

2

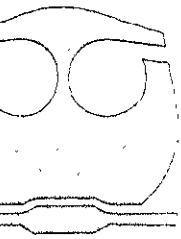


UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"ESTUDIO DE LA RESPUESTA ELECTROQUIMICA DE LA DISTRIBUCION GEOMERICA ELECTRODICA DEL SISTEMA ACERO AL CARBONO EN ACIDO SULFURICO MEDIANTE LA TECNICA DE RUIDO ELECTROQUIMICO"

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERA QUIMICA
P R E S E N T A :
ERIKA AGUILAR VALERIO



MEXICO, D. F.

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.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Curso Asignado

Presidente: Dr. JUAN GENESCÁ LLONGUERAS

Vocal: Prof. ANA ISABEL CARRANCO PEREZ

Secretario: Mtro. MIGUEL ANGEL HERNÁNDEZ GALLEGOS

Ter. Suplente: Prof. CARLOS RODRÍGUEZ RIVERA

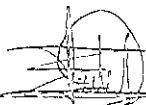
Quinto. Suplente: Prof. FRANCISCO JAVIER GARFIAS VASQUEZ

Sitio donde se desarrolló el tema:

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



Asesor: Mtro. Miguel Ángel Hernández Gallegos



Sustentante: Erika Aguilar Valerio

DEDICATORIAS

QUIENES RESPETO, ADMIRO PROFUNDAMENTE Y SON PARTE FUNDAMENTAL EN MI VIDA. A ELLOS LES DEBO LO QUE SOY

MIS PADRES

GUADALUPE VALERIO y JAVIER AGUILAR

LES ESTARE ETERNAMENTE AGRADECIDA POR DARME SU AMOR, SU APOYO EN TODO MOMENTO, SU CONFIANZA, POR ENSEÑARME LOS VALORES QUE ME FORMAN, EN FIN, POR TODO LO QUE SOY Y TENGO.

TAMBIEN A UNA PERSONITA MUY ESPECIAL AL LADO DE LA CUAL HE CRECIDO Y HEMOS PASADO CUALQUIER CANTIDAD DE SORPRESAS:

MI HERMANO ARTURO

INFINITAS GRACIAS SIN USTEDES HOY NO ESTARIA AQUÍ.

LOS AMO Y SIEMPRE ESTARÁN PRESENTES EN MI VIDA.

AGRADECIMIENTOS

GRACIAS A MI FAMILIA (ABUELOS, TÍOS, TÍAS, PRIMOS, PRIMAS) POR AYUDARME EN ESTE TRABAJO EN UNA U OTRA FORMA.

GRACIAS A UNAM, EN PARTICULAR A LA FACULTAD, POR ALBERGARME AQUÍ.

GRACIAS A TODOS MIS PROFESORES, DE LOS CUALES HE APRENDIDO MUCHO.

GRACIAS A MI QUERIDO FERRO MANUEL, PATY, GABRIEL, BENNY, ERICK, MICKEL,

DAPI, DANIEL, A TODOS LOS MIEMBROS DEL CLAN JAURÍA POR SU AMISTAD

Y POR DARME POR AQUellos BUENOS MOMENTOS (QUE ESPERO SIGAN)

GRACIAS A RICARDO Y A BET, UNOS BUENOS AMIGOS DE LA CARRERA

GRACIAS A CARLITOS R., GERARDO Y A CARLITOS G. GRACIAS POR SU AYUDA Y

AMISTAD.

GRACIAS A MIGUEL POR DARMER LA OPORTUNIDAD DE TRABAJAR CONTIGO, POR EL

APOYO QUE ME HAS DADO, POR EL TIEMPO DEDICADO A ESTE TRABAJO, POR

GRACIAS POR DARME TU AMISTAD.

AGRADECIDO

DR. JUAN GENESCA

Q. ANA ISABEL CARRANCO

GRACIAS POR EL TIEMPO DEDICADO A LA REVISIÓN DE ESTE TRABAJO.

AGRADECIMIENTOS

UNA PERSONA MUY ESPECIAL EN MI VIDA, QUE ME HA AYUDADO Y CON
QUIEN HE COMPARTIDO MUCHAS COSAS:

Y A EL

POR ESTAR SIEMPRE A MI LADO, POR SER TÚ, POR HACERME VER LAS
COSAS, POR PASÁRMELA BIEN, Y POR TODO LO QUE ME FALTÓ.

TE AMO.

RACIAS A TODOS AQUELLOS A LOS QUE NO HE MENCIONADO Y CON LOS
QUE HE COMPARTIDO UN TIEMPO, UN LUGAR EN ESTA VIDA.

IN MY LIFE

THERE ARE PLACES I'LL REMEMBER
ALL MY LIFE THOUGH SOME HAVE CHANGED
SOME FOREVER NOT FOR BETTER
SOME HAVE GONE AND SOME REMAIN
ALL THESE PLACES HAVE THEIR MOMENTS
WITH LOVERS AND FRIENDS I STILL CAN RECALL
SOME ARE DEAD AND SOME MORE ARE LIVING
IN MY LIFE I'VE LOVED THEM ALL

BUT OF ALL THESE FRIENDS AND LOVERS
THERE IS NO ONE COMPARES WITH YOU
AND THESE MEMORIES LOSE THEIR MEANING
WHEN I THINK OF LOVE AS SOMETHING NEW
THOUGH I KNOW I'LL NEVER LOSE AFFECTION
FOR PEOPLE AND THINGS THAT WENT BEFORE
I KNOW I'LL OFTEN STOP AND THINK ABOUT THEM
IN MY LIFE I LOVE YOU MORE

THOUGH I KNOW I'LL NEVER LOSE AFFECTION
FOR PEOPLE AND THINGS THAT WENT BEFORE
I KNOW I'LL OFTEN STOP AND THINK ABOUT THEM
IN MY LIFE I LOVE YOU MORE
IN MY LIFE I LOVE YOU MORE

LINNON/McCARTNEY

INDICE

OBJETIVOS E HIPÓTESIS	I
TÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
CORROSIÓN	1
RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN	3
CURVAS DE POLARIZACIÓN	4
SPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA FARADÁICA	6
FLUIDO ELECTROQUÍMICO	10
TÍTULO 2. TÉCNICA EXPERIMENTAL	13
TÍTULO 3. ANALISIS DE RESULTADOS	20
ARRREGLO LINEAL	20
ARRREGLO TRIANGULAR	29
ARRREGLO CIRCULAR	37
TÍTULO 4. CONCLUSIONES	44
BIBLIOGRAFÍA	45
INDICE ALFABÉTICO	46

OBJETIVOS

Establecer la importancia de la distribución de los electrodos en una celda de corrosión cuando se varía el arreglo electódico del Electrodo de Trabajo, Electrodo de Referencia y Electrodo Auxiliar, mediante las siguientes geometrías.

- Arreglo Lineal
- Arreglo Triangular
- Arreglo Circular

Establecer el arreglo electródico conveniente para caracterizar el proceso de corrosión del acero al carbón en ácido sulfúrico cuando se utilizan diferentes distancias.

CONCLUSIÓN

Una de las ventajas de la técnica de Ruido Electroquímico es la de poseer una gran sensibilidad y cualquier cambio dentro del sistema se registra en las series de tiempo, por lo tanto los diferentes arreglos experimentales deberán proporcionar resultados diferentes en el estudio de la corrosión.

El seguimiento del proceso de corrosión sobre las placas metálicas de los diferentes arreglos experimentales deberá aportar información sobre los mecanismos de corrosión presentes en el acero al

CAPITULO 1

1.1 CORROSIÓN

La corrosión es la reacción química o electroquímica de un material, usualmente un metal, y su medio circundante, lo cual conduce al deterioro del metal y sus propiedades¹. La corrosión más frecuente es toda de naturaleza electroquímica²: estadísticas a nivel mundial indican que, aproximadamente el 80 % de los casos reportados de corrosión metálica tienen su origen en un proceso electroquímico. Para que exista el fenómeno de corrosión son necesarios los siguientes elementos:

- Un cátodo (+), donde ocurre la reacción de reducción (consumo de e^-)
- Un ánodo (-): donde ocurre la reacción de oxidación (ganancia de e^-)
- Un potencial eléctrico entre los dos anteriores: diferencia de potencial electroquímico
- Un conductor metálico que conecte eléctricamente los electrodos: conductor de e^-
- Un conductor iónico (electrolito): conductor de iones

Los ánodos y cátodos involucrados en un proceso de corrosión se conocen como electrodos, que pueden consistir de dos diferentes tipos de metal, o bien en zonas diferentes sobre la superficie de un mismo metal (en una misma superficie metálica se presentan simultáneamente infinidad de ánodos y cátodos que cambian constantemente de posición y que llevan finalmente, a la disolución del metal). Estos elementos en conjunto forman lo que se conoce como celda electroquímica (figura 1.1 1)

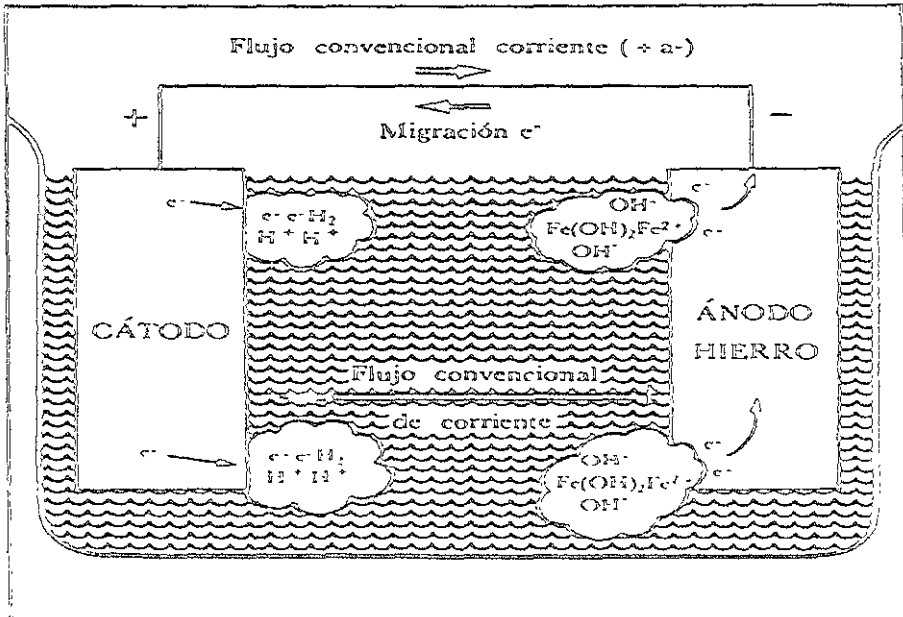


FIGURA 1.1. Celda Electroquímica

En un proceso de corrosión se encuentran presentes reacciones de oxido-reducción que tienen lugar en las zonas anódicas y catódicas respectivamente:



La Ingeniería de Corrosión es la parte dedicada al estudio e investigación de la lucha contra la corrosión. La Electroquímica es la disciplina que forma parte del área de la Fisicoquímica, que establece las bases teóricas que soportan el estudio de los procesos de corrosión. Por lo anterior se han desarrollado técnicas electroquímicas aplicables a la investigación y análisis de la mayoría de tipos de corrosión conocidos. La electroquímica es de amplia utilización en el sector industrial y de servicios como método de prevención de la corrosión de grandes y costosas estructuras, en el estudio de diversos sistemas metal/(recubrimiento o película)/medio agresivo o en el seguimiento de importantes variables de corrosividad en condiciones de servicio o en laboratorio.

Para el estudio de la corrosión se han desarrollado diferentes técnicas en donde se puede dar seguimiento al fenómeno corrosivo que se encuentra bajo la acción del agente que la provoca. Las técnicas más comunes se clasifican por la naturaleza electroquímica de medición en Técnicas con perturbación externa y Técnicas sin perturbación externa, como se muestra en la tabla 1.1.1³

Técnicas con perturbación externa		Técnicas sin perturbación externa
Técnicas de Corriente Directa (DC)	Técnicas de Corriente Alterna (AC)	<ul style="list-style-type: none"> ▫ Pérdida de peso (Gravimetría) ▫ Ruido Electroquímico (EN) ▫ Análisis Armónico
<ul style="list-style-type: none"> ▫ Resistencia a la Polarización (Rp) ▫ Extrapolación de Tafel ▫ Curvas de Polarización (Evans-Tafel) 	<ul style="list-style-type: none"> ▫ Espectroscopia de Impedancia Faradaica (EIS) 	

Tabla 1.1.1 Técnicas Electroquímicas Generales

La continuación se describen de forma general las técnicas mencionadas en la tabla 1.1.1

1.2 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN (R_p)

La resistencia a la polarización, R_p , se define como: la tangente a la curva de polarización en el potencial de corrosión, E_{corr} (fig.1.2.1). Para una reacción sencilla controlada por la transferencia de carga, la corriente de corrosión está relacionada con R_p por la ecuación de Stern Geary:

$$i_{corr} = \left(\frac{ba \ bc}{2.3(ba + bc)} \right) \frac{\Delta i}{\Delta E} = \frac{B \text{ (cte)}}{R_p} \quad (1.2.1)$$

donde ba es la pendiente de Tafel de la reacción anódica y bc es la pendientes de Tafel de la reacción catódica.

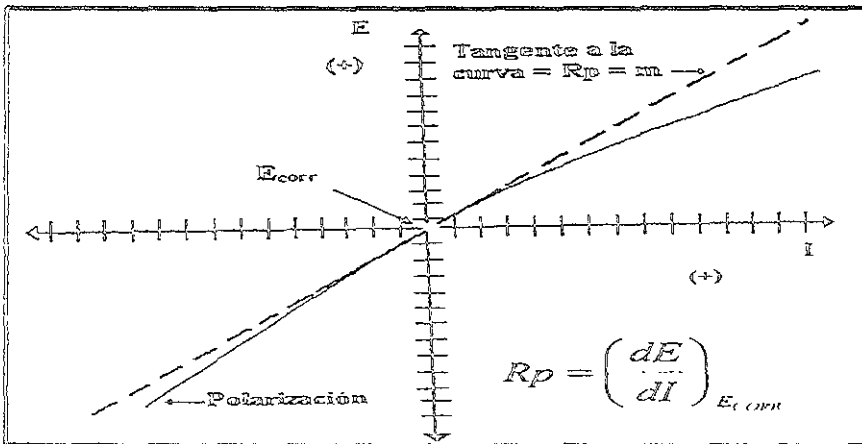


Fig.1.2.1 Representación esquemática de R_p .

Las unidades de R_p son ohm. Esta técnica ha sido desarrollada y ha sido establecida por la norma ASTM G59⁴, ahí se establecen las aproximaciones experimentales para la determinación de R_p a partir de un barrido potenciodinámico en la vecindad del potencial de corrosión. Para una determinación cuantitativa de la i_{corr} , R_p y B (constante de la ecuación de Stern Geary ≈ 0.026 V/dec), deben de determinarse simultáneamente, tal y como ha sido establecido por Mansfeld.⁵

La aplicación de esta técnica es muy sencilla, si se aplica una pequeña diferencia de potencial ($\Delta E=5-20$ mV) a un metal que se corroe, se produce un desequilibrio eléctrico que se traduce en una corriente eléctrica medible, a partir de cuyo valor se calcula la velocidad de corrosión tomando en cuenta la imprecisión de esta cuando B no se puede determinar experimentalmente. Esta falta de exactitud es la principal limitación del método, pero regularmente su margen de seguridad es completamente adecuado.

Las ventajas de las mediciones de R_p son las posibilidades de registrar velocidades instantáneas de corrosión y el uso de esta técnica para el monitoreo en línea de un gran número de procesos en los cuales la corrosión causa problemas.

Una desventaja de este método es que tanto no se conocen normalmente con exactitud ba como bc . Por lo que debe basarse en la bibliografía, especialmente, o en ser de hecho conocido en esta se experimenta tal como.

muy a menudo con la aplicación de altas polarizaciones. Otro problema de esta técnica, se refiere a la suposición de una cierta linealidad, que se dará únicamente con valores de ΔE muy cercanos a cero.

