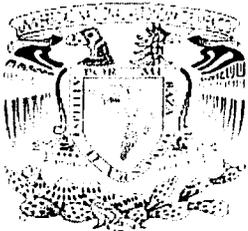


00580

2



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**“COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE ÁNODOS DE
MAGNESIO EN SOLUCIONES DE NaCl
Y Ca(SO₄).2H₂O – Mg(OH)₂”**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA
(INGENIERÍA QUÍMICA)
P R E S E N T A
IQ. JOSE FIDEL GUADARRAMA MUÑOZ

ASESORES:

Dr. JUAN GENESCÁ LLONGUERAS (FQ)

Dr. JUAN MENDOZA FLORES (IMP)

MÉXICO, D. F.

OCTUBRE 2003

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

I



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

PAGINACIÓN DISCONTINUA

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: JOSE FIDEL
GUADARRAMA MUÑOZ

FECHA: 8-OCT-2003

FIRMA: [Firma]

BIOL. FRANCISCO J. INCERA UGALDE.
Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado.
Presente.

Me es grato informarle que el alumno GUADARRAMA MUÑOZ JOSE FIDEL presentará próximamente su examen para obtener el grado de Maestría en Ingeniería Campo de Conocimiento Ingeniería Química Área Materiales Campo Disciplinario Corrosión (Clave 4039), con la tesis "COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DE ANODOS DE MAGNESIO EN SOLUCIONES DE NaCl y Ca(SO₄) 2H₂O Mg(OH)₂", ante el siguiente jurado:

Presidente:	Dr. Jorge Uruchurtu Chavarin (UAE Mor.)
Vocal:	M. en C. Rubén César Vásquez Medrano (U Iberoamericana)
Secretario:	Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez (FQ)
Primer Suplente:	M. en C. Rubén Durán Romero (IMP)
Segundo Suplente:	Dr. Juan Mendoza Flores (IMP)

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Ciudad Universitaria, D. F., 9 de julio de 2003.

El Coordinador

[Firma]
DR. WILFRIDO RIVERA GOMEZ FRANCO

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Un reconocimiento especial al *Instituto Mexicano del Petróleo* por el apoyo económico y facilidades que me brindó para la realización de mis estudios de maestría.

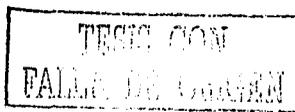
Le agradezco de manera muy especial a mi director de tesis y profesor de la maestría *Dr. Juan Genescá Llongueras*, quien me brindó su tiempo y sus conocimientos para concluir esta meta personal.

Agradezco al *Dr. Juan Mendoza Flores* por su participación en este trabajo de investigación como asesor externo, quien mostró y transmitió siempre su entusiasmo.

Al *M. en C. Rubén Durán Romero* por su ayuda desinteresada y sus valiosos consejos y comentarios.

Del mismo modo agradezco infinitamente por su apoyo y ayuda que ha sido de siempre de todos mis compañeros y amigos, que juntos hemos compartido trabajo y momentos de alegría, me refiero a cada uno de los que integran el laboratorio de corrosión de la Dirección Ejecutiva de Exploración - Producción del Instituto Mexicano del Petróleo.

Un reconocimiento especial al Ing. Ernesto Ibarra Núñez Responsable del Laboratorio de Corrosión de la Dirección Ejecutiva de Exploración-Producción del Instituto Mexicano del Petróleo, por brindarme las facilidades para el desarrollo experimental de este trabajo en sus instalaciones del laboratorio.



Dedico este trabajo de manera muy especial a tres personas que han sabido brindarme su amor.

A mi esposa:

Amanda Barrera Sánchez

Y a mis hijas:

Carla Jessica y Brenda Yuritzi.

AL HONORABLE JURADO:

Por sus acertados comentarios y sugerencias, hicieron que esta investigación se enriqueciera de manera importante.

Presidente

Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín

Vocal

M. en C. Rubén César Vásquez Medrano

Secretario

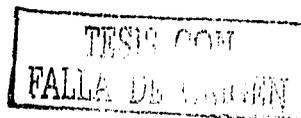
Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez

Primer Suplente

M. en C. Rubén Durán Romero

Segundo Suplente

Dr. Juan Mendoza Flores

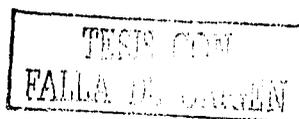


ÍNDICE

<i>Resumen</i>	1
<i>Objetivo</i>	2
<i>Antecedentes</i>	3

CAPITULO 1 BASES TEORICAS

<i>1.0 - Técnicas Electroquímicas</i>	6
<i>1.1 - Polarización Potenciodinámica.</i>	6
<i>1.1.1 - Alto Campo.</i>	8
<i>1.1.2 - Bajo Campo.</i>	10
<i>1.2.0 - Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE)</i>	11
<i>1.2.1 - Impedancia de la interfase metal-electrolito</i>	17
<i>1.2.2 - Diagramas de Impedancia Electroquímica</i>	20
<i>1.2.3 - Diagrama de Nyquist</i>	20
<i>1.2.4 - Diagrama de Bode</i>	21
<i>1.2.5 - Análisis gráfico</i>	22
<i>1.2.6 - Circuitos eléctricos equivalentes</i>	22
<i>1.2.7 - Resistencia de la solución, R_s</i>	23
<i>1.2.8 - Resistencia a la transferencia de carga, R_{tc}</i>	23
<i>1.2.9 - Resistencia a la Polarización R_p</i>	23
<i>1.2.10 - Capacitancia de doble capa, C_{dl}</i>	24
<i>1.2.11 - Proceso de difusión</i>	24
<i>1.2.12 - Elemento de Fase Constante (CPE)</i>	25
<i>1.2.13 - Inductores (L)</i>	26
<i>1.2.14 - Correlación de parámetros de EIE y velocidad de corrosión.</i>	26

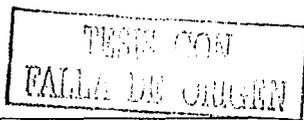


CAPITULO 2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

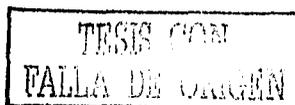
<i>2.0 - Determinación de la composición química</i>	30
<i>2.1 - Capacidad de drenaje de corriente de acuerdo a la norma mexicana NMX-K-109-1977 y a la recomendación de ASTM G-97-97.</i>	30
<i>2.2 - Determinación del potencial de corrosión a circuito abierto (E vs t)</i>	30
<i>2.3 - Curvas de Polarización de Tafel.</i>	31
<i>2.4 - Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE)</i>	31

CAPITULO 3 RESULTADOS

<i>3.0 - Composición Química</i>	34
<i>3.1 - Rendimiento Electroquímico</i>	35
<i>3.2.0 - Potencial de corrosión a circuito abierto</i>	36
<i>3.2.1 - Análisis de resultados de los potenciales de corrosión</i>	37
<i>3.3.0 - Curvas de Polarización de Tafel</i>	38
<i>3.3.1 - Parámetros de Tafel.</i>	40
<i>3.3.2 - Análisis de resultados de curvas de polarización de Tafel</i>	41
<i>3.4.0 - Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE)</i>	44
<i>3.4.1 - EIE en NaCl al 3% a E_{corr}</i>	45
<i>3.4.2 - EIE de la Muestra M1 en NaCl al 3%</i>	46
<i>3.4.3 - Circuito Eléctrico Equivalente de la muestra M1 en NaCl al 3%</i>	47
<i>3.4.4 - EIE de la Muestra M2 en NaCl al 3%</i>	50
<i>3.4.5 - Circuito Eléctrico Equivalente de la muestra M2 en NaCl al 3%</i>	51
<i>3.4.6 - EIE del ánodo de Magnesio, Muestra M3 en NaCl 3%</i>	54
<i>3.4.7 - Circuito Eléctrico Equivalente de la muestra M3 en NaCl al 3%</i>	55
<i>3.4.8 - Análisis de resultados de impedancia electroquímica a E_{corr} en NaCl al 3%</i>	58
<i>3.5.0 - EIE en solución de ASTM G-97-97 a E_{corr}</i>	63
<i>3.5.1 - EIE de la Muestra M1 en solución de ASTM G-97-97</i>	63
<i>3.5.2 - Circuito Eléctrico Equivalente de la muestra M1 en solución de ASTM G-97- 97</i>	64



<i>3.5.3 - EIE de la Muestra M2 en solución de ASTM G-97-97</i>	68
<i>3.5.4 - Circuito Eléctrico Equivalente de la muestra M2 en solución de ASTM G-97-97</i>	68
<i>3.5.5 - EIE de la Muestra M3 en solución de ASTM G-97-97</i>	72
<i>3.5.6 - Circuito Eléctrico Equivalente de la muestra M3 en solución de ASTM G-97-97</i>	73
<i>3.5.7 - Análisis de resultados de impedancia electroquímica a E_{corr} en solución ASTM G-97-97</i>	76
<i>3.6.0 - EIE fuera del E_{corr} en NaCl a 3%.</i>	82
<i>3.6.1 - EIE de la Muestra M1 en NaCl 3% a sobrepotencial anódico de 85 mV.</i>	81
<i>3.6.2 - Circuito Eléctrico Equivalente de la muestra M1 en NaCl al 3% a sobrepotencial anódico de 85 Mv.</i>	83
<i>3.6.3 - EIE de la Muestra M1 en NaCl al 3% a sobrepotencial anódico de 145 mV.</i>	87
<i>3.6.4 - Circuito Eléctrico Equivalente de la muestra M1 en NaCl al 3% a sobrepotencial anódico de 145 Mv.</i>	89
<i>3.6.5 - EIE de la Muestra M1 en NaCl 3% a sobrepotencial anódico de 200 mV.</i>	92
<i>3.6.6 - Circuito Eléctrico Equivalente de la muestra M1 en NaCl al 3% a sobrepotencial anódico de 200 Mv.</i>	93
<i>3.7.0 - Análisis de Difracción de Rayos X</i>	100
 CAPITULO 4	
CONCLUSIONES	104
 CAPITULO 5	
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	108



NOMENCLATURA UTILIZADA

Símbolo	Definición/Unidades	Símbolo	Definición/Unidades
Al	Aluminio	ΔE	Diferencia de potencial, Volts ($E_a - E_c$)
ASTM	American Society for Testing and Materials	ΔI	Diferencia de corriente, A ($I_a - I_c$)
α	Coefficiente de Simetría	E_{corr}	Potencial de corrosión, (Volts)
B	Constante de Stern y Geary (Volts)	ET	Electrodo de trabajo
β_a	Coefficientes de Tafel anódico (V/década)	EIE	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica
β_c	Coefficientes de Tafel catódico (V/década)	f	Frecuencia (Hz)
C	Capacitancia (F/cm^2)	F	Constante de Faraday (96500 Coulombios/eq)
CaSO ₄	Sulfato de Calcio	\mathcal{F}	Transformada de Fourier
C_{dl}	Capacitancia de doble capa (F/cm^2)	Fe	Hierro
CPE	Elemento de fase constante ($mho \cdot cm^{-2} \cdot s^n$)	$H(j\omega)$	Función de transferencia sinusoidal
C_o	Concentración de las especies oxidadas	I	Corriente (Amperes)
C_R	Concentración de las especies reducidas	$I(j\omega)$	Corriente sinusoidal
Cu	Cobre	I_m	Amplitud máxima de la corriente
C_{dl}	Capacitancia de la doble capa (F/cm^2)	i	Densidad de corriente neta (mA/cm^2)
D_o	Coefficiente de difusión de la especie oxidada	i_o	Densidad de corriente de intercambio o de equilibrio (mA/cm^2)
D_R	Coefficiente de difusión de la especie reducida	i_{corr}	Densidad de corriente de corrosión (mA/cm^2)
		-j	Notación de números complejos $\sqrt{-1}$
		log f	Logaritmo base diez de la frecuencia

k	Constante de velocidad de reacción	X_c	Reactancia capacitiva
L	Inductancia (Henris)	X_L	Reactancia inductiva
M1,2,3	Muestras de ánodos de Mg	Y	Admitancia $\left(\frac{1}{\Omega} \equiv Siemens\right)$
Mg	Magnesio	Z	Impedancia (ohms)
Mg(OH) ₂	Hidróxido de Magnesio	Z'	Componente real de impedancia (ohms-cm ²)
Mn	Manganeso	Z''	Componente imaginaria de la impedancia (ohms-cm ²)
n	Número de electrones intercambiados	Z_n	Zinc
NaCl	Cloruro de Sodio	Z_R	Impedancia reactiva
Ni	Níquel	Z_w	Impedancia de Warburg
η_a	Sobre potencial anódico (Volts)	$ Z $	Modulo de impedancia (ohms-cm ²)
η_c	Sobre potencial anódico (Volts)		
π	Símbolo Matemático (= 3.141592)		
R	Resistencia (ohms)		
R	Constante de los gases		
R_p	Resistencia a la polarización		
R_{pelic}	Resistencia de película (ohms-cm ²)		
R_s	Resistencia del electrolito (ohms-cm ²)		
R_{tc}	Resistencia de transferencia de carga (ohms-cm ²)		
SCE	Saturated Calomel Electrode (Electrodo de Calomel Saturado)		
T	Temperatura absoluta (°k)		
T	Periodo (seg.)		
t1,2,3,4	Tiempo (hrs.)		
t	Tiempo (seg.)		
ϕ	Ángulo de fase (grados)		
V	Voltaje (Volts)		
V_m	Amplitud máxima de voltaje $V(j\omega)$ Voltaje sinusoidal		
ω	Frecuencia angular (radianes/seg.)		

TESIS CON
 FALLA DE CARGEN

RESUMEN

Con el propósito de obtener el comportamiento electroquímico en NaCl al 3% y en la solución saturada de $\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Mg}(\text{OH})_2$ de tres muestras de ánodos de magnesio con diferente eficiencia. Se utilizaron las técnicas de Espectroscopia de Impedancia electroquímica y polarización de Tafel, a potencial de corrosión en estado estacionario. Adicionalmente se realizaron impedancias electroquímicas potencioestáticas con la muestra que presentó mayor eficiencia en su evaluación galvanostática (muestra M1), a sobrepotenciales de 85, 145 y 200 mV con respecto a su potencial de corrosión en NaCl al 3%.

Las muestras analizadas M1, M2 y M3 presentaron mayores eficiencias de drenaje de corriente en NaCl al 3% que en la solución saturada que recomienda la ASTM G-97-97, $(\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Mg}(\text{OH})_2)$.

Comparando las densidades de corriente de corrosión obtenidas por la técnica de extrapolación de Tafel se observa que en NaCl son mayores que las obtenidas en la solución de ASTM G97-97.

De los espectros de impedancia obtenidos a potencial de corrosión de las tres muestras en ambos electrolitos y de los de sobrepotencial de la muestra M1 en NaCl al 3%, se observan dos constantes de tiempo que se representan en sus respectivos circuitos eléctricos equivalentes. Estos circuitos describen los procesos de interfase metal-electrolito de transferencia de carga a bajas frecuencias y a altas frecuencias la presencia de una película superficial de características diferentes que dependen de la muestra de ánodo y del sobrepotencial aplicado.

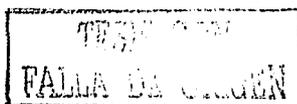
Objetivo

Determinar el comportamiento electroquímico de tres muestras de ánodos de magnesio con diferentes capacidades de drenaje de corriente, mediante la obtención y análisis de parámetros electroquímicos de extrapolación de Tafel e impedancia electroquímica referentes a su disolución anódica.

