0% Na₂SO₄



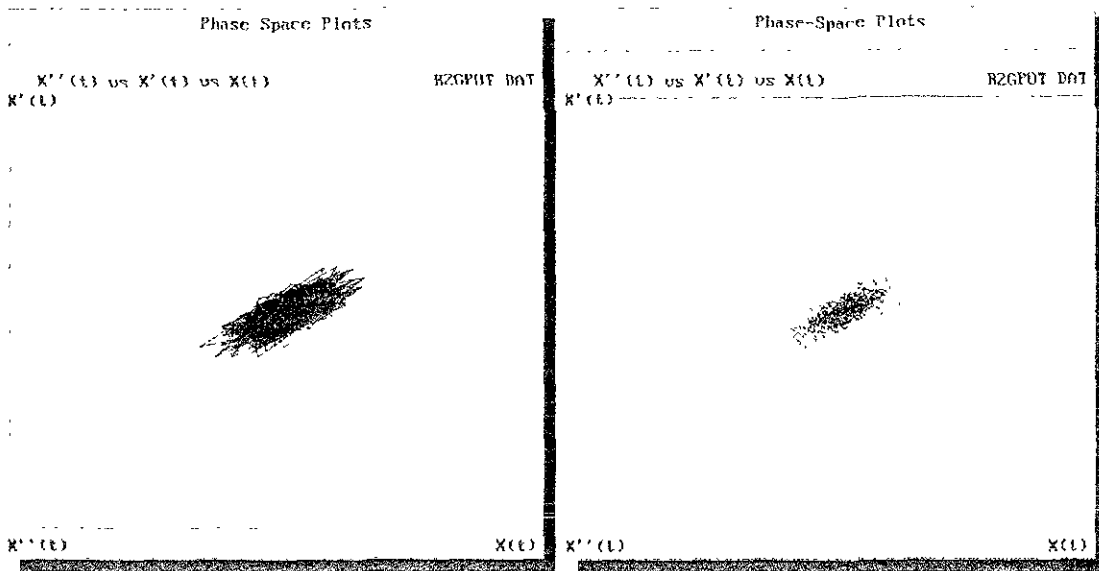
Potencial



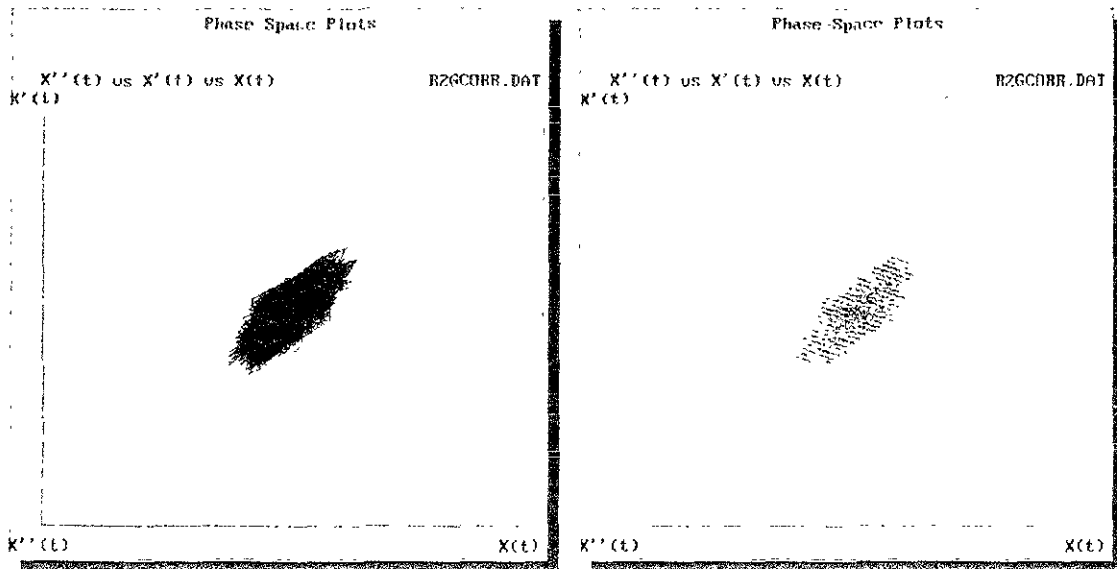
Corriente



Solución 0.001% Na_2SO_4



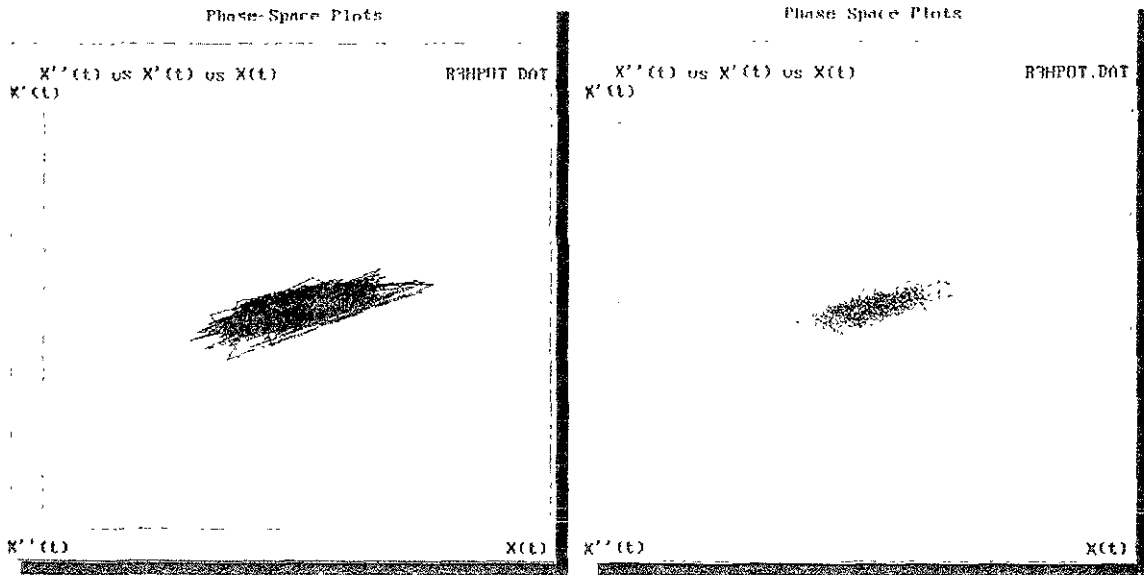
Potencial



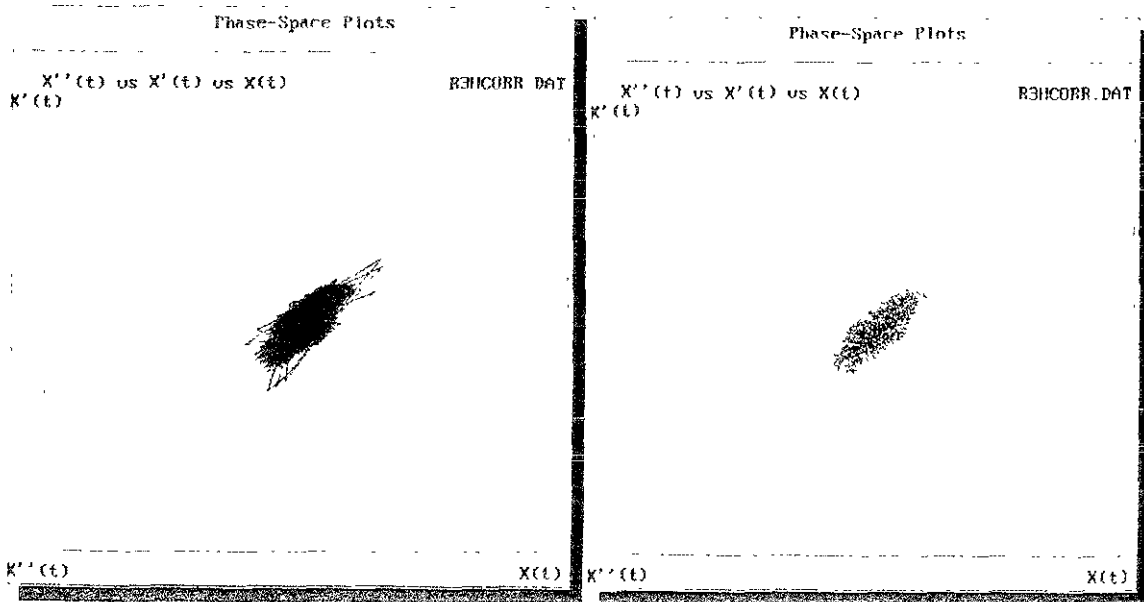
Corriente



Solución 0.01% Na₂SO₄



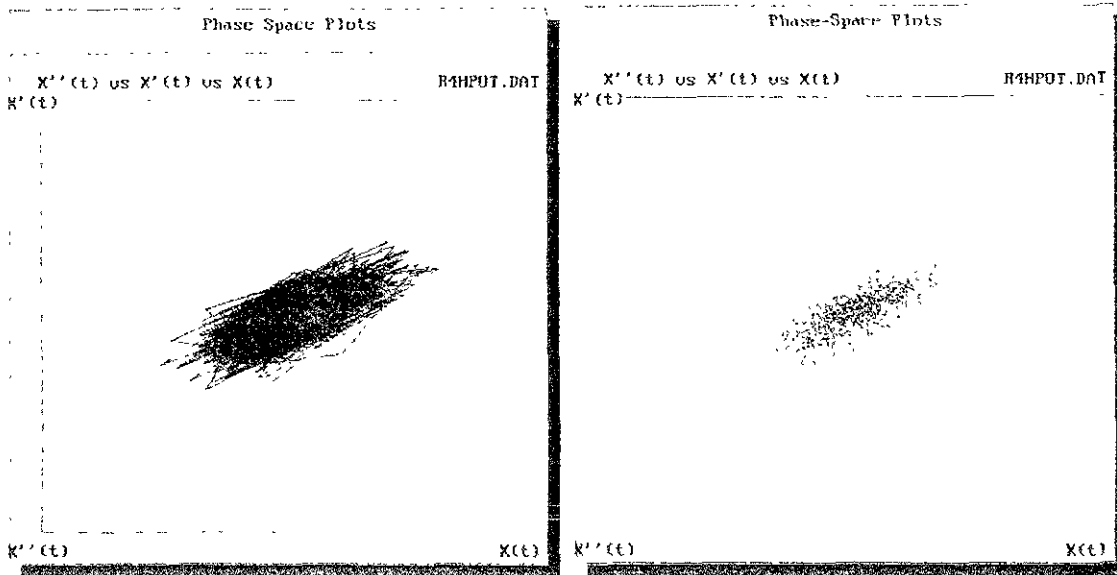
Potencial



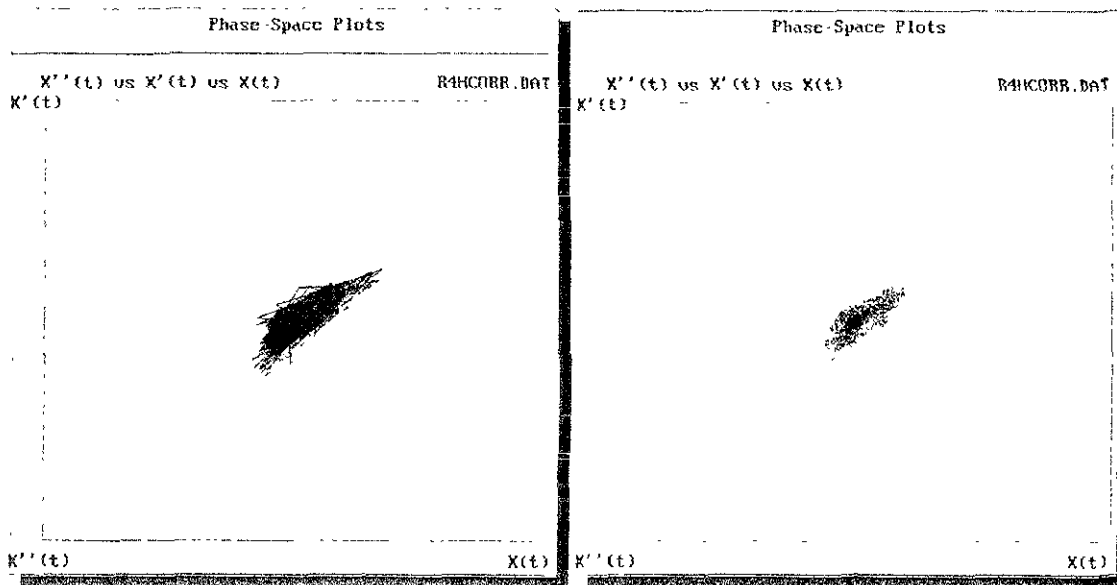
Corriente



Solución 0.1% Na₂SO₄



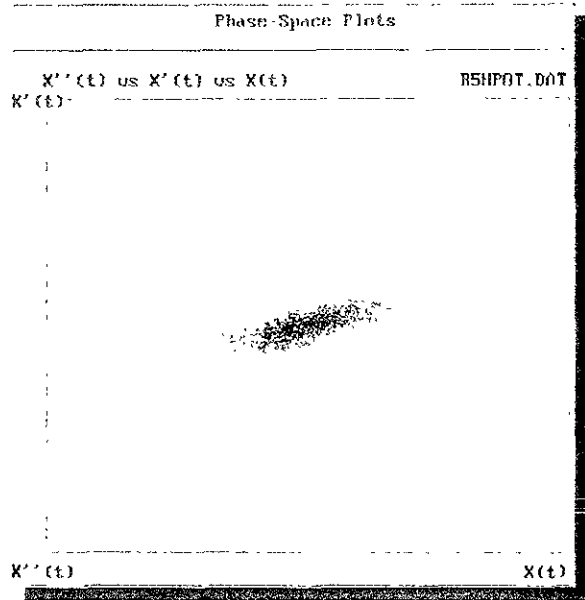
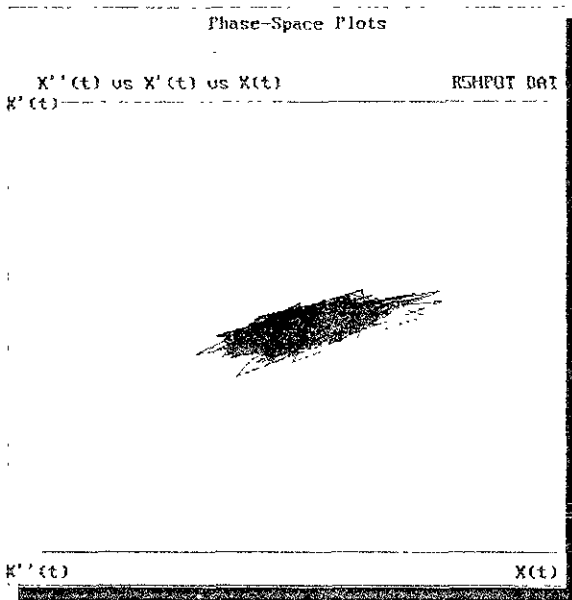
Potencial



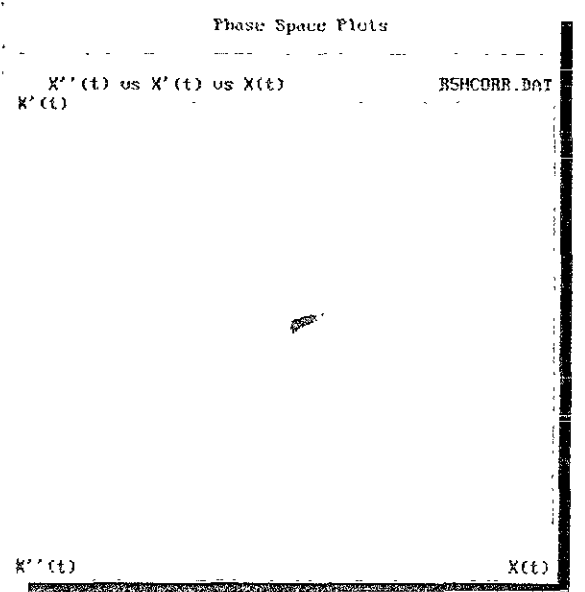
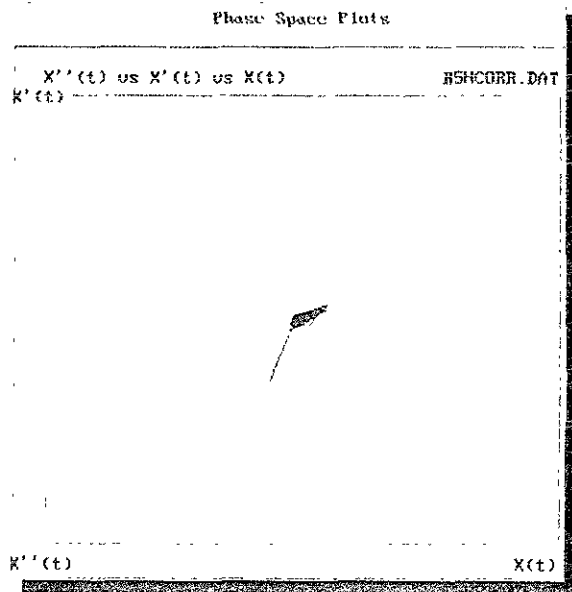
Corriente