Por otra parte, su sensibilidad es enorme debido a la gran cantidad de electricidad necesaria para disolver un equivalente electroquímico. Debido a su fácil adaptación a sistemas refinados de control, constituye el método más difundido en la ingeniería de corrosión

1.3 CURVAS DE POLARIZACIÓN

La extrapolación de las pendientes de Tafel, anódica y/o catódica, correspondientes a una reacción de corrosión controlada por la transferencia de carga, permite determinar la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) en el potencial de corrosión ($E_{trabajo}=E_{corr}$), tal y como se muestra en la figura 1.3.1:

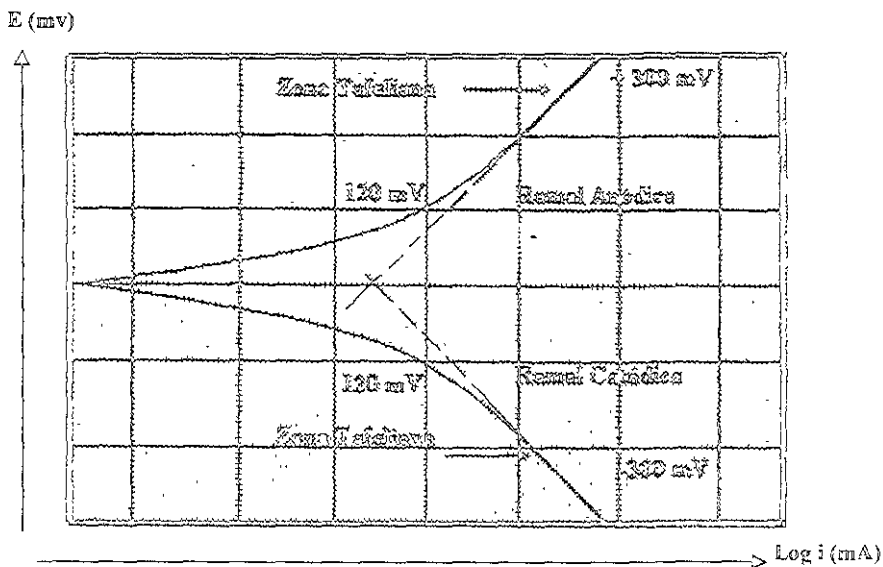


FIG.1.3.1 Diagrama representativo de la técnica de Extrapolación de Tafel.

La velocidad de corrosión (V_c) se puede calcular así

$$V_c = i_{cor} \left(\frac{C}{1 A \cdot s} \right) \cdot \frac{1}{F} \left(\frac{1 eq}{96500 C} \right) \cdot \frac{1}{n} \left(\frac{1 mol}{\# eq} \right) \cdot PM \left(\frac{\# g}{mol} \right) \cdot \frac{1}{\delta} \left(\frac{1 cm^3}{\# g} \right) \cdot \frac{1}{A} \left(\frac{1}{cm^2} \right) \frac{cm}{s}$$

$$V_c (mm / año) = V_c \left(\frac{cm}{s} \right) \cdot \frac{1 mm}{1 cm} \cdot \frac{3600 s}{1 h} \cdot \frac{24 h}{1 día} \cdot \frac{365 días}{1 año} = mm / año$$

Donde :

$mm/año$ = milímetros por año

i_{corr} = Corriente de corrosión (Amperes)

F = Constante de Faraday (C/eq)

N = Número de equivalentes electroquímicos (eq/mol)

PM = Peso molecular de la especie que se corroe (g/mol)

A = Área de exposición (trabajo, cm^2)

δ = Densidad (g/ cm^3)

Las rectas de Tafel anódica y catódica están descritas por la ecuación de Tafel.

$$\eta = b \log(i / i_{corr}) \quad (1.3.1)$$

$$\eta = b (\log i \pm \log i_{corr}) \quad (1.3.2)$$

donde b es la pendiente de Tafel.

La ecuación anterior corresponde a la forma general de una recta: $y = mx + b$

Por lo tanto, la representación gráfica de η vs. $\log i$, debe de ser una línea de pendiente b y ordenada en el origen $b \log(i_{corr})$.

Las pendientes de Tafel anódica y catódica, b_a y b_c , pueden determinarse de las ramas anódica y catódica de la representación gráfica de η vs. $\log i$. Por lo general dichas pendientes se expresan en $mV/decada$

La ecuación de Tafel es una aproximación de la ecuación general de una reacción electroquímica controlada por el proceso de transferencia de carga, llamada la ecuación de Butler-Volmer

El método está basado en la teoría electroquímica de los procesos de corrosión desarrollada por Wagner y Traud³

Las curvas de polarización pueden obtenerse en estado estacionario o en estado no estacionario, y también en condiciones galvanostáticas o potencioestáticas, polarizando el electrodo hasta sobrepotenciales $\eta \gg RT / F$. Debido a esta gran polarización aplicada al electrodo de trabajo, es posible que se presenten cambios irreversibles, por lo que este método se ve limitado para fines de control de corrosión

En muchos sistemas que presentan corrosión uniforme en medio ácido, las velocidades de corrosión determinadas por este método presentan buena correspondencia con los resultados obtenidos por las mediciones de pérdida de peso

1.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA FARADÁICA (EIS)

La principal ventaja de la corriente alterna (ac) comparada con corriente directa (dc) es que la gran cantidad de información obtenida usualmente permite la determinación separada de los componentes de la intercara metal-solución.

La técnica de impedancia se puede definir como. *una técnica electroquímica donde una señal de corriente alterna es usada, se manda un estímulo (potencial, corriente) bajo una cierta amplitud de señal y se registra la respuesta a dicho estímulo.*

Esta técnica al emplear una señal de corriente alterna involucra variables como: *magnitud, amplitud y una frecuencia característica que cambia respecto al tiempo.*

Para hacer un análisis de impedancia se tiene que partir del caso más sencillo, para ello se recurre al caso de la corriente directa, en donde ésta es un caso especial de la corriente alterna donde la frecuencia de la corriente aplicada es cero. Mediante la ley de Ohm, el voltaje de un cierto sistema en corriente directa puede medirse mediante los valores de corriente y resistencia de dicho sistema, tal y como se muestra en la ecuación 1, sin embargo en el caso de corriente alterna, la resistencia esta sustituida por el parámetro impedancia (Z), ecuación 2.

$$V = i * R \quad (1.4.1)$$

$$V = i * Z \quad (1.4.2)$$

En el caso de la corriente directa la resistencia varía proporcionalmente al voltaje e inversamente proporcional a la corriente, sin embargo en la corriente alterna a parte de depender de estas dos variables depende también de la frecuencia aplicada (Hz), la cual es el número de ciclos que realiza la señal por un intervalo de segundo

La gran ventaja de la EIS radica en el hecho de que es una técnica semi-estacionaria que es capaz de tener acceso a fenómenos de relajación cuyos tiempos varían sobre muchos ordenes de magnitud. La teoría electroquímica de EIS puede llegar a ser algo complicada dependiendo del análisis riguroso que se quiera hacer, sin embargo, existen fundamentos generales de la técnica que deben conocerse. A continuación se desarrollan los principios de la técnica.

La respuesta de cualquier sistema lineal a cualquier perturbación arbitraria puede escribirse como una función de transferencia

$$H(s) = \frac{V(s)}{I(s)} \quad (1.4.3)$$

Donde s es la frecuencia de Laplace, y $V(s)$ e $I(s)$ son las transformadas de Laplace que dependen del voltaje y de la corriente en el tiempo, respectivamente. En términos del dominio de frecuencia sinusoidal del estado estacionario la función de transferencia se convierte en

$$H(j\omega) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} V(t) e^{-st} dt}{\int_{-\infty}^{\infty} I(t) e^{-st} dt} = \frac{V(j\omega)}{I(j\omega)} \quad (1.4.4)$$

Donde F es la transformada de Fourier, y $V(j\omega)$ e $i(j\omega)$ son el voltaje y la corriente sinusoidal respectivamente. Como el sistema a analizar es lineal, la intercara es estable sobre el tiempo de muestreo, siendo que la función de transferencia puede ser identificada como una impedancia, $Z(j\omega)$.

Porque $H(j\omega)$ y $Z(j\omega)$ al ser números complejos y cantidades vectoriales, tienen información de magnitud y ángulo de fase. Por lo tanto la característica más importante medible en fenómenos corrosivos y/o electroquímicos es la *impedancia*, la cual al ser número complejo puede ser escrita de la siguiente forma:

$$Z(j\omega) = Z' - jZ'' \quad (1.4.5)$$

Donde $j = \sqrt{-1}$, Z' y Z'' son los términos real e imaginario respectivamente, que dependen de la frecuencia, los cuales están relacionados a la magnitud de la impedancia y al ángulo de fase de la siguiente manera:

$$|Z(j\omega)| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (1.4.6)$$

$$\tan\phi = -\frac{Z''}{Z'} \quad (1.4.7)$$

Donde ϕ el parámetro que representa el ángulo de fase. Por lo anterior la impedancia puede ser expresada de la siguiente manera:

$$Z(j\omega) = |Z| e^{j\phi} \quad (1.4.8)$$

Donde $|Z|$ es el módulo de la impedancia.

De la forma como se deriva la ecuación 1.4.3, se basa en el siguiente análisis.

La intercara metálica - (recubrimiento) - electrolito de una superficie que está sujeta a los fenómenos corrosivos puede ser vista como una combinación de elementos de un circuito eléctrico pasivo, i.e. una *resistencia capacitancia y una inductancia*. Si a cualquiera de estos elementos se les aplica una corriente alterna, la corriente resultante puede determinarse por la ley de Ohm

$$V = iR \quad (1.4.9)$$

Donde R (resistencia) es substituida por la expresión apropiada para la reactancia correspondiente, $X(Z)$, del elemento pasivo en cuestión, es decir

$$V_{\text{max}} = I_{\text{max}} X(Z) \quad (1.4.10)$$

La reactancia de un capacitor o de un inductor puede ser expresada en diferentes formas, siendo la más conveniente la de notación compleja: $j = \sqrt{-1}$

$$X_R = R \quad (1.4.11)$$

$$X_C = \frac{1}{j\omega C} \quad (1.4.12)$$

$$X_L = j\omega L \quad (1.4.13)$$

Donde $\omega =$ frecuencia angular ($\omega = 2\pi f$), $R =$ resistencia, $C =$ capacitancia y $L =$ inductancia. Con este tipo de notación es posible representar a cualquier reactancia e impedancia como una combinación de reactancias mediante un vector graficado en el plano real-imaginario que da como resultado el diagrama de Argand que se muestra en la figura 1.4.1:

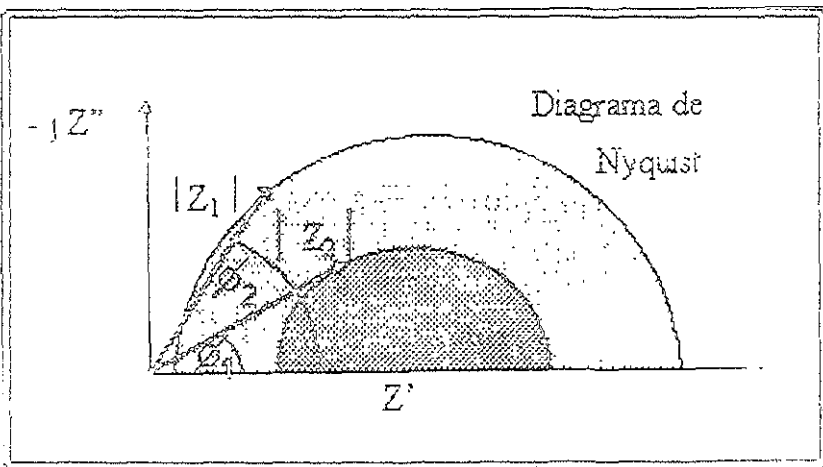


Figura 1.4.1 Diagrama de Argand.

Una impedancia, Z , por lo tanto puede ser completamente definida al especificar la magnitud, $|Z|$, y el ángulo, ϕ (cuyo vector se hace posible con el eje positivo real), o alternativamente al especificar las magnitudes de su componente real, Z' e imaginaria Z'' .

Las dos nociones mencionadas son equivalentes a

$$Z = Z \cos \phi + j Z \sin \phi, \text{ o en una notación compleja: } Z (j\omega) = Z' - jZ''$$

Que es la forma de la ecuación que se usará en un principio (ec. 1.4.5)

La forma de analizar la expresión matemática (1.4.5) es a través de dos métodos comunes, que son el de graficar Z' vs $-Z''$ (diagrama de Nyquist: que consiste en una serie de puntos, los cuales representan una magnitud y una dirección del vector impedancia a una frecuencia en particular - O plano complejo, este diagrama es una extensión del diagrama de Argand teniendo como variable a la frecuencia) y el $\log |Z|$ y ϕ vs $\log f$ (plano o diagrama de Bode (Figura 5).

El plano complejo se usa con mayor frecuencia para análisis mecánicos, por lo que el número de relajaciones y sus implicaciones mecánicas (i.e. difusión planar vs. difusión porosa) son más aparentes, en donde el eje de las abscisas (X) representa la parte real de la celda de impedancia o bien la parte resistiva, y el eje de las ordenadas (Y) representa la componente imaginaria o bien la reactancia capacitiva.

Por otro lado, el plano de Bode emplea como variable independiente directa a la frecuencia, así que una comparación más precisa entre los espectros de impedancia experimental y los espectros calculados por medio de este diagrama se puede hacer directamente como se muestra en la figura 1.4.2.

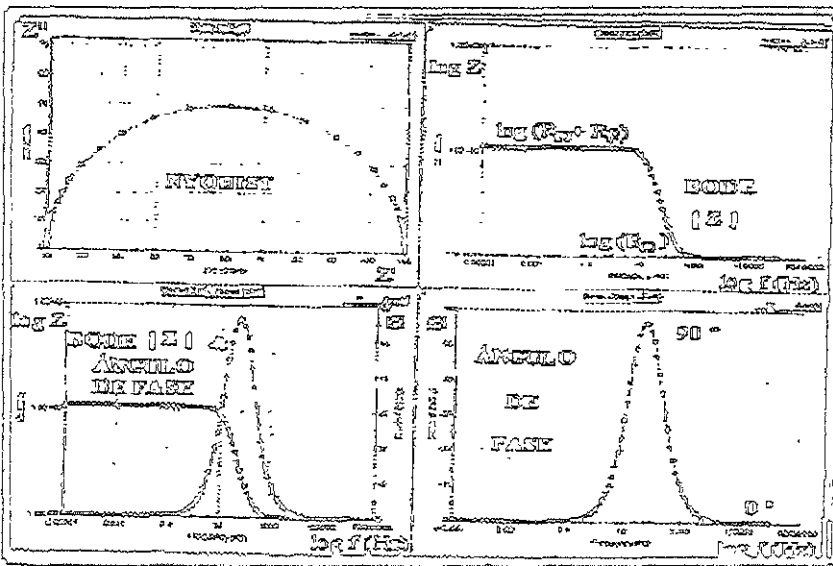


FIGURA 1.4.2 DIAGRAMA DE EIS.

1.5 RUIDO ELECTROQUÍMICO (EN)

La técnica de Ruido Electroquímico y la información que puede proveer en procesos de corrosión ha recibido considerable atención en los últimos años

Ruido Electroquímico es un término general para las fluctuaciones que se presentan en la corriente o potencial cuando ocurre un proceso electroquímico. Aunque el tratamiento teórico del fenómeno es incompleto, existen muchas aplicaciones útiles tanto en estudios científicos como en el seguimiento de la corrosión, en particular en fenómenos de tipo localizado, los cuales pueden ser difíciles de monitorear con otras técnicas.