Hipótesis

Las densidades de corriente de corrosión producidas por las muestras de ánodos de magnesio en NaCl al 3% a potencial de corrosión, son marcadamente diferentes de las que se obtengan en la solución de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

El comportamiento electroquímico del magnesio en la solución saturada de Sulfato de Calcio y NaCl al 3% producen mecanismos diferentes de corrosión en los ánodos galvánicos base magnesio.

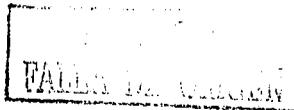


ANTECEDENTES

En México existen alrededor de 54 mil kilómetros³⁵ de tubería enterrada que transportan productos derivados del petróleo a lo largo y ancho del país y dos mil kilómetros de tubería submarina, las que por razones de seguridad, económicas y ecológicas requieren ser protegidas contra la corrosión externa. Esto se logra mediante la aplicación de sistemas de protección catódica en la modalidad de corriente impresa o mediante ánodos galvánicos. Para lograr este objetivo, estos sistemas deberán de funcionar en forma óptima por lo que es necesario verificar cada uno de los elementos del sistema para que operen en forma eficiente, previo a su instalación y durante su operación.

Los ánodos de magnesio son los más utilizados en México para el control de la corrosión en suelos, por Petróleos Mexicanos (PEMEX), Comisión Federal de Electricidad (CFE) y Comisión Nacional del Agua (CNA) entre otras dependencias, quienes exigen a los proveedores nacionales, ánodos con las características de calidad que refiere la norma oficial mexicana NMX-K-109-1977 "ÁNODOS DE MAGNESIO EMPLEADOS EN PROTECCIÓN CATÓDICA". Estas características son: Eficiencias del 50% mínimo y capacidad de drenaje de corriente práctica de 1100 A-h/Kg mínimo, con un potencial a circuito abierto de -1.65 volts mínimo referido al electrodo de Cu/Cu(SO₄) saturado y composición química específica. La prueba galvanostática indicada en la norma pide se realice en agua de mar sintética (electrolito) con densidad de corriente de 1.25 mA/cm² durante un periodo de prueba de 96 a 120 hrs, esta norma fue publicada y aprobada el 11 de Noviembre de 1977.

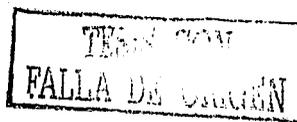
Existe también el método de prueba designado como ASTM G-97-97 "Standard Test Method for Laboratory Evaluation of Magnesium Sacrificial Anode Test Specimens for Underground Applications" de la ASTM (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS), que describe el procedimiento para medir dos propiedades fundamentales del funcionamiento de ánodos galvánicos de magnesio, en una solución saturada de Sulfato de Calcio e Hidróxido de Magnesio. Las propiedades son potencial de corrosión y los amperes hora (A-h) por unidad de



masa del ánodo en evaluación, obtenidos con una densidad de corriente de 0.039 mA/cm^2 durante un periodo de prueba de 14 días.

Los métodos de prueba indicados anteriormente han sido diseñados con el propósito de controlar o bien de conocer la calidad de los ánodos que serán colocados para el control de la corrosión de estructuras metálicas enterradas. No obstante la norma mexicana es un documento oficial en el cual se basan las adquisiciones de material anódico de magnesio.

Varios años atrás ha existido una controversia referente a la validez en la evaluación electroquímica de los ánodos de magnesio mediante la norma mexicana con respecto a la recomendación de ASTM-G-97-97. Sin embargo a la fecha no existe una revisión de la norma mexicana después de su publicación, tampoco existe suficiente información electroquímica formal que soporte cualquier opinión al respecto. Motivo por el cual se ha realizado el presente trabajo con el fin de generar información electroquímica que contribuya en la aclaración de la controversia que existe entre la norma oficial mexicana K-109 y la recomendación de laboratorio de ASTM G-97-97.



CAPÍTULO 1

B A S E S T E Ó R I C A S

TRABAJO CON
FALLA DE ORIGEN

1.0 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

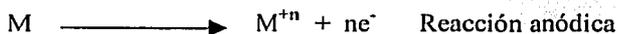
La investigación realizada del comportamiento electroquímico de tres diferentes muestras de ánodos de aleación base magnesio se sustenta en el uso de técnicas electroquímicas de polarización potenciodinámica y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE); Que en su conjunto deberán de proporcionar parámetros cinéticos que permitan dilucidar el proceso de corrosión que presentan las muestras de ánodos en los electrolitos NaCl al 3% y en la solución saturada de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Mg}(\text{OH})_2$ por lo que a continuación se presentan en forma general las bases teóricas de estas técnicas.

1.1 Polarización Potenciodinámica.

Esta técnica se ha utilizado en la evaluación de procesos de corrosión con gran éxito, obteniéndose información acerca del mecanismo y velocidad de corrosión, se basa en la variación del potencial del electrodo de trabajo (ET) a una velocidad determinada, mediante el paso de corriente directa a través del electrolito.

El proceso de corrosión es de naturaleza electroquímica y representa la disolución de un metal o de una aleación en un medio acuoso, teniendo como base la teoría de potencial mixto propuesto en 1938 por Wagner y Traud, la que postula que la reacción neta de corrosión es el resultado de dos o más reacciones electroquímicas parciales, las que son en principio independientes, su velocidad de reacción esta controlada por el proceso de transferencia de carga en la interfase electrodo-electrolito¹.

La corrosión esta constituida por una reacción anódica y una catódica que ocurren en forma simultanea como el siguiente caso general²:



Las reacciones anódica y catódica, individualmente pueden estudiarse usando métodos electroquímicos, en el cual se controla el potencial aplicado al electrodo de trabajo o bien la

Corriente que fluye a través del mismo, la respuesta en corriente o potencial es medida según el caso³.

La gráfica del potencial contra el logaritmo de la densidad de corriente (figura 1), representa en forma general la cinética del proceso de transferencia de carga y pone de manifiesto la relación lineal entre el potencial y la corriente^{2,4}.

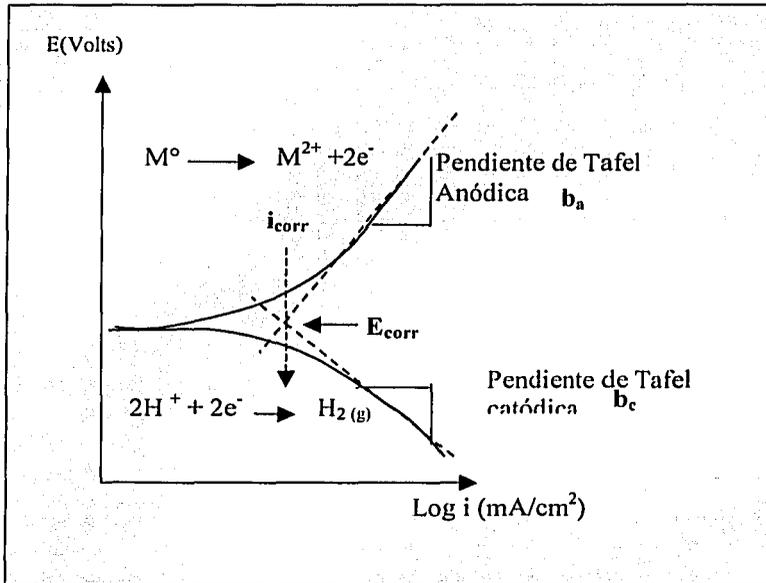


Fig 1- Gráfica de Tafel, representa la polarización potenciodinámica de un electrodo de trabajo (Potencial vs Log i)

La relación del potencial y la corriente en un proceso electroquímico se determina mediante la ecuación de Butler -Volmer [Ec. 1]

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\eta_a}{\beta_a}\right) - i_0 \exp\left(\frac{\eta_c}{\beta_c}\right) \quad [1]$$

Donde

i = densidad de corriente neta

i_0 = densidad de corriente de intercambio o de equilibrio

η_a, η_c = sobre potencial anódico, catódico

β_a, β_c = coeficientes de Tafel anódico y catódico

Los coeficientes de Tafel anódico y catódico corresponden respectivamente a:

$$\beta_a = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \quad [2]$$

$$\beta_c = \frac{RT}{\alpha nF} \quad [3]$$

donde:

n = número de electrones intercambiados

α = coeficiente de simetría

F = constante de Faraday

R = constante de los gases^{36, 37}

T = temperatura absoluta

Tafel al estudiar el comportamiento del sobre potencial para la reacción del desprendimiento del H_2 en función de la densidad de corriente encontró los límites anódico y catódico de la ecuación de Butler-Volmer los que se presentan a continuación⁵.

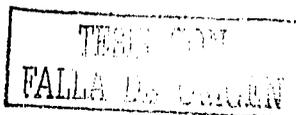
1.1.1 Alto Campo.

Se habla de alto campo cuando el valor del sobre potencial es grande, la corriente anódica o bien la catódica es despreciable comparada con la otra, dependiendo de si el sobre potencial es positivo o negativo respectivamente^{5, 6}.

Comportamiento catódico.

Si el sobre potencial es grande y negativo el término anódico de la ecuación [1] es despreciable comparado con el catódico y por lo tanto ecuación se reduce a:

$$i = -i_0 \exp\left(-\frac{\eta_c}{\beta_c}\right) \quad [4]$$



tomando logaritmos

$$\eta = \beta_c \ln i_o - \beta_c \ln i \quad [5]$$

Donde se definen los parámetros catódicos de Tafel a y b, una vez convertidos a logaritmos de base diez.

$$a = \frac{2.303 R T}{\alpha n F} \log i_o \quad [6]$$

$$a = 2.303 \beta_c \log i_o \quad [7]$$

$$b = \frac{2.303 RT}{\alpha n F} \quad [8]$$

$$b = 2.303 \beta_c \quad [9]$$

$$\eta = a - b \log i \quad [10]$$

La ecuación [10] relaciona el sobre potencial con la densidad corriente catódica, misma que se conoce como la ecuación de Tafel de la rama catódica, indica que a valores altos de sobre potencial es proporcional al logaritmo de la densidad de corriente, además representa la reacción catódica del proceso de corrosión.

Comportamiento anódico.

En este caso, el término catódico de la ecuación [1] es despreciable con respecto al anódico y la ecuación se escribe de la manera siguiente:

$$i = i_o \exp\left(\frac{\eta_a}{\beta_a}\right) \quad [11]$$

tomando logaritmos se obtiene

$$\eta = -\beta_a \ln i_o + \beta_a \ln i \quad [12]$$

aplicando logaritmos de base diez se tiene

$$\eta = -2.303 \beta_a \log i_o + 2.303 \beta_a \log i \quad [13]$$

$$a' = -\left(\frac{2.303RT}{(1-\alpha)nF}\right) \log i_o \quad [14]$$

$$a' = -2.303 \beta_a \log i. \quad [15]$$

$$b' = \frac{2.303 RT}{(1 - \alpha) nF} \quad [16]$$

$$b' = 2.303 \beta_a \quad [17]$$

$$\eta = a' + b' \log i \quad [18]$$

La ecuación de Tafel, [Ec. 18] representa la reacción anódica.

Las constantes b y b' representan las pendientes de las líneas rectas de Tafel.

El inverso del valor de la pendiente de estas rectas proporciona el valor de los coeficientes β_a y β_c .

En las curvas experimentales de polarización, la extrapolación de Tafel hasta el potencial de corrosión (E_{corr}) permite obtener la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) como se observa en la figura 1, este parámetro puede convertirse en velocidad de corrosión mediante la aplicación de la segunda ley de Faraday^{7,8}.

1.1.2 Bajo Campo.

Stern y Geary descubrieron el segundo caso extremo de la ecuación de Butler-Volmer, donde suponen que el comportamiento es lineal en la proximidad del E_{corr} , aunque en la realidad no existe tal condición, por lo que se evalúa únicamente la pendiente de la tangente a la curva de polarización o bien, cuando la corriente tiende a cero.

La ecuación desarrollada por Stern y Geary tiene la siguiente forma^{9,10}

$$i_{\text{corr}} = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \left(\frac{\Delta i}{\Delta E} \right) \quad [19]$$

$$i_{\text{corr}} = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \left(\frac{\partial i}{\partial E} \right)_{E_{\text{corr}}} \quad [20]$$

donde se define a B como una constante de proporcionalidad

$$B = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \quad [21]$$

$$R_p = \left(\frac{\partial E}{\partial i} \right)_{E_{corr}} \quad [22]$$

El parámetro R_p llamado resistencia a la polarización representa la pendiente de la línea recta que se obtiene al graficar la densidad de corriente contra el potencial.

$$i_{corr} = B \left(\frac{1}{R_p} \right) \quad [23]$$

La ecuación de Stern y Geary [Ec. 20] relaciona las pendientes de Tafel con la variación del potencial y la corriente aplicada en la vecindad del E_{corr} . Esta permite conocer la densidad de corriente del proceso de corrosión, parámetro fundamental que permite definir la velocidad de corrosión mediante la segunda ley de Faraday^{7, 8}.

La metodología de R_p es conocida como resistencia de polarización lineal^{4, 11, 12}.

1.2.0 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE)

La técnica de impedancia electroquímica ha encontrado una amplia aplicación en: estudios de corrosión, evaluación de la capacidad protectora de recubrimientos y en la investigación de productos químicos formadores de película, ha demostrado ser la más prometedora para separar los distintos fenómenos elementales que tienen lugar en la interfase metal electrolito¹³. En corrosión, la impedancia utiliza señales de corriente alterna muy pequeñas que no alteran las propiedades del electrodo, esta técnica proporciona datos de velocidad y mecanismos del proceso de corrosión, además presenta una gran ventaja con respecto a las técnicas electroquímicas de corriente directa en mediciones de corrosión con electrolitos de baja conductividad¹⁴.

La impedancia electroquímica es la relación del potencial y corriente alterna de baja amplitud aplicada en un rango de frecuencia sobre un electrodo de trabajo (ET), la respuesta del sistema es registrada por el equipo de medición, que procesa las señales en potencial-tiempo y corriente-tiempo dando como resultado final una serie de impedancias y frecuencias que en conjunto representan el espectro de impedancia electroquímica.

En términos del dominio de frecuencia sinusoidal del estado estacionario, la función de transferencia o perturbación arbitraria se establece de la siguiente manera¹⁵:

$$H(j\omega) = \frac{F[V(t)]}{F[I(t)]} = \frac{V(j\omega)}{I(j\omega)} \quad [1]$$

Donde F es la transformada de Fourier y V(j ω) y I(j ω) son el voltaje y corriente sinusoidales, la ecuación [1] representa una función de transferencia que puede identificarse como una impedancia Z(j ω); Porque los elementos Z(j ω) y H(j ω) son cantidades vectoriales y números complejos que poseen magnitud y ángulo de fase.

En corriente alterna la impedancia (Z) es la resistencia eléctrica¹⁶ y en corriente directa la resistencia esta definida por la ley de Ohm, que aplicada a los dos casos de corriente se tiene:

En corriente directa:

$$V = I R \quad [2]$$

y para una señal de corriente alterna (ca)

$$V = I Z \quad [3]$$

donde:

Z = impedancia del sistema (ohms)

I = corriente eléctrica (A)

V = Voltaje (V)

El comportamiento del voltaje y corriente alterna es en forma de ondas sinusoidales que se caracterizan por tener una amplitud, una frecuencia y un ángulo de fase.

Una señal de corriente presenta la siguiente forma, en la que se observa un ángulo de desfaseamiento (ϕ)

$$i = I_m \text{sen}(\omega t + \phi) \quad [4]$$

donde:

I_m = amplitud máxima de la corriente

ω = frecuencia angular (radianes/seg)

t = tiempo (seg)

ϕ = ángulo de fase (grados)

La frecuencia angular (ω) se relaciona de la siguiente manera

$$\omega = 2 \pi f \quad [5]$$

$$f = \frac{1}{T} = \left(\frac{\omega}{2\pi} \right) \quad [6]$$

f = frecuencia (Her)

T = periodo (seg.)