Solución 0.2% Na₂SO₄



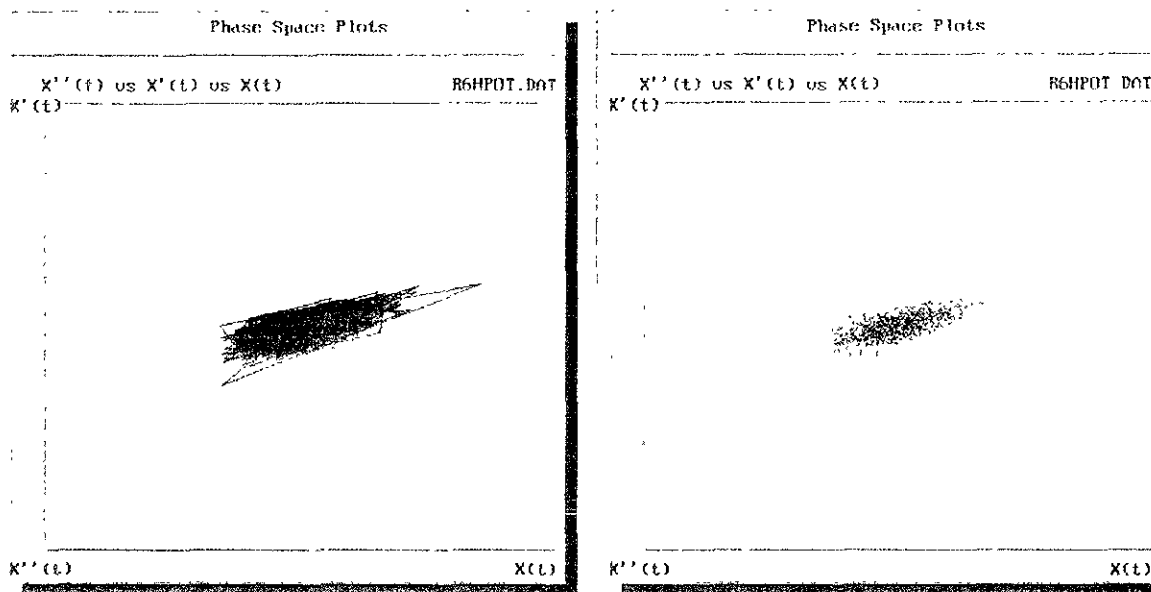
Potencial



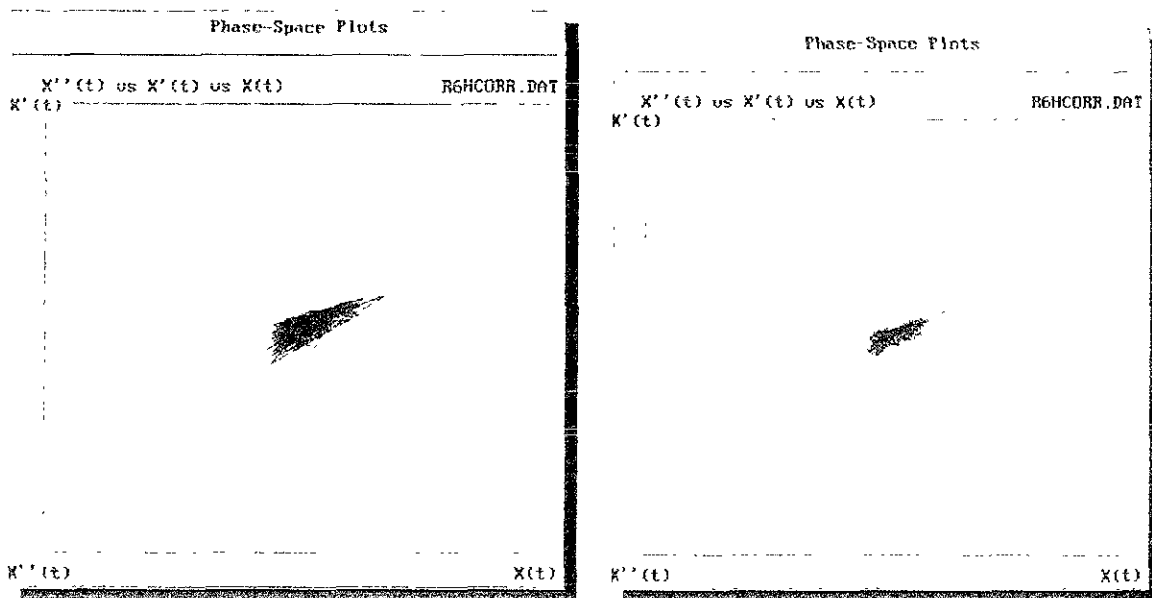
Corriente



Solución 0.4% Na₂SO₄



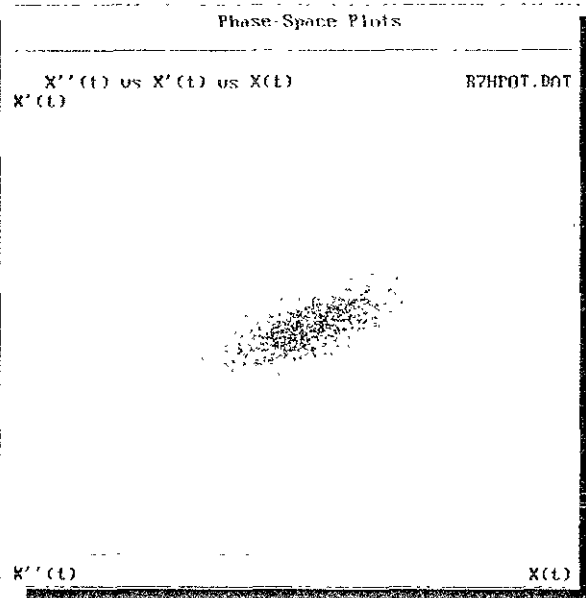
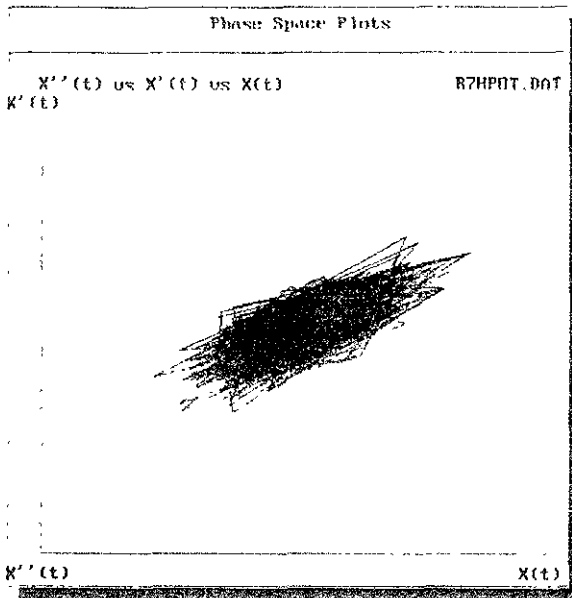
Potencial



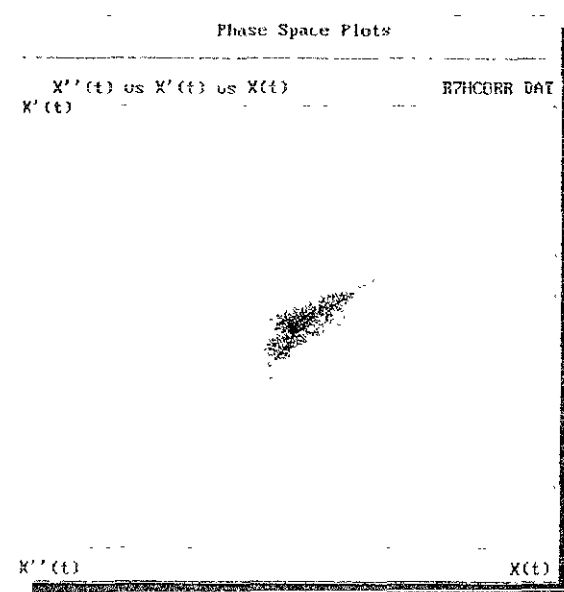
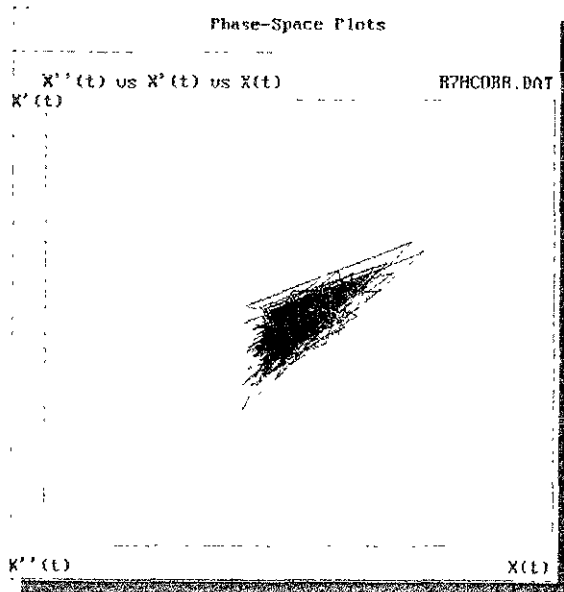
Corriente



Solución 1.0% Na_2SO_4



Potencial

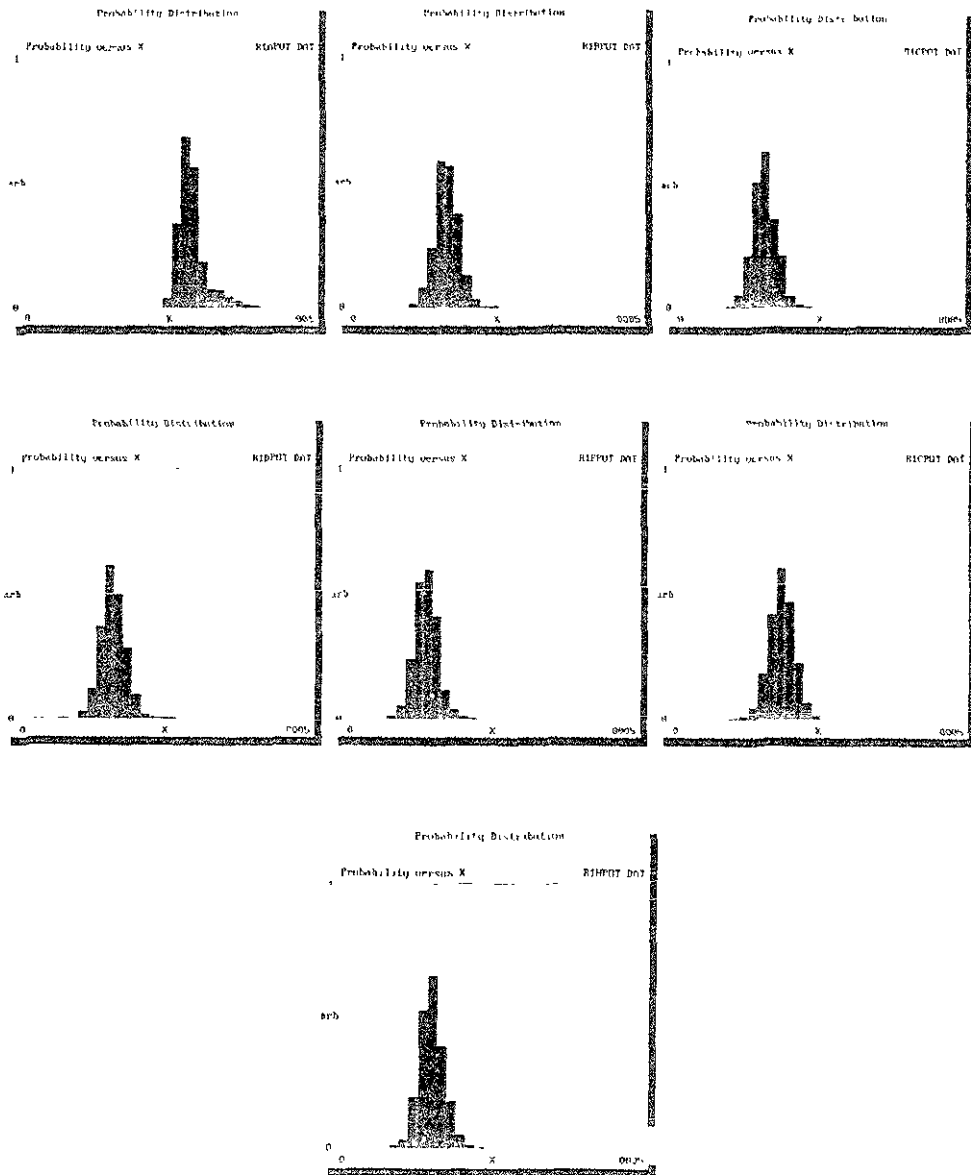


Corriente



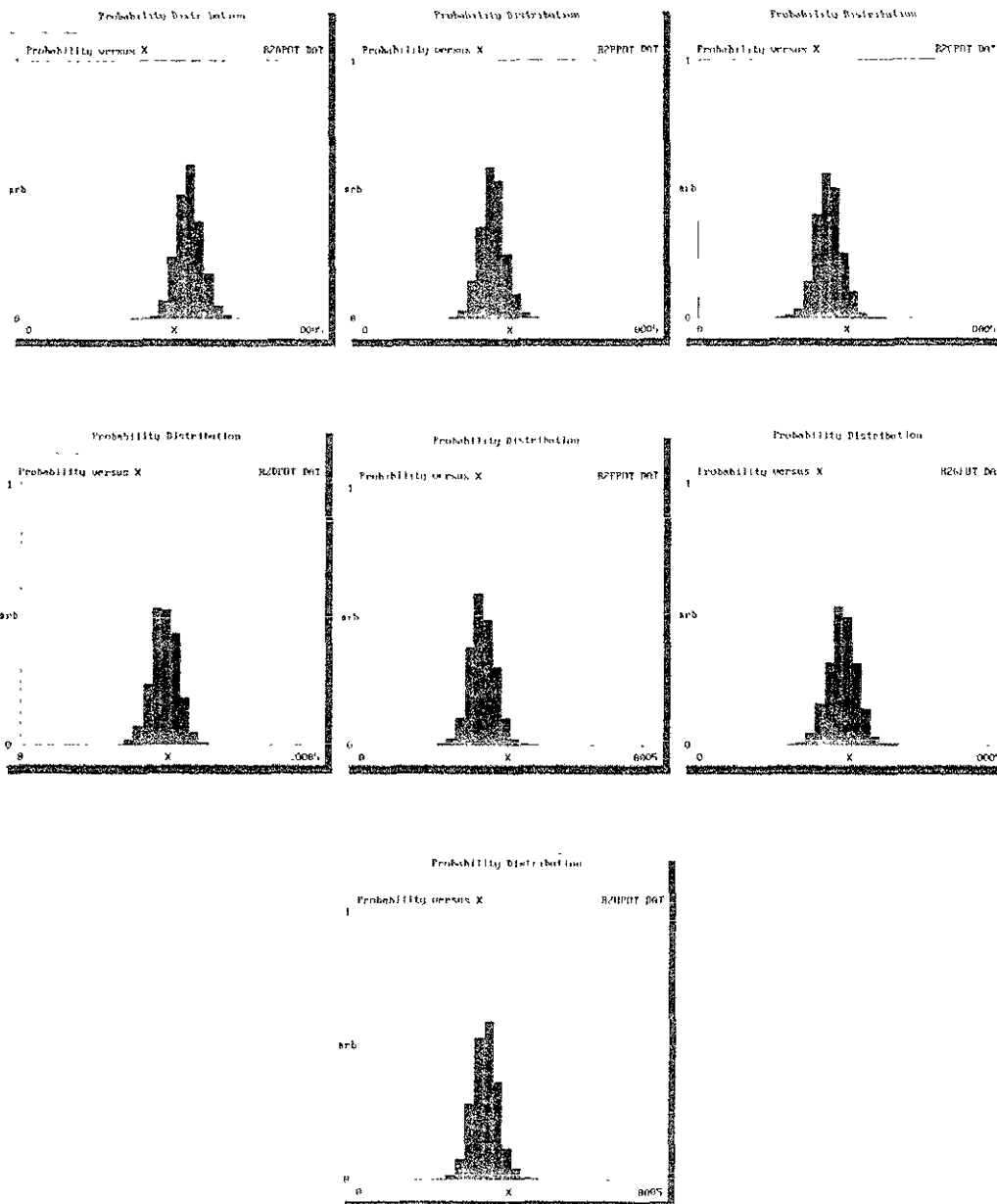
Distribuciones de probabilidad para los datos de potencial

0.0% Na₂SO₄, todos los días.



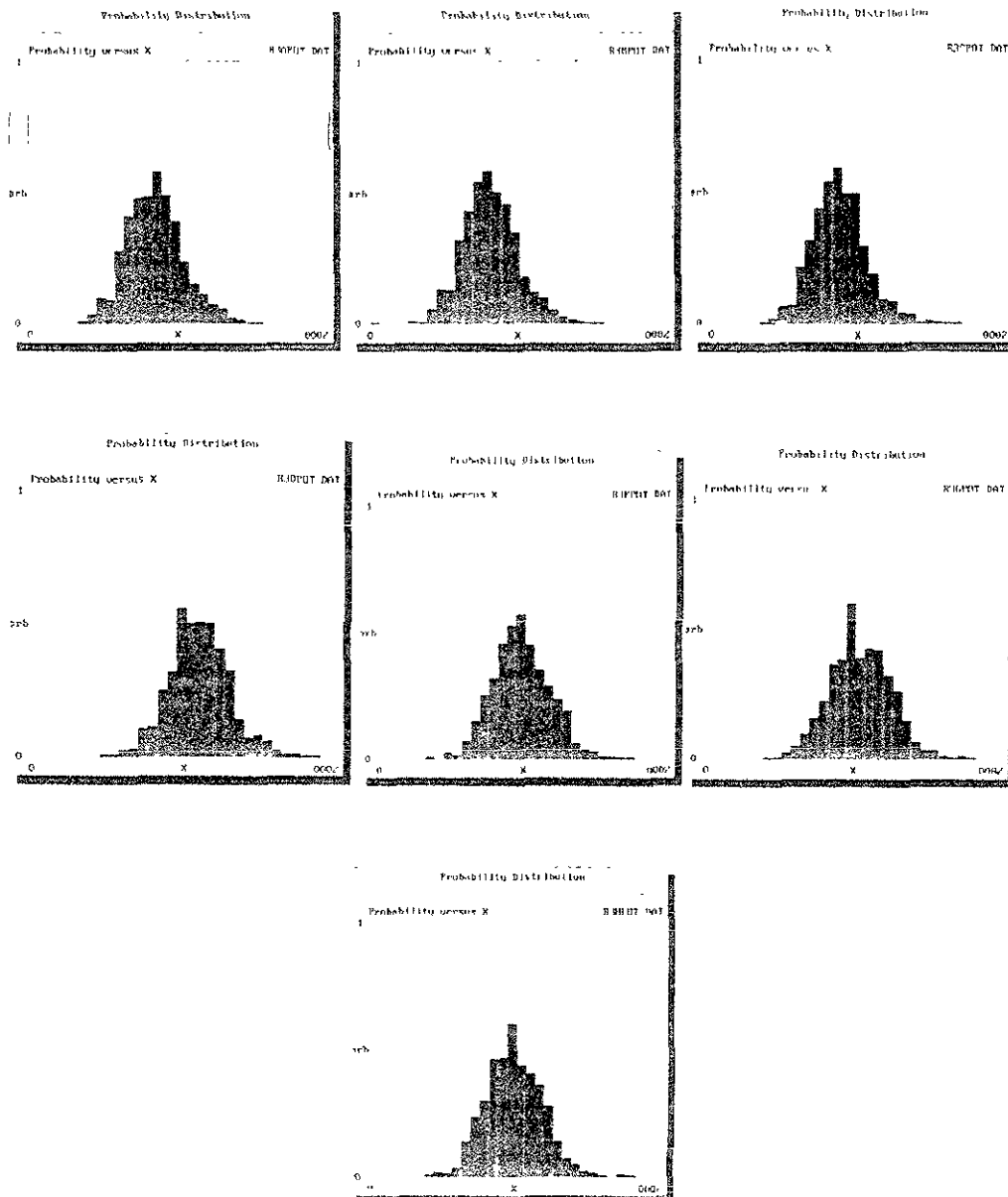


0.001% Na₂SO₄, Todos los días.