El uso de mediciones de ruido electroquímico tiene ventajas significativas, por ejemplo: que las mediciones no involucran alguna perturbación externa del sistema corrosivo, y que por lo tanto puede ser aplicada a estructuras reales.

Los instrumentos requeridos para realizar las mediciones son razonablemente simples: dos electrodos nominalmente idénticos y un electrodo de referencia o un tercer electrodo nominalmente idéntico. Las lecturas de corriente o potencial contra tiempo se conocen como *Series de Tiempo*.

TERMINOLOGÍA

Ruido del Potencial: es la fluctuación en el potencial de un electrodo con respecto a un electrodo de referencia a través del tiempo.

Ruido de Corriente: es la fluctuación en la corriente de un electrodo o entre dos electrodos nominalmente idénticos a través del tiempo.

Resistencia de Ruido: es una resistencia que es comparable a R_p , pero estimada desde los parámetros de ruido electroquímico. Si se mide el ruido en potencial y corriente, y se divide la desviación estándar del potencial entre la desviación estándar de la corriente se obtiene un valor con unidades de resistencia, que se conoce como resistencia de ruido R_n , valor muy similar y comparable con la R_p obtenida por los métodos anteriores.

Medición de Ruido Electroquímico

Esencialmente existen dos maneras de medir el ruido del electroquímico

- El potencial de un electrodo de trabajo es medido con un electrodo de referencia de bajo ruido
- El potencial es medido entre dos electrodos de trabajo idénticos

El flujo de corriente entre dos electrodos de trabajo puede ser medido

Una medición similar puede ser hecha en un solo electrodo mediante el control de su potencial con respecto a un electrodo de referencia.

Se puede medir el ruido de corriente entre dos electrodos idénticos mientras al mismo tiempo se registra el ruido de potencial entre el par de electrodos con respecto a un electrodo de referencia bajo un ruido o a un tercer electrodo idéntico. Esta técnica ofrece interesantes posibilidades en el análisis de los datos resultantes, y es probablemente la mejor técnica para monitorear el fenómeno de la corrosión.

Interpretación de la respuesta de Ruido Electroquímico.

Mientras que es bien aceptado que Ruido Electroquímico contiene información útil acerca de un proceso electroquímico, no hay ningún consenso acerca de la mejor manera de extraer la información, hasta cierto punto porque el mejor método varía de acuerdo con el tipo de proceso que está siendo estudiado.

Examinación visual de las Series de Tiempo: este es un método muy efectivo de detectar determinadas datos, como aquellos generados durante la iniciación de picaduras o de corrosión por tensión. También es posible observar claras señales periódicas, las cuales pueden ser generadas durante la corrosión por picadura y se puede estimar la desviación estándar de la señal, simplemente observando el "ancho" de la señal. Se recomienda que la examinación visual de las series de tiempo sea siempre la primera parte del proceso de análisis de datos.

Análisis Estadístico: diferentes procedimientos estadísticos se han utilizado para analizar series de tiempo de ruido electroquímico. La más simple aproximación, y una de las cuales parece ser efectiva para seguimiento de la corrosión, es determinar la Desviación Estándar de las series de tiempo. Existen otros parámetros como la media, la varianza, el coeficiente de variación, el índice de localización, entre otros, usados en el análisis estadístico de ruido electroquímico, que a continuación se definen:

Media:

Es el promedio de los valores de las series de tiempo del potencial y de la corriente.

La media del potencial es el promedio del potencial de corrosión. No es generalmente considerada que forme parte en las mediciones de ruido, aunque forma parte de algunos parámetros usados para corrosión localizada.

La media de la corriente usualmente se espera que sea (casi) cero cuando las mediciones de la corriente son entre dos electrodos nominalmente idénticos

Varianza:

Es la medida del promedio de la energía de ac en la señal y tiene unidades de V^2 o A^2 y usualmente es referida como energía de ruido

En términos generales se espera que la varianza de la corriente se incremente conforme la velocidad de corrosión del proceso aumenta. Caso contrario al potencial donde se espera que disminuya al aumentar la velocidad de corrosión

Desviación estándar:

La desviación estándar es simplemente la raíz cuadrada de la varianza. Ésta es un poco más intuitiva que la varianza y se relaciona con el ancho de banda en la serie de tiempo.

Coefficiente de variación:

Es la desviación estándar dividida entre la media y es la medida del nivel de ruido de la señal comparada con su valor medio.

Índice de localización:

Es la desviación estándar del ruido de la corriente dividida por la raíz cuadrada media de la corriente (rms). Sus valores se encuentran entre 0 y 1. Se ha sugerido¹² que el índice de localización (LI) puede ser utilizado para identificar el mecanismo del proceso de corrosión, así, cuando los valores de LI son cercanos a 1 se asume que es corrosión localizada, y cuando son cercanos a 0 corrosión uniforme.

Se puede obtener mayor información calculando la energía presente en la señal como función de la frecuencia. La gráfica de energía contra frecuencia se conoce como "Espectro de energía", y el proceso de determinar esta gráfica se conoce como "Estimación espectral". Si se divide esta energía entre el ancho de banda obtendremos lo que se conoce como "espectros de densidad de energía" (PDS). Las unidades que tiene son V^2/Hz o A^2/Hz . No existe ningún método estándar para determinar el espectro de densidad de energía para una determinada serie. Existen muchas maneras de determinar este espectro pero dos son comúnmente usadas en estudios de ruido: Transformada Rápida De Fourier (FFT) y El Método De Máxima Entropía (MEM)⁵.

Efecto del área del electrodo de trabajo en las mediciones.

El área del espécimen es particularmente importante y no tan solo por la razón de que la señal de corriente se incrementa conforme el área aumenta. Análisis teóricos indican que la energía del ruido de corriente es proporcional a la velocidad de corrosión (y al área del espécimen), mientras que la energía del ruido del potencial es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión y al área del espécimen.

CAPITULO 2

Para llevar a cabo la etapa experimental se utilizaron placas de acero al carbón 1018 de 3x2 cm cada una

A cada una se le perforó por la parte superior para que pudieran ser sostenidas por caimanes a la hora de sumergirlas en la solución. Dicha solución fue ácido sulfúrico con un valor de pH=2, ésta no tuvo exactamente un valor igual a 2.00, sino que se mantuvo en un rango entre 1.98 y 2.06.

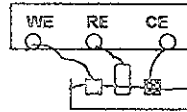
Para ello, todas las placas fueron pulidas para quitarles el óxido y los residuos de pintura que tenían sobre la superficie. Se utilizaron lijas de 240, 320, 400 y 600 micrones, posteriormente se enjuagaron con agua destilada y finalmente se secaron con acetona.

Cabe señalar que no todas las placas presentaron una superficie totalmente lisa, algunas mostraron pequeñas incrustaciones que fácilmente podían ser observadas a simple vista.

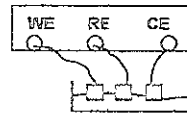
No fue necesario pulir a espejo las placas metálicas, ya que el objetivo de esta investigación no fue cuantificar la forma inicial de corrosión, sino ver la respuesta de corrosión en función de la distancia de los electrodos de la celda electroquímica utilizada.

En esta investigación se utilizaron tres tipos de celdas electroquímicas. Las características de cada una se presentan a continuación

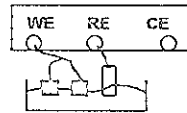
1. Electrodo de Trabajo (WE): placa de acero al carbón de 3x2 cm
 Electrodo de Referencia (RE): electrodo de calomel (Hg/Hg_2Cl_2)
 Contraelectrodo (CE): malla de acero inoxidable 302 de 3x2 cm



2. Electrodo de Trabajo (WE): placa de acero al carbón de 3x2 cm
 Electrodo de Referencia (RE): placa de acero al carbón de 3x2 cm
 Contraelectrodo (CE): placa de acero al carbón de 3x2 cm



3. Electrodo de Trabajo (WE1): placa de acero al carbón de 3x2 cm
 Electrodo de Trabajo (WE2): placa de acero al carbón de 3x2 cm
 Electrodo de Referencia (RE): electrodo de calomel (Hg/Hg_2Cl_2)
 Contraelectrodo (CE): no existe



En éste último arreglo, los dos electrodos de trabajo pertenecen al modelo de electrodos nominalmente idénticos

En cada tipo de celda electroquímica se utilizaron los siguientes arreglos electródicos

1. Lineal
1. Triangular
1. Circular

Para cada arreglo se utilizaron tres diferentes distancias en la celdas electroquímicas

Distribucion Cercana (lo mas cercano posible)

Distribucion Medía (en la mitad de la celda)

Distribucion Lejana (en los extremos de la celda)



Por lo anterior la experimentación quedo de la siguiente manera

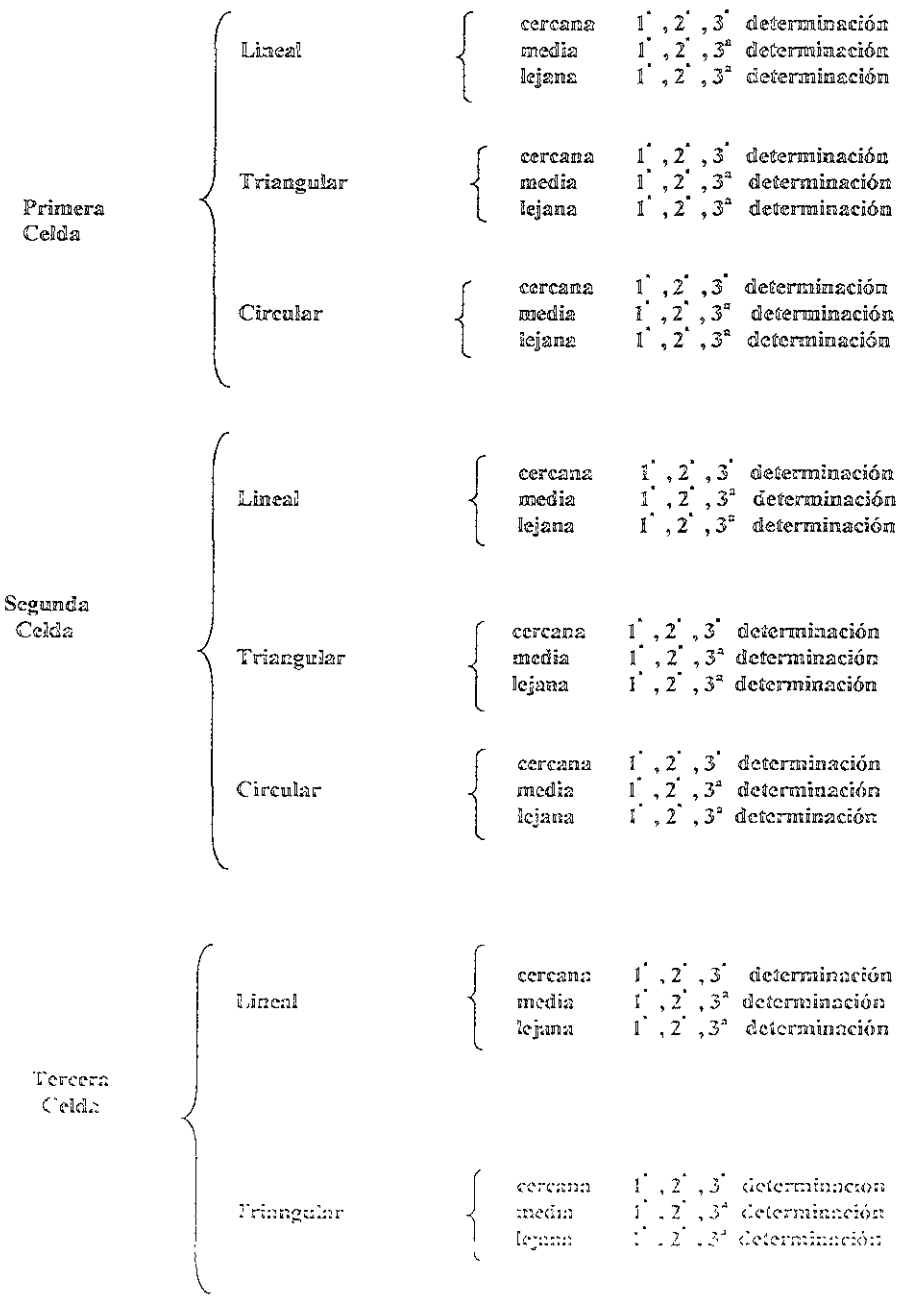


Figura 2.1. Esquema de la experimentación.



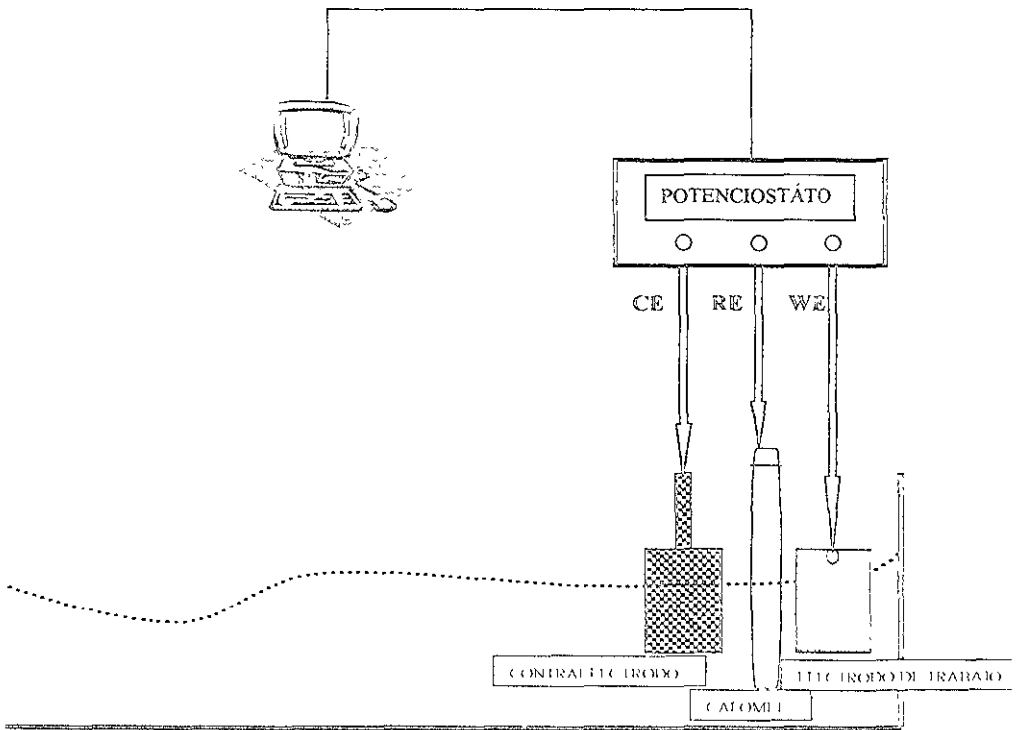
Después de realizar cada prueba, las placas fueron sumergidas durante media hora en la solución para alcanzar una cierta estabilidad electroquímica y el potencial de corrosión registrara un valor constante antes de realizar la prueba electroquímica.

El equipo empleado en esta técnica fue un Auto DC serie 403 de ACM Instruments de Ruido Electroquímico, con el software ACM Instruments C&V Analysis versión 3.52.

Las secuencias realizadas por cada prueba fueron de 2048 puntos en un intervalo de 0.7 segundos cada punto, las series de tiempo se obtuvieron en corriente y en potencial para cada ensayo realizado.

Para cada distribución electródica utilizada se hicieron tres determinaciones experimentales de potencial electroquímico, dando un total de 9 determinaciones por distancia empleada, como se muestra en la figura 2.1

ARREGLO LINEAL



2.2 Esquema del arreglo lineal

En la figura 2.2, se presenta un esquema del arreglo lineal donde los electrodos se encontraron lo más cerca uno de otro (la distancia aproximada fue de 2 cm.) Los tres electrodos se sumergieron en una solución de ácido sulfúrico con pH=2, y por medio de caimanes se conectaron al equipo de medición de Ruido Electroquímico, el cual a su vez, estaba conectado a una computadora con el software para Ruido.