Para la señal de respuesta en voltaje se tiene:

$$v = V_m \text{sen}(\omega t) \quad [7]$$

donde:

V_m = amplitud máxima de la señal de voltaje.

Otra forma de representar ondas sinusoidales de corriente alterna es a través de un fasor o vector en el plano complejo¹⁷, el vector se hace girar en dirección contraria a las manecillas del reloj a una velocidad angular constante, el movimiento produce una proyección horizontal que presenta la forma de una función sinusoidal, como se muestra en la figura 2.

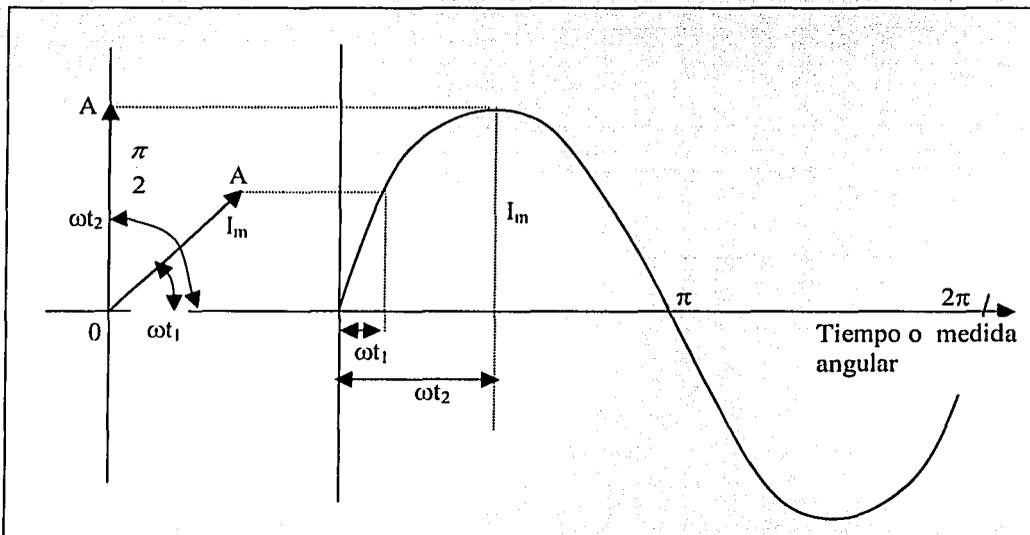


Fig. 2 - La proyección de un vector rotatorio representa una onda sinusoidal

De acuerdo a lo anterior [Ec.1] la impedancia es un número complejo que puede escribirse de la siguiente manera¹⁶

$$Z(j\omega) = Z' - jZ'' \quad [8]$$

Donde Z' y Z'' son los términos real e imaginario respectivamente de la impedancia que dependen de la frecuencia, en tanto $j = \sqrt{-1}$; Del plano complejo (figura 3) se deduce la magnitud del módulo de impedancia $|Z(j\omega)|$ y el ángulo de fase (ϕ)

$$|Z(j\omega)| = \sqrt{Z'^2 - jZ''^2} \quad [9]$$

$$\tan \phi = -\frac{Z''}{Z'} \quad [10]$$

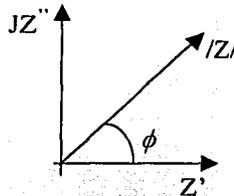


Fig. 3 - Representación del vector de impedancia en el plano complejo

Las componentes de la impedancia de acuerdo al plano complejo (Figura 3), se tienen:

Componente real (Z')

$$Z' = |Z| \cos \phi \quad [11]$$

Componente imaginaria (Z'')

$$Z'' = |Z| \sin \phi \quad [12]$$

Para relacionar matemáticamente el voltaje y la corriente en un circuito de corriente alterna se requiere una función especial, que recibe el nombre de impedancia del circuito, definida por la razón $\frac{V_m}{I_m}$ y se expresa en unidades de ohmios¹⁷.

El ángulo de fase asociado con la impedancia (Z), si es positivo define el adelanto del potencial con respecto a la corriente.

Las expresiones de impedancia para una resistencia, un capacitor e inductor como elementos puros se presentan a continuación.

Para el caso de una resistencia pura, la respuesta de potencial se describe con la ley de Ohm donde la resistencia es igual a la impedancia. En términos vectoriales o de fasores se tiene un ángulo de fase igual a cero¹⁶.

$$Z' = R$$

$$Z'' = 0$$

$$Z_R = R$$

[13]

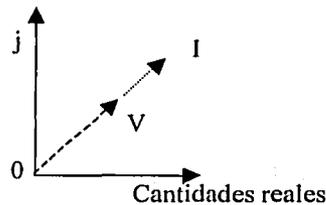


Fig. 4- Representación fasorial de la corriente y potencial en un resistor, el ángulo de fase es 0°.

En un capacitor se tiene:

$$v = V_m \text{sen}(\omega t) = \frac{q}{C} \quad [7]$$

derivando la ecuación anterior se obtiene:

$$\frac{dq}{dt} = V_m \omega C \cos(\omega t) \quad [14]$$

$$i = \frac{V_m}{\omega C} \text{sen}(\omega t + 90^\circ) = I_m \text{sen}(\omega t + 90^\circ) \quad [15]$$

En la representación fasorial de la corriente y potencial de un capacitor se observa que la corriente se adelanta un ángulo de fase de 90° con respecto al voltaje, esto se confirma en la siguiente expresión que es idéntica a la Ecuación 15.

$$i = \frac{\Delta E}{x_c} \text{sen}\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) \quad [16]$$

esta ecuación tiene la forma de la ley de Ohm donde la reactancia capacitiva¹⁶ X_c ha remplazado a ωC de modo que la impedancia capacitiva (Z_c) corresponde a la [Ec 17]

$$Z' = 0$$

$$Z'' = \frac{1}{j\omega C}$$

$$Z_c = \frac{1}{j\omega C}$$

[17]

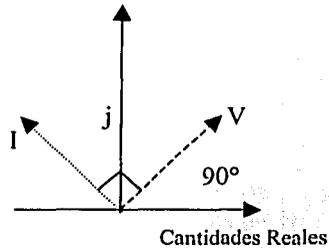


Fig. 5 - Representación fasorial de la corriente y voltaje en un capacitor, la corriente desfasada 90° con respecto al potencial.

La impedancia de un inductor Z_L se expresa de la siguiente manera

$$Z' = 0$$

$$Z'' = j\omega L$$

$$Z_L = j\omega L$$

[18]

La impedancia de una inductancia hace que la corriente se retrase en 90° con respecto al voltaje.

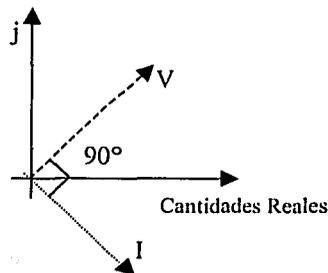


Fig. 6 - Representación fasorial de la corriente y voltaje en un elemento inductor.

Una inductancia actúa de manera semejante a una resistencia, a fin de impedir el flujo de corriente alterna.

En el dominio del tiempo la relación entre voltaje y corriente esta dado por:

$$V = L \frac{dI}{dt} \quad [19]$$

y en el dominio de frecuencia se define como:

$$V = j\omega LI \quad [20]$$

Donde :

L = Inductancia (Henris)

ω = Frecuencia angular (Radianes/seg.)

I = Corriente Alterna (A)

En resumen la resistencia corresponde a un punto sobre el eje real positivo. Una inductancia o reactancia inductiva X_L se representa por un punto sobre el eje imaginario positivo, mientras que una capacitancia o reactancia capacitiva X_C estará representada por un punto sobre el eje imaginario negativo. En general una impedancia compleja jZ se encontrará sobre el primero o el cuarto cuadrante del plano complejo, según los elementos que integran el circuito.

El argumento de la forma polar de impedancia esta comprendido según lo anterior entre $\pm 90^\circ$

o bien $\pm \frac{\pi}{2}$ radianes.

1.2.1 Impedancia de la interfase metal-electrolito

La impedancia de la interfase metal/electrolito es una combinación de la resistencia óhmica del sistema R_s , la capacitancia de la doble capa electroquímica C_{dl} y la reacción del electrodo Z_f , denominada impedancia faradaica. Que consiste de una combinación de las impedancias de transferencia de carga R_{tc} y de masa de las especies oxidadas y reducidas¹³.

$$Z_f = R_{tc} + (Z_{m,O} + Z_{m,R}) \quad [21]$$

La impedancia debida al transporte de masa se representa por la impedancia de Warburg, Z_W

$$Z_W = Z_{m,O} + Z_{m,R} \quad [22]$$

Por lo tanto la impedancia faradaica a un potencial dado es

$$Z_f = R_{tc} + Z_W \quad [23]$$

En condiciones de equilibrio, la intensidad de corriente y potencial del electrodo depende de:

$$i = i(E, C_O, C_R)$$

$$E = E(i, C_O, C_R)$$

donde:

C_O = Concentración de las especies oxidadas

C_R = Concentración de las especies reducidas

La resistencia de transferencia de carga (R_{tc}), esta dada por

$$R_{tc} = \left(\frac{\partial E}{\partial i} \right)_{C_O, C_R} \quad [24]$$

y se puede expresar de la siguiente manera

$$R_{tc} = \left(\frac{RT}{n^2 F^2 k} \right) \left(\frac{1}{C_O^\alpha C_R^{1-\alpha}} \right) \quad [25]$$

Donde

T = Temperatura absoluta

R = Constante de los gases reales^{36, 37}

F = Constante de Faraday

n = Cambio de valencia en el proceso de oxido reducción

α = Coeficiente de transferencia

k = Constante de velocidad de reacción

La impedancia faradaica de un sistema electroquímico controlado por transferencia de carga y masa tomando en cuenta la ecuación [Ec. 23] se tiene:

$$Z_f = R_{tc} + (1-j) \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \quad [26]$$

$$Z_w = \left(\frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - j \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \right) \quad [27]$$

Donde σ representa el coeficiente de Warburg que está relacionado con parámetros fisicoquímicos y electroquímicos^{18, 22}.

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2} \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{1}{C_O \sqrt{D_O}} + \frac{1}{C_R \sqrt{D_R}} \right) \quad [28]$$

σ = Coeficiente de Warburg en el potencial de equilibrio o de corrosión (ohms*cm²*s^{-1/2})

D_O = Coeficiente de difusión de la especie oxidada

D_R = Coeficiente de difusión de la especie reducida

Randles en 1947, dio a conocer por primera vez la relación de impedancia faradaica, tomando en cuenta la capacitancia de la doble capa (C_{dl}) y la resistencia óhmica (R_s) a través de la siguiente relación

$$Z_f = R_s + \frac{1}{j\omega C_{dl} + (R_{tc} + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - j\frac{\sigma}{\sqrt{\omega}})^{-1}} \quad [29]$$

separando la parte real de la imaginaria en la ecuación anterior de impedancia se tiene

$$Z_f = R_s + \frac{R_{tc} + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}}{(C_{dl}\sigma\sqrt{\omega+1})^2 + C_{dl}^2\omega^2(R_{tc} + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}})^2} - j \frac{aC_{dl}(R_{tc} + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}})^2 + \sigma^2 C_{dl} + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}}{(C_{dl}\sigma\sqrt{\omega+1})^2 + C_{dl}^2\omega^2(R_{tc} + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}})^2} \quad [30]$$

R_s = Resistencia del electrolito o resistencia óhmica del sistema (ohms)

R_{tc} = Resistencia de transferencia de carga (ohms)

C_{dl} = Capacitancia de la doble capa (F/cm²)

Z_w = Impedancia de Warburg

ω = frecuencia angular (Radianes/seg)

La ecuación 30 representa la impedancia faradaica del circuito de Randles, figura 7.

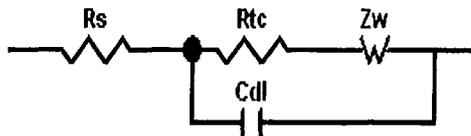


Fig. 7 - Circuito de Randles, relaciona la resistencia óhmica del sistema (R_s), capacitancia de la doble capa (C_{dl}) y la reacción del electrodo (R_{tc}) o transferencia de carga e impedancia debida a procesos difusionales Z_w .

En un diagrama de Nyquist, como el que se presenta en la figura 8 de un estudio de corrosión, se observa que a bajas frecuencias se presentan los procesos faradaicos acompañados de difusión y de adsorción en el electrodo de trabajo. En cambio, a altas y medianas frecuencias, se presentan los procesos no faradaicos^{18, 19}.

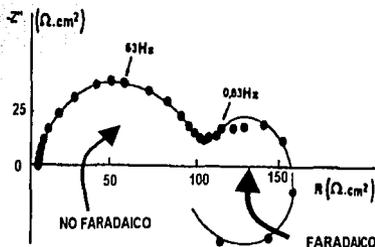


Fig. 8 - Diagrama de Nyquist, localización de zonas de los procesos faradaicos y no faradaicos.

1.2.2 Diagramas de Impedancia Electroquímica

Estos diagramas permiten obtener en forma gráfica parámetros cinéticos y mecanismos del proceso de corrosión. Los datos que conforman los diagramas de impedancia electroquímica están referidos a un rango de frecuencia y a una amplitud. Constituyen una serie de valores de impedancia real (Z') e imaginaria (Z'') y el módulo de la impedancia $|Z|$ con el correspondiente ángulo de fase (ϕ), las representaciones gráficas de estos valores se realizan mediante los diagramas de Nyquist y Bode, que constituyen los diagramas de impedancia electroquímica.

1.2.3 Diagrama de Nyquist

El diagrama de Nyquist¹⁸, también conocido como diagrama de plano complejo, es por lo general un semicírculo o fusiones de varios semicírculos, representa la parte imaginaria (jZ'') contra la parte real de la impedancia (Z') figura 9, para cada punto de impedancia del gráfico le corresponde una frecuencia, aunque ésta no se representa en este diagrama.

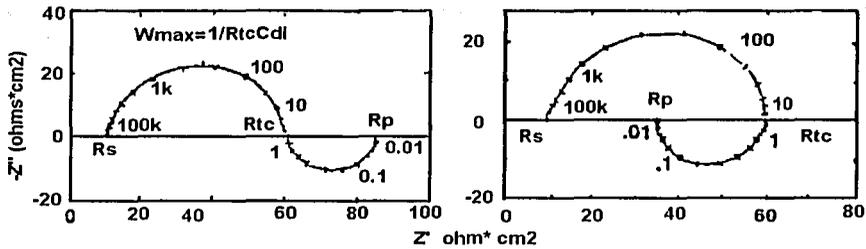


Fig. 9 - Diagrama de Nyquist

1.2.4 Diagrama de Bode

Este diagrama representa diferentes parámetros de la impedancia contra la frecuencia, los diagramas de Bode²⁰ más comunes son:

a) Logaritmo de base 10 del módulo de la impedancia $|Z|$ contra el logaritmo de base 10 de la frecuencia f (Hz)

b) Ángulo de fase (ϕ) contra el logaritmo de base diez de la frecuencia f (Hz)

A diferencia de los gráficos de Nyquist, las representaciones de Bode contienen mayor información de un ensayo de EIE.

Un ejemplo de los diagramas de Bode se presentan en la figura 10.