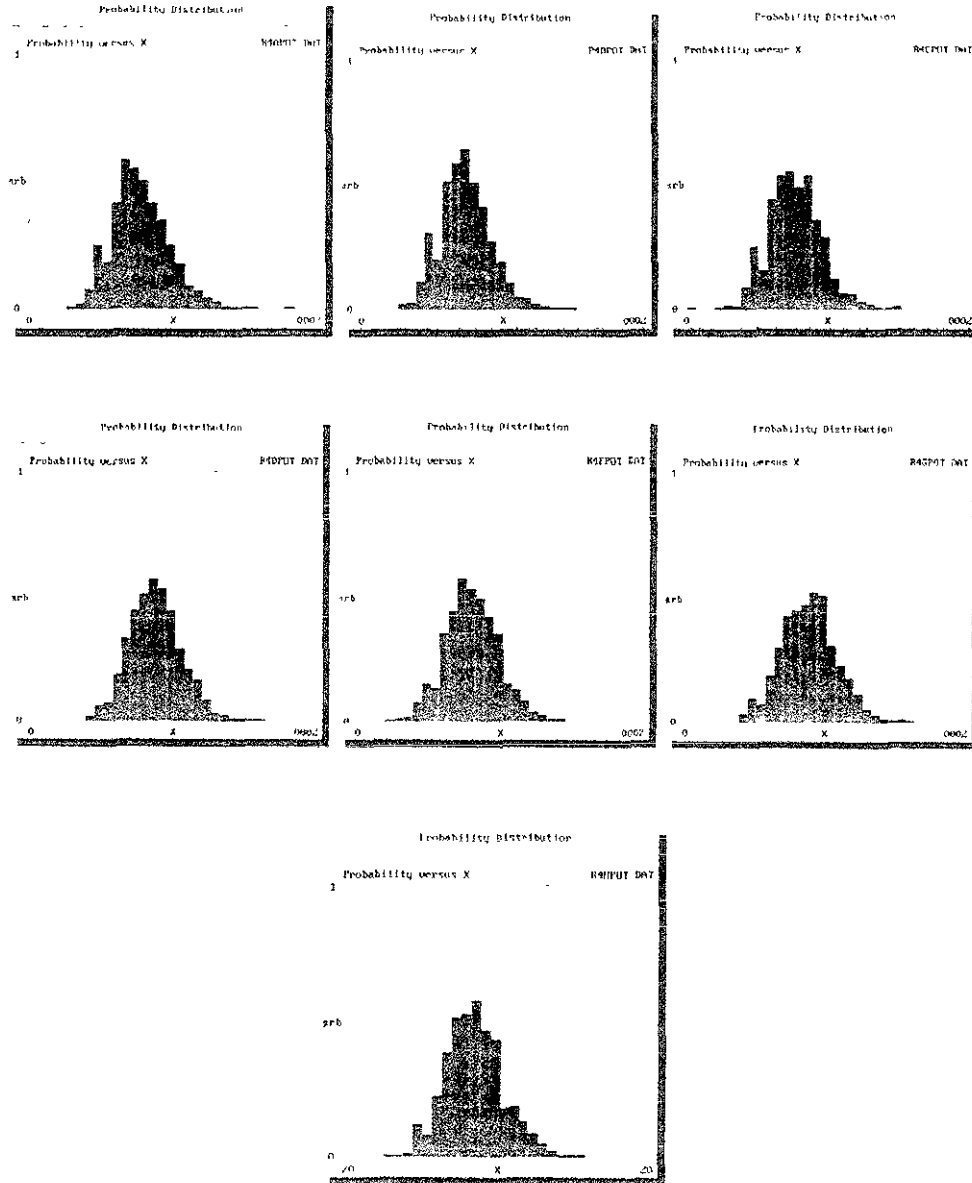


0.01% Na₂SO₄, todos los días



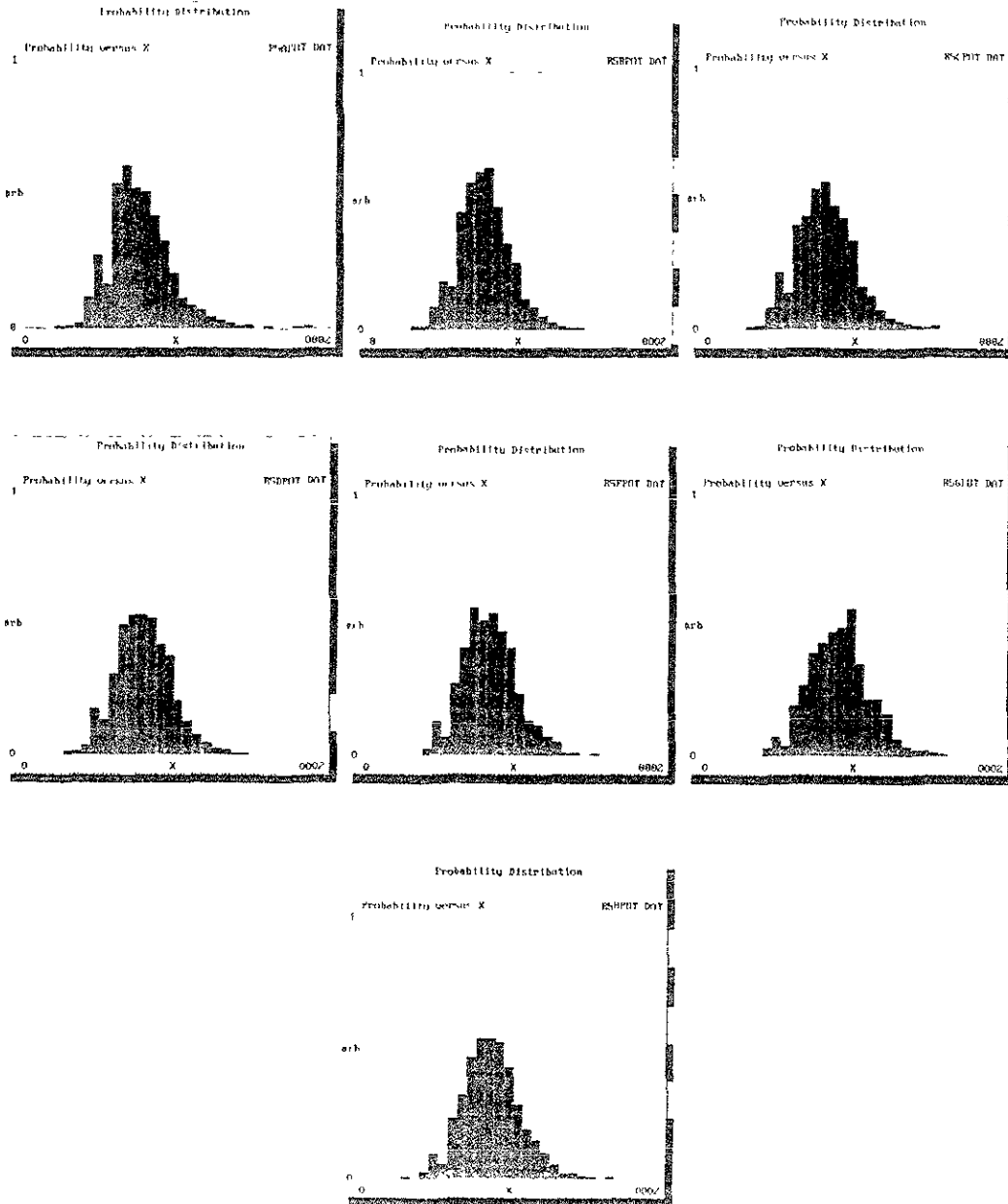


0 1% Na₂SO₄, todos los días



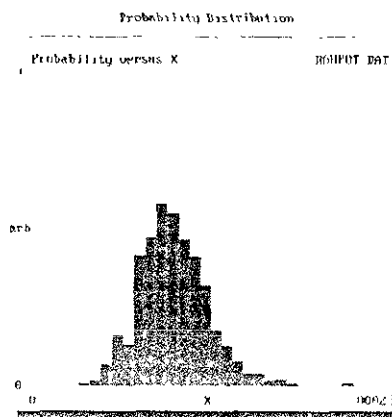
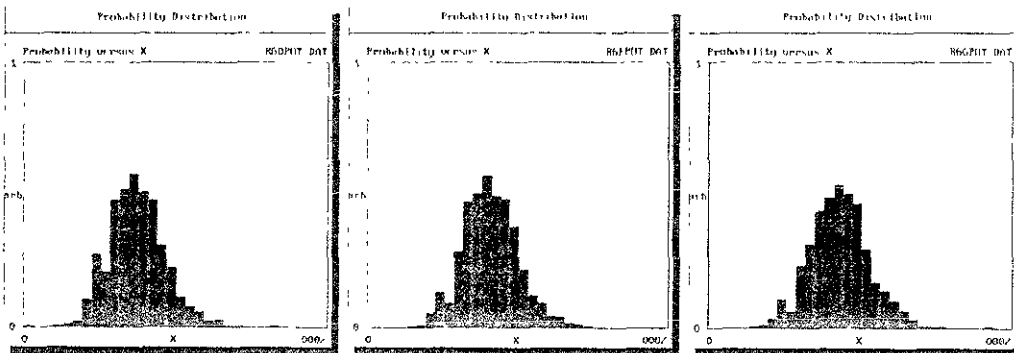
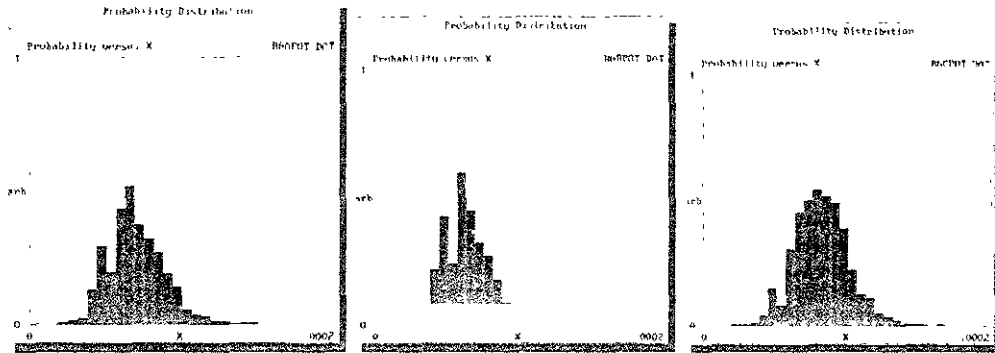


0.2% Na₂SO₄, todos los días



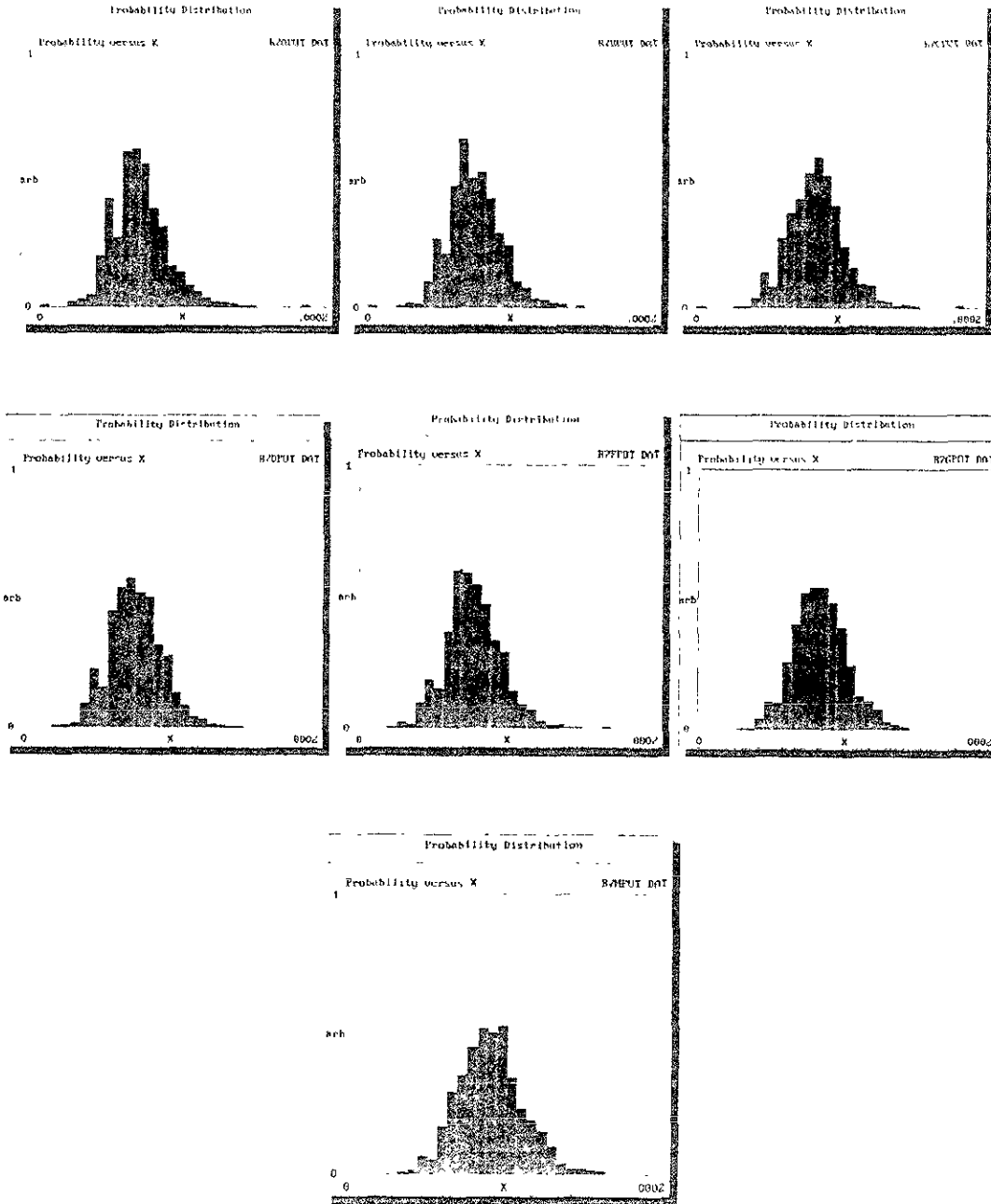


0.4% Na₂SO₄, todos los días





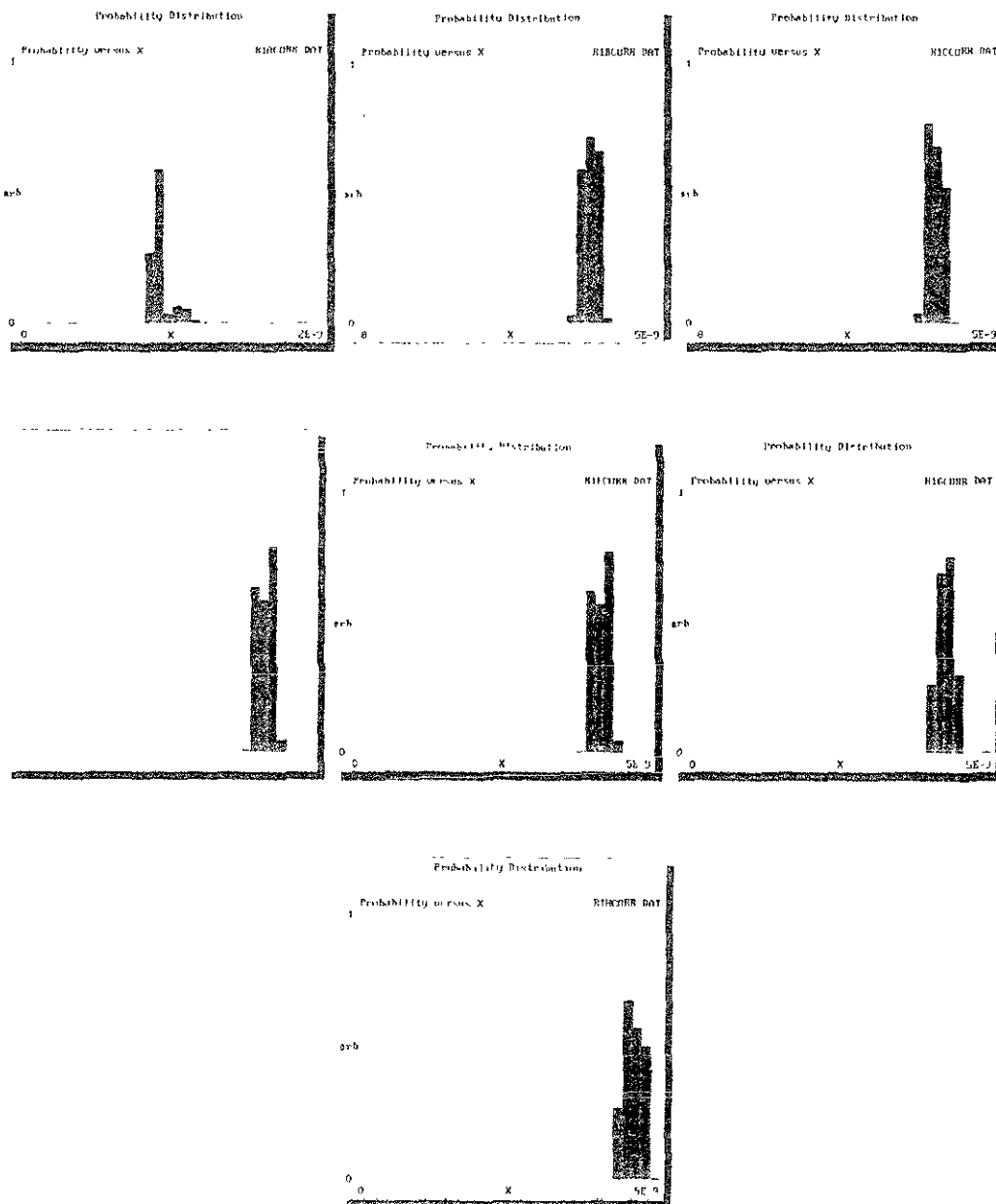
1.0% Potencial Todos los días





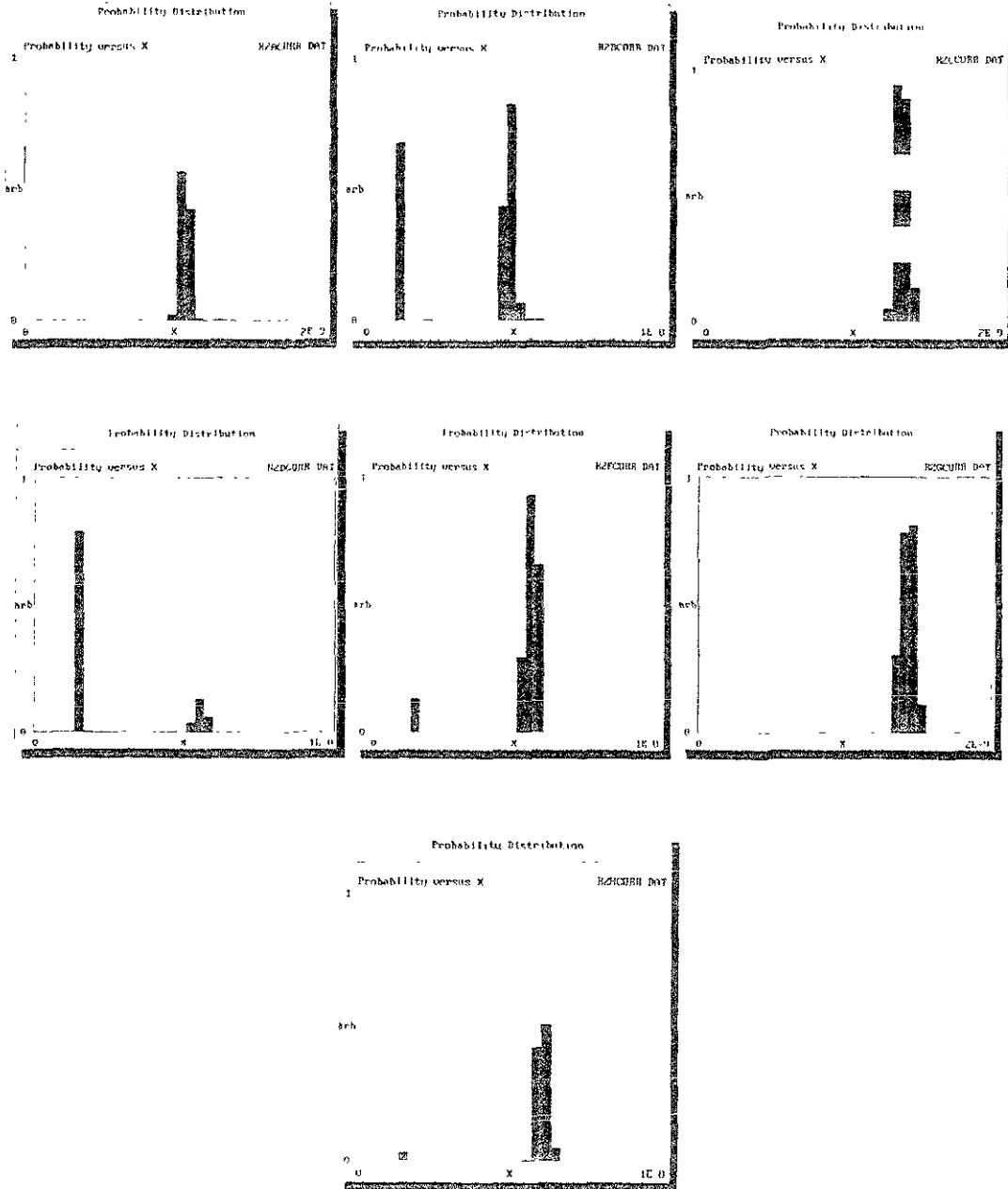
Distribución de probabilidad para los datos de corriente.

0.0% Na₂SO₄. todos los días.



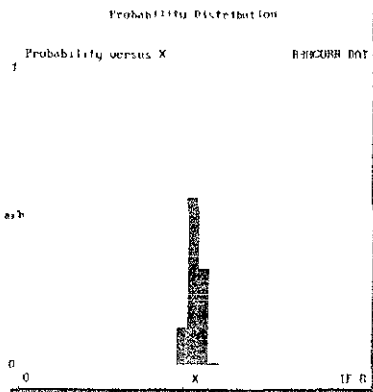
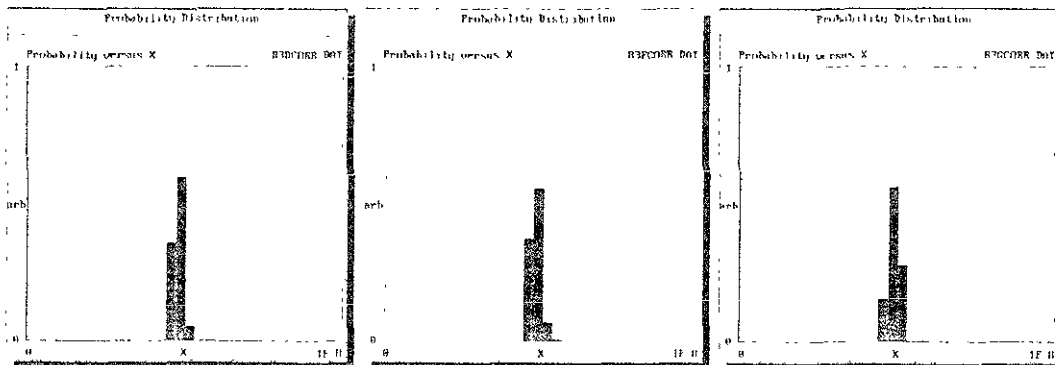
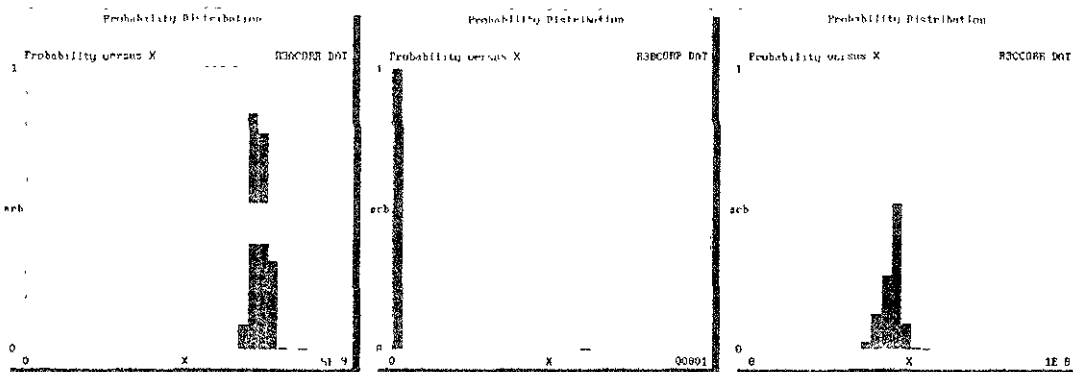


0.001% Na₂SO₄ todos los días.