En la siguiente figura se presentan las distancias a las que se colocaron los electrodos, para el arreglo lineal. Las distancias fueron en centímetros.

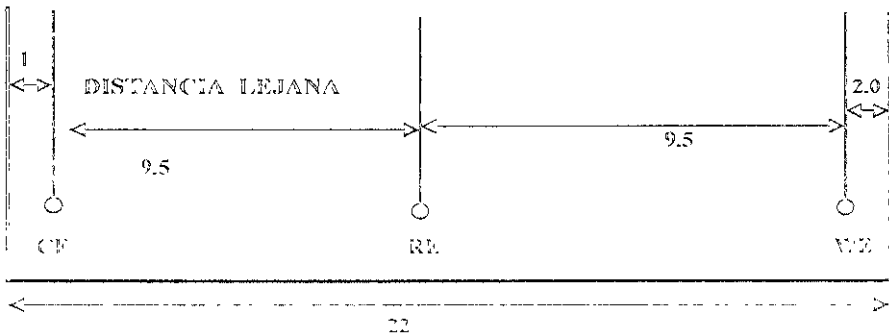
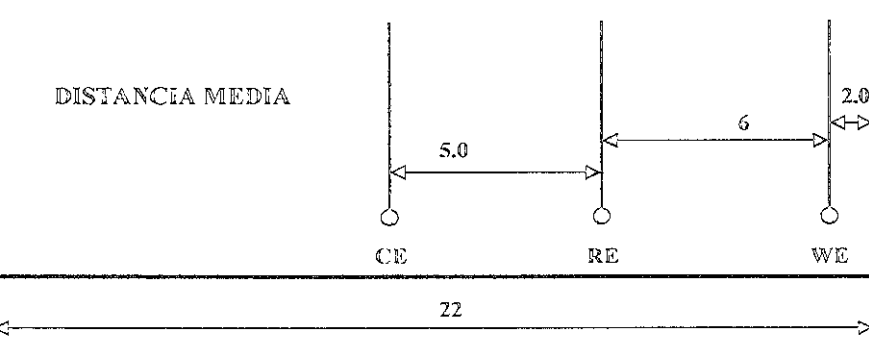
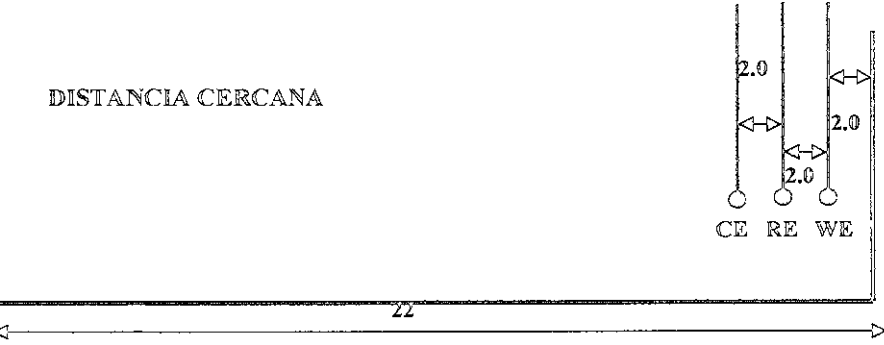


Fig. 2.3 Distancias a las que se colocaron los electrodos en el arreglo lineal

ARREGLO TRIANGULAR

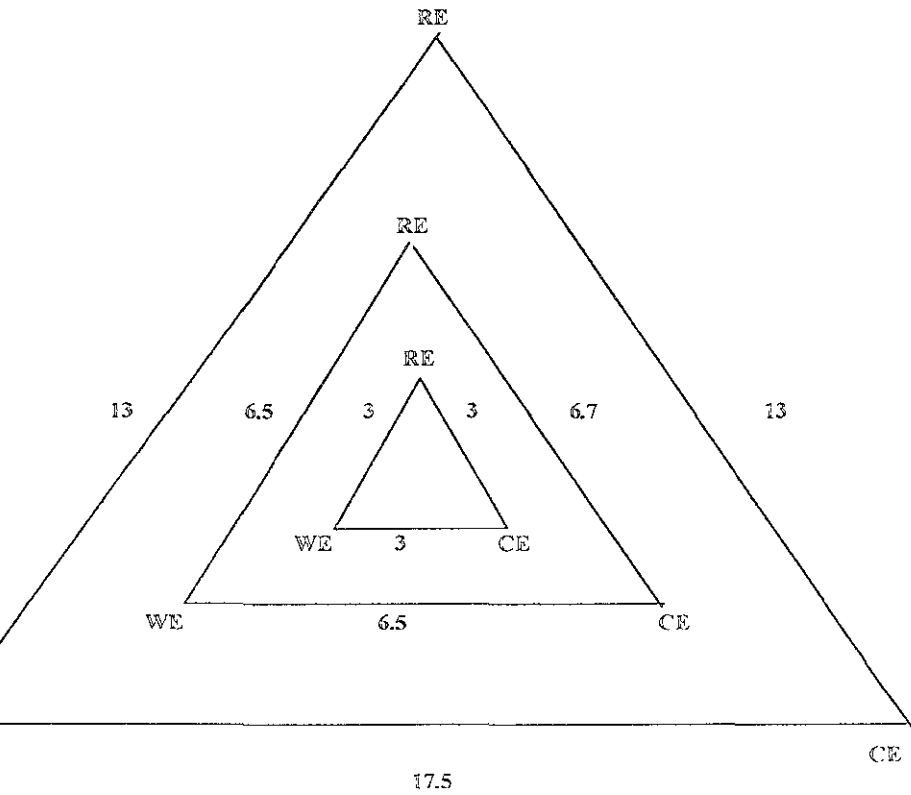


FIG. 2.4 Arreglo triangular.

En este esquema se muestran las tres distribuciones a las que fueron colocados los electrodos para el arreglo triangular. Las distancias se presentan en centímetros. El triángulo del centro representa la distancia o distribución más cercana, el de en medio la distancia media y el externo la distancia lejana. Cada vértice del triángulo representa un electrodo que se conectó por medio de cables al equipo de medición de Ruido, que se encontraba a su vez conectado a la computadora.

ARREGLO CIRCULAR

Para este arreglo se cortaron tres mallas de acero inoxidable de diferentes longitudes para hacer una malla envolvente. Para el caso de la primera celda electroquímica, dicha malla fue de acero inoxidable; para la segunda celda fue necesario decapar una malla galvanizada para así obtener únicamente la malla de acero al carbón 1010. El reactivo utilizado fue una solución de ácido nítrico al 10%. Dentro de esta malla, que era el contraelectrodo, se encontraban el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. En este caso el electrodo de trabajo quedó fijo y el de referencia es el que se movió conforme se cambió la distancia de la malla.

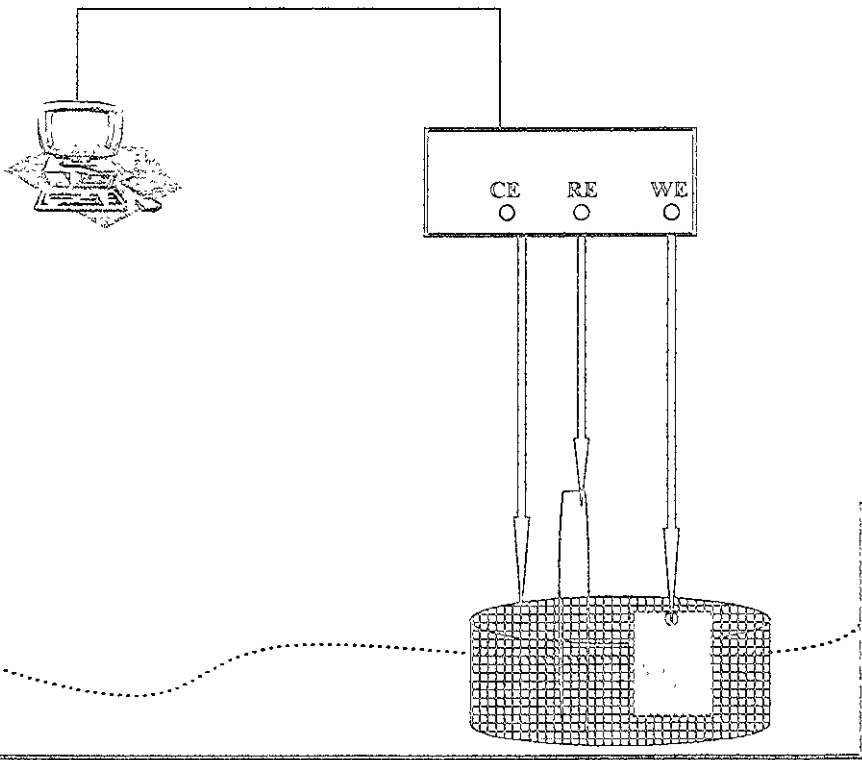


FIG. 2.5 Arreglo circular

Las longitudes de las mallas fueron las siguientes

Malla chica (lo que equivaldría a la distribución más cercana) = 12 cm

Malla mediana (distribución media) = 23.5 cm

Malla grande (distribución lejana) = 50 cm

Los diámetros aproximados de 3.8 cm, 7.5 cm y 15.9 cm para las mallas chica, mediana y grande respectivamente.



NOMENCLATURA

1 muestra la nomenclatura utilizada para este trabajo. Esta tabla está dividida en tres partes, cada una corresponde a un tipo diferente de celda. Así en el análisis de resultados se refiere a "Primera celda experimental" y corresponde al tipo de celda y arreglo electrodo indicado aquí.

LC1

e:

Este número indica el primer tipo de celda (WE= Acero al Carbón, RE= Calomel, CE= Acero Inox.)

Indica el tipo de arreglo electrodo utilizado (L= lineal, T= triangular, C= circular)

Indica la distancia a la que fueron colocados los electrodos (C= cerca, M= media, L =lejana)

Indica el número de ensayo (repetición). Pudiendo ser 1, 2 o 3.

NOMBRE	PRIMERA CELDA EXPERIMENTAL	
1LC1, 1LC2		
1LM1, 1LM3		
1LL1, 1LL3		
1TC1, 1TC2		WE= PLACA DE ACERO AL CARBÓN
1TM1, 1TM2		RE = ELECTRODO DE CALOMEL
1TL1, 1TL2		CE = MALLA DE ACERO INOXIDABLE
1CC1, 1CC2		
1CM2, 1CM3		
1CL2, 1CL3		
NOMBRE	SEGUNDA CELDA EXPERIMENTAL	
2LC2, 2LC3		
2LM1, 2LM3		
2LL1, 2LL3		
2TC1, 2TC2		WE= PLACA DE ACERO AL CARBÓN
2TM2, 2TM3		RE = PLACA DE ACERO AL CARBÓN
2TL2, 2TL3		CE - PLACA DE ACERO AL CARBON
2CC2, 2CC3		
2CM1, 2CM2		
2CL1, 2CL2		
NOMBRE	TERCERA CELDA EXPERIMENTAL	
3LC1, 3LC2		2WE PLACA DE ACERO AL CARBON
3LM1, 3LM2		RE = ELECTRODO DE CALOMEL
3LL1, 3LL3		
3TC2, 3TC3		
3TM1, 3TM2		
3TL1, 3TL2		

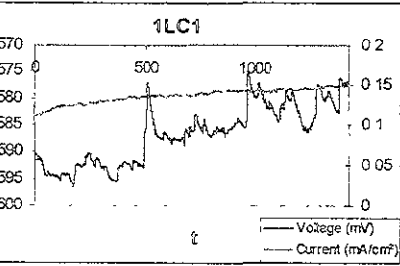
En 2.1 Nomenclatura utilizada en la experimentación.

CAPITULO 3

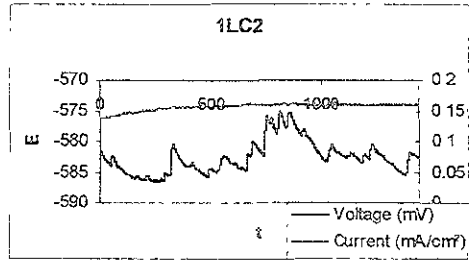
continuación se muestran los resultados de las tres diferentes celdas para el arreglo lineal con sus respectivas distancias.

SERIES DE TIEMPO DE LA PRIMERA CELDA

WE=ACERO AL CARBÓN; RE=CALOMEL; CE=ACERO INOX.). ARREGLO LINEAL.

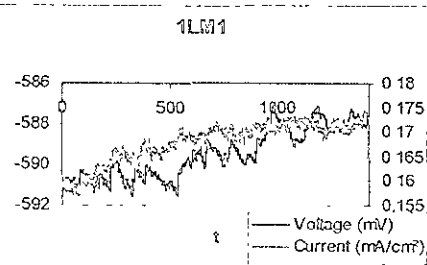


a

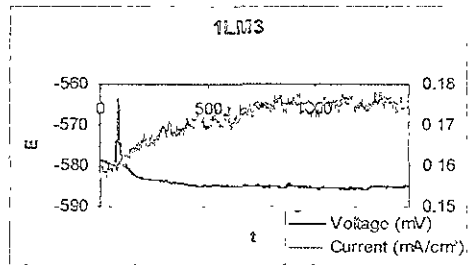


b

3.1.1 DISTANCIA CERCANA

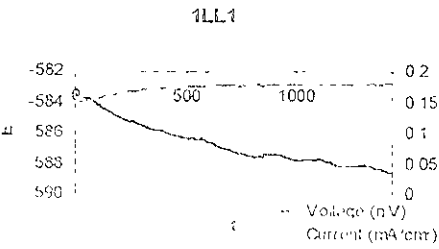


a

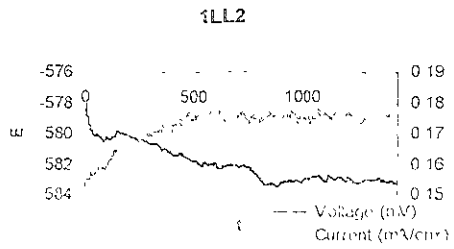


b

3.1.2 DISTANCIA MEDIA



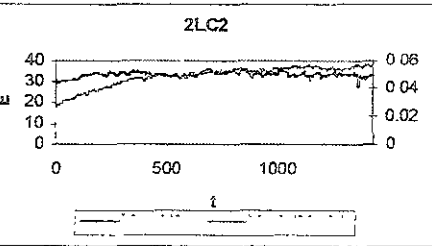
a



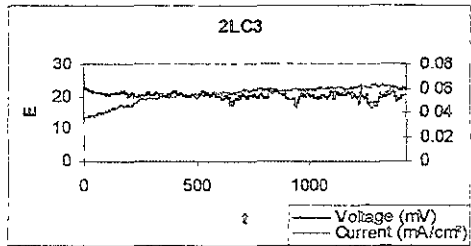
b

3.1.3 DISTANCIA LEJOS

SERIES DE TIEMPO DE LA SEGUNDA CELDA
(WE=RE=CE= ACERO AL CARBÓN). ARREGLO LINEAL

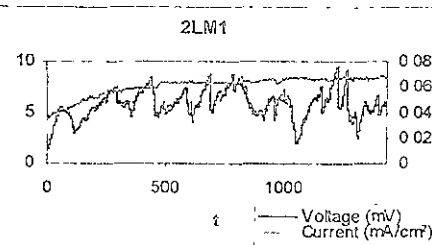


a

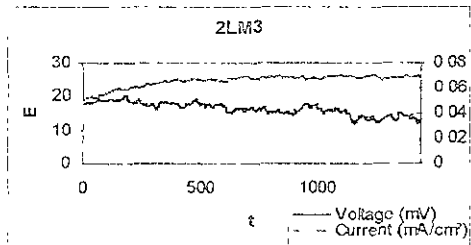


b

3.1.4 DISTANCIA CERCANA

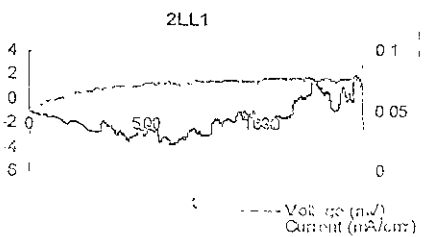


a

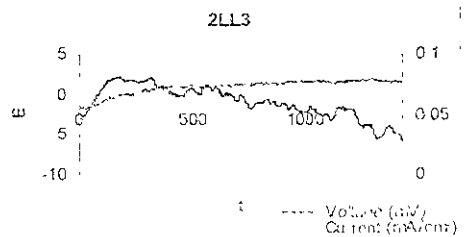


b

3.1.5 DISTANCIA MEDIA



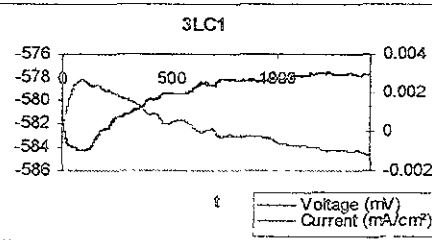
a



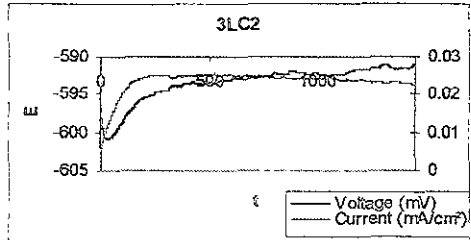
b

3.1.6 DISTANCIA LEJOS

SERIES DE TIEMPO DE LA TERCERA CELDA
(2WE= ACERO AL CARBÓN, RE = CALOMEL). ARREGLO LINEAL.