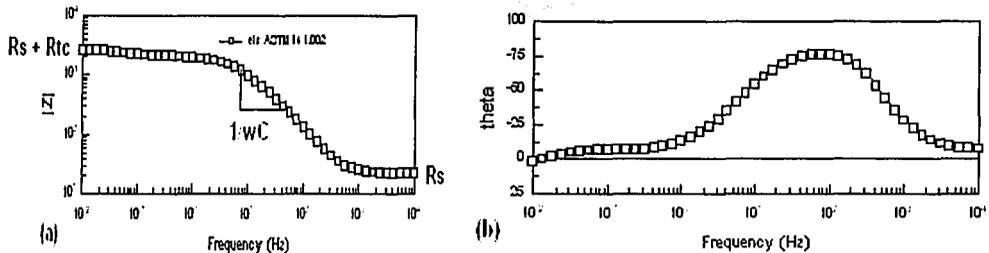


Fig. 10 - Diagramas de Bode, a) Representa el módulo de la impedancia $|Z|$ (ohms - cm^2) vs $\log f$ (Hz) b) representa el ángulo de fase ϕ (grados) vs $\log f$ (Hz)

Análisis gráfico

De los diagramas de impedancia se obtienen en forma directa algunos parámetros que permiten conocer en forma separada la contribución de los diferentes procesos que intervienen en el fenómeno de corrosión.

Así del diagrama de Nyquist figura 9, la resistencia de la solución R_s se obtiene en el límite o intercepción de alta frecuencia en la escala de impedancia real Z' . La resistencia de transferencia de carga R_{tc} se determina entre los límites de alta y baja frecuencia en la escala de impedancia real Z' , en tanto la capacitancia de la doble capa electroquímica C_{dl} , se calcula conociendo los valores de frecuencia máxima del semicírculo de Nyquist (f_{max}) y el valor de la R_p , conforme a la siguiente ecuación:

$$\omega_{max} = 2\pi f_{max} = \frac{1}{R_p C_{dl}} \quad [31]$$

La resistencia a la polarización R_p se determina en el límite de la baja frecuencia²¹ en el diagrama de Nyquist (figura 9).

En el diagrama de Bode se identifican por forma y posición de la curva la presencia de elementos eléctricos, como es el caso de resistencias que se identifican como mesetas horizontales, los capacitores se identifican como pendientes negativas y los inductores pendientes positivas, figura 10(a)

1.2.6 Circuitos eléctricos equivalentes

Los espectros de impedancia electroquímica obtenidos en los estudios de corrosión son analizados mediante circuitos eléctricos compuestos por elementos tales como resistencias, capacitores e inductores etc. combinados de forma tal que reproducen los espectros experimentales. Estos circuitos son denominados “circuitos eléctricos equivalentes”^{18, 23}.

Los circuitos eléctricos equivalentes constituyen la segunda opción de análisis de resultados de la técnica de EIE. Son una herramienta adicional que permiten obtener mediante la combinación de elementos pasivos (resistencias, capacitancias, inductores, etc.) la misma respuesta que produce en forma experimental un proceso de corrosión en un determinado intervalo de frecuencia.

Una de las grandes bondades de esta técnica es que los diferentes elementos del circuito eléctrico pueden asociarse a los procesos que se presentan en el fenómeno de corrosión.

Durante el ajuste del circuito equivalente a los datos experimentales se puede encontrar un número infinito de arreglos que cumplen con el ajuste, sin embargo existe una condición esencial para la selección del circuito. Esta condición refiere que el circuito equivalente debe tener una interpretación física del proceso de corrosión.

La mayoría de los circuitos eléctricos equivalentes representan un sistema electroquímico controlado por la transferencia de carga y masa, esta relación la dio por primera vez Randles¹³ en 1947 y la representó mediante el circuito que hoy lleva su nombre (figura 7)

Los parámetros que se obtienen a través de los circuitos equivalentes son los que se mencionan a continuación:

1.2.7 Resistencia de la solución, R_s

Resistencia de la solución o electrolito, es la resistencia ohmica del sistema debida a la naturaleza del electrolito y a la resistencia de la interfase electrodo-electrolito.

$$Z_{\omega \rightarrow \infty}(\omega) = R_s \quad [32]$$

1.2.8 Resistencia a la transferencia de carga, R_{tc}

Es la resistencia debida propiamente a la transferencia de carga de las especies REDOX. Esta resistencia depende de la constante de velocidad electroquímica (k) y del coeficiente de transferencia electrónica (α)^{13, 24}.

1.2.9 Resistencia a la Polarización R_p

La resistencia de polarización (R_p) está definida como el límite de la baja frecuencia en la impedancia real del diagrama de Nyquist^{7, 21} figura 9, representa todas las resistencias del sistema electroquímico en estudio.

$$Z_{\omega \rightarrow 0}(\omega) = R_s + R_p \quad [33]$$

$$R_p = Z_{\omega \rightarrow 0} - Z_{\omega \rightarrow \infty} \quad [34]$$

1.2.10 Capacitancia de doble capa, C_{dl}

Al introducir un metal en una disolución se forma en la interfase metal-electrolito una orientación o separación de cargas, formada por los iones de la disolución y las cargas del metal, que dan origen a la doble capa electroquímica. Esta disposición tiene la capacidad de almacenar cargas eléctricas con respecto a la masa de la disolución, generando un campo eléctrico entre la doble capa. Esta capacidad es característica de un condensador eléctrico^{18, 25}.

1.2.11 Proceso de difusión

El proceso de difusión es el resultado de la transferencia de masa debido a un gradiente de concentración. En algunos sistemas el proceso de difusión genera una impedancia llamada impedancia de Warburg^{25, 26} (Z_w)

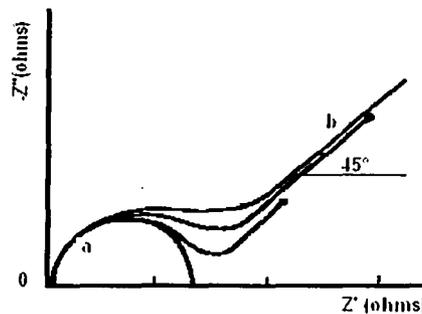
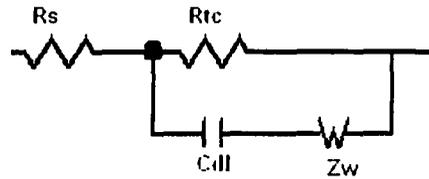


Fig. 11 - Diagrama de Nyquist del circuito equivalente mostrado en la figura 12, **a** representa una difusión finita de Warburg, **b** representa una difusión infinita de Warburg a través del espesor de la película.



R_s = Resistencia de la solución

R_{tc} = Resistencia de transferencia de carga

C_{dl} = Capacitancia de doble capa

Z_w = Impedancia de Warburg

Fig. 12 - Circuito Eléctrico Equivalente de una reacción simple de transferencia de carga, asociado a un proceso difusional de Warburg.

1.2.12 Elemento de Fase Constante (CPE)

En electroquímica frecuentemente se encuentran en los circuitos eléctricos equivalentes elementos con características entre capacitor y resistencia, los que son conocidos como elementos de fase constante y cuyas siglas en inglés son CPE, las cuales se utilizan en los ajustes de los datos de impedancia con semicírculos deprimidos, en los que el capacitor es remplazado por un CPE para un ajuste de mejor calidad.

El elemento de fase constante es una función que está definida por dos valores, el CPE-T y el CPE-P. La impedancia de un CPE se expresa de la siguiente forma^{18, 43}.

$$Z = Z_0(j\omega)^{-n} \quad [35]$$

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_0(j\omega)^n} \quad Z_0 = Z(j\omega)^{-n}$$

Las unidades de CPE son: $(S m^{-2})(s^{-1})^{-n} = S m^{-2} s^n \equiv \frac{mho}{m^2} s^n$

Donde: $S = \frac{1}{\Omega} \equiv Siemens$

m = metros

s = segundos

donde Z_0 es la admitancia $(1/Z)$ a $\omega = 1 \text{ rad/s}$

Si $n = 0$, entonces el CPE se comporta como una resistencia donde $R = Z_0$

Cuando $n = 1$, el CPE se comporta como un capacitor y la ecuación [35] toma la forma de un capacitor $C = 1/Z_0$

El mejor ejemplo de CPE se encuentra en la impedancia de Warburg o difusional, cuando, se produce en el diagrama de Nyquist una línea recta con pendiente de 45° . Los orígenes físicos de los semicírculos deprimidos aún no son claros y aún el significado del valor de n es incierto. Las depresiones de los semicírculos se asocian a fenómenos de superficie o procesos de solución tales como adsorción/desorción, crecimiento de película o efectos difusionales y textura de superficie.

1.2.13 Inductores (L)

Los inductores son elementos que actúan de manera semejante a una resistencia, a fin de impedir el flujo de corriente alterna, es un elemento que almacena energía en forma de cargas en su campo magnético³⁸.

1.2.14 Correlación de parámetros de EIE y velocidad de corrosión.

La impedancia electroquímica se basa para determinar la velocidad de corrosión en los principios de la técnica de resistencia a la polarización (R_p) de corriente directa²⁷, tomando en cuenta que la perturbación del electrodo de trabajo se realiza muy próximo al E_{corr} con señales de baja amplitud y frecuencia que no producen cambios en la superficie del electrodo, por lo que la impedancia electroquímica trabaja dentro de la respuesta de linealidad del sistema.

Stern y Geary^{4, 10, 11, 28} demostraron que existe una relación lineal entre la corriente directa aplicada y el potencial cercano al E_{corr} , a la que definieron Resistencia de polarización (R_p).

$$R_p = \left(\frac{dE}{di} \right)_{\Delta E \rightarrow 0} \quad [36]$$

Dado que la R_p es la derivada de una curva de polarización, representa la tangente a esa curva en el E_{corr} . Esta se obtiene experimentalmente al polarizar un electrodo de trabajo en el orden $\pm 20 \text{ mV}$ respecto al E_{corr} . El gráfico de esta polarización lineal (E vs i), representa una línea recta cuya pendiente corresponde a la R_p .

Una segunda forma de conocer la R_p es mediante la i_{corr} y las pendientes de Tafel que se relacionan de la siguiente manera.

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{b_a b_c}{2.303(i_{corr})(b_a b_c)} \quad [37]$$

$$B = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \quad [38]$$

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad [39]$$

i_{corr} = Densidad de corriente de corrosión (mA/cm²)

B = Constante de Stern y Geary (Volts)

b_a = Pendiente anódica de Tafel (Volts/década)

b_c = Pendiente catódica de Tafel (Volts/década)

En el caso donde una de las reacciones (anódica, catódica) es controlada por difusión, la constante de Stern y Geary se calcula por la siguiente relación:

$$B = \frac{b}{2.303} \quad [40]$$

Donde

b = representa la pendiente de Tafel del proceso controlado por activación (Volts/década)

Uno de los parámetros que proporciona la técnica de EIE es el dato de resistencia de polarización R_p que aplicado a la ecuación [39] determina la i_{corr} , misma que permite determinar la velocidad de corrosión en mm/año o milésimas de pulgadas por año (mpa), según el caso, aplicando la segunda ley de Faraday^{7, 18, 29}.

C A P Í T U L O 2

D E S A R R O L L O

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

En este capítulo se presenta el trabajo experimental realizado en laboratorio con tres muestras de ánodos galvánicos de aleación comercial base magnesio, identificadas como muestras M1, M2 y M3, mismas que fueron evaluadas respectivamente en NaCl al 3% y en la solución saturada de $Mg(OH)_2$ y $Ca_2SO_4 \cdot 2H_2O$ ³⁰.

El desarrollo experimental de este trabajo, comprende las siguientes etapas:

- 2.0 - Determinación de la composición química
- 2.1 - Capacidad de drenaje de corriente (Rendimiento electroquímico) A-h/lb, de acuerdo a la norma mexicana³¹ NMX-K-109-1977 y a la recomendación de ASTM³⁰ G-97-97.
- 2.2 - Determinación del potencial de corrosión a circuito abierto (E_{corr} vs t).
- 2.3 - Curvas de extrapolación de Tafel.
- 2.4 - Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE):
 - a) A potencial de corrosión (E_{corr}) de las muestras M1, M2 y M3, en NaCl 3% y en la solución de ASTM G-97-97.
 - b) Aplicando sobrepotencial anódico de 85, 145 y 200 mV en NaCl al 3% únicamente a la muestra M1.

Las pruebas electroquímicas se realizaron bajo las condiciones de aireación natural, en forma estática y a temperatura ambiente de laboratorio, utilizando siempre el electrodo de referencia de calomel saturado (SCE).

Las probetas de magnesio o electrodos de trabajo utilizados en los experimentos de las etapas de polarización de Tafel y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE), se maquinaron en forma cilíndrica montadas en baquelita, dejando expuesta al ambiente una área, la que se indica en la siguiente tabla:

Muestra	Área (cm ²)
M1	1.998
M2	1.00
M3	0.90/0.8195

Tabla 1 - Área de exposición de los electrodos de trabajo utilizados en las etapas 2.2 a la 2.4 del desarrollo de pruebas de laboratorio.

La preparación de la superficie metálica de los electrodos de trabajo se efectuó hasta la lija de grado 600 de carburo de silicio y el desengrasado se realizó con acetona y enjuagadas con agua destilada, e inmediatamente fueron introducidas en el electrolito de prueba para evitar la formación de óxidos en la superficie por contacto con el medio ambiente.

2.0 Determinación de la composición química

Se determinó la composición química de las tres muestras de ánodos de magnesio mediante la técnica de absorción atómica.

2.1 – Capacidad de drenaje de corriente de acuerdo a la norma mexicana NMX-K-109-1977 y a la recomendación de ASTM G-97-97.

EL desarrollo de esta etapa consistió en evaluar una serie de ánodos comerciales de aleación de magnesio, para determinar su capacidad de drenaje de corriente en (A-h)/lb, con base a la recomendación de ASTM G-97-97 “Standard Test Method for Laboratory Evaluation of Magnesium Sacrificial Anode Test Specimens for Underground Applications³⁰” y con la Norma Oficial Mexicana NMX-K-109-1977 “Anodos de Magnesio Empleados en Protección Catódica³¹”, con el propósito de obtener tres muestras de ánodos con eficiencias o rendimiento electroquímico del orden de 50, 30 y 20%. Una vez que se obtuvieron las muestras de ánodos con estas características, se identificaron respectivamente como M1, M2 y M3.

2.2 – Determinación del potencial de corrosión a circuito abierto (E vs t)

En esta etapa se determinó a las muestras de ánodos su potencial de corrosión (E_{COR}), a circuito abierto en función del tiempo en los electrolitos referidos, usando como electrodo de referencia calomel saturado, ECS.

El montaje experimental consistió de una celda electroquímica típica de tres electrodos, el de trabajo (ET) que representa la muestra de magnesio, como electrodo auxiliar (EA) se utilizó una barra de grafito de alta densidad, en el caso del electrodo de referencia (ER) se usó uno de calomel saturado montado sobre un capilar de Luggin. El volumen del electrolito utilizado fue de 750 ml. La celda electroquímica se conectó a un potencióstato-galvanostato marca GILL AC marca ACM con número de serie 772 acoplado a una PC. Las lecturas

de potencial de corrosión se realizaron una por segundo. Las pruebas se interrumpieron cuando se observó un valor de potencial constante en el tiempo.

2.3 - Curvas de Polarización de Tafel.

La polarización potenciodinámica se aplicó para obtener las curvas de Tafel^{3,4,5} (E vs $\log i$). El montaje experimental corresponde al mismo que se utilizó en la etapa 2.2 de este capítulo incluso usando el mismo potencióstato. Las curvas de Tafel se realizaron una vez que se alcanzó el potencial de corrosión (E_{corr}) en estado estacionario, 6 hrs después de haber sumergido la probeta en la solución.

El barrido potenciodinámico³² se realizó de la rama catódica en dirección a la anódica a una velocidad de 10 mV/min y una amplitud de barrido de ± 300 mV CD con respecto al E_{corr} . Para el análisis de las curvas potenciodinámicas se utilizó el software de ACM Instruments versión 4.2.3 del que se obtuvieron los parámetros cinéticos: Pendientes de Tafel, densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) y potencial de corrosión.