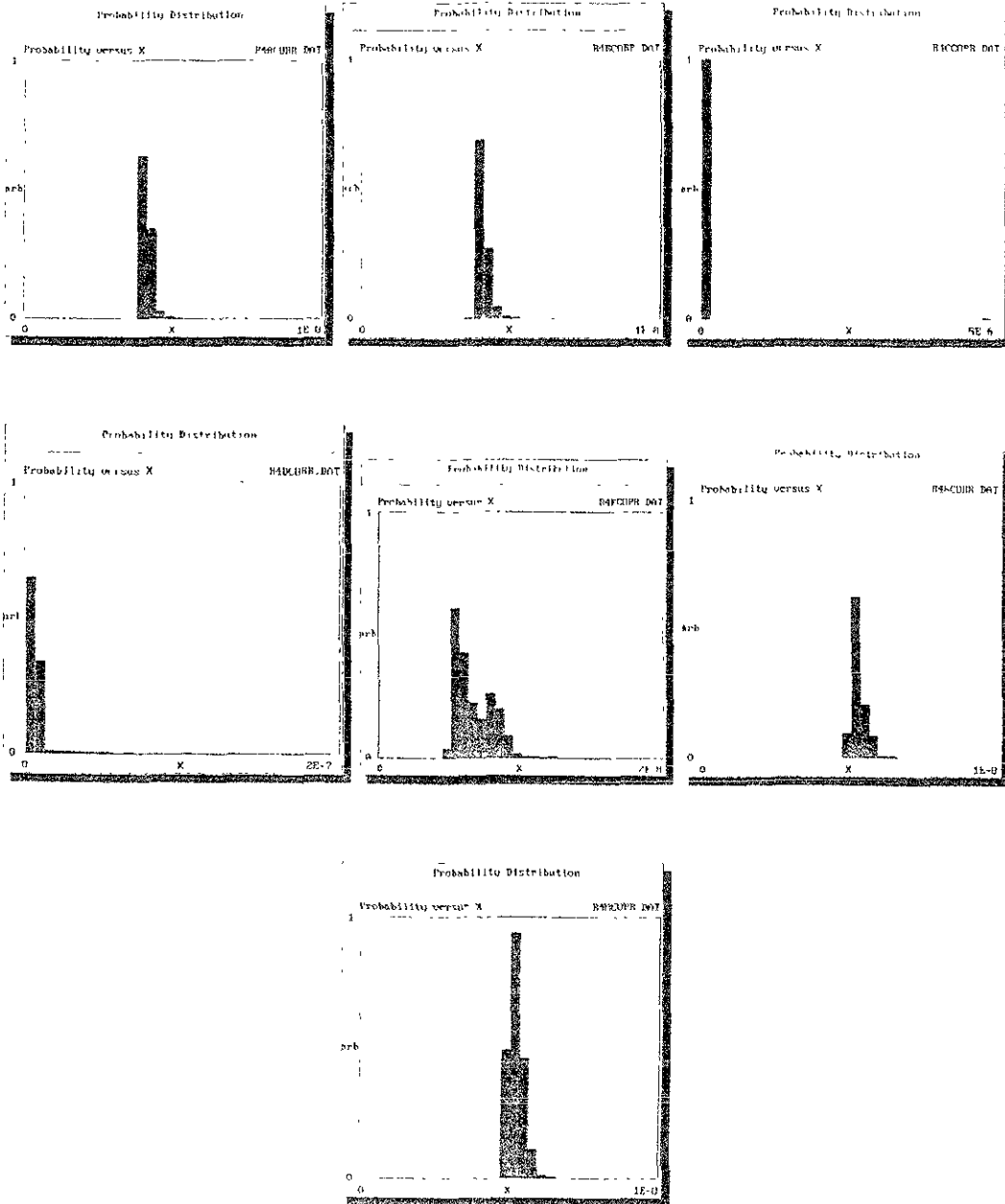


0.01% Na₂SO₄, todos los días.



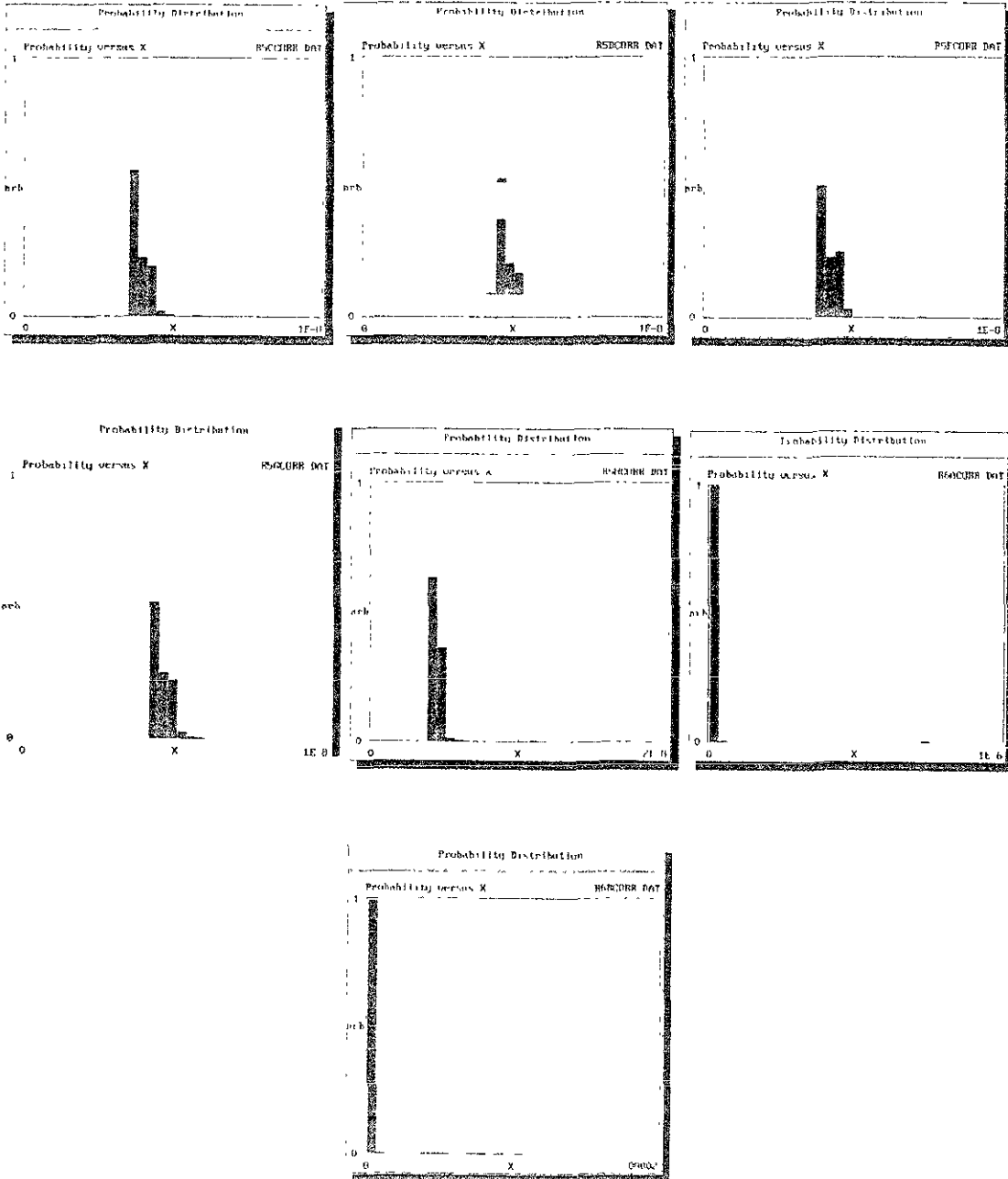


0.1% Na₂SO₄, todos los días.



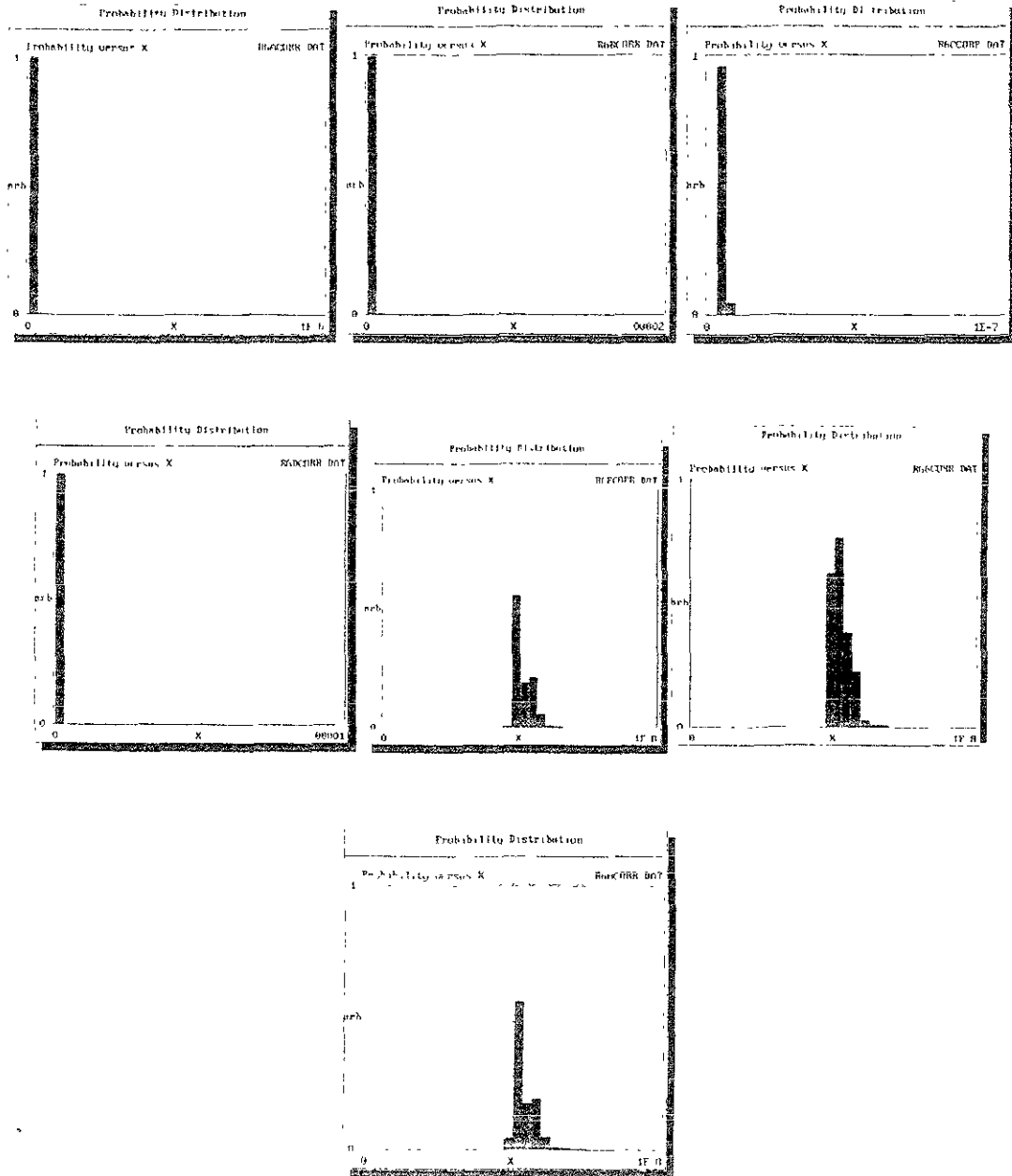


0.2% Na₂SO₄, todos los días.



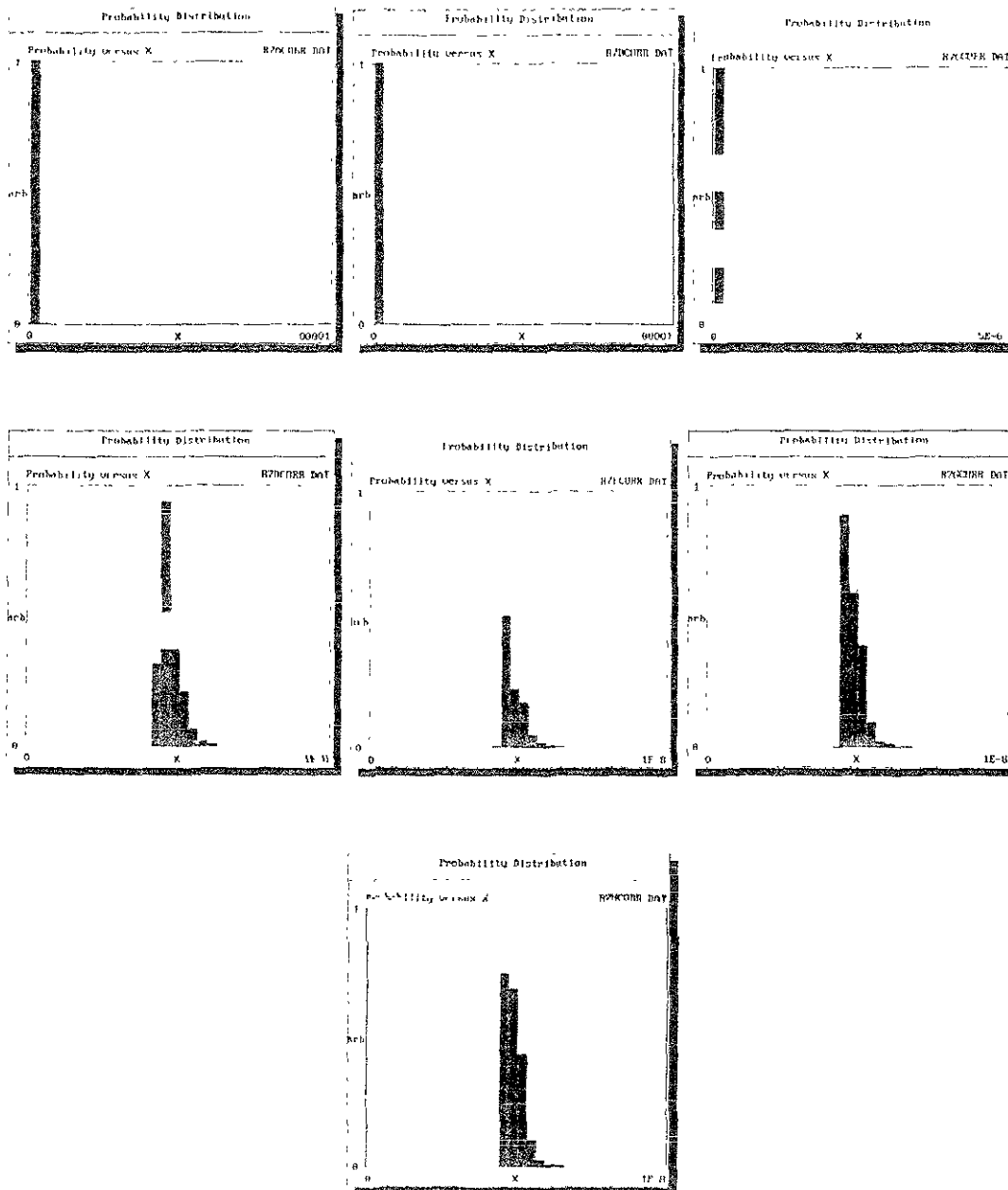


0.4% Na₂SO₄, todos los días.



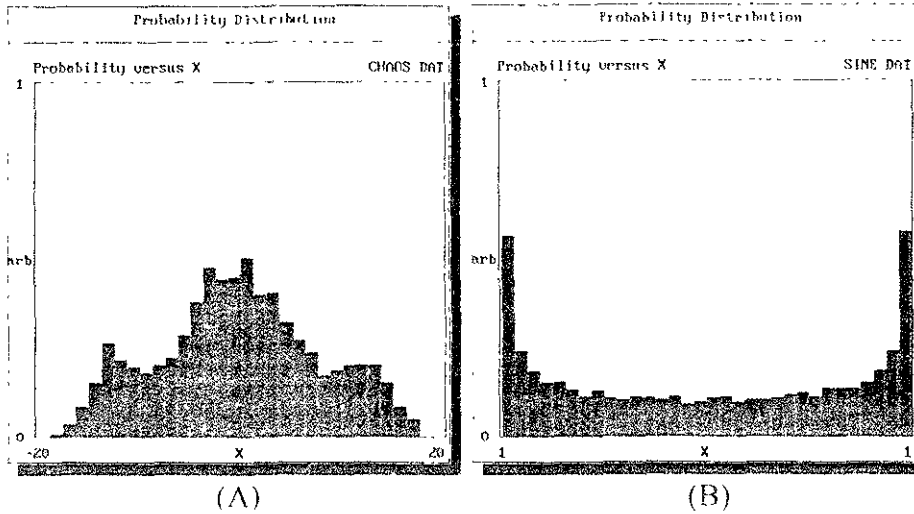


1.0% Na₂SO₄, todos los días.





Las distribuciones de probabilidad para las señales aleatoria y caótica, se muestran a continuación.



Distribución de probabilidad para una señal Caótica (A) y una periódica (B).

Los atractores mostrados fueron generados a partir de las respectivas series de tiempo para cada caso; para obtenerlos se utilizó el software **CDA**³⁹ (Chaos Data Analyzer), el cual además permite, el cálculo y la determinación de otros parámetros como son: el **Exponente de Lyapunov**, la **distribución de probabilidad**, **espectros de potencia**, la medida de la **dimensión de capacidad** y la de **correlación**, la que sin ser estrictamente la dimensión fractal, algunos autores⁴⁰ aceptan su "proximidad" a la dimensión de Hausdorff-Besicovitch⁴¹⁻⁴².

Al analizar los atractores generados en dos dimensiones a partir de las series de tiempo en potencial y en corriente, se observa que presentan un **semi-ordenamiento** (ver atractor para la solución 0.001% en 2 dimensiones), que de ninguna manera puede considerarse como **aleatorio** es decir, generalmente cuando se observa una dispersión de puntos en las gráficas espacio-fase, se considera que el sistema es **estocástico** o **aleatorio**. Sin embargo, en este caso esto no ocurre, los puntos analizados forman lo que podría considerarse como un **patrón de reconocimiento**, que si bien es complejo puede llegar a ser representativo del sistema en estudio.



En particular el cálculo del Exponente de Lyapunov indica de acuerdo a su valor (positivo o cero), el posible comportamiento del sistema en términos de aleatorio, regular o caótico. En este caso el valor de dicho exponente resulto positivo para todos los valores de concentración como se observa en la figura 3. Por otra parte, al analizar las distribuciones de probabilidad para los datos tanto en potencial como en corriente, es posible observar que para el potencial en particular, el sistema podría considerarse como **aleatorio**, ya que una distribución Gaussiana en general se puede asociar a un sistema aleatorio, sin embargo esto no ocurre para los datos correspondientes a la corriente.

Por tanto, basándose en todos los cálculos realizados para este sistema en términos del exponente de Lyapunov, dimensión de correlación, atractores extraños, es posible decir que el sistema tiene un comportamiento **estocástico**, aún cuando no existe congruencia en algunos de los parámetros determinados, es decir, no es posible "diagnosticar" el comportamiento del sistema basándose únicamente en alguno de estos parámetros.