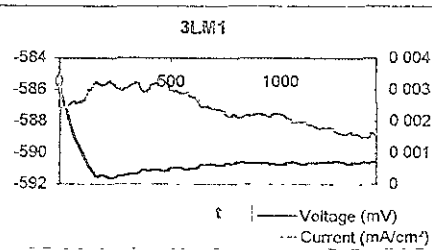


a

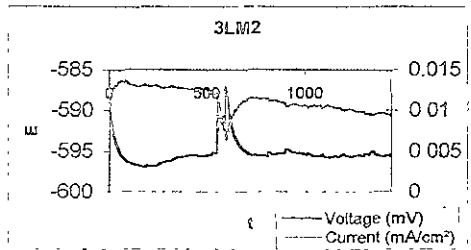


b

3.1.7 DISTANCIA CERCANA

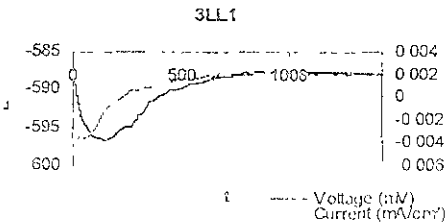


a

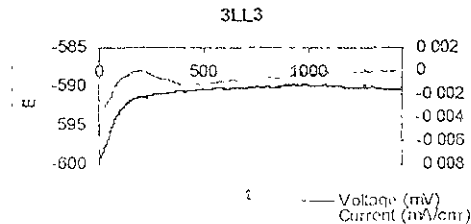


b

3.1.8 DISTANCIA MEDIA



a



b

3.1.9 DISTANCIA LEJANA

3.1 ARREGLO LINEAL

las gráficas anteriores 3.1.1a y 3.1.1b se observa que se presentan fluctuaciones en el potencial (algunas gran amplitud), y conforme avanzó la prueba el potencial se hizo más catódico. La corriente también aumentó conforme el tiempo transcurría, hasta que alcanzó cierta estabilidad. El patrón que se presentó en las gráficas de acuerdo al espectro de corriente, corresponde a corrosión de tipo mixto⁵ aunque el espectro de serie de tiempo de potencial no corresponda en su totalidad con el de corriente.

En la gráfica 3.1.2a (distancia media) se presentaron fluctuaciones en el potencial, al igual que en la distancia cercana, pero de forma más periódica (sucesiva). Las fluctuaciones para 3.1.2b fueron muy pequeñas (amplitud de un mV) y el transiente que se observa aproximadamente a los 100s del ensayo seguramente corresponde a ruido externo a la prueba, ya que como se observa en la serie de tiempo de corriente no hay correspondencia alguna⁶.

Las amplitudes de las oscilaciones de la corriente son mayores comparadas con las gráficas 3.1.1a y 3.1.1b. Estas series de tiempo también se asocian a un comportamiento de tipo mixto.

En la distancia lejana se observaron fluctuaciones más pequeñas en el potencial de este primer ensayo experimental (3.1.3a, 3.1.3b). En este caso el potencial tuvo un carácter más catódico comparadas con las otras distancias, mientras que la corriente presentó el mismo comportamiento. En 3.1.5 no se identifica fácilmente el tipo de mecanismo de corrosión que está ocurriendo, ya que podría ser mixta o uniforme, aunque las gráficas de corriente indican que puede existir un mecanismo de corrosión uniforme. De todos los resultados de la primera celda (WE=acero al carbón, RE=calomel, CE=acero inox.), las series de tiempo de potencial y corriente obtenidas para la distancia lejana (3.1.3a, 3.1.3b) son las que mostraron mayor correspondencia entre sí.

En la segunda celda experimental (gráficas 3.1.4a y 3.1.4b), se presentaron muchas fluctuaciones en el potencial, a pesar de esto el potencial se mantuvo relativamente constante, es decir mantuvo la misma tendencia con el tiempo ($E \approx 35 - 35 \text{ mV}$). En estas series de tiempo el mecanismo predominante corresponde a tipo mixto, sin embargo se puede observar que hay ligeros indicios de picado.

Las gráficas para la distancia media (3.1.5a, 3.1.5b) mostraron que el potencial se mantuvo constante a lo largo de toda la experimentación, al igual que la corriente. Los patrones se asocian también a un comportamiento de tipo mixto. En 3.1.5a se presentan también escasos indicios de picado.

En las gráficas 3.1.6a y 3.1.6b se muestran los datos para la distancia lejana, en donde las gráficas de potencial difieren en comportamiento a las de las otras dos distancias. En 3.1.6a se observa que las fluctuaciones del potencial empezaron a disminuir con el tiempo, pero después se fue recuperando, es decir, se fue volviendo más anódico. Sin embargo, 3.1.6b mostró un comportamiento catódico casi constante.

o se ha mostrado en las gráficas anteriores (3.1.4 - 3.1.6), las corridas registraron potenciales muy cercanos a cero variando únicamente un orden de magnitud en sentido anódico. Esto se atribuye al tipo de electrodo utilizado, el cual tenemos un electrodo de referencia que no cumple con los parámetros de un verdadero electrodo de referencia. Cuando un electrodo de referencia está siendo usado en mediciones de ruido, es importante que contribuya lo menos posible al ruido que está siendo medido. Si un electrodo de acero está siendo utilizado como pseudoelectrodo de referencia, las picaduras que puedan ocurrir a éste tienden a elevar los potenciales, ya que éste también sufre la corrosión.⁶

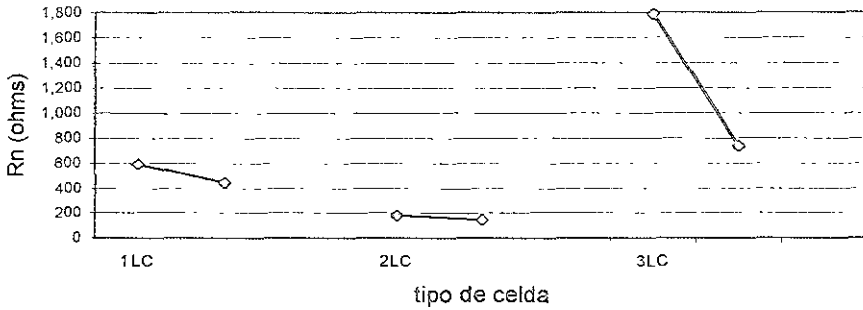
Las gráficas 3.1.7 - 3.1.9 muestran los resultados para la tercera celda experimental.

Como se observa en todas estas series de tiempo, esta celda (de forma general) no presenta un patrón típico que pueda relacionar con picado, salvo un caso en el que se presentó un comportamiento fuertemente asociado con picado (3.1.8b). Las demás gráficas presentan pocas oscilaciones (potencial constante), lo cual nos indica una buena estabilidad electroquímica.

En las gráficas de la distancia cercana correspondientes al potencial (3.1.7a, 3.1.7b) se presentó el mismo comportamiento constante: una caída (compensación óhmica que se atribuye al equipo) y después una estabilización hasta el final del ensayo dentro de los primeros 200 segundos. En las figuras 3.1.8a y 3.1.8b el comportamiento es muy similar al anterior, salvo la segunda prueba (3.1.8b) donde las series de tiempo de potencial y distancia podrían asociarse a un patrón de picado, ya que el cambio súbito de ambas indica que un ruido fuerte predominó en la superficie del metal y probablemente se deba a corrosión por picado. Como se puede observar en 3.1.9a y 3.1.9b (distancia lejana), el comportamiento es muy similar a los anteriores, lo cual indica que la distancia no es un parámetro tan importante en este arreglo electroquímico como en el caso anterior.

Las siguientes gráficas (3.1.10, 3.1.11 y la tabla 3.1.1) presentan los datos para las tres celdas experimentales de la persistencia de Ruido (R_n) del arreglo lineal en su distancia cercana, media y lejana respectivamente. En la gráfica 3.1.10, se observó que de las tres celdas experimentales, la segunda presentó los valores más altos, mientras que los valores correspondientes a la tercera son los más altos de la serie.

Resistencia de Ruido (Rn)

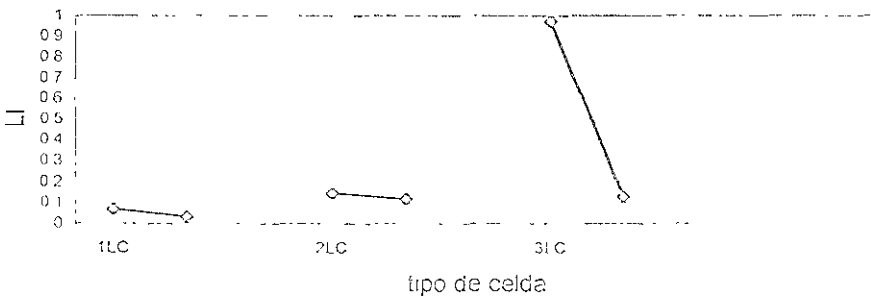


Gráfica 3.1.10 Comparación de Rn para las tres celdas en el arreglo lineal, distancia cercana.

Nombre	Vc (mm/año)	Nombre	Vc (mm/año)	Nombre	Vc (mm/año)
1LC1	19.407	1LM1	39.305	1LL1	65.107
1LC2	25.557	1LM3	26.175	1LL2	54.560
2LC2	64.261	2LM1	62.618	2LL1	55.530
2LC3	75.473	2LM3	29.088	2LL3	33.644
3LC1	6.454	3LM1	7.462	3LL1	6.367
3LC2	15.592	3LM2	11.502	3LL3	5.165

Tabla 3.1.1 Velocidad de corrosión de todas las celdas y distancias para el arreglo lineal.

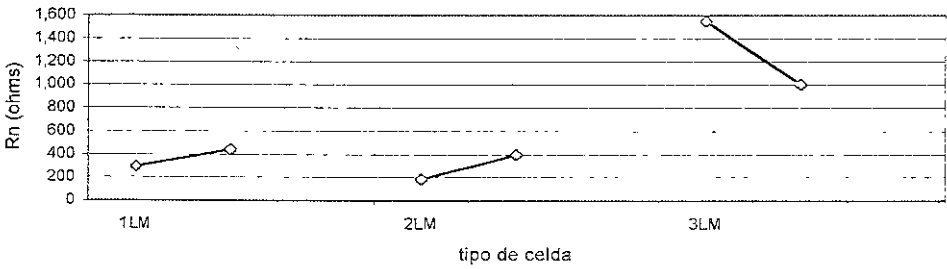
Índice de Localización (LI)



Gráfica 3.1.11 Comparación del LI para las tres celdas en el arreglo lineal, distancia cercana.

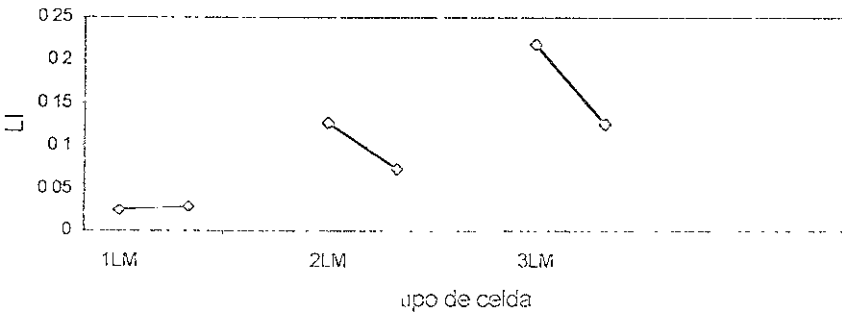
Gráficas 3.1.12, 3.1.13 presentan los datos para la distancia media de Rn, Vc e LI, respectivamente. Los resultados obtenidos para esta distancia presentaron un comportamiento similar al de la distancia corta, en consecuencia, la tercera celda presentó los valores más altos de Rn (3.1.12), pero en esta distancia los valores de Rn y Vc de la primera y segunda celda resultaron similares (orden de magnitud). En cuanto a los valores de LI la última celda presentó corrosión por picado, mientras que las otras dos presentaron corrosión en su mayor parte (3.1.13).

Resistencia de Ruido (Rn)



Gráfica 3.1.12 Comparación de RN para las tres celdas en el arreglo lineal, distancia media

Índice de Localización (LI)

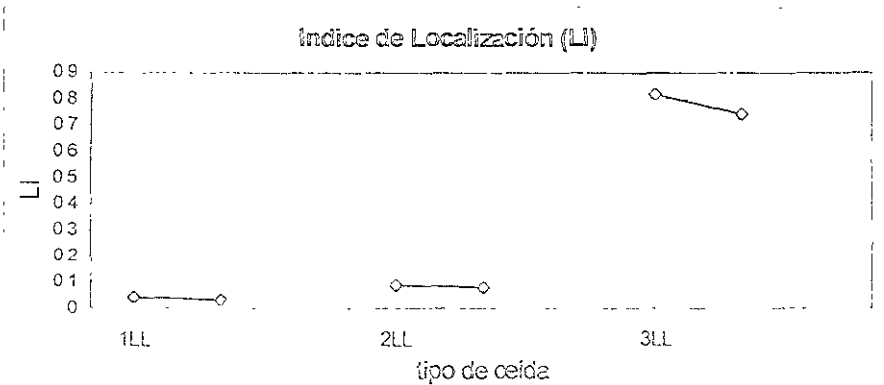


Gráfica 3.1.13 Comparación de LI para las tres celdas en el arreglo lineal, distancia media

3.1.14 y 3.1.15 se presentan los datos obtenidos para la distancia lejana. Aquí se observa también que generalmente la tercera celda presenta los valores más altos de R_n , y también que la primera y segunda presentaron valores similares. El tipo de corrosión predominante en las primeras dos celdas fue el mixto mientras la tercera presentó un mecanismo de picado.



Gráfica 3.1.14 Comparación de R_n para las tres celdas en el arreglo lineal, distancia lejana.