2.4 - Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE)

Las pruebas de EIE se realizaron a potencial de corrosión con cada una de las muestras, en sus respectivos electrolitos. Para el caso de las impedancias potencióstáticas, éstas se realizaron únicamente para la muestra M1 en NaCl al 3%, a sobrepotenciales de 85, 145 y 200 mV respecto al potencial de corrosión de la muestra.

En cada una de las pruebas de impedancia se dejó que los electrodos de trabajo, muestras de ánodos de magnesio, alcanzaran el potencial de corrosión (E_{corr}) en estado estacionario (6 hrs.), para luego obtener en forma consecutiva cuatro espectros de impedancia por prueba con una pausa de dos horas entre espectro y espectro.

El montaje experimental consistió de una celda electroquímica típica de tres electrodos, el de trabajo (ET) que representa la muestra de magnesio, como electrodo auxiliar (EA) se utilizó una barra de grafito de alta densidad, en el caso del electrodo de referencia (ER) se usó uno de calomel saturado montado sobre un capilar de Luggin. El volumen del electrolito utilizado fue de 750 ml. La celda electroquímica se conectó a un Potencióstato-Galvanostato SOLARTRON modelo SI 1280B acoplado a una computadora.

Las pruebas de impedancia potenciostáticas se llevaron a cabo una vez que se alcanzó el E_{corr} en estado estacionario, (6 hrs.). Posteriormente se aplicó 10 minutos de polarización con los respectivos valores de sobre potencial, inmediatamente se corrieron las impedancias manteniendo constante el último valor de potencial de la polarización.

Las pruebas de espectroscopias de impedancia electroquímica (EIE) se realizaron en el intervalo de frecuencia de 0.01 a 10 000 Hz con una amplitud de 10 mV AC y 8 puntos de lectura por década de frecuencia¹⁶. El equipo utilizado fué un Potenciostato-Galvanostato SOLARTRON modelo SI 1280B acoplado a una computadora, los datos obtenidos de las impedancias fueron analizados con el software Zview™ y Zplot™ versión 2.1, para determinar los circuitos eléctricos equivalentes que mejor se ajustaran a los espectros de impedancia electroquímica y que representaran físicamente el fenómeno de disolución anódica del magnesio.

C A P Í T U L O 3

R E S U L T A D O S

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en las diferentes pruebas de laboratorio realizadas a las tres muestras de ánodos de magnesio, identificadas como M1, M2 y M3.

3.0 Composición Química

La caracterización química de las muestras se realizó mediante la técnica de absorción atómica. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 2, donde se incluye además la referencia de composición química que marca la norma mexicana NMX-K-109, misma que deben de cumplir los ánodos de magnesio empleados en protección catódica.

COMPOSICIÓN QUÍMICA EN % PESO		A N O D O S		
Elementos	NMX - K-109-1977	M1	M2	M3
Al	0.01 máximo	<0.01	0.01	7.12
Cu	0.02 máximo	0.001	0.001	0.13
Fe	0.03 máximo	0.01	0.002	0.06
Mn	0.5 a 1.3	0.07	0.75	0.18
Ni	0.001 máximo	0.001	0.001	0.004
Zn		0.003	0.01	3.92
OTROS	0.3 máximo			
Mg	(98.33) Balance	99.1	94.94	85.94
Total		99.20	95.71	97.35

Tabla 2 – Composición química de las muestras de ánodos de magnesio M1, M2 y M3.

De estos resultados se puede comentar lo siguiente. La muestra M1 cumple con la composición química que marca la norma mexicana K-109, a pesar del contenido de cinc, ya que éste se puede incluir en el concepto de otros, su composición está dentro del 0.3% máximo que especifica la norma. En cuanto al contenido de magnesio de las tres muestras, este se determinó mediante análisis químico y no por un simple balance de composición.

La muestra M2 presenta en su composición química todos sus elementos dentro de la especificación de norma, excepto su contenido de magnesio, el que se encuentra por debajo de lo esperado (98.33 % en peso), el cual indica que la muestra contiene más de 0.3 % en peso en el concepto de otros. De lo anterior se concluye, que la muestra M2 no cumple con la composición química que marca la norma NMX-K-109-1977.

La composición química de la muestra M3, comparada con la de referencia, se observa que todos sus elementos están fuera de especificación. Cabe mencionar que el contenido de aluminio y el concepto de otros son altos, de modo que reducen el contenido de magnesio en la muestra, por lo tanto la muestra M3 no cumple en composición química de acuerdo a la norma NMX-K-109.

3.1 Rendimiento Electroquímico

Los resultados obtenidos en las evaluaciones de la capacidad de drenaje de corriente de cada una de las muestras, con base a la norma mexicana³¹ NMX-K-109-1977 y la recomendación de ASTM G-97-97, se presentan en la tabla 3.

Muestras	Rendimiento Electroquímico (Ah/lb)		(%) Eficiencia	
	ASTM G-97-97	NMX-K109-1977	ASTM G-97-97	NMX-K109-1977
M1	547.32	564.4	54.7	56.5
M2	360.07	387.2	36.0	38.7
M3	130.51	172.86	13.0	17.28
Referencia NMX-K109-1977		500 Minimo		50 Minimo

Tabla 3 – Capacidad de drenaje de corriente (Ah/lb) de las muestras M1, M2 y M3, con base a la norma mexicana NMX-K-109-1977 y la recomendación de ASTM G-97-97.

De los resultados de la tabla 3 se aprecia que la capacidad de drenaje de corriente más alta se obtuvo con base en la evaluación de la norma mexicana NMX K-109-1977. En cuanto a los resultados obtenidos con la ASTM G-97-97 son menores manteniendo la misma tendencia que los obtenidos con la norma mexicana, esta diferencia se debe a que se utilizan electrolitos, densidades de corriente y tiempos de prueba diferentes.

De los resultados anteriores se concluye que la muestra M1 cumple con las especificaciones de calidad que marca la norma NMX K-109-1977 y las muestras M2 y M3 no cumplen con ningún parámetro de calidad de los que indica la norma mexicana.

3.2.0 Potencial de corrosión a circuito abierto

En la Figura 13 y 14 se presentan los potenciales de corrosión a circuito abierto de las muestras M1, M2, y M3, obtenidos en NaCl al 3% y en la solución de ASTM G-97-97 respectivamente.

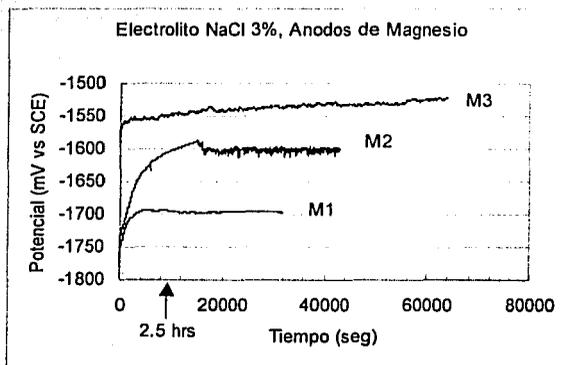


Fig. 13 - Potencial de corrosión a circuito abierto de las muestras M1, M2 y M3, en NaCl al 3%.

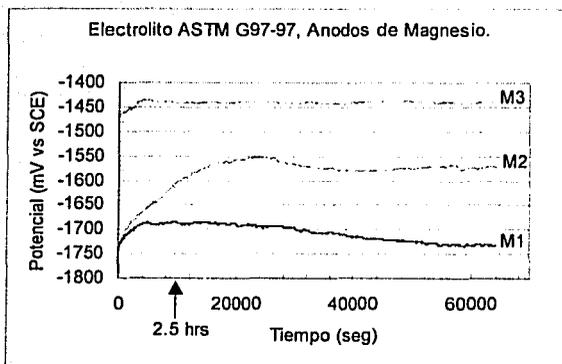


Fig. 14 - Potencial de corrosión a circuito abierto de las muestras M1, M2 y M3, en la solución de ASTM G-97-97.

3.2.1 Análisis de resultados de los potenciales de corrosión

De la figura 13 se observa que las muestras M1 y M2 en NaCl alcanzan más rápidamente un valor de potencial estable, en tanto la muestra M3 se observa que conforme transcurre el tiempo toma valores de potencial ligeramente más positivos, lo que indica que tiene tendencia a la polarización, condición no deseable en este tipo de materiales. En la figura 14 los potenciales de las muestras M2 y M3 se estabilizan en menor tiempo que la muestra M1, misma que al pasar el tiempo toma valores más negativos, lo que indica que para alcanzar su estado estacionario requiere mayor tiempo. De acuerdo a lo que se observa en las figuras 13 y 14, se elige el criterio de que a partir de 2 horas y media de haber iniciado la medición del potencial se toman todos los valores para obtener un valor promedio del potencial de corrosión a circuito abierto. Para cada una de las muestras en sus respectivos electrolitos, los valores obtenidos son los que se reportan en la tabla 4.

Muestra	NaCl 3%	ASTM G-97-97
	mV vs ECS	
M1	-1698.58	-1709.59
M2	-1600.66	-1571.89
M3	-1535.32	-1440.53

Tabla 4 - Valores promedio del potencial de corrosión a circuito abierto de las muestras M1, M2 y M3 en NaCl al 3% y en la solución de ASTM G-97-97.

De la tabla 4 se deduce que los potenciales de corrosión con valores más negativos se obtienen en Cloruro de Sodio. La diferencia de potencial entre las muestras se mantiene prácticamente constante del orden de 134.5 mV en ASTM G-97-97, mientras que en Cloruro de Sodio es de 98 y 65 mV respectivamente, lo que indica que existe aproximadamente 53 mV menos en la medición de potencial en la solución de ASTM G-97-97 que en Cloruro de Sodio. Lo que indica que en la solución de ASTM el material tiene posibilidad de desarrollar menor trabajo que se traduce en menor capacidad de drenaje de corriente o menor eficiencia.

En la tabla 5 se presentan las diferencias que existen entre los valores del potencial de corrosión de las muestras en sus respectivos medios.

Muestras	NaCl al 3%	Sol. ASTM G97-97
M1-M2	97.92	137.70
M1-M3	163.26	269.06
M2-M3	65.34	131.36

Tabla 5 – Diferencias entre los potenciales de corrosión de las muestras en sus medios de evaluación.

Se observa gráficamente (figuras 13 y 14), y en los valores de la tabla 4 que la muestra M3 tiene un valor de potencial de corrosión más electropositivo con respecto a las muestras M1 y M2, en los medios de evaluación. Cabe mencionar que la muestra M3 es la que menos cumple con la composición química. La diferencia de potencial de M3 con respecto a la muestra M1 que si cumple con la composición química es de 163.26 y 269.06 mV en NaCl y en la solución de ASTM respectivamente.

3.3.0 Curvas de Polarización de Tafel (E vs $\log i$)

Las curvas de polarización de Tafel que se obtuvieron con las muestras M1, M2 y M3 en Cloruro de Sodio al 3% y en la solución de ASTM G-97-97, se presentan en las figuras 15 y 17 respectivamente. Las curvas de las figuras 16 y 18 son las mismas que las anteriores, solo que están representadas con valores de sobrepotencial vs $\log i$ (mA/cm²).

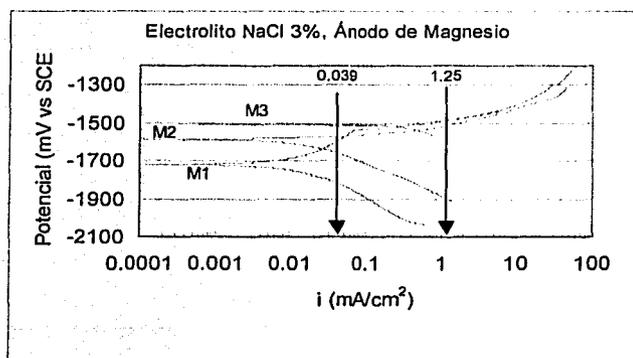


Fig. 15 - Curvas de Tafel de las muestras M1, M2 y M3 de ánodos de aleación de magnesio en NaCl al 3%.

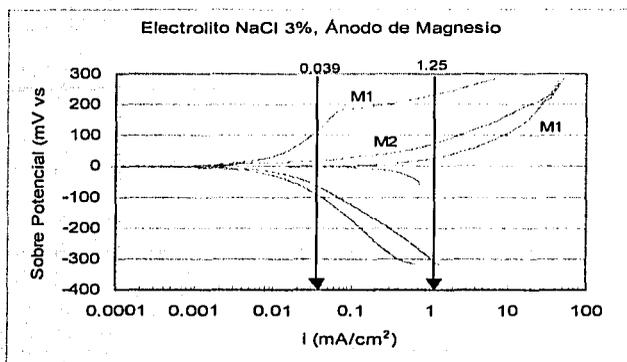


Fig. 16 - Curvas de Tafel, representadas en sobre potencial vs $\log i(\text{mA}/\text{cm}^2)$ de las muestras M1, M2 y M3 de ánodos de aleación de magnesio en NaCl al 3%.

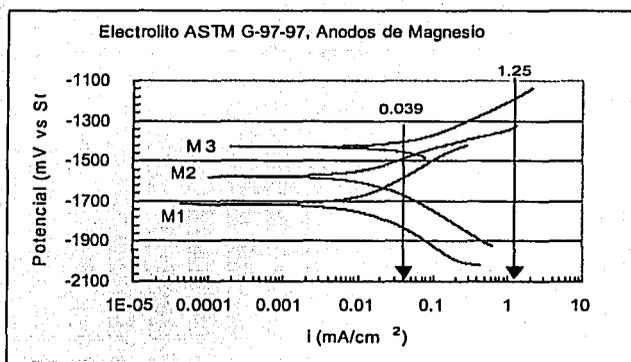


Fig.17 - Curvas de Tafel, de las muestras M1, M2 y M3 de ánodos de aleación de magnesio en solución de ASTM G-97-97.

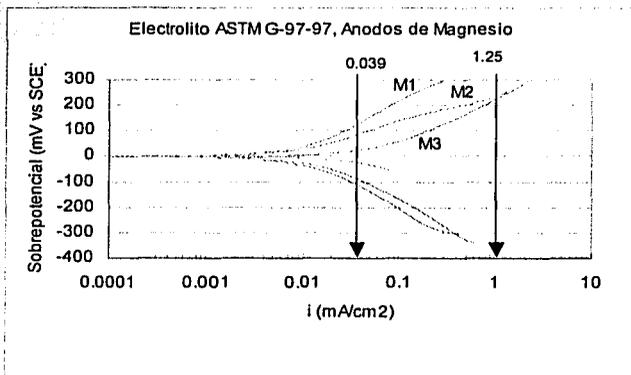


Fig.18 - Curvas de Tafel, representadas en sobre potencial vs $\log i(\text{mA}/\text{cm}^2)$, de las muestras M1, M2 y M3 de ánodos de aleación de magnesio en solución de ASTM G-97-97.

3.3.1 Parámetros de Tafel.

Los parámetros cinéticos incluidos en las tablas 6 y 7, se obtuvieron de las curvas de Tafel presentadas anteriormente.

Muestra de Ánodo	Parámetros Anódicos		Parámetros Catódicos		$E_{CORR.}$ (mV vs SCE)
	i_a (mA/cm ²)	b_a (mV/dec)	i_c (mA/cm ²)	b_c (mV/cm ²)	
Electrolito NaCl 3%					
M1	0.013	253.243	0.013	195.6105	-1719.92
M2	0.35812	116.39892	0.0154801	155.71882	-1590.17
M3	0.590	81.202	0.45077	284.5667	-1513.00

Tabla 6 - Parámetros cinéticos de Tafel correspondientes a las curvas de la figura 15 y representan a las muestras en NaCl al 3%.