Un comportamiento caótico en términos generales significa que el sistema presenta una **alta dependencia a las condiciones iniciales**, es decir, si para el mismo sistema, en particular (Fe-Na₂SO₄-H₂O), se "controlan" todas las condiciones de prueba y se realizan ensayos sobre el mismo en más de una ocasión, en general, es posible afirmar que la respuesta obtenida mediante las técnicas aplicadas, no será la misma.

Por otra parte, al observar las figuras 1 y 2 las cuales relacionan la variación de las dimensiones de capacidad y correlación respectivamente, se puede apreciar que el comportamiento que éstas presentan, es muy similar al que corresponde a la variación de la velocidad de corrosión en función de la concentración (ver Resultados, figura 4.32), la cual, presenta un aumento considerable para un valor aproximado de 0.1% de Na₂SO₄, y contrario a lo que podría suponerse, ésta disminuye para un valor de 0.2%.

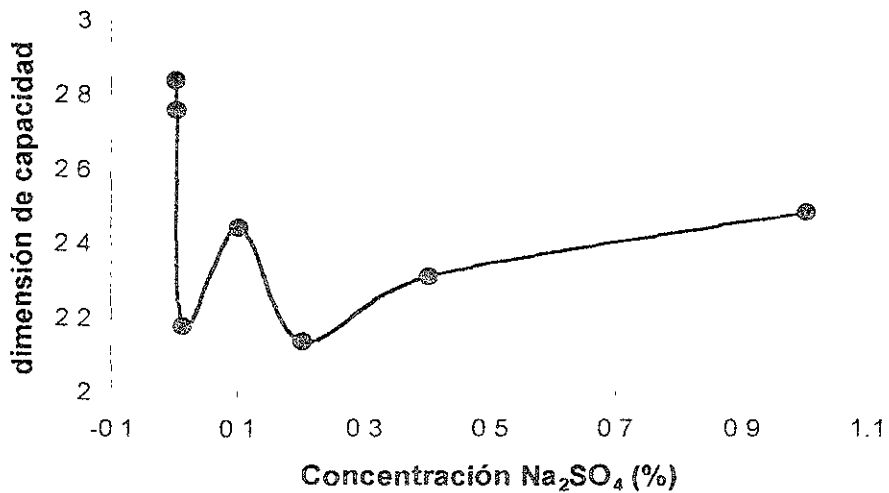


Figura 1. Variación de la dimensión de capacidad en función de la concentración de Na₂SO₄ medida a partir de los atractores en corriente.

Estos resultados concuerdan (de manera general), con lo propuesto en el capítulo V acerca de un cambio de especie química de Fe²⁺ a FeSO₄ para un valor de concentración de 0.1% y 0.2% de Na₂SO₄, el cual, se ve reflejado en los valores de velocidad de corrosión para las técnicas de Resistencia a la Polarización y Curvas de Tafel.

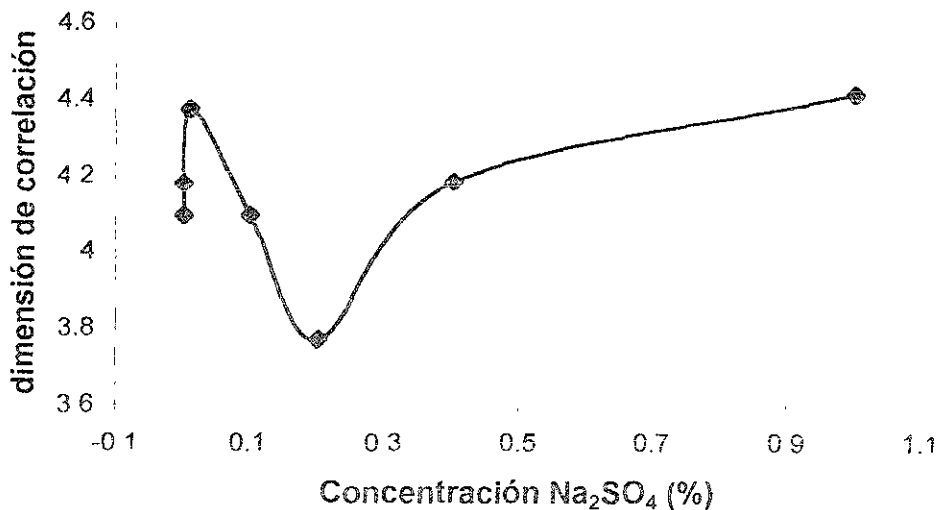


Figura 2. Variación de la dimensión de correlación en función de la concentración de Na₂SO₄ medida a partir de los atractores en corriente.

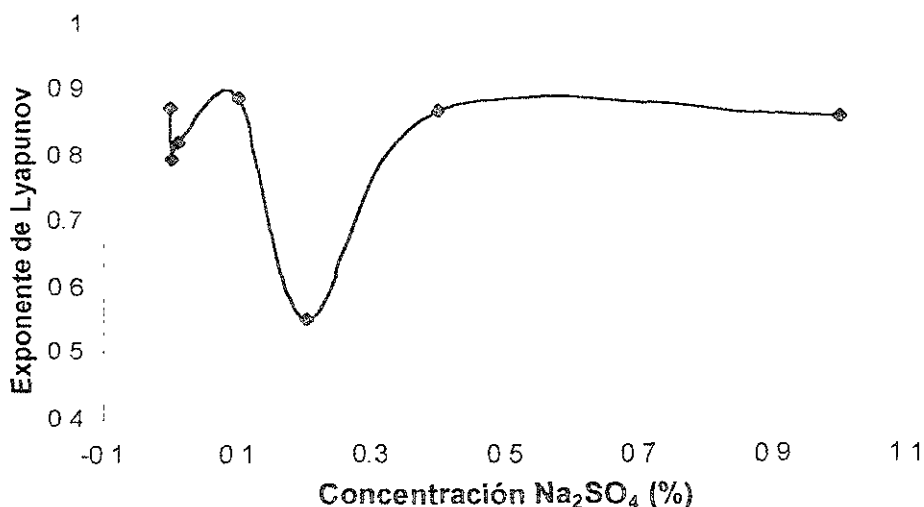


Figura 3. Variación del Exponente de Lyapunov en función de la concentración de Na₂SO₄, medido a partir de los atractores en corriente.

Adicionalmente, se realizó el cálculo de lo que se conoce como función de estructura $S(n)^{43}$, la cual se define como:

$$S(n) = \sum_{t=1}^N (X(t, + n\Delta t) - X(t,))^2 \quad \dots(1)$$

Donde: $X(t,)$ corresponde a los datos experimentales de potencial en la serie de tiempo, Δt se refiere a la rapidez de muestreo. Para una señal aleatoria, la función de estructura tiene el comportamiento $S(n) \approx n^H$ donde H , se denomina como el exponente de escalamiento. para una señal caótica, el exponente de escalamiento $H = 1$, para pequeños valores de n , en tanto que para un sistema estocástico, $H = 0$. Este comportamiento de acuerdo a lo expuesto por Legat y Dolecek⁴³ se relaciona con los mecanismos de corrosión localizada y uniforme respectivamente.

En la figura 4, se muestran los resultados obtenidos a partir de este cálculo para los datos experimentales en función de la concentración de sulfato. Se observa que para valores pequeños de n , se tiene un factor de escalamiento $H \approx 0$, el cual corresponde a una señal aleatoria y como se mencionó anteriormente, a un mecanismo de corrosión uniforme.

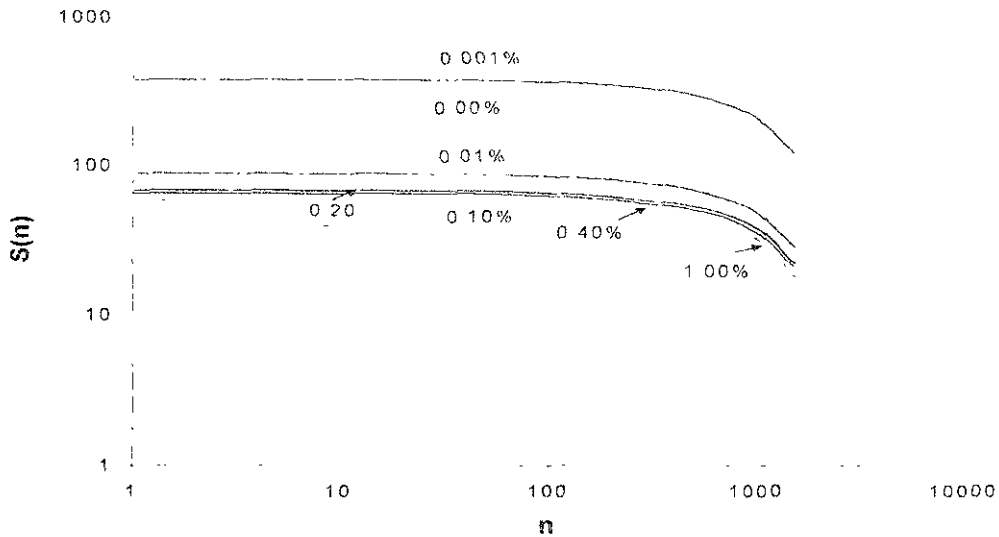


Figura 4. Función de estructura $S(n)$, para los datos experimentales de potencial.

Finalmente, se puede mencionar que al comparar la información obtenida mediante las diferentes técnicas electroquímicas (R_p , Tafel, Ruido e Impedancia), con la proporcionada por el análisis realizado para el sistema vía la teoría de caos; en el sistema formado por $\text{Fe-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, impera un mecanismo de **corrosión uniforme**, con una clara dependencia de la susceptibilidad a la corrosión en función de la concentración de sulfatos, para un valor aproximado de 0.1% de Na_2SO_4 ocurre un cambio de especie química (ver capítulo V). Por otra parte, dado el **aparente ordenamiento** de la señal en potencial, el análisis de las distribuciones de probabilidad y el valor obtenido para los correspondientes exponentes de Lyapunov, éste se clasifica como **estocástico**.

Apêndice B



"RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN PARA UNA ACERO 1020 EN SULFATO DE SODIO, OBTENIDA CON DOS EQUIPOS DIFERENTES"

Para la técnica de ruido electroquímico, se utilizaron dos equipos diferentes, para realizar el monitoreo correspondiente a 7 días bajo las mismas condiciones de pH y concentración del electrolito, con el fin de obtener resultados comparativos para esta prueba.

El primer equipo fue el Potenciostato PC3 de Gamry Instruments, con un lock in Amplifier Stanford Research Systems, modelo SR810 DSP. El segundo equipo corresponde a un IM6 de BAS-ZAHNER.

Para las diferentes soluciones se determinó el parámetro conocido como resistencia de ruido, R_r comparada por algunos autores con la resistencia a la polarización. A continuación, se presenta los datos obtenidos para la misma técnica por los dos diferentes equipos.

Solución	Equipo utilizado (R_p , Ohm)	
	IM6	Gamry
0.0	80400	242000
0.001	314000	248000
0.01	50500	104000
0.1	28800	51600
0.2	11300	63000
0.4	10300	26200
1.0	46600	34200

Estos valores se obtuvieron al determinar las correspondientes desviaciones estándar para los datos de ruido en potencial y ruido en corriente respectivamente.

Podemos comparar las tendencias de los valores obtenidos por ambas técnicas gráficamente.

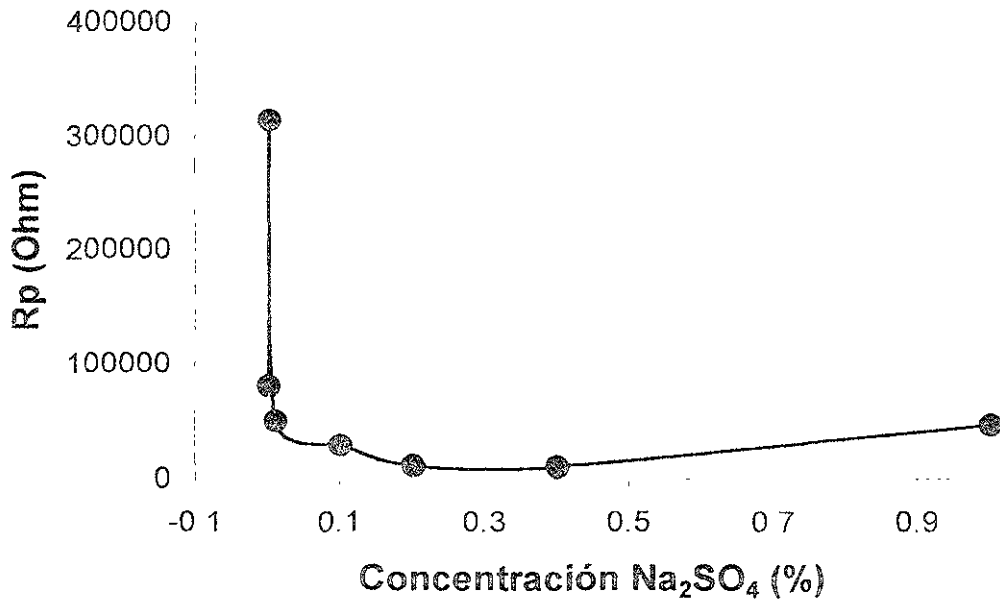


Figura 1. Resistencia a la polarización vs. la concentración de sulfatos para el acero 1020, obtenida con el equipo IM6.

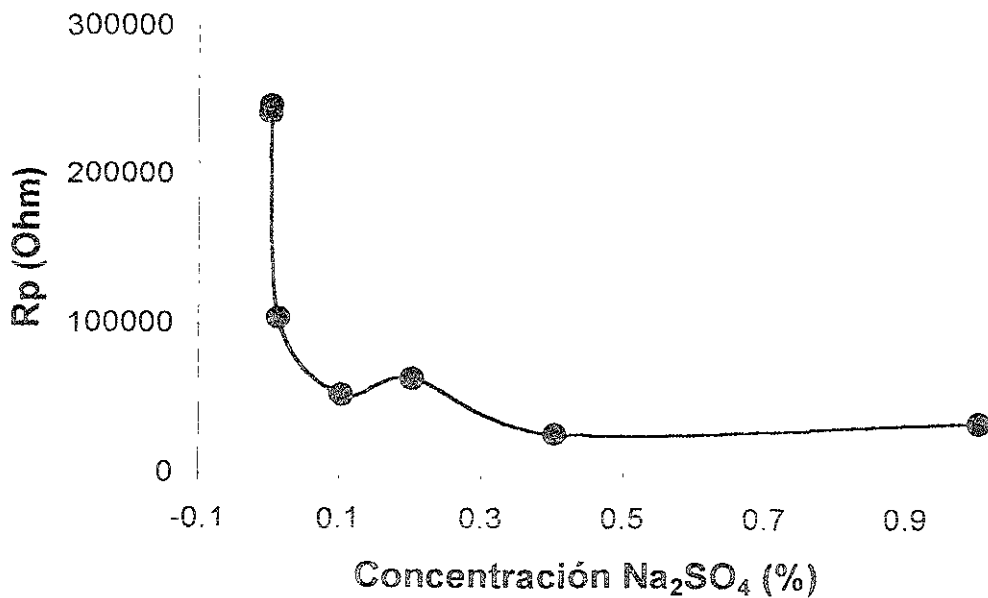


Figura 2. Resistencia a la polarización vs. la concentración de sulfatos para el acero 1020, obtenida con el PC3 Gamry.



Finalmente, se presenta una comparación de los resultados obtenidos para esta técnica para cada uno de los equipos utilizados.

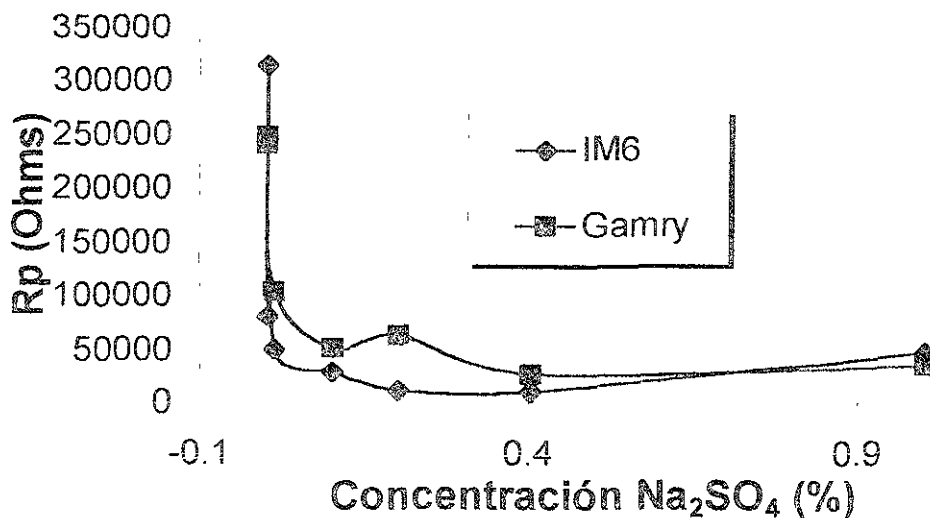


Figura 3. Rp vs. Concentración de sulfatos, para los dos equipos utilizados.

Al observar la figura 3, podemos notar que si bien los valores para Rp en ambos equipos no son muy próximos, éstos siguen una tendencia muy similar a medida que la concentración de sulfatos aumenta.

Apêndice C

CÁLCULO DE LA FUNCIÓN DE TRANSFERENCIA PARA LOS DATOS EXPERIMENTALES DE IMPEDANCIA.

A partir de los datos experimentales obtenidos mediante la técnica de Impedancia Faradaica, se realizó el cálculo de la función de transferencia con el fin de proponer un circuito equivalente. Para ello, se utilizó el software SIM del Potenciostato IM6 de Bioanalytical System (BAS), el cual, permite transformar los datos obtenidos de otros analizadores como lo es en este caso del Gamry PC3 y realizar el análisis de tales datos.

Para realizar el ajuste de los datos se utilizó el siguiente circuito eléctrico:

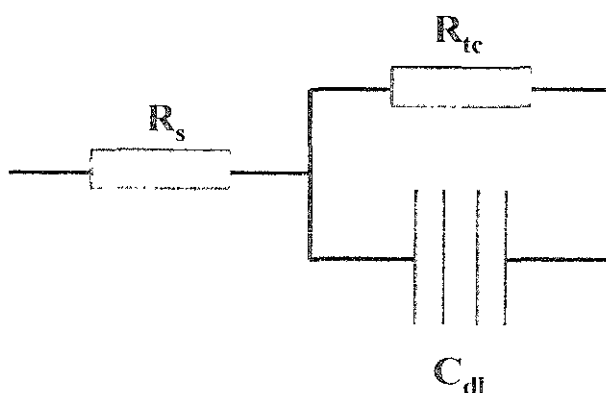


Figura 1. Circuito equivalente utilizado para el ajuste de los datos de impedancia, formado por la Resistencia de la solución, R_s , un elemento de fase constante (capacitor no ideal), correspondiente a la doble capa C_{dl} y un elemento resistivo que indica la transferencia de carga R_{tc} .

Los resultados del ajuste realizado se muestran a continuación para cada una de las concentraciones de sulfato de sodio.