Gráfica 3.1.15 Comparación de LI para las tres celdas en el arreglo lineal, distancia lejana.

se ha observado en todos los resultados anteriores, se puede resumir lo siguiente:

a. Los datos calculados para V_c , mostraron el mismo orden de magnitud. En cuanto al valor numérico, los valores de V_c se incrementaron conforme la distancia aumentó, es decir, las V_c más altas se encontraron en la distancia lejana (R_n menores), y las más bajas en la distancia cercana. El índice de localización calculado mostró en las tres distancias un mecanismo de corrosión de tipo mixto. Como se puede apreciar de las tablas y gráficos anteriores no mostraron (en general) mucha variación uno de otro, con esto se puede decir que la distancia no afecta este arreglo electrodo.

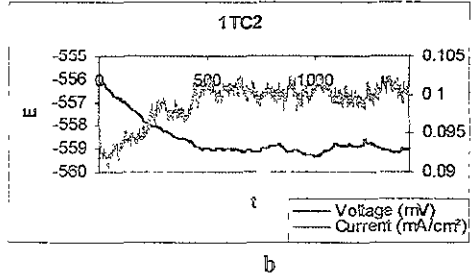
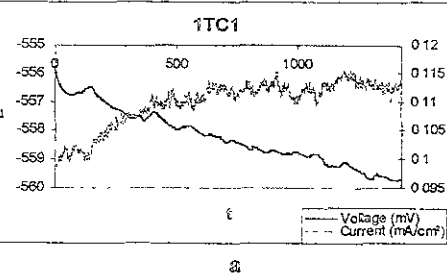
b. Los datos de V_c para ésta celda son similares en las tres distancias (aunque en valor, los de la primera distancia son ligeramente mayores). En esta celda el tipo de mecanismo que reportó el índice de localización fue en la distancia cercana presentó picado y la lejana mixto. Al ser los datos de las tres distancias tan similares se puede decir que este arreglo electrodo tampoco se ve afectado por la distancia a la que fueron colocados los electrodos entre sí.

c. En esta celda, las V_c más bajas (en promedio) corresponden a la distancia lejana, para las otras dos distancias los valores son aproximadamente iguales. En esta celda solo se encontró un solo tipo de mecanismo de corrosión, picado. De los valores anteriores también aquí se puede ver que los resultados no variaron con la distancia a la que se colocaron los electrodos entre sí.

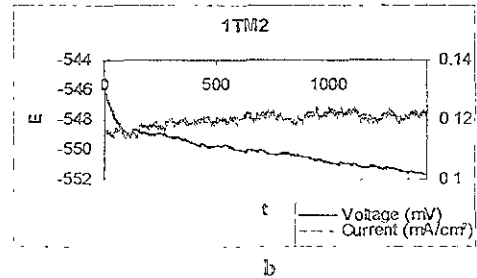
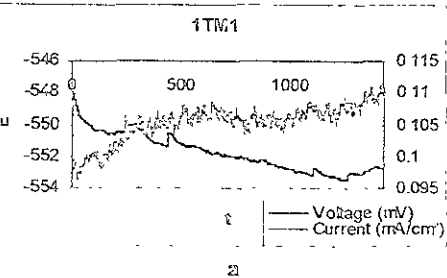
d. Al comparar las tres celdas, en la distancia cercana se observó que la segunda celda mostró los valores más altos de V_c , y la tercera los más bajos (R_n mayor). En la distancia media también se encontró el mismo comportamiento que en la distancia cercana. En la distancia lejana se encontró nuevamente que la tercera celda tuvo los valores más altos de V_c , pero a diferencia de las otras dos distancias, aquí los valores más altos corresponden a la primera celda.

continuación se muestran los resultados de las tres celdas para el arreglo triangular con las tres diferentes distancias.

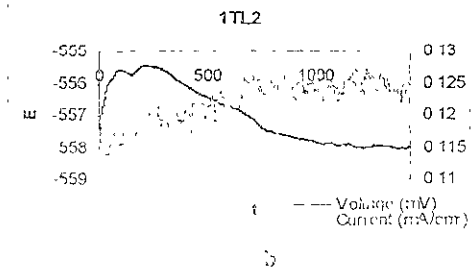
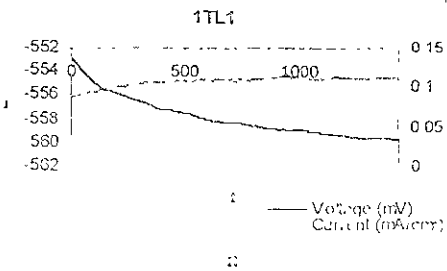
SERIES DE TIEMPO DE LA PRIMERA CELDA
 (WE=ACERO AL CARBÓN, RE= CALOMEL, CE= ACERO INOX.).
 ARREGLO TRIANGULAR.



3.2.1 DISTANCIA CERCANA

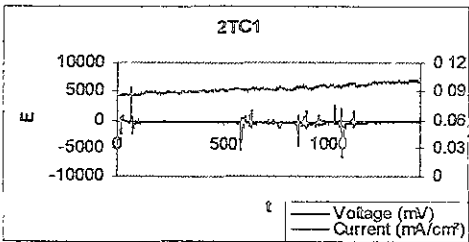


3.2.2 DISTANCIA MEDIA

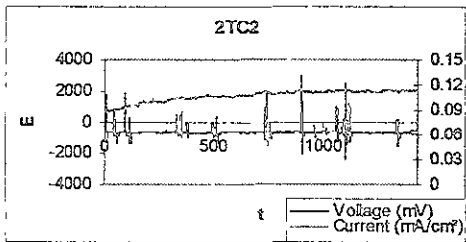


3.2.3 DISTANCIA LEJOS

SERIES DE TIEMPO DE LA SEGUNDA CELDA
 (WE=RE=CE= ACERO AL CARBÓN). ARREGLO TRIANGULAR

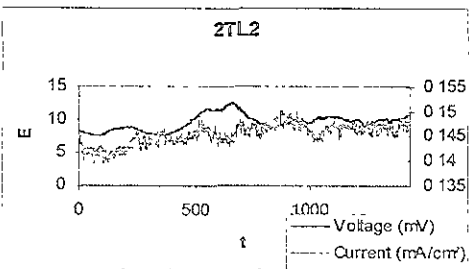


a

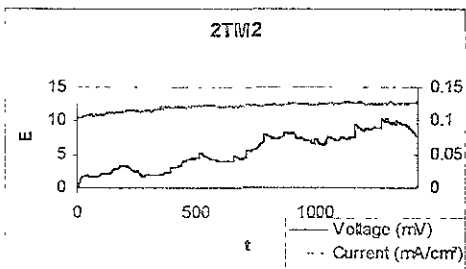


b

3.2.4 DISTANCIA CERCANA

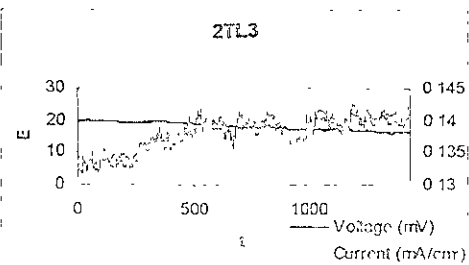


a

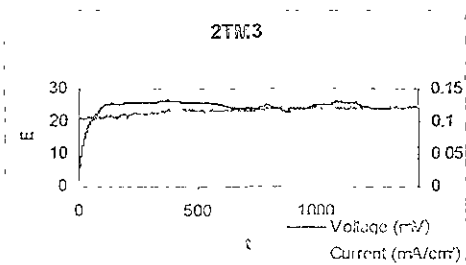


b

3.2.5 DISTANCIA MEDIA



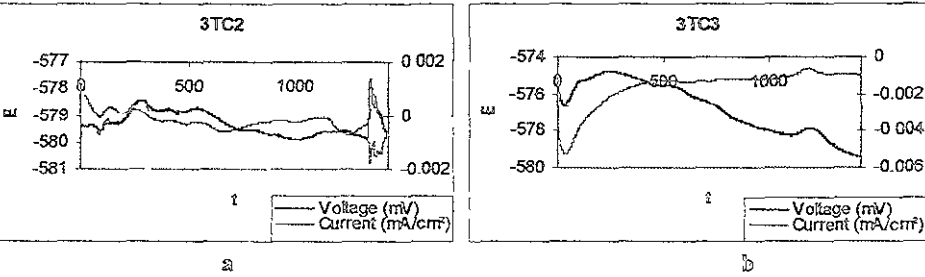
a



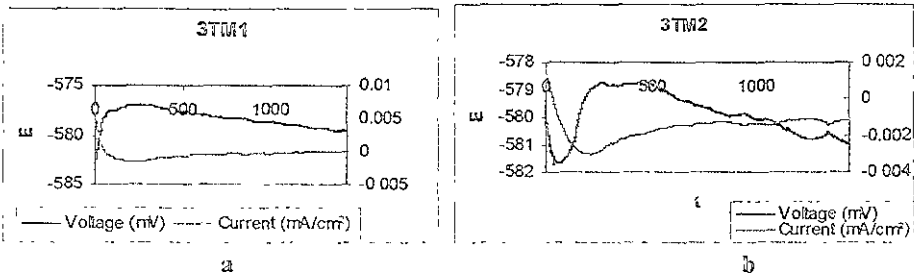
b

3.2.6 DISTANCIA LEJOS

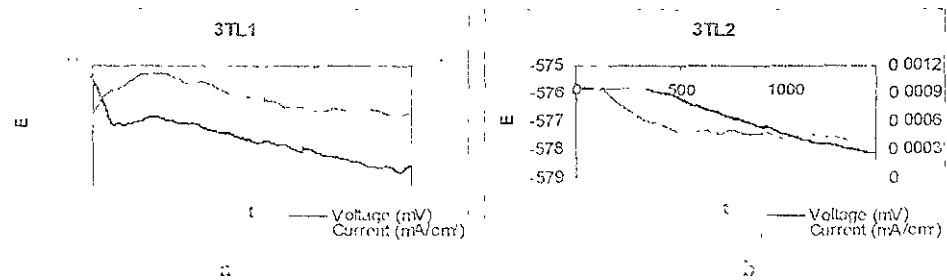
SERIES DE TIEMPO DE LA TERCERA CELDA
 (2WE= ACERO AL CARBÓN, RE= CALOMEL), ARREGLO TRIANGULAR.



3.2.7 DISTANCIA CERCANA



3.2.8 DISTANCIA MEDIA



3.2.9 DISTANCIA LEJANA

3.2 ARREGLO TRIANGULAR

Las gráficas 3.2.1 a 3.2.9 se presentan las series de tiempo para el arreglo triangular. Las figuras 3.2.1 – 3.2.3 corresponden a la primera celda experimental; 3.2.4 – 3.2.6 corresponden a la segunda celda experimental y 3.2.7 – 3.2.9 pertenecen a la tercera celda experimental.

Analizando las gráficas 3.2.1 a 3.2.3 se puede observar que se presenta el mismo comportamiento electroquímico: conforme la prueba transcurrió el potencial se volvió más catódico, mientras que la corriente se volvió más anódica. El patrón de estas gráficas no es tan claro para poder identificar un tipo de mecanismo en particular; las gráficas del potencial presentan pocas o ninguna variación y por el lado de la corriente se puede decir que podría corresponder a corrosión de tipo uniforme⁵.

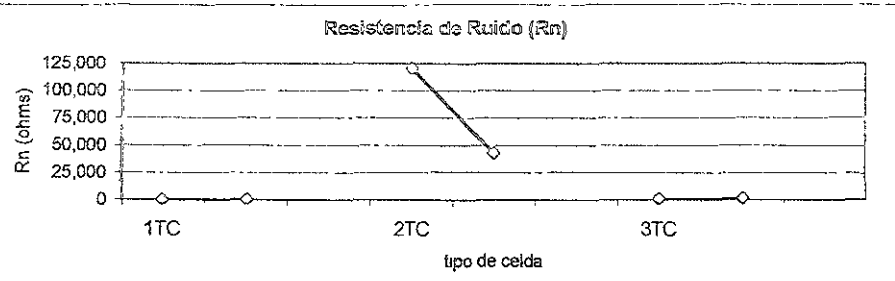
Las series de tiempo resultantes de este arreglo electroquímico son muy similares a las obtenidas por el arreglo triangular (en la primera parte experimental) para la distancia lejana.

Al analizar las series de tiempo de la segunda celda experimental (3.2.4 – 3.2.6), se observa que para las gráficas del potencial se presentan mayores variaciones comparadas con la primera parte experimental. En la distancia lejana (3.2.4a, 3.2.4b) el potencial y la corriente presentan un comportamiento asociado a corrosión de tipo mixto⁵. Las series de tiempo para la distancia media (3.2.5a, 3.2.5b) y lejana (3.2.6a, 3.2.6b) presentan que el espectro de la corriente se asocia con corrosión mixta, aunque la respuesta del potencial no corresponde en su totalidad con la de la corriente. Las series de tiempo del potencial de la distancia corta son las que presentan un comportamiento diferente a las otras dos distancias y que se sugiere que se puede asociar con corrosión de tipo mixto.

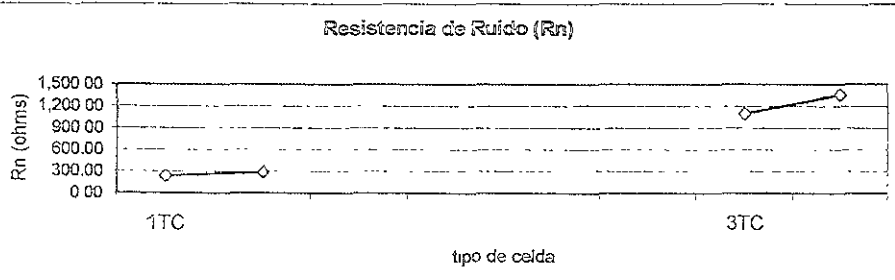
Al analizar los espectros de la tercera celda experimental (3.2.7 – 3.2.9) se puede ver que son espectros muy suaves, donde se aprecian muchas fluctuaciones. Estas gráficas muestran que el sistema está de algún modo estable, ya que, por ejemplo, las gráficas de corriente presentan valores de prácticamente cero y en el potencial las variaciones son casi nulas. Este comportamiento sugiere corrosión de tipo uniforme.

Los resultados de R_n e Índice de Localización para las tres celdas en las diferentes distancias se presentan en las gráficas 3.2.10–3.2.16.

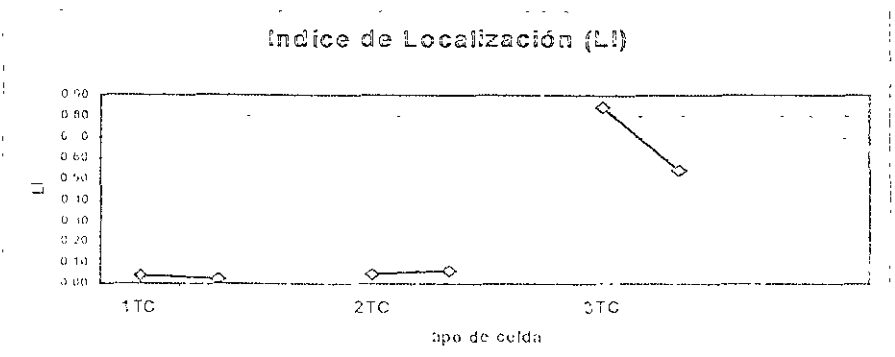
Al analizar este arreglo triangular se presentaron valores de R_n mayores que para la distribución lineal en la distancia corta. En la gráfica 3.2.11 se observa que la tercera celda presentó los valores más altos de R_n . El mecanismo que se presentó en estas placas fue el de picado según el índice de localización obtenido (3.2.12). En la tabla 3.2.1 se observó que para la segunda celda los valores de V_c fueron los más bajos, dando valores más altos de corriente de pico, y mostrando la primera celda los más altos.