Donde:

$$I_a = I_c = I_{corr} \text{ (mA/cm}^2\text{)}$$

Muestra de Ánodo	Parámetros Anódicos		Parámetros Catódicos		E_{corr}
	i_a (mA/cm ²)	b_a (mV/dec)	i_c (mA/cm ²)	b_c (mV/cm ²)	
Electrolito ASTM G-97-97					
M1	0.0079	199.4939	1.083583	208.5425	-1.719868
M2	0.0072	120.19048	0.016681	220.3687	-1.57792
M3	0.046	159.06182			-1.429684

Tabla 7 - Parámetros cinéticos de Tafel correspondientes a las curvas de la figura 17.

3.3.2 - Análisis de resultados de curvas de polarización de Tafel

El valor de 0.039 mA/cm^2 que se indica sobre las curvas de Tafel corresponde a la densidad de corriente que sugiere el método de prueba de ASTM G-97-97 para evaluar en laboratorio la capacidad de drenaje de corriente (Ah/lb) del material anódico de magnesio a utilizarse en los sistemas de protección catódica y el valor de 1.25 mA/cm^2 corresponde al recomendado por la norma oficial mexicana NMX- K. 109.

De las figuras anteriores 16 y 18 se obtuvieron los valores de la tabla 8, que representan los sobre potenciales en mV con respecto al E_{corr} de cada muestra y corresponden al punto de cruce de las densidades de corriente de 0.039 y 1.25 mA/cm^2 con la rama anódica de las curvas de Tafel.

		Sobrepotenciales	
		0.039 mA/cm ²	1.25 mA/cm ²
Medio	Muestras		
	M1		240
	M2		80
NaCl 3%	M3		30
	M1	120	
Sol. ASTM G97-97	M2	80	
	M3	20	

Tabla 8 – Sobre potenciales anódicos en mV de las curvas de Tafel (figuras 2 y 4) con respecto a las densidades de corriente de 0.039 y 1.25 mA/cm^2 .

De la tabla 8 se puede comentar lo siguiente:

Un ánodo de las características de la muestra M3, evaluado galvanostáticamente con las densidades de corriente de la norma NMX- K-109 y ASTM G-97-97, se observa en los gráficos de Tafel (fig. 16 y 18) su localización a 30 y 20 mV de sobrepotencial anódico respectivamente. De acuerdo a estos valores, la evaluación galvanostática de la muestra en los dos casos es muy próxima el E_{corr} y corresponde en ambos casos a la misma zona de Tafel.

Un ánodo de las características de la muestra M2, evaluado con las densidades de corriente de la norma NMX-K-109 y la recomendación de prueba ASTM G-97-97, se observa en los gráficos de Tafel (figuras 16 y 18) se localizan a 80 mV de sobrepotencial anódico en ambos casos. Este valor indica que la evaluación galvanostática de esta muestra se realiza en el mismo punto de la rama anódica de Tafel, a pesar de realizarse en electrolitos diferentes.

Un ánodo de las características de la muestra M1, evaluado con la densidad de corriente de la norma NMX- K-109 se observa en el gráfico de Tafel (figura 16) su localización a un sobrepotencial anódico de 240 mV, con respecto a su E_{corr} . En el caso de la evaluación galvanostática en ASTM G-97-97 del mismo ánodo, su localización esta a 120 mV de sobre potencial anódico (figura 18), esto indica que la evaluación en este medio se realiza en un 50% del valor de sobrepotencial con respecto a la evaluación que marca la norma mexicana.

Con los valores de sobre potenciales obtenidos de la muestra M1 (tabla 8) en NaCl 3% y en la solución de ASTM G-97-97, se observa que la evaluación galvanostática se realiza en zonas diferentes de la rama anódica de la curva de Tafel, por lo tanto el grado de disolución del material es diferente.

En las figuras anteriores 15 y 16 se observa, en forma clara, un desfase de las curvas de Tafel, lo que muestra que existe una densidad de corriente de corrosión diferente para cada curva o para cada muestra de ánodo. La curva de la muestra M3 se encuentra más desplazada hacia la derecha en la figura, lo que indica que tiene el mayor valor de la densidad de corriente de corrosión i_{corr} (mA/cm²), en el caso de la curva de la muestra M1 se encuentra desplazada a la izquierda de la figura, por lo tanto tiene el menor valor de la densidad de corriente de corrosión y la curva de la muestra M2 se encuentra entre las curvas de la muestra M3 y M1, esto indica que tendrá un valor intermedio [Relacion 1]. Lo anterior se corrobora con los datos obtenidos del software de ACM Instruments version 4.2.3 utilizado para determinar los parámetros cinéticos tales como: pendientes de Tafel (b_a , b_c), densidad de corriente de corrosión anódica (i_{corr}) y potencial de corrosión (E_{corr}) los que se presentan en la tabla 6 y se resumen de la manera siguiente.

$$\left(i_{corr, M1} < i_{corr, M2} < i_{corr, M3} \right)_{NaCl 3\%} \quad [1]$$

El rango de la densidad de corriente de corrosión anódica que se obtuvo en Cloruro de Sodio al 3 % fue de 0.013 a 0.590 mA/cm² y la catódica se dio en el rango de 0.13 a 0.45 mA/cm².

También del gráfico figura 15 y 16 se observan diferentes pendientes de las ramas anódicas, a mayor pendiente la presenta la muestra M1 y la menor le corresponde a la muestra M3, los valores de estas pendientes se reportan en la tabla 6.

Las figuras 17 y 18 representan las curvas de Tafel de las muestras de ánodos en solución de ASTM G-97-97, donde se observa un comportamiento relativamente similar entre las muestras

M1 y M2 en cuanto a sus posiciones relativas de sus curvas y con valores de densidad de corriente de corrosión muy cercanos [Relacion 2], de acuerdo a lo que se reporta en la tabla 7. El rango de la densidad de corriente de corrosión, que se obtuvo de las ramas anódicas fue de 0.0079 a 0.046 mA/cm² en la solución de ASTM G-97-97.

$$(i_{corr, M1} \cong i_{corr, M2} < i_{corr, M3})_{ASTM G-97-97} \quad [2]$$

Gráficamente se observa que las pendientes de las ramas anódicas muestran una tendencia a disminuir de M1 a M2 y M3 en la solución de ASTM G-97-97, figuras 17 y 18, tablas 7.

De lo expuesto se concluye de manera general que se obtiene una mayor densidad de corriente de corrosión en Cloruro de Sodio al 3% ($i_{corr NaCl 3\%}$) que en la solución de ASTM G-97-97 ($i_{corr ASTM G-97-97}$) para las muestras evaluadas [Relacion 3] por la técnica de polarización de Tafel.

$$i_{corr NaCl 3\%} > i_{corr ASTM G-97-97} \quad [3]$$

La densidad de corriente obtenida en los medios de evaluación se presenta en forma creciente para ambos casos desde la muestra M1 a la M3 [Relacion 4]

$$(i_{corr M1} < i_{corr M2} < i_{corr M3})_{NaCl} > (i_{corr, M1} \cong i_{corr, M2} < i_{corr, M3})_{ASTM G-97-97} \quad [4]$$

Los potenciales de corrosión obtenidos para cada muestra a circuito abierto y los obtenidos mediante las curvas de Tafel, se presentan en el siguiente diagrama:

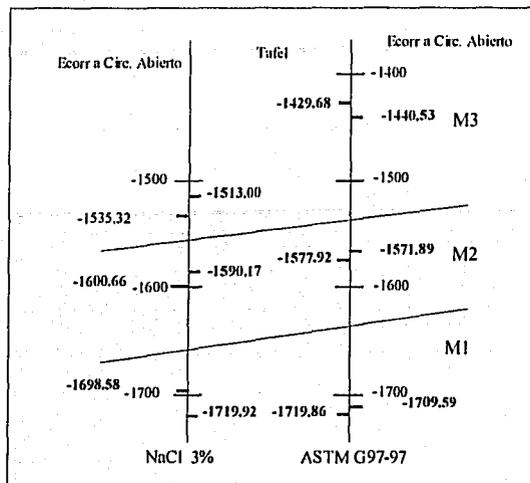


Diagrama 1 - Representación gráfica de los potenciales de corrosión (E_{corr}) de las muestras M1, M2 y M3 en NaCl 3% y en solución de ASTM G97-97, obtenidos mediante extrapolación de Tafel y a Circuito Abierto.

De los valores de E_{corr} , presentados en el diagrama anterior se observa, para el caso del Cloruro de Sodio, entre la técnica de extrapolación de Tafel y la de Circuito abierto se tiene una variación del potencial de las muestras del orden de 10 a 20 mV y para el caso de la solución de ASTM, la variación es de 6 a 11 mV. Esta pequeña variación de potencial se puede deberse muy probablemente a la falta de homogeneidad química y acabado superficial de las probetas utilizadas.

3.4.0 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE)

La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica se aplicó a tres muestras de ánodos de magnesio identificadas como M1, M2 y M3 en Cloruro de Sodio al 3% y en la solución de ASTM G-97-97, a potencial de corrosión (E_{corr})

Los resultados de las pruebas de impedancia se presentan en los diagramas de Nyquist y Bode, constituidos por cuatro espectros de impedancia que se realizaron en forma consecutiva con intervalos de 2 horas entre una y otra, identificadas como t1, t2, t3 y t4, las que representan 0,

2, 4 y 6 hrs. Respectivamente. Los espectros fueron analizados por medio de los circuitos eléctricos equivalentes, a fin de identificar los mecanismos que participan en el proceso de corrosión.

Con el propósito de complementar el estudio electroquímico de la disolución anódica del magnesio, se realizaron impedancias potenciostáticas únicamente a la muestra M1 en NaCl al 3% a sobrepotenciales de 85, 145 y 200 mV con respecto a su potencial de corrosión (E_{corr})

A manera de indicar los sobrepotenciales en la curva de Tafel de la muestra M1, se presenta la siguiente figura.

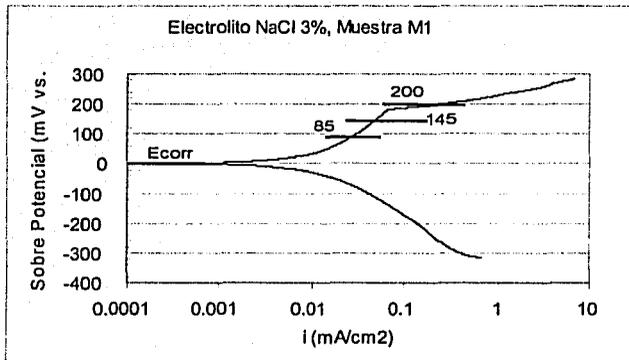


Fig. 19 - Curva de Tafel de la muestra M1 en NaCl al 3%, muestra la ubicación de los sobrepotenciales anódicos donde se realizaron las EIE potenciostáticas.

3.4.1 EIE en NaCl al 3% a E_{corr}

En este apartado se presentan los espectros de impedancia electroquímica obtenidos al valor del potencial de corrosión y los ajustes a los datos de impedancia con los circuitos eléctricos equivalentes realizados a las tres muestras de ánodos de magnesio en NaCl al 3%.

3.4.2 EIE de la Muestra M1 en NaCl al 3%.

En los siguientes diagramas de Nyquist y Bode, se presentan las impedancias de la muestra M1 en NaCl al 3% a potencial de corrosión.

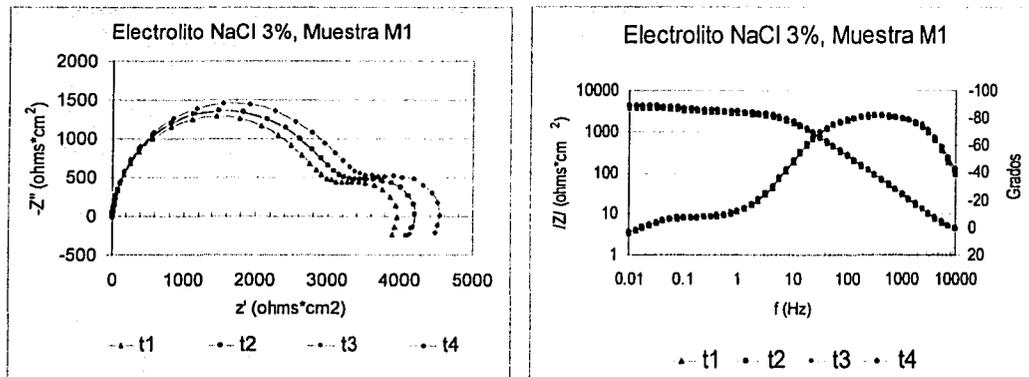


Fig.- 20 Diagrama de Nyquist y Bode, representan los cuatro espectros de impedancia en NaCl al 3% de la muestra M1, considerando el área del electrodo de trabajo (1.998 cm 2).

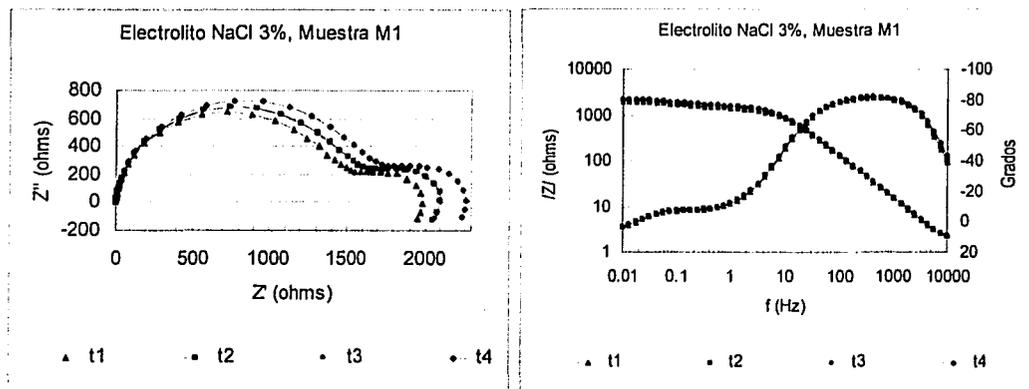


Fig. - 21 Diagrama de Nyquist y Bode, representan los cuatro espectros de impedancia electroquímica en NaCl al 3%, muestra M1, sin considerar el área del electrodo de trabajo (1.998 cm 2)

3.4.3 Circuito Eléctrico Equivalente de la muestra M1 en NaCl al 3%

De la figura 22 a la 25 se presentan en forma individual el ajuste realizado del circuito eléctrico equivalente a los espectros de impedancia electroquímica obtenidos en los tiempos t_1 , t_2 , t_3 y t_4 de la muestra M1 en Cloruro de Sodio a E_{corr} , mostrados en las figuras 20 y 21.

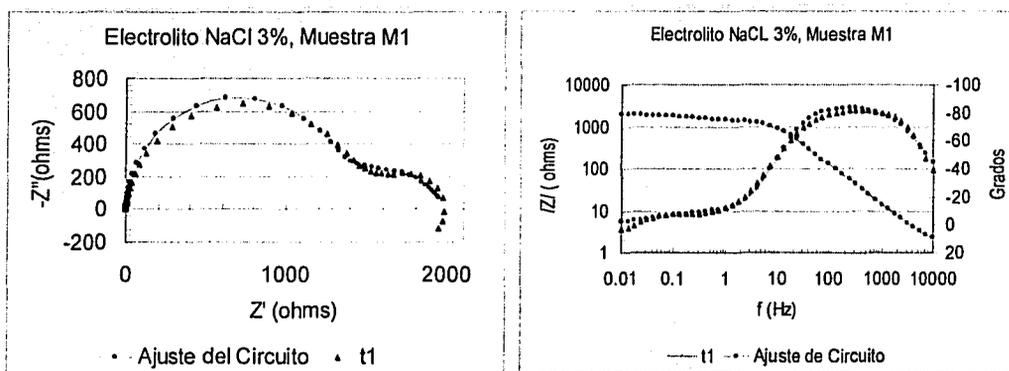


Fig. 22- Diagrama de Nyquist y Bode, Representa el ajuste del circuito eléctrico equivalente propuesto para los datos del espectro de impedancia de la muestra M1 a t_1 .