Concentración Na_2SO_4 (%)	Datos Experimentales			Datos obtenidos con el circuito equivalente		
	R_s	R_{tc}	C_{dl}	R_s (Ω)	R_{tc} (Ω)	C_{dl} (μF)
1er día						
0.0	13490	295510	---	23810	48810	7.96
0.001	16218	63182	---	58490	14840	70.81
0.01	7250	11590	---	7330	14270	13.17
0.1	836	12964	---	847.6	11850	21.4
0.2	468	10732	---	482.5	11750	21.96
0.4	263	9157	---	256.5	9144	19.34
1.0	143	10557	---	285.9	6162	344.8



Concentración Na_2SO_4 (%)	Datos Experimentales			Datos obtenidos con el circuito equivalente		
	R_s	R_{tc}	C_{dl}	R_s (Ω)	R_{tc} (Ω)	C_{dl} (μF)
7° día						
0.0	13800	118020	---	107000	15470	5.573
0.001	14450	35650	---	33490	51050	4.960
0.01	7340	8160	---	6807	14850	12.61
0.1	813	7987	---	813.2	10080	9.795
0.2	493	8610	---	466.4	9107	11.26
0.4	270	7600	---	253.8	8541	8.959
1.0	130	7870	---	124.6	7916	11.79

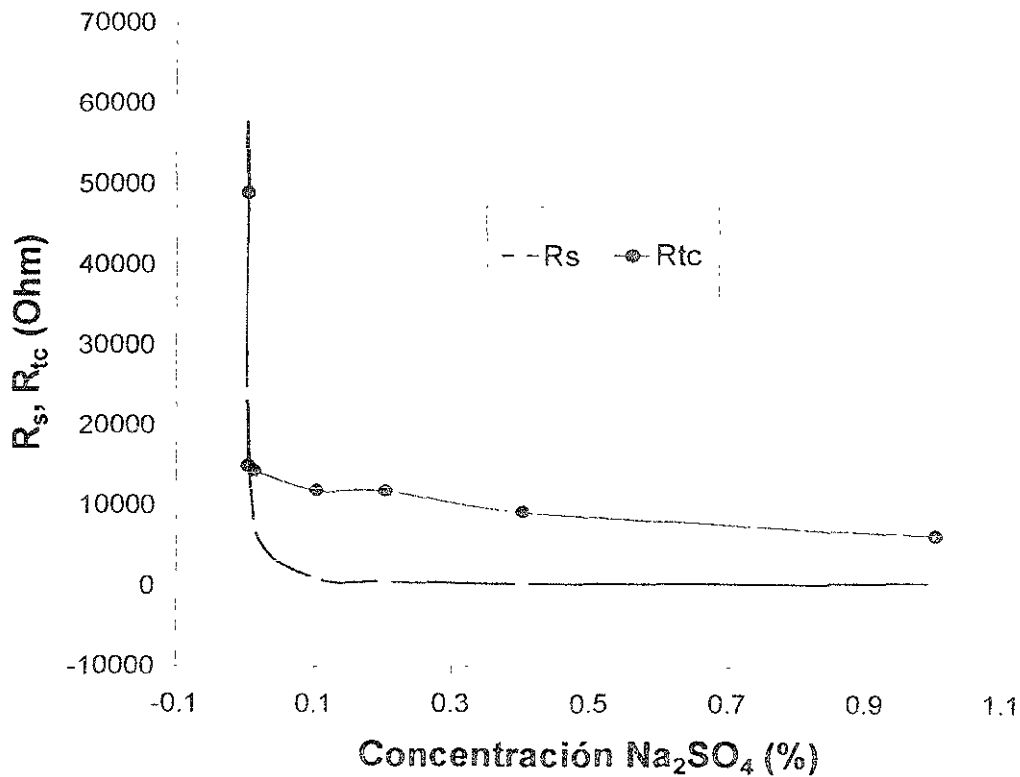


Figura 2. Variación de la R_s , Y la R_{tc} en función de la concentración de sulfato de sodio, 1er día de monitoreo.

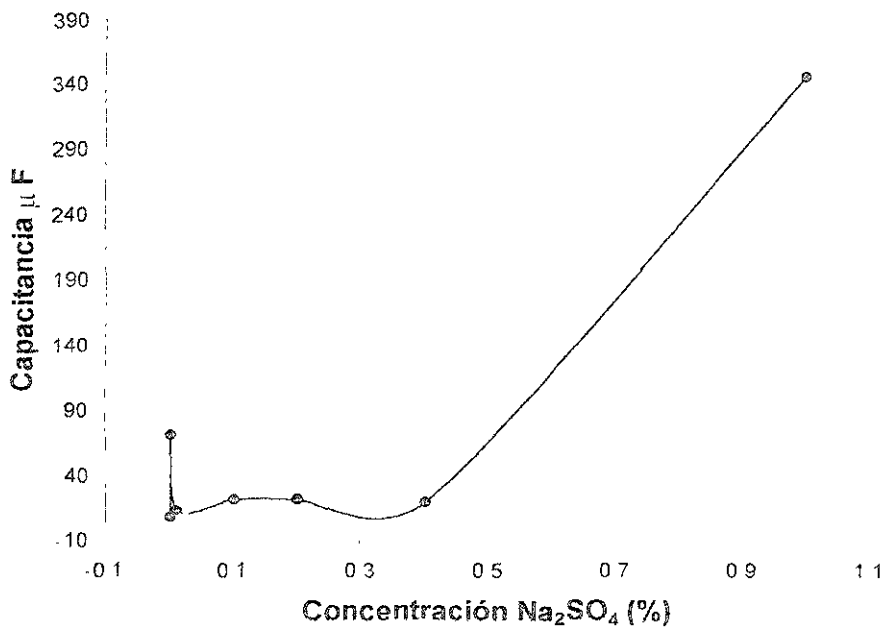


Figura 3. Variación de la capacitancia en función de la concentración de sulfato de sodio, 1er día de monitoreo.

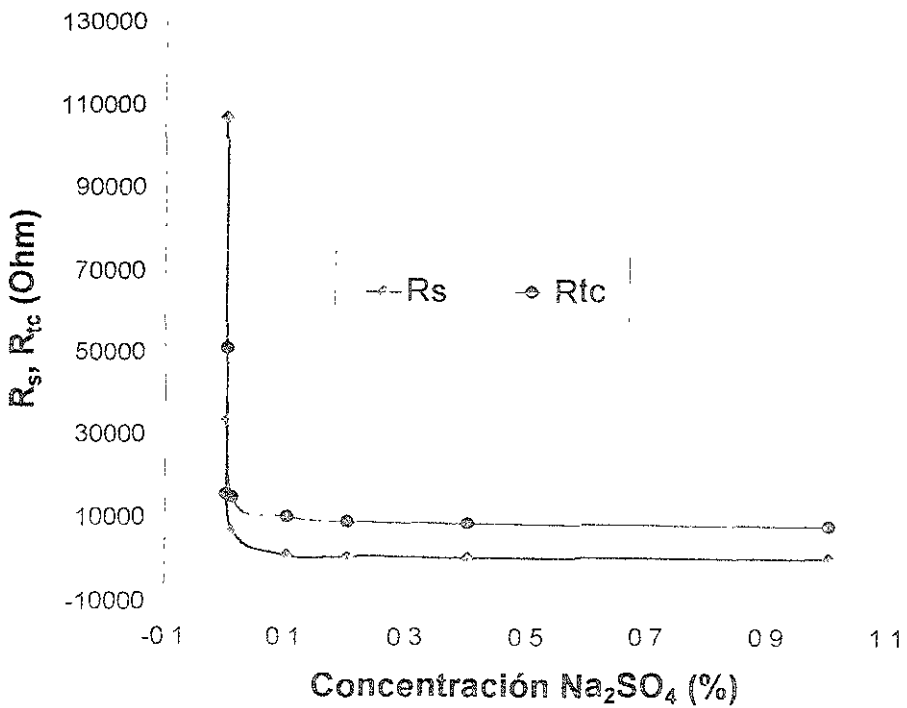


Figura 4. Variación de la R_s , Y la R_{tc} en función de la concentración de sulfato de sodio, 7° día de monitoreo.

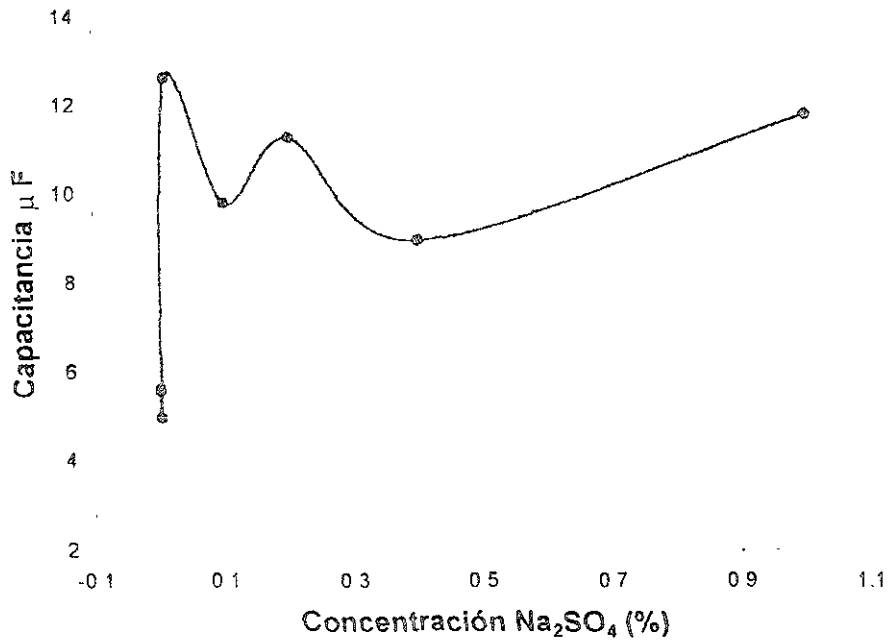


Figura 5. Variación de la capacitancia en función de la concentración de sulfato de sodio, 7º día de monitoreo.

A continuación se presentan los ajustes correspondientes para cada caso.

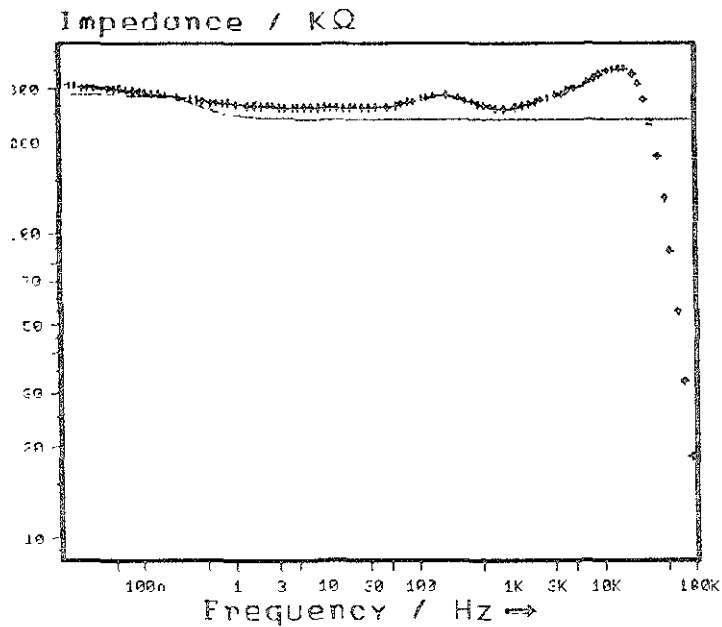


Figura 6. Comparación de los datos experimentales (Impedancia, color azul) y los resultantes del ajuste (color rojo) mediante el circuito de la figura 1, para la solución 0.0% de Na₂SO₄, para el primer día de monitoreo.

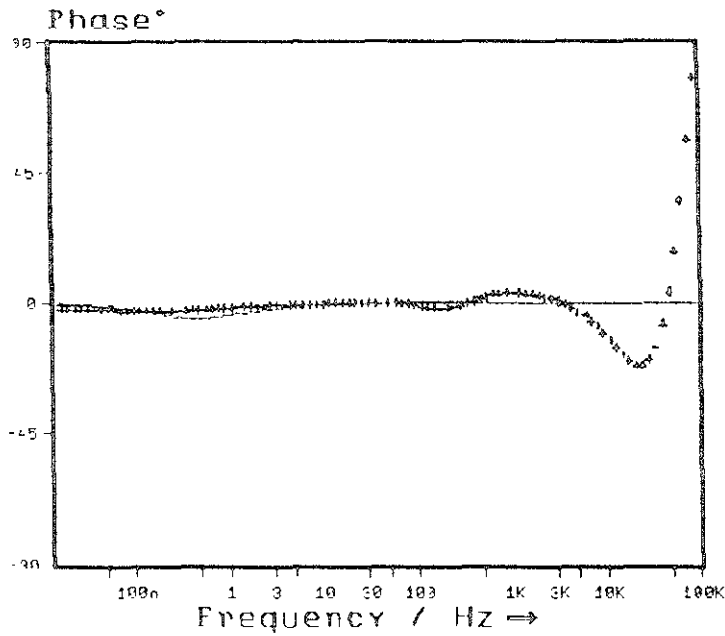


Figura 7. Comparación de los datos experimentales (ángulo de fase, color azul), y los resultantes del ajuste (color rojo), mediante el circuito de la figura 1, para la solución 0.0% de Na_2SO_4 , para el primer día de monitoreo.

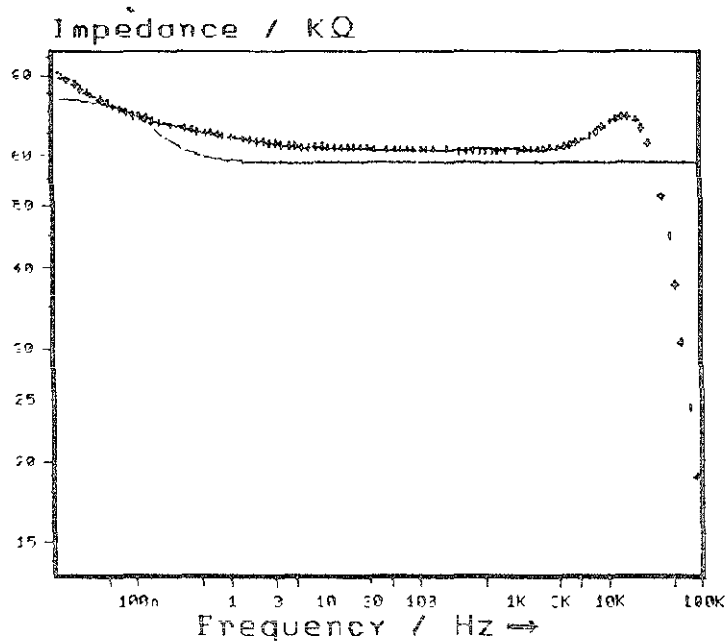


Figura 8. Comparación de los datos experimentales (impedancia, color azul), y los resultantes del ajuste (color rojo), mediante el circuito de la figura 1, para la solución 0.0% de Na_2SO_4 , para el séptimo día de monitoreo.

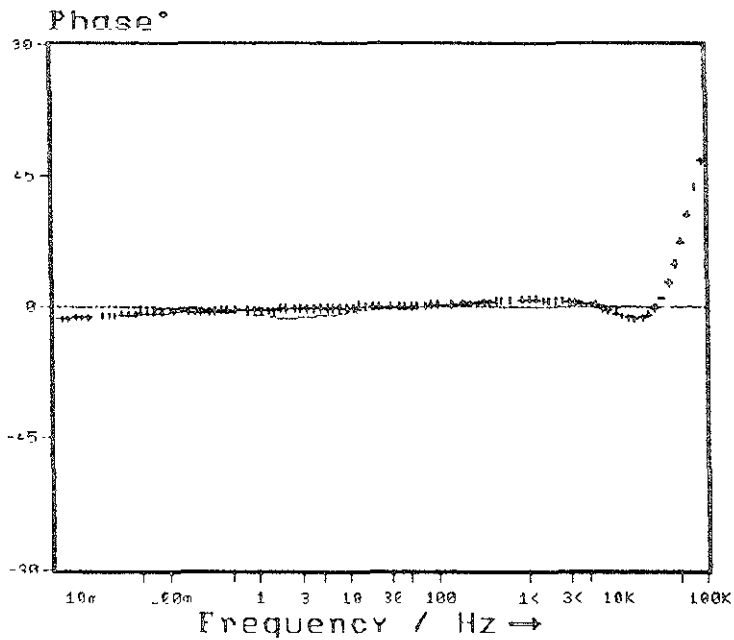


Figura 9. Comparación de los datos experimentales (ángulo de fase, color azul), y los resultantes del ajuste (color rojo), mediante el circuito de la figura 1, para la solución 0.0% de Na_2SO_4 , para el séptimo día de monitoreo.

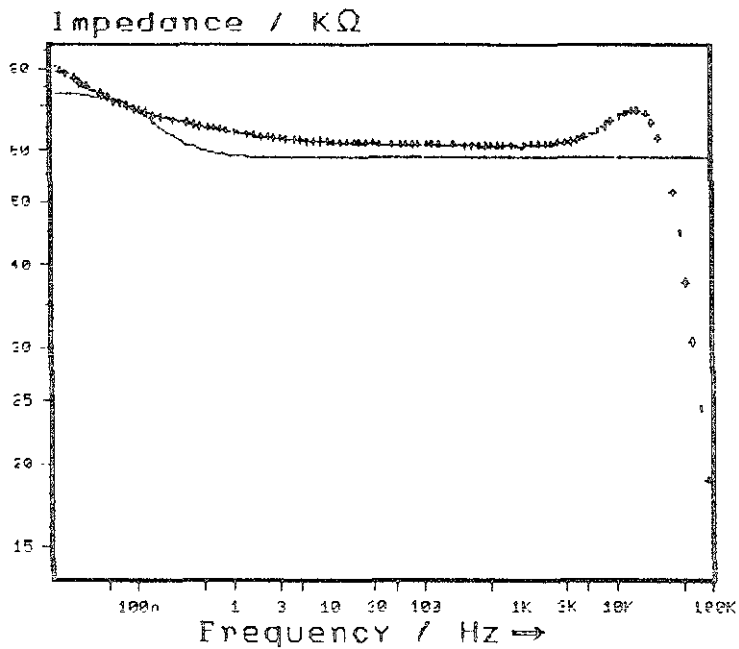


Figura 10. Comparación de los datos experimentales (impedancia, color azul), y los resultantes del ajuste (color rojo), mediante el circuito de la figura 1, para la solución 0.001% de Na_2SO_4 , para el primer día de monitoreo.

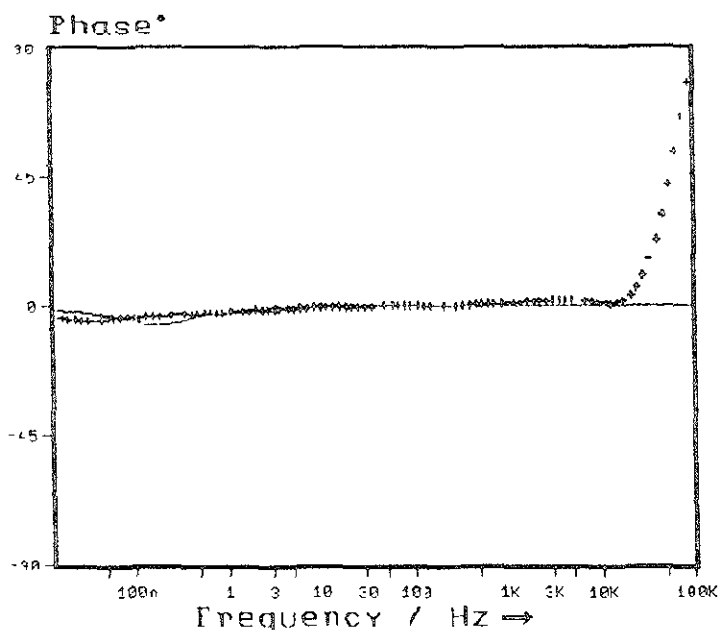


Figura 11. Comparación de los datos experimentales (ángulo de fase, color azul), y los resultantes del ajuste (color rojo), mediante el circuito de la figura 1, para la solución 0.001% de Na_2SO_4 , para el primer día de monitoreo.

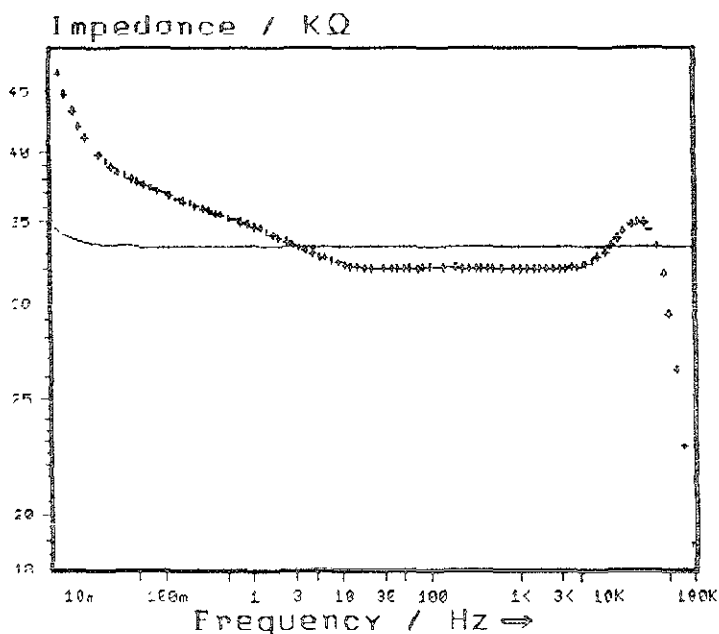


Figura 12. Comparación de los datos experimentales (impedancia, color azul), y los resultantes del ajuste (color rojo), mediante el circuito de la figura 1, para la solución 0.001% de Na_2SO_4 , para el séptimo día de monitoreo.