Gráfica 3.2.10 Comparación de Rn para las tres celdas en el arreglo triangular, distancia cercana



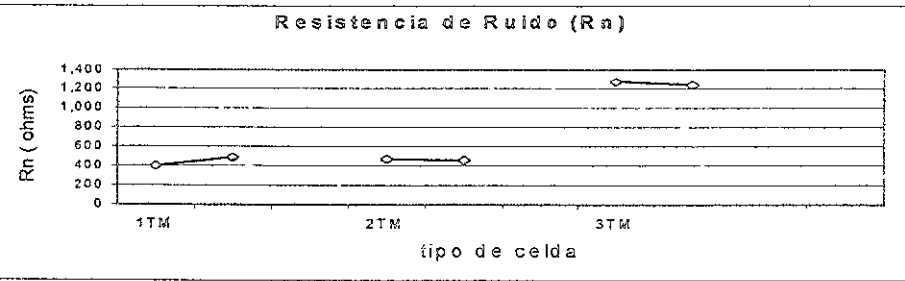
Gráfica 3.2.11 Comparación de Rn para las tres celdas en el arreglo triangular, distancia cercana



Gráfica 3.2.12 Comparación del LI para las tres celdas en el arreglo triangular, distancia cercana



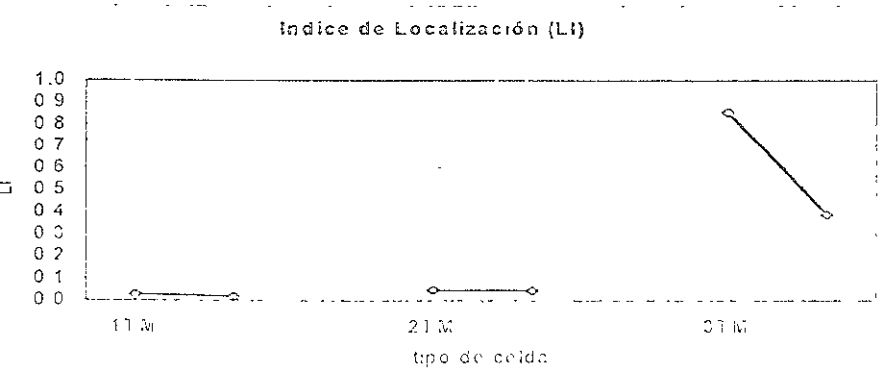
las gráficas correspondientes a la distancia media (3.2.13, 3.2.14) se observa que en la primera y segunda celda se presenta un comportamiento similar en cuanto a R_n y V_c ; los valores son muy parecidos y solo la tercera celda experimental presentó los valores más altos de R_n (3.2.13), siendo para la primera predominante el mecanismo de picado y para las otras dos el mixto (3.2.14).



Gráfica 3.2.13 Comparación de R_n para las tres celdas en el arreglo triangular, distancia media.

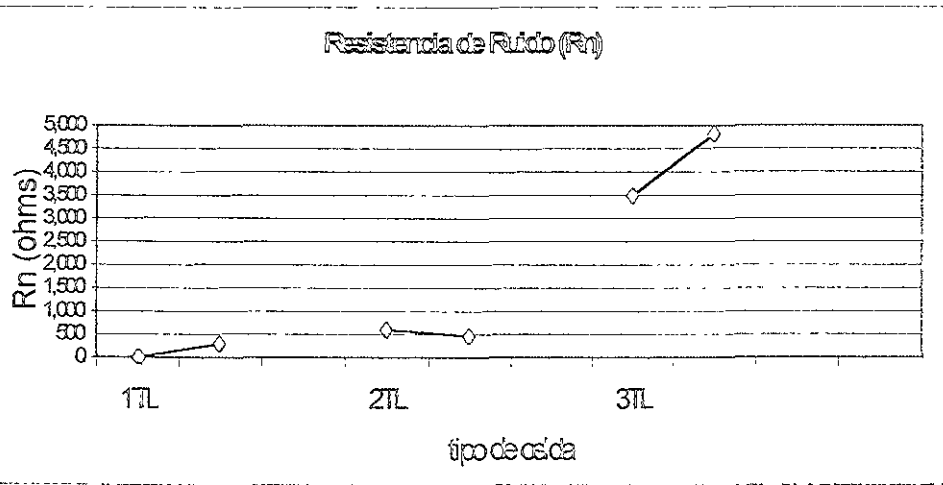
Nombre	V_c (mm/año)	Nombre	V_c (mm/año)	Nombre	V_c (mm/año)
1TC1	48.9154	1TM1	28.7784	1FL1	11554.1753
1TC2	38.8070	1TM2	23.6204	1TL2	39.1412
2TC1	0.0956	2TM2	24.5502	2TL2	19.5670
2TC2	0.2688	2TM3	25.1868	2TL3	25.0082
3TC2	10.5625	3TM1	9.0691	3TL1	3.3057
3TC3	8.4888	3TM2	9.3082	3TL2	2.4004

Tabla 3.2.1 Velocidad de corrosión de todas las celdas y distancias para el arreglo triangular

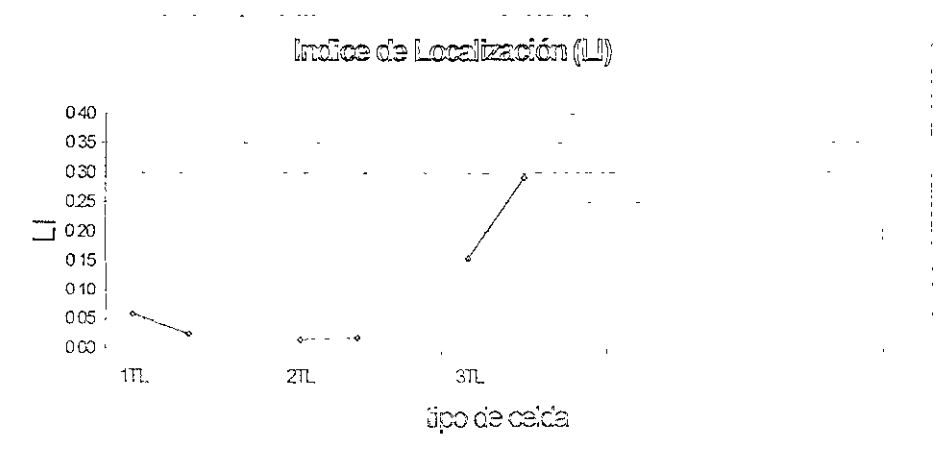


Gráfica 3.2.14 Comparación de L_i para las tres celdas en el arreglo triangular, distancia media.

los datos correspondientes a la distancia lejana (3.2.15, 3.2.16) la primera celda presentó los valores de R_n más bajos. Nuevamente la tercera celda mostró los valores más altos de R_n . El tipo de mecanismo dominante fue el de picado para esta última y mixto para la primera y segunda.



Gráfica 3.2.15 Comparación de R_n para las tres celdas en el arreglo triangular, distancia lejana.



Gráfica 3.2.16 Comparación de L_I para las tres celdas en el arreglo triangular, distancia lejana.

sumiendo:

celda: De los datos obtenidos para esta celda, las tres distancias mostraron valores de V_c de igual orden de magnitud, pero numéricamente, la distancia lejana mostró los valores más altos de V_c (R_n más bajos). Según el índice calculado, para las tres distancias se mostró el mismo comportamiento: *corrosión de tipo mixto*. Por tanto, lo anterior sugiere que para este arreglo electrodo la distancia no juega un papel fundamental en los resultados obtenidos.

celda: Los datos correspondientes a esta celda, mostraron una fuerte variación entre si dependiendo de la distancia utilizada. En la distancia media y lejana se obtuvieron valores de V_c muy similares, pero en la distancia cercana, el orden de magnitud disminuyó más de 2 veces, dando las V_c más pequeñas para esta celda y de todo el arreglo triangular. En este caso también se presentó un solo tipo de mecanismo de corrosión (según el índice calculado) y éste fue de tipo mixto. Por lo anterior para esta celda, parece ser que la distancia que se colocaron los electrodos uno de otro si influye en los resultados obtenidos.

celda: Las V_c más bajas con base a los resultados obtenidos están asociados a la distancia lejana (R_n más altos), mientras que para las otras dos distancias los valores son prácticamente iguales. Se presentó un solo mecanismo de corrosión: picado. Así que aquí también al igual que en la primera celda, la distancia tampoco juega un papel fundamental en este arreglo electrodo.

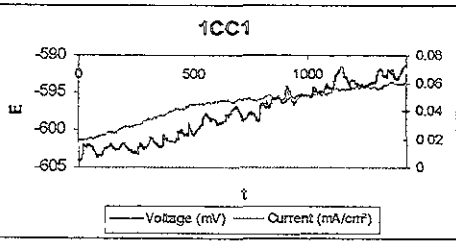
Realizando una comparación de las tres celdas:

En la distancia cercana, se tiene que las V_c para la primera celda son grandes comparadas con la segunda, la segunda presentó los valores más pequeños.

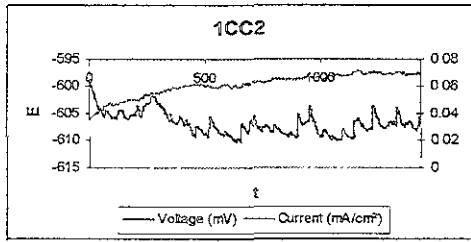
En la distancia media, los valores de V_c obtenidos en las celdas 1 y 2 son prácticamente iguales, mientras que en la tercera los valores resultantes son menores a la mitad del calculado para las dos primeras celdas (son los más bajos para esta distancia). Al igual que en la distancia media, en la lejana se encontró que la tercera celda presentó los valores más pequeños de V_c .

A continuación se muestran los resultados de las tres diferentes celdas para el arreglo circular con sus respectivas distancias

SERIES DE TIEMPO DE LA PRIMERA CELDA
(2WE= ACERO AL CARBÓN, RE= CALOMEL). ARREGLO CIRCULAR.

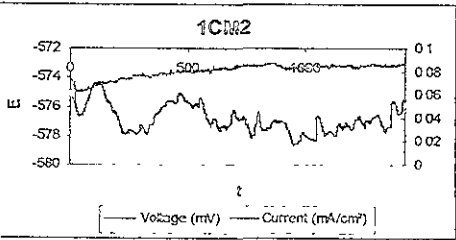


a

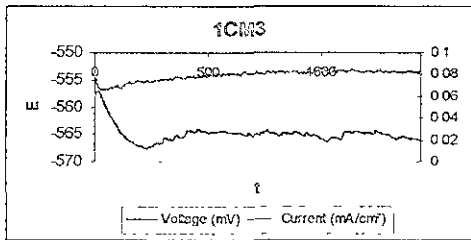


b

3.3.1 DISTANCIA CERCANA

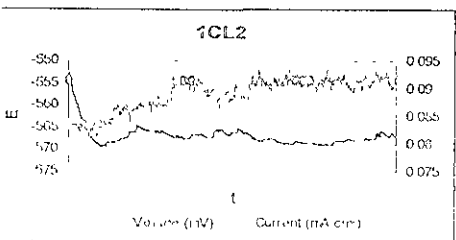


a

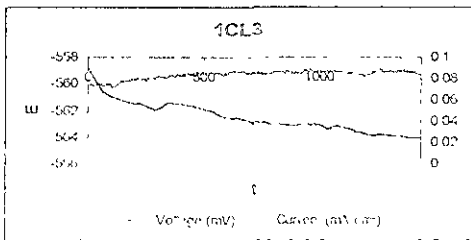


b

3.3.2 DISTANCIA MEDIA



a

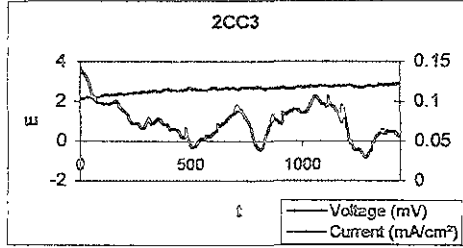
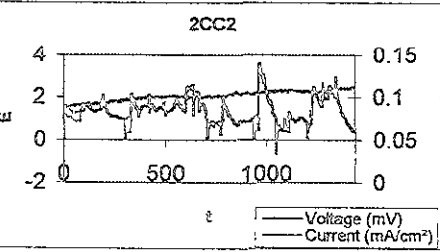


b

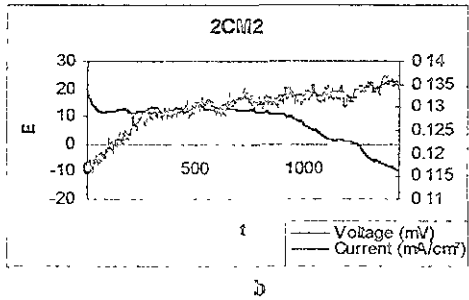
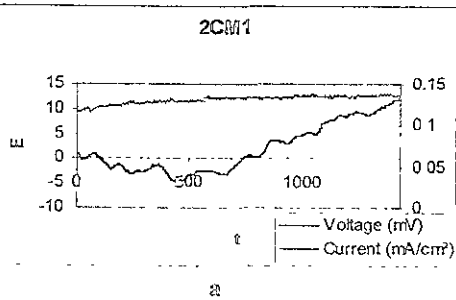
3.3.3 DISTANCIA LEJOS



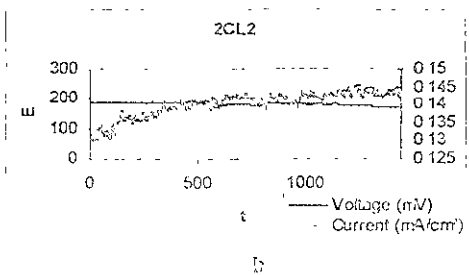
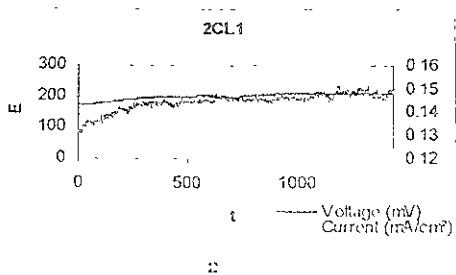
SERIES DE TIEMPO DE LA SEGUNDA CELDA
(WE=RE=CE= ACERO AL CARBÓN). ARREGLO CIRCULAR.



3.3.4 DISTANCIA CERCANA



3.3.5 DISTANCIA MEDIA



3.3.6 DISTANCIA LEJANA

3.3 ARREGLO CIRCULAR

Las gráficas 3.3.1a y 3.3.1b se presentan las series de tiempo para la distancia cercana de la primera celda experimental. Se observa que el potencial presentó fluctuaciones constantes, de poca amplitud; en la corriente se puede ver que la amplitud de la señal es relativamente pequeña, (comparada con las otras distancias).

El espectro del potencial sugiere un mecanismo de corrosión de tipo mixto con ligeros indicios de picado.

En la distancia media, se puede observar que la amplitud de la señal de corriente es mayor (3.3.2a) que la anterior, y que el rango en el que fluctúa el potencial es menor ($\Delta E \approx 4$ mv) comparado con la distancia cercana. El comportamiento asociado de acuerdo al espectro de corriente corresponde a tipo mixto. Estos resultados son similares a los encontrados en el arreglo lineal de esta primera celda experimental.

Las gráficas 3.3.3a y 3.3.3b se presentan los resultados para la distancia lejana. La corriente presenta un espectro con fluctuaciones de amplitud mayor a las otras dos anteriores. El potencial registro pocas variaciones y este no nos permite ver algún patrón característico como en la corriente.