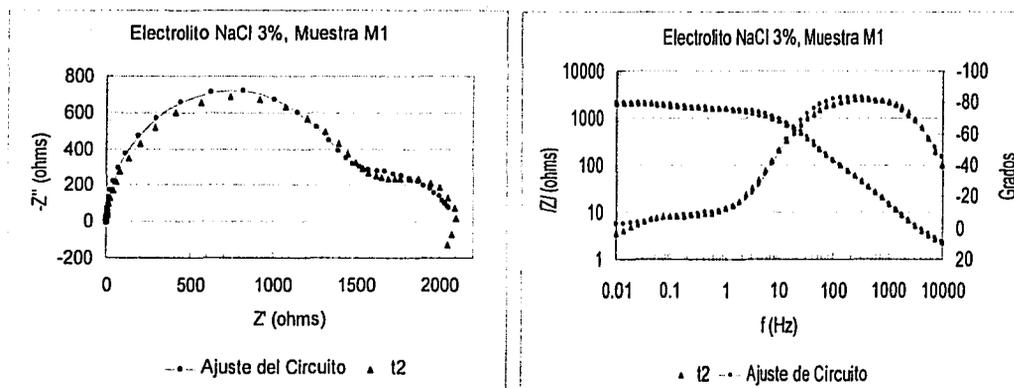


Fig. 23 - Diagrama de Nyquist y Bode, Representa el ajuste del circuito eléctrico equivalente propuesto para los datos del espectro de impedancia de muestra M1 a t_2 .

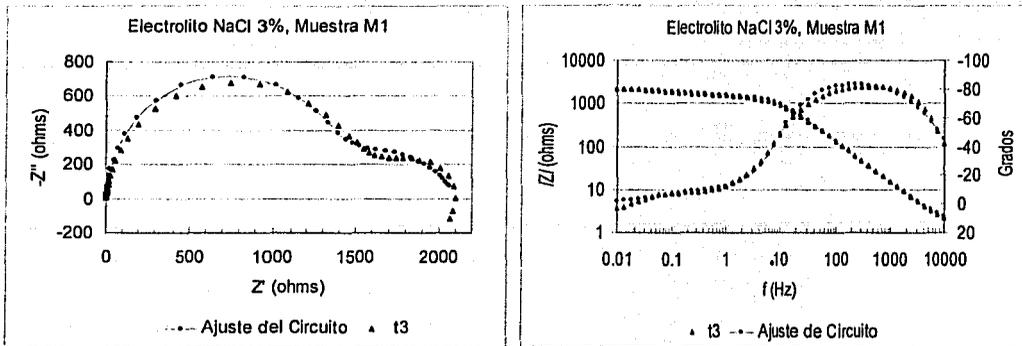


Fig. 24 - Diagrama de Nyquist y Bode, Representa el ajuste del circuito eléctrico equivalente propuesto para los datos del espectro de impedancia de muestra M1 a t3.

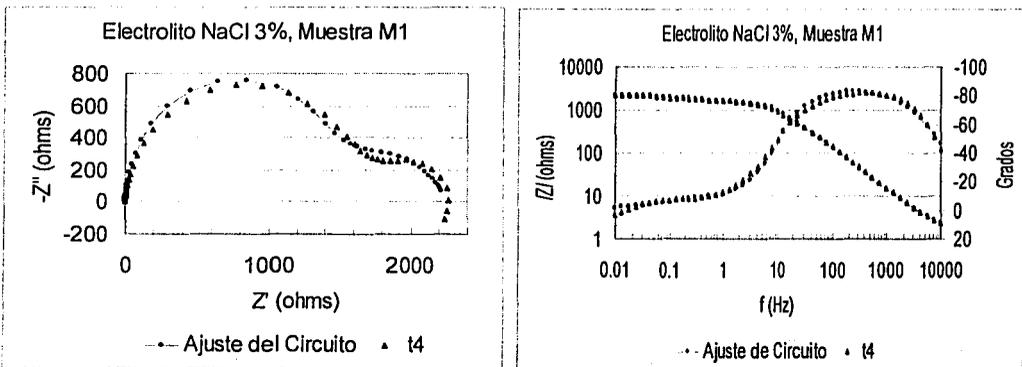


Fig. 25 - Diagrama de Nyquist y Bode, Representa el ajuste del circuito eléctrico equivalente propuesto para los datos del espectro de impedancia de muestra M1 a t4.

El circuito eléctrico equivalente que se utilizó para el ajuste de los cuatro espectros de impedancia electroquímica del ánodo de magnesio, muestra M1 en Cloruro de Sodio al 3%, es el siguiente:

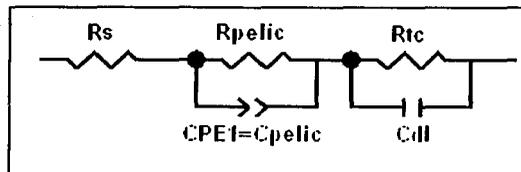


Fig. 26 - Circuito Eléctrico Equivalente utilizado en el ajuste de los cuatro espectros de impedancia electroquímica a E_{COR} de la muestra M1 en Cloruro de Sodio al 3%.

Los valores de los elementos que conforman el circuito eléctrico equivalentes (figura 26), que ajustó a los espectros de impedancia de la muestra M1 en Cloruro de Sodio, se presentan en la tabla 9.

Circ. Elect. Equiv. M1/NaCl 3%	R_s (ohms)	R_{pelic} (ohms)	C_{dl} (mF)	R_{tc} (ohms)	CPE1-T (mho s ⁿ)	CPE1-P
t1	1.257	1521	3.751E-03	429	2.392E-05	0.9017
t2	1.27	1613	3.492E-03	451.3	2.344E-05	0.9016
t3	1.202	1592	2.942E-03	478.6	2.146E-05	0.912
t4	1.147	1727	3.212E-03	507.7	2.253E-05	0.9016
PROMEDIO	1.219	1613.25	3.349E-03	466.65	2.283E-05	0.90422

Tabla 9 - Valores de los elementos del circuito eléctrico equivalente de la muestra M1 en NaCl al 3% (figura 26)

Unidades:

R_s = Resistencia de la Solución (ohms)

R_{pelic} = Resistencia de Película (ohms)

R_{tc} = Resistencia de Transferencia de Carga (ohms)

CPE1-T, CPE1 = Elemento de Fase Constante (mho sⁿ) = C_{pelic}

C_{dl} = Capacitancia de Doble Capa (mF)

C_{pelic} = Capacitancia de película de productos de corrosión (F)

t1...4 = 0, 2, 4, y 6 hrs.

Los diagramas de impedancia de la muestra M1 en NaCl al 3% (figuras 20 y 21) presentan dos semicírculos uno en alta y otro en baja frecuencia, los semicírculos presentan cierta depresión y por su forma se puede observar la presencia de elementos resistivos y capacitivos.

El circuito eléctrico equivalente (figura 26), obtenido de la muestra M1 en Cloruro de Sodio, tiene un elemento de fase constante (CPE1) y un capacitor en paralelo a una resistencia. El circuito R_{tc} - C_{dl} corresponde a bajas frecuencias y representa el proceso faradaico de transferencia de carga, el elemento de fase constante representa la capacitancia de película y por el valor del CPE1-P corresponde a un capacitor^{25, 28} producido muy probablemente por la

no homogeneidad de las velocidades de reacción sobre la superficie del electrodo, aunado a su textura de superficie^{43, 44} rugosidad y porosidad); El elemento $R_{\text{pelic-CPE1}}$ del circuito corresponde al proceso no faradaico que se presenta a altas frecuencias.

Se aprecia en las figuras 20 y 21, de igual forma en la tabla 9 que las resistencias de película y transferencia de carga aumentan al transcurrir el tiempo, esta situación se verá reflejada en la disminución de la velocidad de corrosión. La capacitancia de doble capa prácticamente se mantiene constante la que está representada por C_{dl} , mientras que la capacitancia de película formada por los productos de corrosión y representada por CPE1, el que se mantiene prácticamente constante. En la tabla 9 se presenta el valor promedio de los elementos que forman el circuito, ya que estos varían dentro de un rango pequeño.

Los valores de % de error en el ajuste de los circuitos, en este caso fueron menores al 9%.

3.4.4 EIE de la Muestra M2 en NaCl al 3%

En las impedancias de la muestra M2 en NaCl al 3%, el área del electrodo de trabajo que se utilizó fue de 1 cm^2 por lo que los diagramas de impedancia con área y sin considerar el área son los mismos. Por esta razón solo se presentan a continuación los diagramas sin considerar el área.

En la figura 27 se presentan los cuatro espectros de impedancia electroquímica obtenidos en forma consecutiva de la muestra M2 en NaCl al 3%.

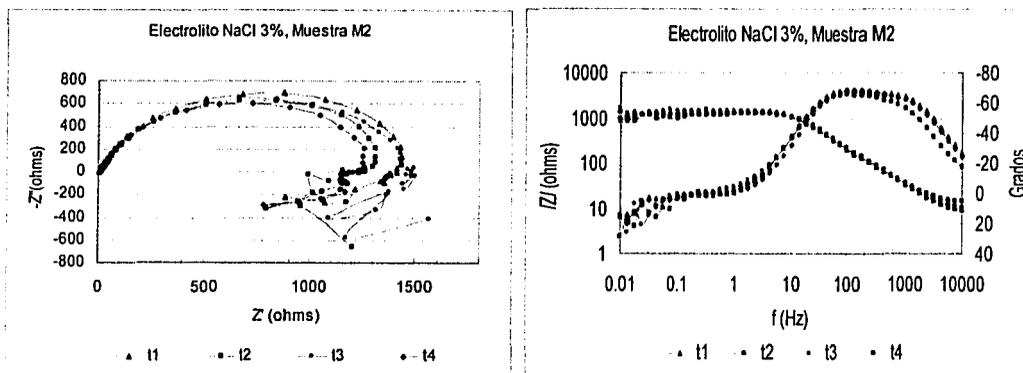


Fig. 27 - Diagrama de Nyquist y Bode, representan los espectros de impedancia electroquímica de la muestra M2 en NaCl al 3% a E_{corr} , sin considerar el área del electrodo de trabajo.

3.4.5 Circuito Eléctrico Equivalente de la muestra M2 en NaCl al 3%

Las figuras 28 a la 31, representan en forma individual los cuatro ajustes de los circuitos eléctricos equivalentes a los espectros de impedancia, obtenidos en forma consecutiva de la muestra M2 en Cloruro de Sodio al 3% a E_{corr} .

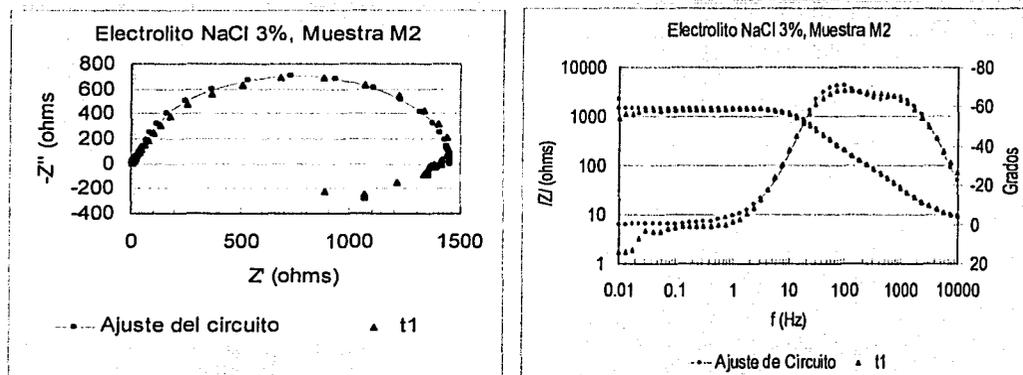


Fig. 28 - Diagrama de Nyquist y Bode, representa el ajuste del circuito eléctrico equivalente propuesto para el espectro de impedancia de la muestra M2 a t1 en NaCl al 3% a E_{corr} .

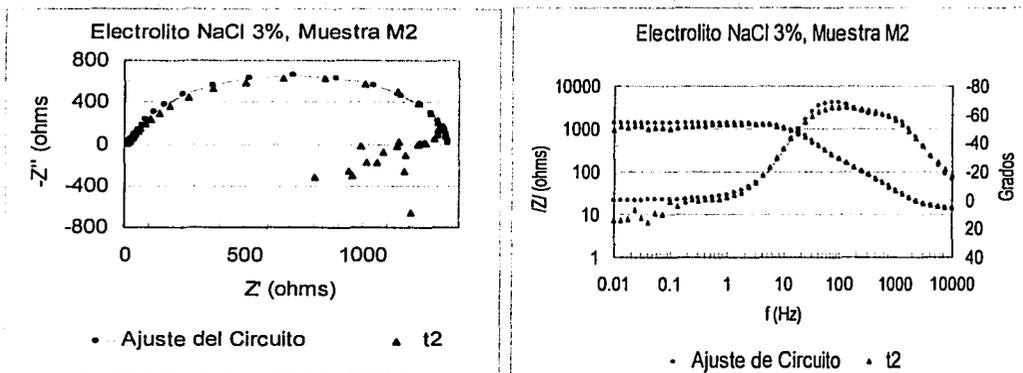


Fig. 29 - Diagrama de Nyquist y Bode, Representa el ajuste del circuito eléctrico equivalente propuesto para los datos del espectro de impedancia de la muestra M2 a t2 en NaCl al 3%.

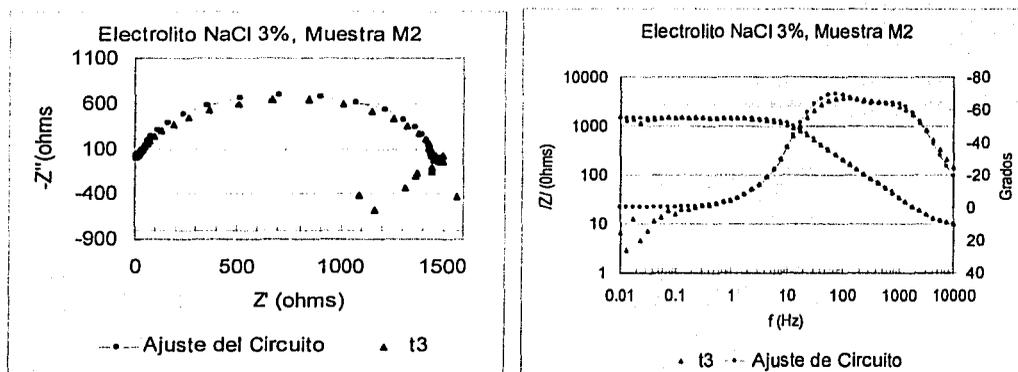


Fig. 30 - Diagrama de Nyquist y Bode, Representa el ajuste del circuito eléctrico equivalente propuesto para los datos del espectro de impedancia de muestra M2 a t3 en NaCl.