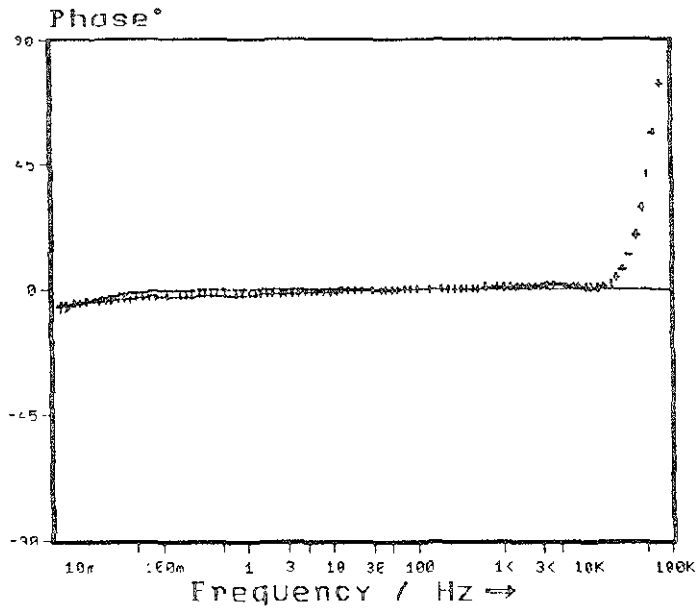


Figura 13. Comparación de los datos experimentales (ángulo de fase, color azul), y los resultantes del ajuste (color rojo), mediante el circuito de la figura 1, para la solución 0.001% de Na_2SO_4 , para el séptimo día de monitoreo.

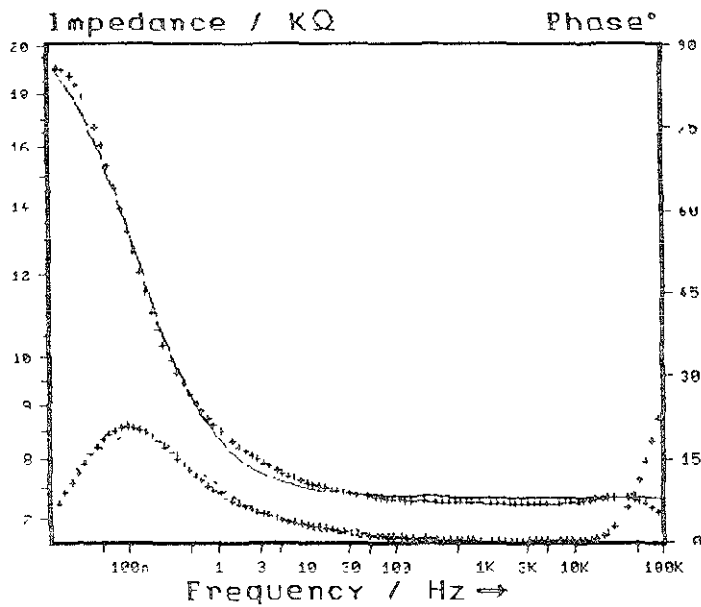


Figura 14. Comparación de los datos experimentales (cruces), en el diagrama de Bode y los resultantes del ajuste (línea continua), mediante el circuito de la figura 1, para la solución 0.01% de Na_2SO_4 , para el primer día de monitoreo.

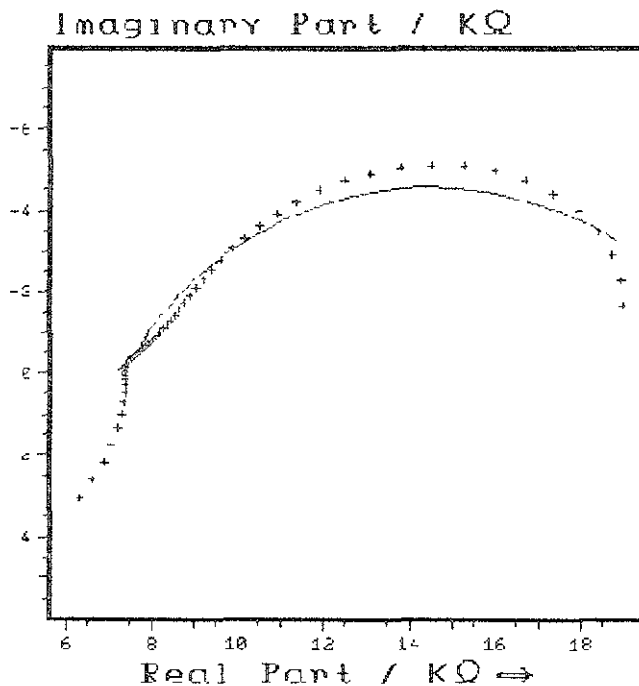


Figura 15. Comparación de los datos experimentales (cruces), en el Diagrama de Nyquist y los resultantes del ajuste (línea continua), mediante el circuito de la figura 1, para la solución 0.01% de Na_2SO_4 , para el primer día de monitoreo.

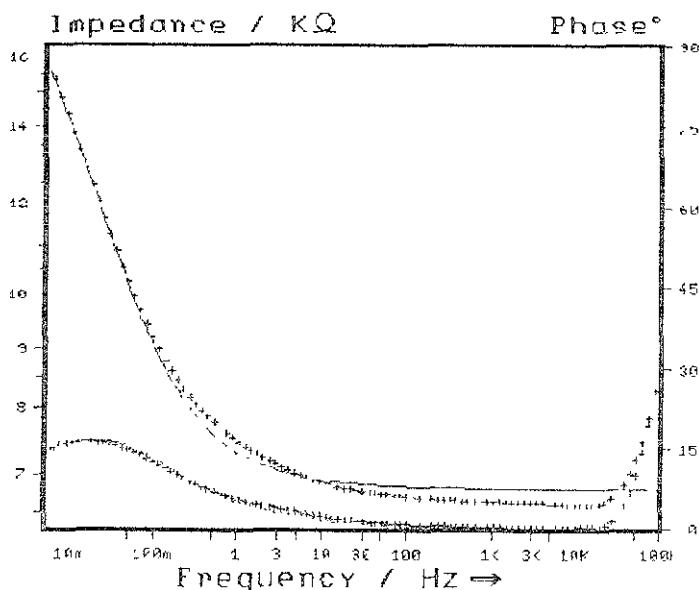


Figura 16. Comparación de los datos experimentales (cruces), en el Diagrama de Bode y los resultantes del ajuste (línea continua), mediante el circuito de la figura 1, para la solución 0.01% de Na_2SO_4 , para el séptimo día de monitoreo.

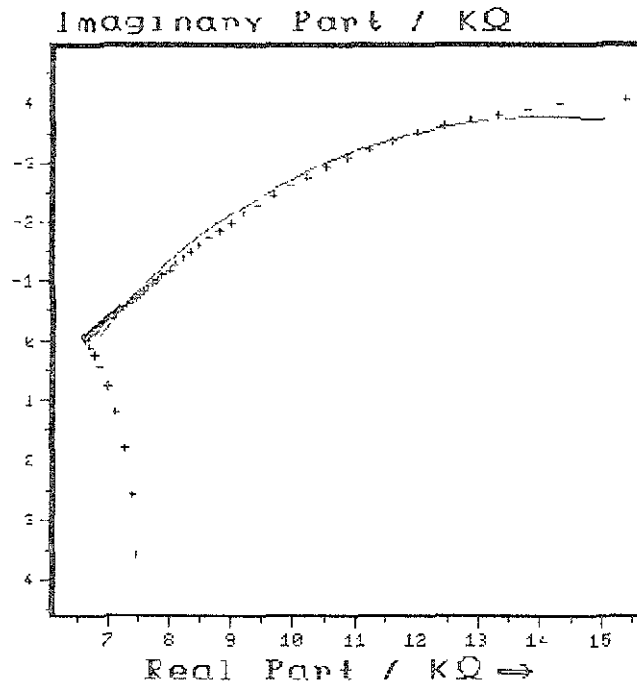


Figura 17. Comparación de los datos experimentales (cruces), en el Diagrama de Nyquist y los resultantes del ajuste (línea continua), mediante el circuito de la figura 1, para la solución 0.01% de Na_2SO_4 , para el séptimo día de monitoreo.

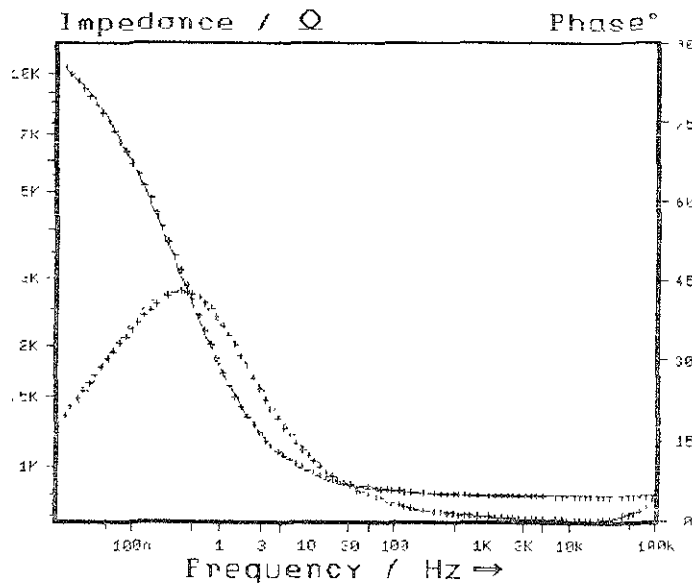


Figura 18. Comparación de los datos experimentales (cruces), en el Diagrama de Bode y los resultantes del ajuste (línea continua), mediante el circuito de la figura 1, para la solución 0.1% de Na_2SO_4 , para el primer día de monitoreo.

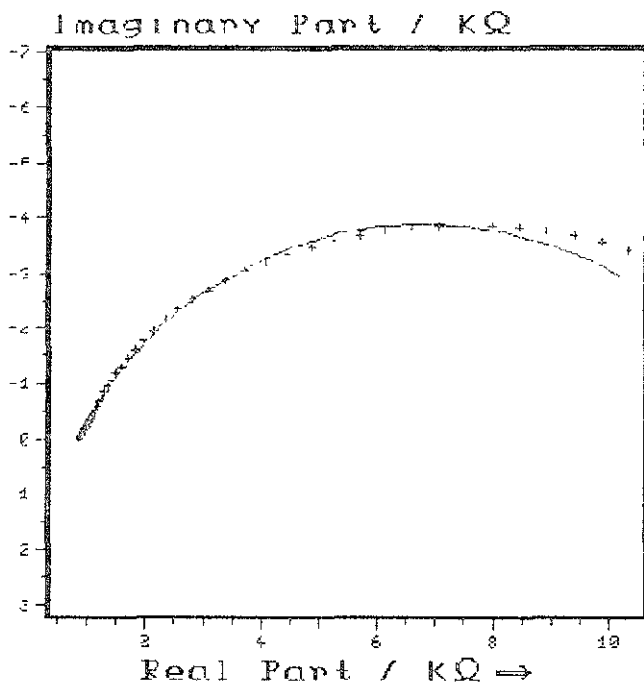


Figura 19. Comparación de los datos experimentales (cruces), en el Diagrama de Nyquist y los resultantes del ajuste (línea continua), mediante el circuito de la figura 1, para la solución 0.1% de Na_2SO_4 , para el primer día de monitoreo.

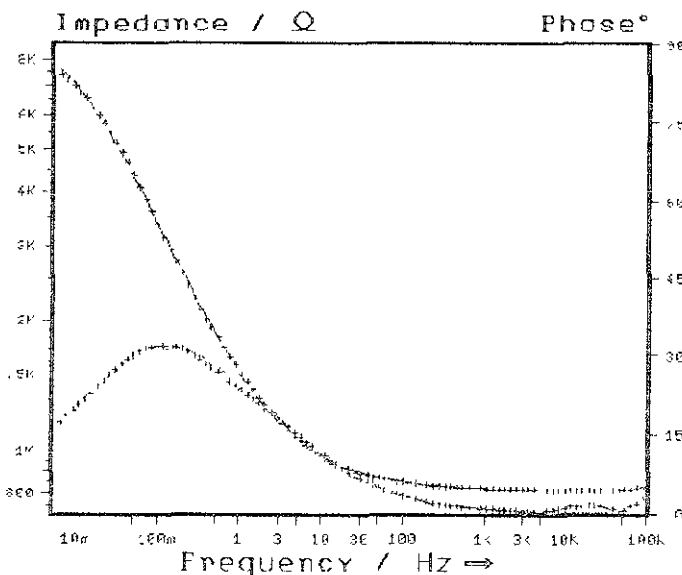


Figura 20. Comparación de los datos experimentales (cruces), en el Diagrama de Bode y los resultantes del ajuste (línea continua), mediante el circuito de la figura 1, para la solución 0.1% de Na_2SO_4 , para el séptimo día de monitoreo.

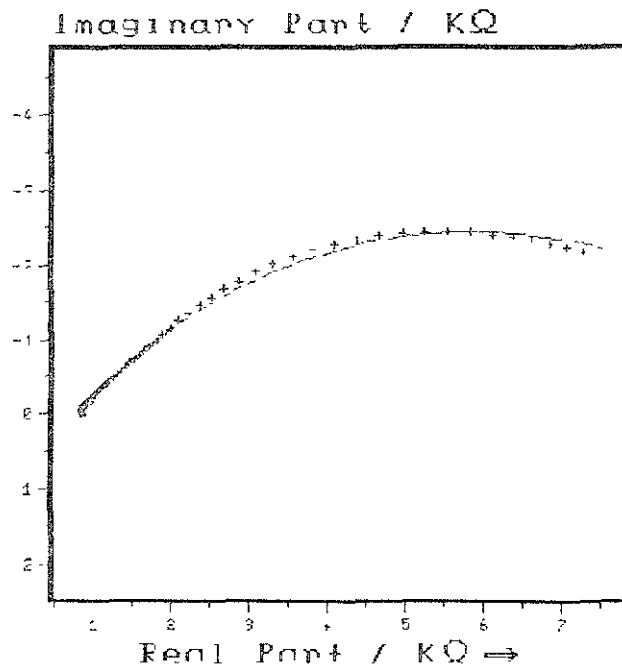


Figura 21. Comparación de los datos experimentales (cruces), en el Diagrama de Nyquist y los resultantes del ajuste (línea continua), mediante el circuito de la figura 1, para la solución 0.1% de Na_2SO_4 , para el séptimo día de monitoreo.

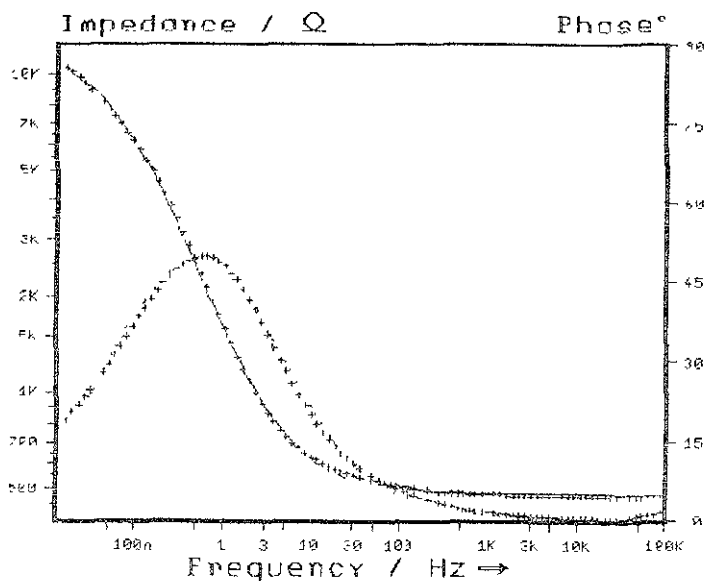


Figura 22. Comparación de los datos experimentales (cruces), en el Diagrama de Bode y los resultantes del ajuste (línea continua), mediante el circuito de la figura 1, para la solución 0.2% de Na_2SO_4 , para el primer día de monitoreo.

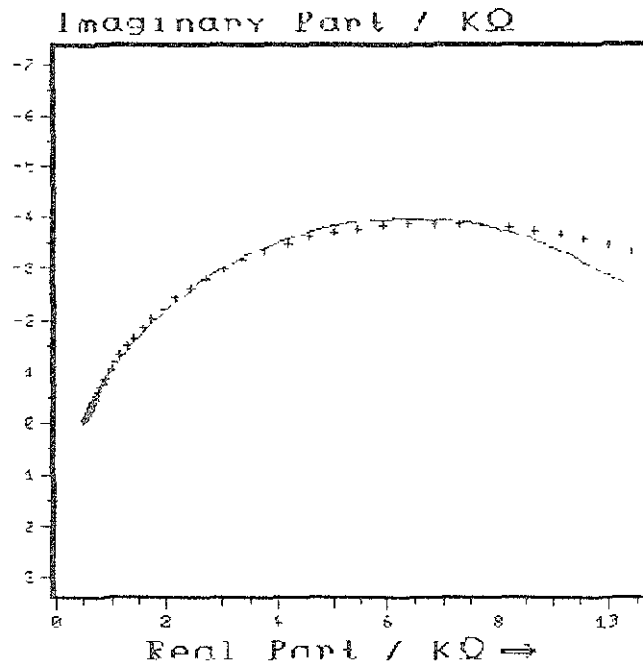


Figura 23. Comparación de los datos experimentales (cruces), en el Diagrama de Nyquist y los resultantes del ajuste (línea continua), mediante el circuito de la figura 1, para la solución 0.2% de Na_2SO_4 , para el primer día de monitoreo.

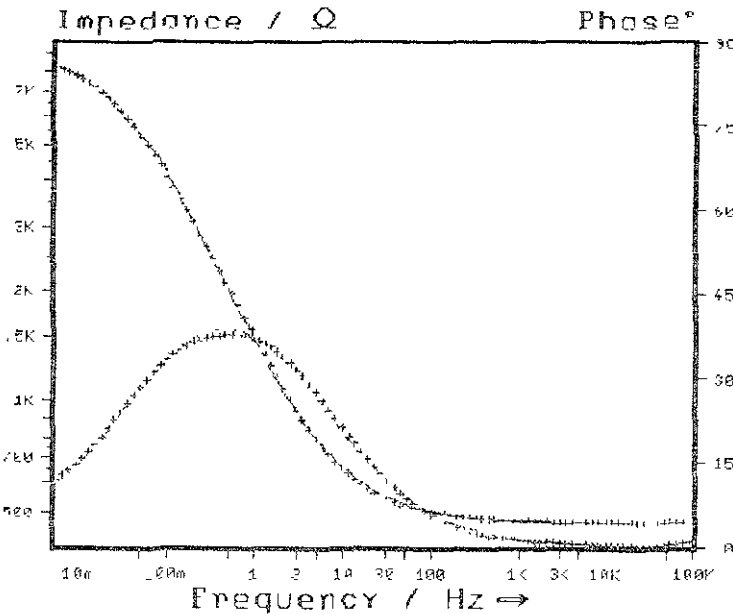


Figura 24. Comparación de los datos experimentales (cruces), en el Diagrama de Bode y los resultantes del ajuste (línea continua), mediante el circuito de la figura 1, para la solución 0.2% de Na_2SO_4 , para el séptimo día de monitoreo.

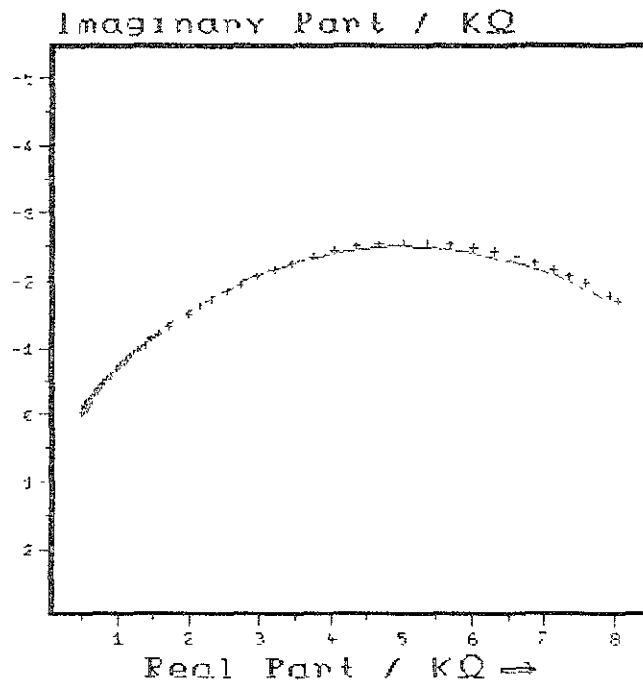


Figura 25. Comparación de los datos experimentales (cruces), en el Diagrama de Nyquist y los resultantes del ajuste (línea continua), mediante el circuito de la figura 1, para la solución 0.2% de Na_2SO_4 , para el séptimo día de monitoreo.