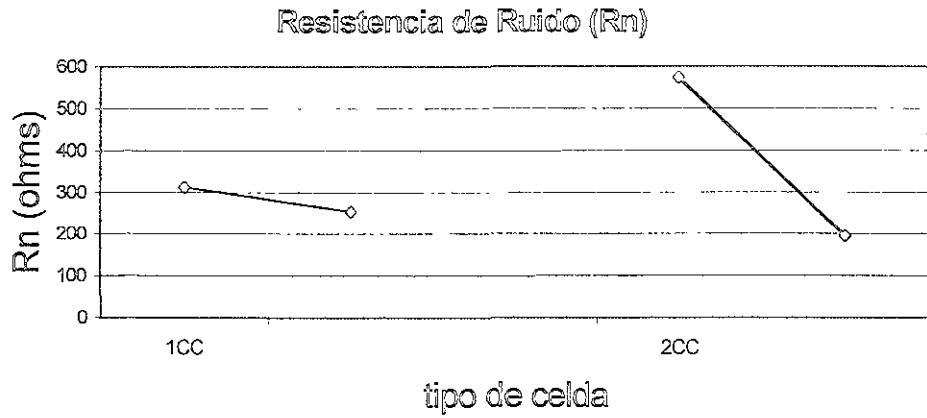
Las gráficas 3.3.4 - 3.3.6 muestran los resultados para la segunda celda experimental. En 3.3.5b se observa aproximadamente a los 850 s un evento que seguramente corresponde a ruido externo ya que en la serie de tiempo de corriente no hay correspondencia alguna. En las tres distancias los espectros de corriente sugieren que presenta corrosión de tipo mixto. También aquí las gráficas del potencial no corresponden en su totalidad con el espectro de corriente como en los arreglos electroquímicos anteriores.

Los resultados de R_n , V_c e LI se presentan en las gráficas 3.3.7 a 3.3.12.

En este arreglo los valores de R_n para la distancia cercana fueron similares para las dos partes experimentales (3.3.7), mientras que para la distancia media (3.3.9), la primera celda mostró valores más pequeños que la segunda, siendo esta última la que presentó los valores más altos de R_n (y por lo tanto V_c más pequeñas) de la parte correspondiente de este arreglo (tabla 3.3.1).

En la distancia lejana, la primera celda presentó los valores más bajos de R_n (3.3.11) con respecto a la segunda. En las dos celdas el tipo de corrosión predominante fue el mixto. Por su parte, la distancia cercana (3.3.8) la primera celda presentó picado, mientras que la segunda mostró mixto. En la distancia media (3.3.10) presentó mixto para las dos celdas, según el índice de localización calculado.

En la tabla 3.3.1 se observa que la primera celda presenta valores bajos de V_c en la distancia cercana y éstos van incrementando conforme la distancia se aumenta. En la segunda celda, los valores más bajos de V_c se presentaron en la distancia media y, contrariamente a la primera celda, en la distancia cercana se presentaron los valores más grandes.

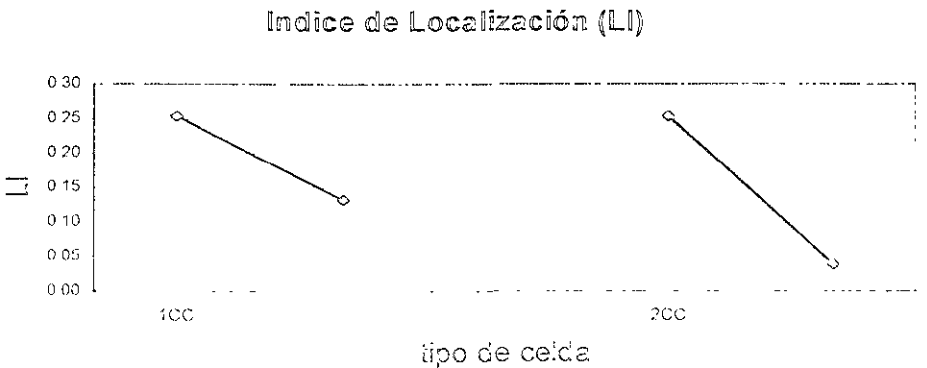


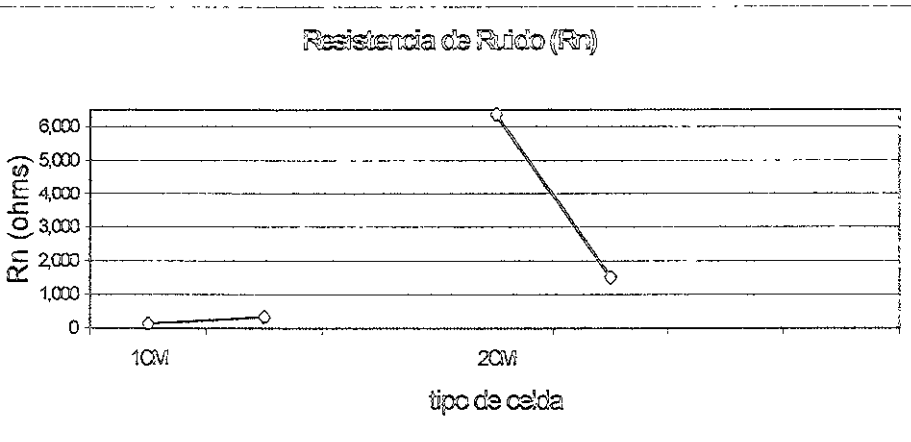
Gráfica 3.3.7 Comparación de Rn en las celdas del arreglo circular, distancia cercana.

Nombre	Vc (mm/año)	Nombre	Vc (mm/año)	Nombre	Vc (mm/año)
1CC1	36.9239	1CM2	78.6267	1CL2	15.8992
1CC2	45.2420	1CM3	33.4821	1CL3	42.2194
2CC2	20.1415	2CM1	1.8149	2CL1	4.0102
2CC3	59.1276	2CM2	7.6160	2CL2	7.3849

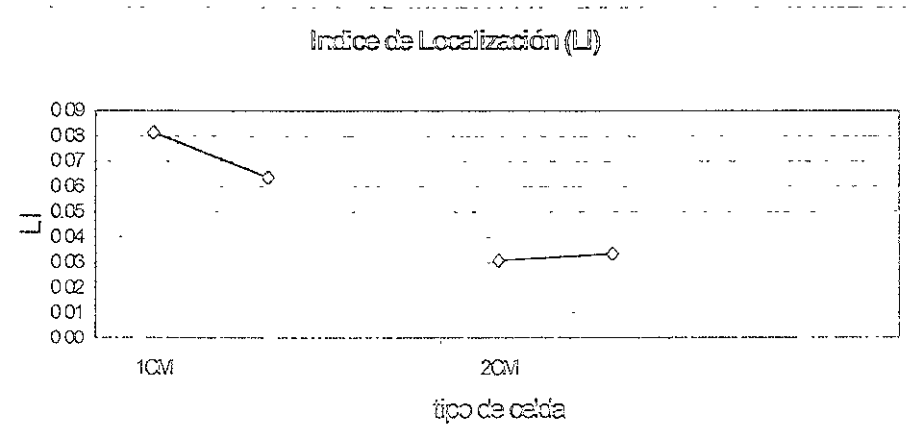
Tabla 3.3.1 Velocidad de corrosión de todas las celdas y distancias para el arreglo circular.

Gráfica 3.3.8 Comparación de LI en las celdas del arreglo circular, distancia cercana

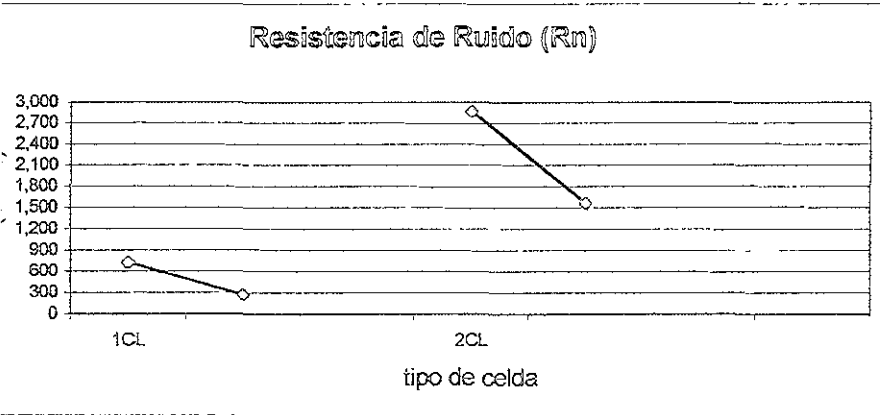




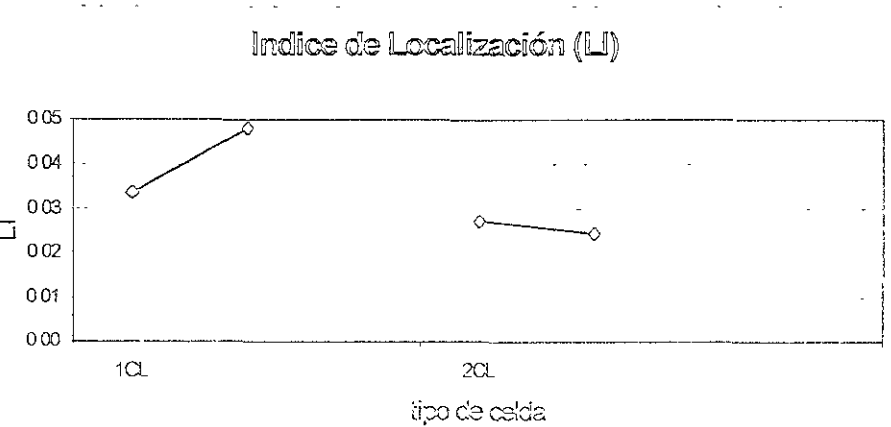
Gráfica 3.3.9 Comparación de Rn en las celdas del arreglo circular, distancia media.



Gráfica 3.3.10 Comparación de LI en las celdas del arreglo circular, distancia media.



Gráfica 3.3.11 Comparación de Rn para las celdas en el arreglo circular, distancia lejana.



Gráfica 3.3.12 Comparación del LI para las celdas en el arreglo circular, distancia lejana.

marcando lo anterior de forma general se observa lo siguiente:

celda: De acuerdo con los valores obtenidos, los datos son iguales en orden de magnitud en las tres distancias cercanas. En cuanto al valor numérico, la distancia lejana mostró las V_c de menor valor, las más altas se encontraron en la distancia media. En cuanto al mecanismo de corrosión, se encontró que la distancia cercana presentó corrosión por picado (según el índice de localización calculado) y para las otras dos distancias fue de tipo mixto. Por los resultados anteriormente mostrados, estos sugieren que la distancia no influyó en este arreglo electroquímico.

celda: En esta celda las V_c calculadas fueron diferentes con las distancias utilizadas la distancia cercana presentó tener las velocidades más altas (incluso cambian un orden de magnitud). En esta celda solo se presentó un tipo de mecanismo de corrosión, el mixto. Con los valores encontrados para esta celda, parece ser que la distancia sí es un factor que influye en los datos obtenidos.

Este arreglo, existen diferencias en los valores calculados entre las celdas utilizadas

CAPITULO 4

Conclusiones

- ◇ El arreglo lineal mostró que no hay ninguna diferencia ni en el tipo de celda, ni en la distancia utilizada
- ◇ Los arreglos triangular y circular presentaron variaciones en las lecturas registradas, por lo que no se recomienda su uso para mediciones de Ruido Electroquímico.
- ◇ Basándose en los resultados del índice de localización, los mecanismos identificados en el proceso de corrosión del acero 1010 en H_2SO_4 , fueron de naturaleza mixta y picado
- ◇ El parámetro del Índice de Localización debe de ser tomado con reservas, ya que en ocasiones éste da un valor que no corresponde del todo con lo que se presenta en las series de tiempo.
- ◇ Con base a la información generada en esta investigación, la tercera celda electroquímica resulta ser la más conveniente para la caracterización del acero al carbón en H_2SO_4 comparado con lo reportado en la literatura.

BIBLIOGRAFIA

Bibliografía

Metals Handbook, Vol. 15, Corrosion, 9th Edition, ASTM International, 1987.

Ávila Javier, Genescá Juan, "Mas allá de la herrumbre, Vol. 1", Fondo de Cultura Económica, 1999.

Hernández Gallegos Miguel Angel, "Técnicas Electroquímicas aplicadas al estudio de la corrosión de una aleación Al-Zn-In en función de la concentración de NaCl", tesis de Maestría, UNAM; F.Q. 2001.

Standard Practice for Conducting Potentiodynamic Rates from Lineal Polarization Resistance Measurements, ASTM G59-87 Philadelphia, Pennsylvania.

M.A. Hernández, F.J. Rodríguez and J. Genescá, "Oscillation and Chaos in Pitting Corrosion of Steel", Paper No. 197 NACE Corrosion., 1999

R. A. Cottis, S. Turgoose, "Electrochemical Noise Measurements: a Theoretical Basis", Memorias del congreso EMCR, Se simbra, Portugal, Septiembre 1994.

Hernández Gallegos Miguel Angel, "Estudio por Ruido e Impedancia Electroquímica del proceso de degradación de películas poliméricas delgadas depositadas por plasma", Tesis de Licenciatura, UNAM, FQ; 1998.

J. Robbins, "Iones en solución: Introducción a la electroquímica", Ed. El Manual Moderno, Series Oxford de Química, México, D.F., 1978.

M.Z. Yang, M. Wilmott and J.L. Luo, "Analysis of the Electrochemical Noise for Localized Corrosion of type A516-70 Carbon Steel", Corrosion Science Vol 54 No.11, Pag. 869-875, 1998.

C. Gabrielli and M. Keddam, "Review of application of impedance and noise analysis to uniform and localized corrosion", Corrosion science Vol.48 No 10, Pag. 794-810, 1992.

A. Legat and V. Dolecek, "Corrosion Monitoring System Based on Measurements and Analysis of Electrochemical Noise", Corrosion Science Vol 51 No.4 Pag. 295-300, 1995.

F. Mansfeld and Z. Sun, "Technical Note . Localization Index Obtained from Electrochemical Noise Analysis", Corrosion Science Vol. 55 No 10, Pag 915-918, 1999

R. A. Cottis, S. Turgoose and J. Mendoza Flores, "The Effects of Solution Resistance on Electrochemical Noise Resistance Measurements: a Theoretical Analysis", ASTM Symposium on Electrochemical noise, Montreal 1994

Robert Cottis, Stephen Turgoose, "Corrosion Testing Made Easy", NACE International, Barry Syrett, Series Editor: 1999

Kearns, R. Scully, R. "Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications" ASTM STP 1277 Philadelphia Pennsylvania 1996

APÉNDICE A

MEMORIA DE CÁLCULO

Los datos obtenidos del ACM Instruments (Series de Tiempo), se cargan en el programa ENAnalyse.exe, por medio del cual se obtienen valores estadísticos como la Desviación Estándar, Media, Skew y Kurtosis.

A continuación se muestra la forma en que se obtuvieron las variables de *Resistencia de Ruido*, *Velocidad de Corrosión* e *Índice de Localización*.

$$(A1) \quad R_n = \frac{D.S.POTENCIAL}{D.S.CORRIENTE}$$

$$(A2) \quad L I = \frac{D.S. CORRIENTE}{I_{RMS}}$$

$$(A3) \quad I_{RMS} = \sqrt{I^2 + \overline{I_n^2}}$$

$$(A4) \quad \overline{I_n^2} = (D.S.CORRIENTE)^2$$

$$(A5) \quad I_{cor} = \frac{B}{R_n}$$

La ecuación A5 da unidades de (c/s) y se multiplica por una serie de constantes para obtener la Velocidad de Corrosión:

$$\left(\frac{1 \text{ eq}}{96500} \right) \left(\frac{1 \text{ mol de Fe}}{3 \text{ eq}} \right) \left(\frac{55.847 \text{ g Fe}}{1 \text{ mol de Fe}} \right) \left(\frac{7.3 \text{ cm}^3}{1 \text{ g Fe}} \right) \left(\frac{1}{\text{cm}^2} \right) \left(\frac{1 \text{ s}}{3.168915 \cdot 8 \text{ año}} \right) \left(\frac{10 \text{ mm}}{1 \text{ cm}} \right) = \left(\frac{\text{mm}}{\text{año}} \right)$$

- R_n resistencia de ruido
- D.S. desviación estándar
- L índice de localización
- I_{ms} raíz cuadrada media de la corriente
- $\overline{I_n^2}$ media de la corriente
- $\overline{I_n^2}$ varianza

B Constante de Faraday de Siemens (96485.309 C/mol)