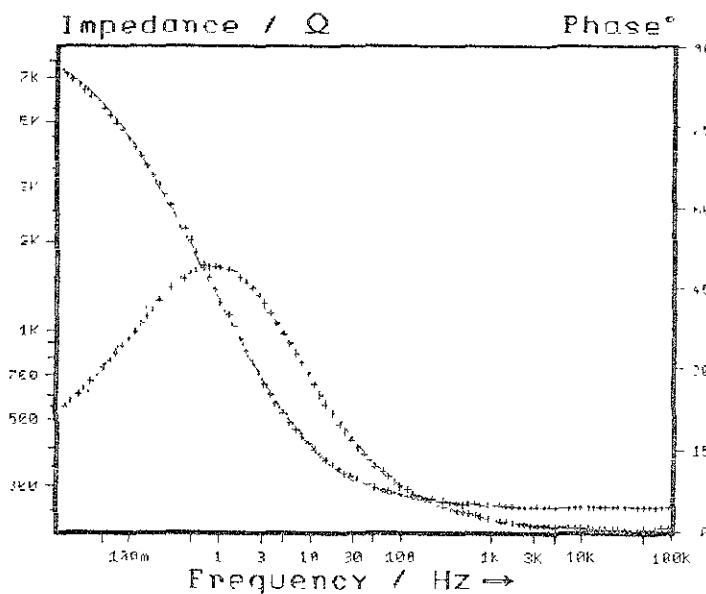


Figura 26. Comparación de los datos experimentales (cruces), en el Diagrama de Bode y los resultantes del ajuste (línea continua), mediante el circuito de la figura 1, para la solución 0.4% de Na_2SO_4 , para el primer día de monitoreo.

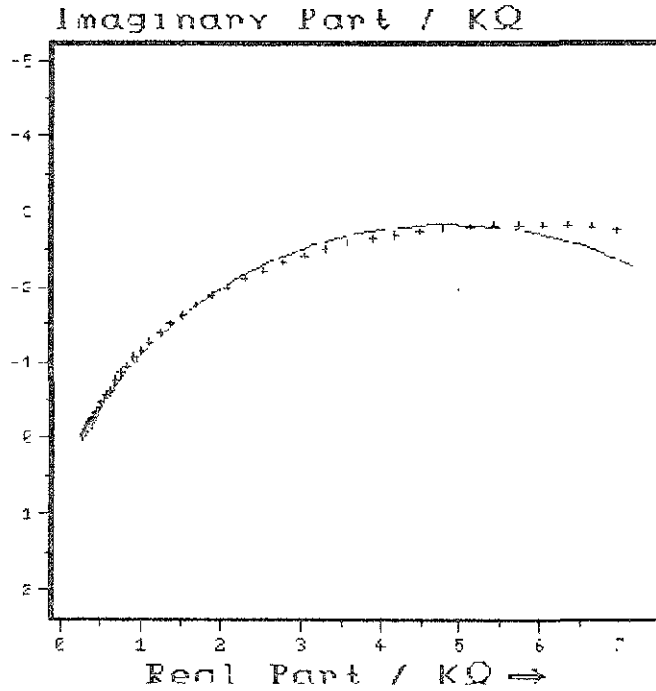


Figura 27. Comparación de los datos experimentales (cruces), en el Diagrama de Nyquist y los resultantes del ajuste (línea continua), mediante el circuito de la figura 1, para la solución 0.4% de Na_2SO_4 , para el primer día de monitoreo.

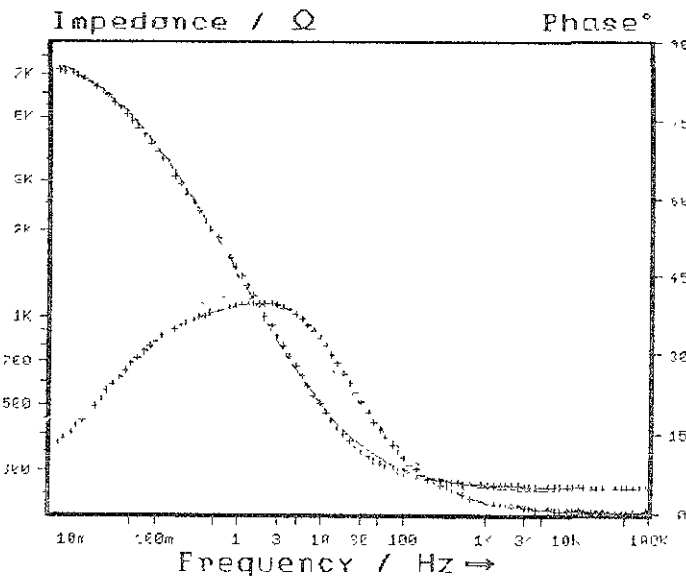


Figura 28. Comparación de los datos experimentales (cruces), en el Diagrama de Bode y los resultantes del ajuste (línea continua), mediante el circuito de la figura 1, para la solución 0.4% de Na_2SO_4 , para el séptimo día de monitoreo.

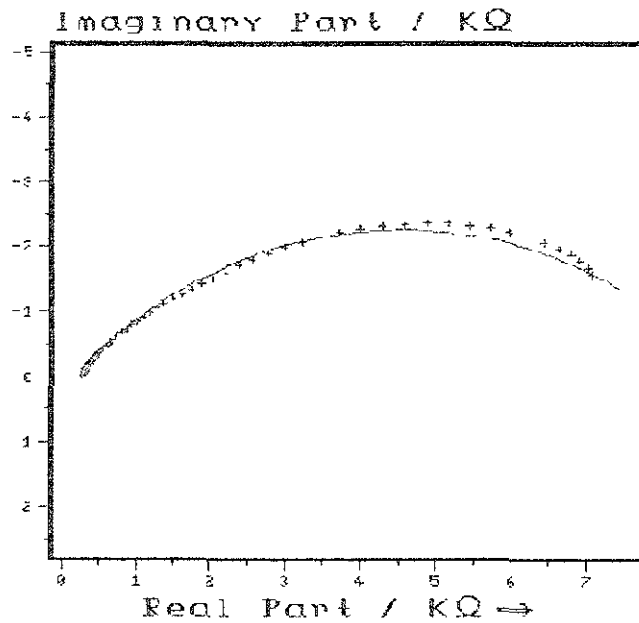


Figura 29. Comparación de los datos experimentales (cruces), en el Diagrama de Nyquist y los resultantes del ajuste (línea continua), mediante el circuito de la figura 1, para la solución 0.4% de Na_2SO_4 , para el séptimo día de monitoreo.

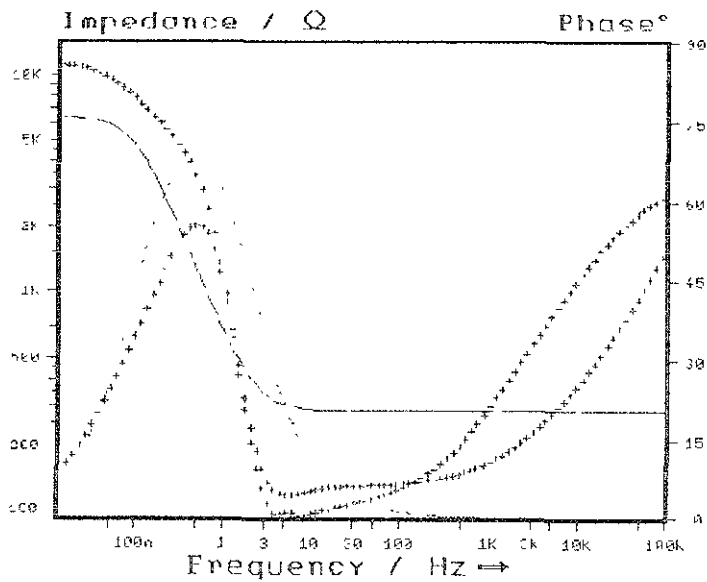


Figura 30. Comparación de los datos experimentales (cruces), en el Diagrama de Bode y los resultantes del ajuste (línea continua), mediante el circuito de la figura 1, para la solución 1.0% de Na_2SO_4 , para el primer día de monitoreo.

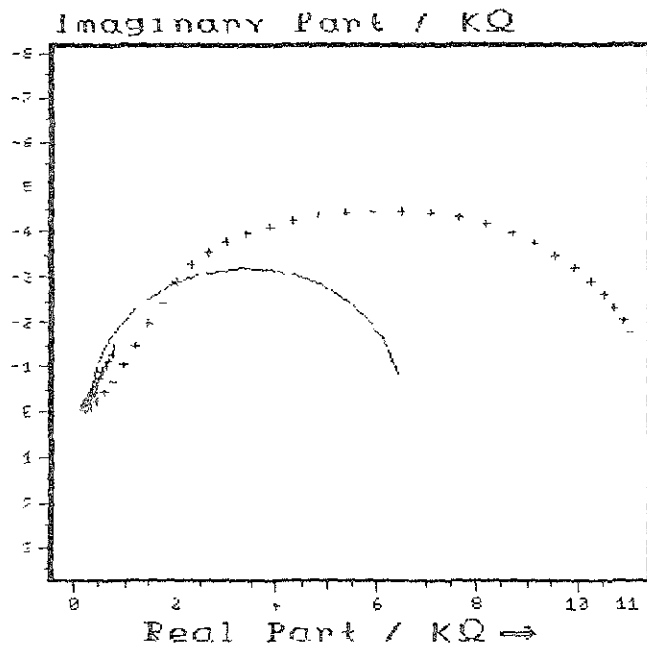


Figura 31. Comparación de los datos experimentales (cruces), en el Diagrama de Nyquist y los resultantes del ajuste (línea continua), mediante el circuito de la figura 1, para la solución 1.0% de Na_2SO_4 , para el primer día de monitoreo.

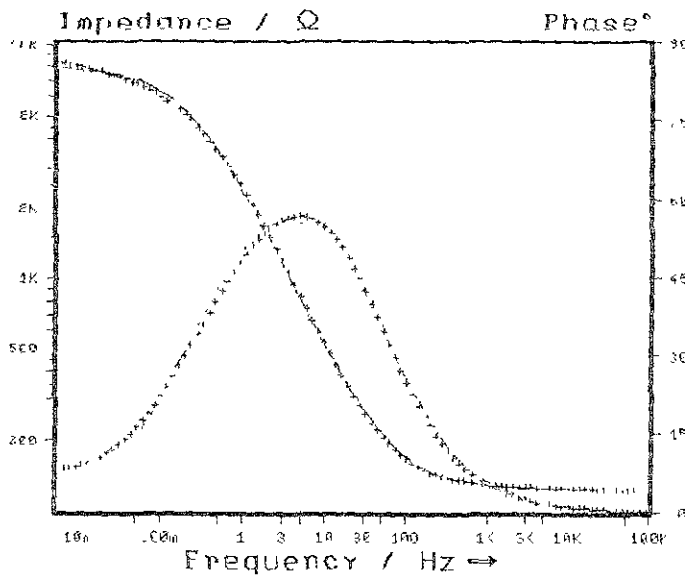


Figura 32. Comparación de los datos experimentales (cruces), en el Diagrama de Bode y los resultantes del ajuste (línea continua), mediante el circuito de la figura 1, para la solución 1.0% de Na_2SO_4 , para el séptimo día de monitoreo.

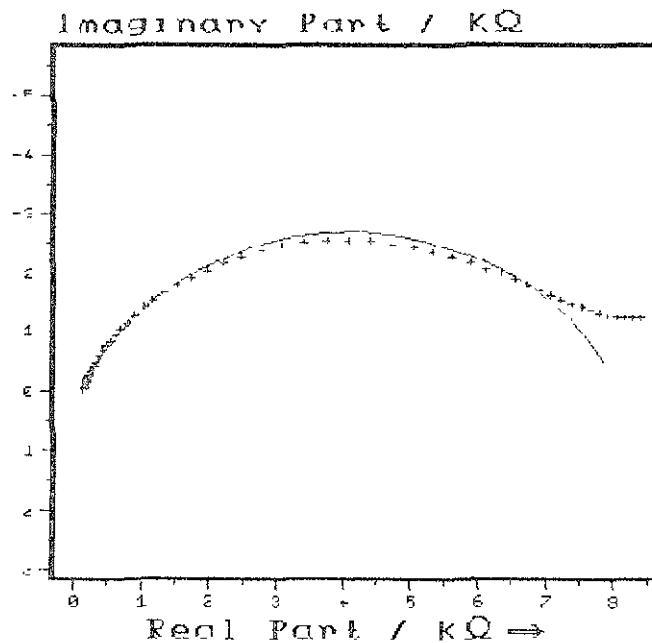


Figura 33. Comparación de los datos experimentales (cruces), en el Diagrama de Nyquist y los resultantes del ajuste (línea continua), mediante el circuito de la figura 1, para la solución 1.0% de Na_2SO_4 , para el séptimo día de monitoreo.

Conclusiones

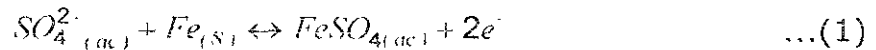


CONCLUSIONES

- Los diagramas de zonas de predominio (DZP), han permitido comprobar el diferente mecanismo de corrosión del acero 1020 inmerso en soluciones de Na_2SO_4 a diferente concentración.

- Termodinámicamente se establece que para la concentración de 0.1% de sulfato de sodio, **la corrosión del acero se llevará a cabo mediante dos semi-reacciones distintas:**

Si la concentración de sulfatos es suficiente o mayor del valor requerido por la condición de equilibrio, entonces se verifica la reacción que da origen a la sal ferrosa FeSO_4 , reacción (1).



Por otro lado, si la concentración de sulfatos está por debajo del valor del potencial químico, la reacción que se verifica es solo la de oxidación del metal a su especie iónica (II), reacción (2).



- Se ha podido determinar de forma clara y precisa la influencia de la concentración (resistividad del medio), en la validez de las técnicas electroquímicas estudiadas.

- Las técnicas de corriente directa (cd), Rp Y Tafel, han permitido determinar la velocidad de corrosión, independientemente de la concentración.

- Las técnicas de corriente alterna (ca), Impedancia Faradaica y Ruido electroquímico han tenido un comportamiento diferente; la técnica de ruido ha permitido el seguimiento del proceso de corrosión, independientemente de la concentración de sulfatos. La técnica de impedancia ha demostrado ser incapaz de dar seguimiento al proceso para concentraciones inferiores a 0.1%.



- Los valores de la Resistencia a la polarización obtenidos por las técnicas de: R_p , Impedancia y ruido electroquímico, si bien siguen la misma tendencia, presentan valores sensiblemente diferentes.
- Se ha comprobado experimentalmente, un incremento considerable en el valor de la corrosión a partir del valor de 0.1% de Na_2SO_4 .
- Los valores de la velocidad de corrosión obtenidos por las cuatro técnicas diferentes, presentan valores sensiblemente diferentes.



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. Vatankhan, G., Drogowska, M., Menard, H. Journal of applied electrochemistry, 28 (1998) 173-183.
2. Uruchurtu, C. Ocampo, G. J. "Respuesta de ruido electroquímico del acero en medios neutros", SME 1999.
3. Keddam, M., Mattos, R. O., Takenouti, H. J. Electrochem. Soc., Vol. 128, No. 2. Pp. 257-265, 1981.
4. Keddam, M., Mattos, R. O., Takenouti, H. J. Electrochem. Soc., Vol. 128, No. 2. Pp. 266-274, 1981.
5. Stern Milton. J. Electrochem. Soc. Vol. 102. No. 11. November 1955.
6. Stern Milton, and Geary, L. . Electrochem. Soc. Vol. 104. No. 1, January, 1957.
7. Stern Milton. J. Electrochem. Soc. Vol. 104. No. 9, September 1957.
8. Stern. Milton. J. Electrochem. Soc., Vol.104 No. 10 October, 1957.
9. Stern Milton. J. Electrochem. Soc. Vol. 104. No. 11, November 1957.
10. EG & G Princeton Applied Research, Technical notes, "Corrosion Measurements" 1992.
11. Allen, J. B. And Larry, R. F. "Electrochemical Methods", John Wiley & Sons, Cap. VII, 1980.
12. R. L. Leroy, Corrosion, 29, 272 (1976).
13. L. Leroy, J. Electrochem. Soc., Vol. 124, 1006 (1977).
14. R. Bandy and Jones, D. A. Corrosion, 32. 126 (1976).
15. EG & G, Princeton Applied Research, Application Note- 148, 1988.
16. Mansfeld, Betrtocci. "Electrochemical Corrosion Testing", ASTM STP 727, Cap. 7. 1979.



17. Macdonald, J. R. Impedance Spectroscopy, Emphasizing Solid Materials and Systems", John Wiley & Sons, Cap. I, II, IV, 1987.
18. EIS Theory, Chapter 2, Gamry Instruments Technical notes.
19. Stephn, W. "Electrochemical corrosion Testing", Pair O Docs Publications, Racine, Wisconsin, USA. 1994.
20. Macdonald, D.D., Urquidi-Macdonald, M. J. Electrochem. Soc., Vol. 132, No. 10. Pp. 2316-2319, 1985.
21. Jonson, E. Análisis de circuitos eléctricos, Prentice Hall, 4ª. Edición, cap. 10.
22. R. A. Cottis and Llewellyn A. Electrochemical Noise. Lectures Notes, UMIST, 2000.
23. Legat, A. And Dolecek, V. Corrosion, Vol. 51, No. 4., pp. 295-300, 1995.
24. Mansfeld, F. And Xiao, H. J. Electrochem. Soc., Vol. 140. No. 8. Pp. 2205-09, 1993.
25. Searson, P. C. And Dawson, J. L. J. Electrochem. Soc., Vol. 135. No. 8. Pp. 1908-15, 1998.
26. Gabrielli, C. And Keddam, M. Corrosion, Vol. 48, No. 10., pp. 794-811, 1992.
27. R.M. Smith and A.E. Martell. "Critical stability constants", Vol. 2 y 4, Plenum Press, New York, 1975.
28. G. Sillén, "Stability constants of Metal-ion complexes", Special Pub. No. 17, The Chemical Society, London 1971.
29. E. Högfeldt, "Stability constants of Metal-ion complexes: Part A-Inorganics Ligands", IUPAC Chemical Data Series, No. 21, Pergamon Press, Inc., New York 1979.
30. SC-Database Departamento de Química, UAM-Iztapalapa, 2000.
31. A. Ringbom and L. Harju, Anal, Chim, Acta, 59, 33 (1972).
32. L. Harju, Anal, Chim, Acta, 63,95 (1973).
33. A. Rojas and M. Teresa Ramírez. J. Electrochem. Soc., Vol. 138, No. 2. February 1991.pp 365-371.



34. A. Rojas and I González, *Anal, Chim, Acta*, 187, 279 (1986). pp. 279-285.
35. Bergé, P. "Order within chaos", John Wiley & Sons, Herman, Paris France, 1984.
36. Jensen, V. "Classical Chaos", *American Scientist*, Vol. 75. Pp. 81-104, 1987.
37. Ditto, L. William and Pecora, M. "Mastering Chaos", *Scientific American*, pp. 78-84, 1993.
38. Chiaia, B. *Materials and structures* , 28 (1995).
39. Sprott, J.C. *Chaos Data Analyser*, University of Wisconsin, 1992.
40. Malraison et al. *Materials and structures* , 28 (1995).
41. Falkoner, K. "Fractal Geometry", *Mathematical Foundantions and Applications*, J. Wiley & Sons, 1990.
42. Noriega, C. Coutiño V. Guillermo. "Aplicación de la teoría de bolas de control de la calidad a los procesos de pintura electroforética automotriz, FES Cuautitlán, UNAM, México, 1998.
43. Legat, A., Dolecek, V. J. *Electrochem. Soc.*, Vol. 142. No. 6. Pp. 1851-58, 1995.