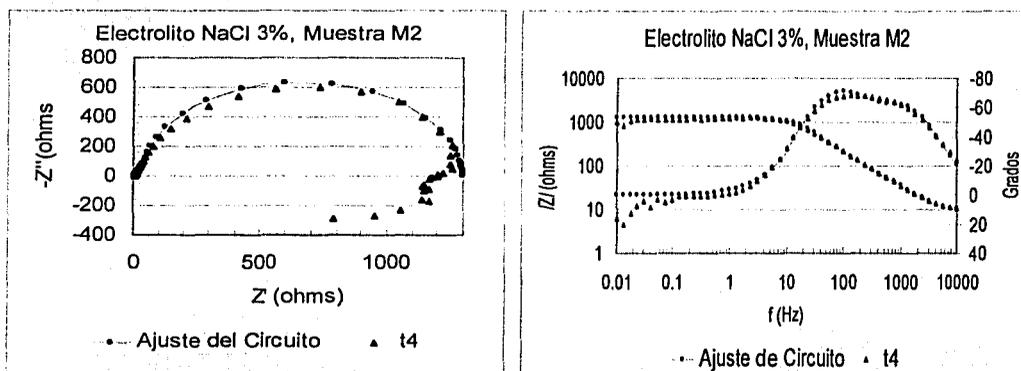


Fig. 31 - Diagrama de Nyquist y Bode, Representa el ajuste del circuito eléctrico equivalente propuesto para los datos del espectro de impedancia de la muestra M2 a t4, en NaCl al 3%.

El circuito eléctrico equivalente utilizado para el ajuste de los cuatro espectros de impedancia obtenidos de la muestra M2 en Cloruro de Sodio, fue el siguiente:

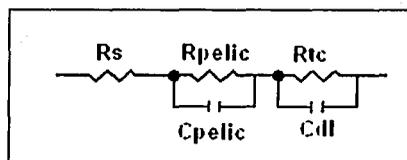


Fig. 32 - Circuito Eléctrico Equivalente utilizado para el ajuste de los espectros de impedancia electroquímica de la muestra M2 en Cloruro de Sodio al 3% bajo la condición de E_{corr} .

TESIS CON
VALOR DE 100000

Los valores de los elementos que forman el circuito eléctrico equivalente (figura 32), se presentan en la tabla 10.

Circuito Elect. Equiv. M2/ NaCl 3%	R_s (ohms)	R_{pelic} (ohms)	C_{pelic} (F)	R_{ic} (ohms)	C_{dl} (F)
t1	8.471	1410	8.66E-06	36.4	9.24E-06
t2	13.34	1305	9.07E-06	36.4	9.50E-06
t3	9.546	1400	9.07E-06	40.8	9.60E-06
t4	9.578	1260	7.91E-06	28.7	9.57E-06
PROMEDIO	10.234	1344	8.68E-06	35.583	9.48E-06

Tabla 10 - Valores de los elementos que integran el circuito eléctrico equivalente de la figura 32, muestra M2 en NaCl al 3% a potencial de corrosión.

Unidades:

R_s = Resistencia de la Solución (ohms)

R_{pelic} = Resistencia de Película (ohms)

R_{ic} = Resistencia de Transferencia de Carga (ohms)

C_{dl} = Capacitancia de Doble Capa (F)

C_{pelic} = Capacitancia de película de Productos de Corrosión (F)

t1...4 = 0, 2, 4, y 6 hrs.

El diagrama de impedancia de la muestra M2 (figura 27), presentan aparentemente un solo semicírculo y a bajas frecuencias presentan cierta dispersión de datos. En el límite de baja frecuencia el semicírculo presenta una disminución en los valores de impedancia real, lo que puede significar un aumento en la velocidad de corrosión. Por la forma que presentan los diagramas de impedancia se observa que existen elementos resistivos y capacitivos.

El circuito eléctrico equivalente (figura 32) obtenido de la muestra M2 en Cloruro de Sodio, presenta dos elementos capacitivos en paralelo a una resistencia. Uno lo constituye el capacitor de doble capa electroquímica (C_{dl}), donde se realiza la transferencia de carga a bajas

frecuencias y el otro, lo constituye la película de los productos de corrosión ($C_{\text{pelic}})$ que se forman en la superficie del electrodo de trabajo.

Se observa en la tabla 10 que las resistencias de película ($R_{\text{pelic}})$ y transferencia de carga (R_{ic}) disminuyen al transcurrir el tiempo situación que se reflejará con un aumento de velocidad de corrosión. La capacitancia de doble capa prácticamente se mantiene constante, mientras que el valor del capacitor formado por la película de productos de corrosión varia dentro de un rango pequeño. En la tabla 10 se incluye además el valor promedio de los elementos que integran los circuitos eléctricos. El % de error en el ajuste de los circuitos es menor al 14%.

3.4.6 EIE del ánodo de Magnesio, Muestra M3 en NaCl 3%

En las siguientes figuras se presentan los resultados de la técnica de impedancia electroquímica aplicada a la muestra M3 en Cloruro de Sodio al 3%, a potencial de corrosión en sus diferentes tiempos de prueba (t_1 , t_2 , t_3 y t_4)

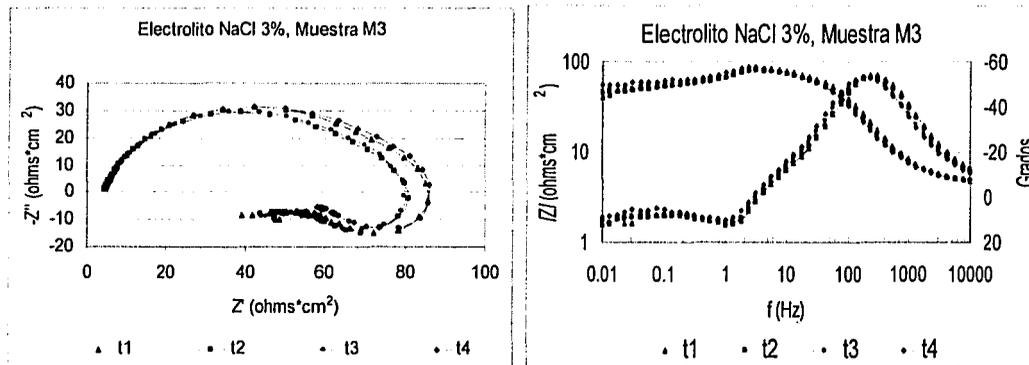


Fig. 33 - Diagrama de Nyquist y Bode, Representan los espectros de impedancia de la muestra M3 a cuatro diferentes tiempo, considerando el área del electrodo de trabajo (0.900 cm^2)

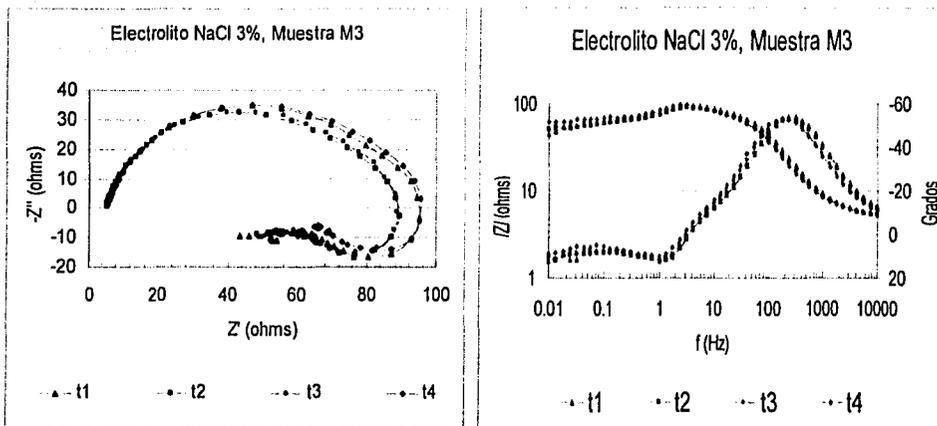


Fig. 34 - Diagrama de Nyquist y Bode, Representan los espectros de impedancia de la muestra M3 a cuatro diferentes tiempo, sin considerar el área del electrodo de trabajo.

3.4.7 Circuito Eléctrico Equivalente de la muestra M3 en NaCl al 3%

A continuación se presentan en forma individual los ajustes de los circuitos eléctricos equivalentes realizados a los espectros de impedancia de la muestra M3 en Cloruro de Sodio al 3% a potencial de corrosión, en sus diferentes tiempos de prueba.

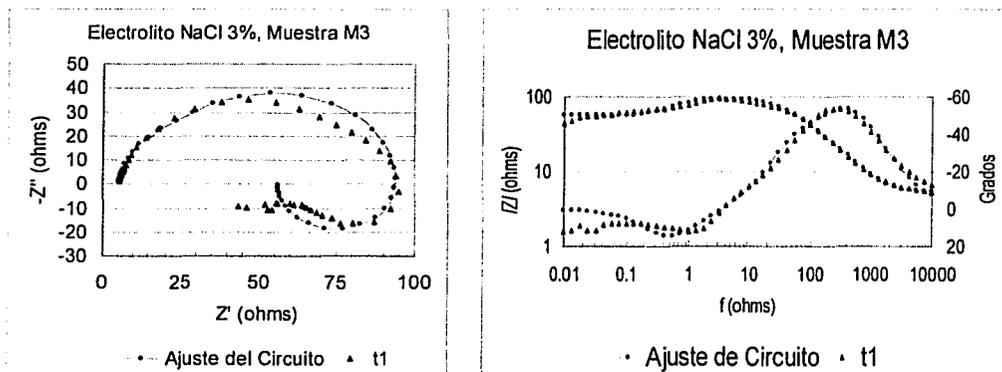


Fig. 35 - Diagrama de Nyquist y Bode, Representa el espectro de impedancia de la muestra M3 a t1 con su ajuste de circuito eléctrico equivalente.

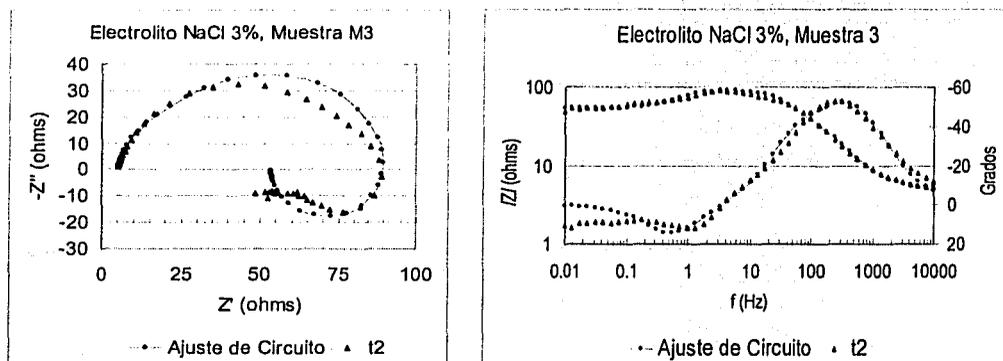


Fig. 36- Diagrama de Nyquist y Bode, Representa el espectro de impedancia de la muestra M3 en t2 con su ajuste de circuito eléctrico equivalente.

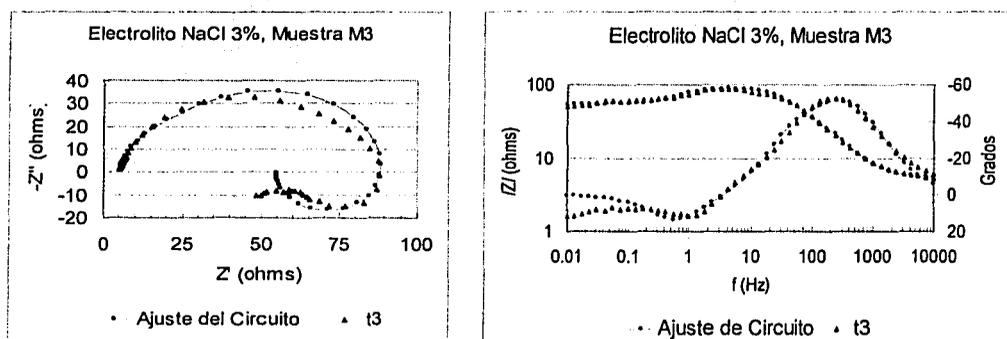


Fig. 37 - Diagrama de Nyquist y Bode, Representa el espectro de impedancia de la muestra M3 en t3 con su ajuste de circuito eléctrico.

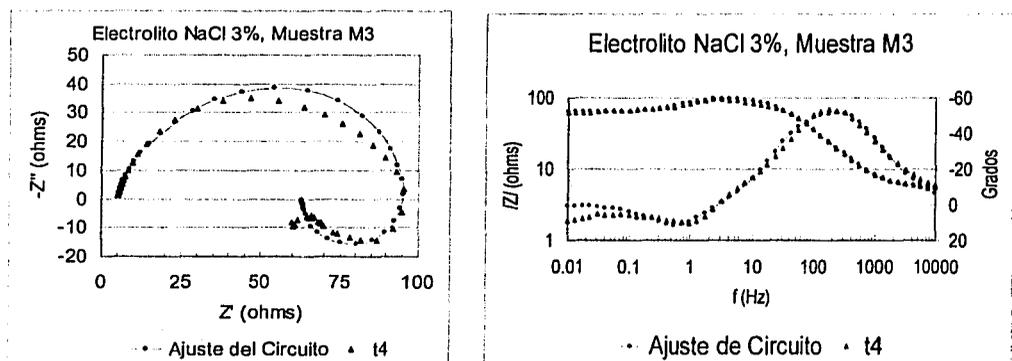


Fig. 38 - Diagrama de Nyquist y Bode, Representa el espectro de impedancia electroquímica de la muestra M3 en t4 con su respectivo ajuste del circuito eléctrico equivalente.

El circuito eléctrico equivalente utilizado para el ajuste de los cuatro espectros de impedancia de la muestra M3 en Cloruro de Sodio al 3% a potencial de corrosión, es el siguiente, figura 39:

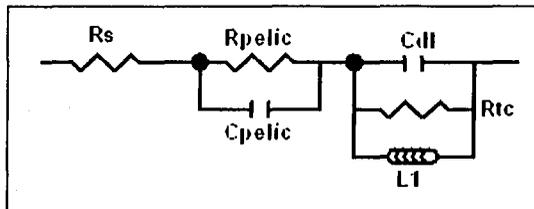


Fig. 39 - Circuito Eléctrico Equivalente que ajusta los espectros de impedancia electroquímica de la muestra M3 en Cloruro de Sodio al 3% a E_{corr} .

Los parámetros del circuito equivalente (figura 39), se representan en la tabla 11.

Circ. Elect. Equiv. M3	R_s (ohms)	R_{pelic} (ohms)	R_{tc} (ohms)	C_{pelic} (F)	C_{dl} (F)	L1 (Henris)
t1	5.715	50.09	41	1.297E-04	3.3487E-5	8.1
t2	5.642	48.24	38	1.431E-04	3.677E-5	8.151
t3	5.818	48.31	36.1	1.297E-04	4.3584E-5	8.6
t4	5.907	56.44	36.1	1.297E-04	4.6793E-5	8.8
PROMEDIO	5.770	50.77	37.80	1.313E-4	4.0155E-5	8.412

Tabla 11 - Valores de los elementos que conforman el circuito eléctrico equivalente de la muestra M3 en Cloruro de Sodio al 3% para cada uno de los tiempos de evaluación.

Unidades:

R_s = Resistencia de la Solución (ohms)

R_{pelic} = Resistencia de Película (ohms)

R_{tc} = Resistencia de Transferencia de Carga (ohms)

C_{dl} = Capacitancia de Doble Capa (F)

C_{pelic} = Capacitancia de película (F)

L1 = Inductor (Henry)

t1...4 = 0, 2, 4, y 6 hrs.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

De los diagramas de impedancia (figuras 33 y 34) se observa la presencia de dos semicírculos, uno mayor a impedancia imaginarias negativas y otro menor a impedancias imaginarias positivas localizado en la zona de baja frecuencia, indicando con esto la presencia de procesos inductivos.

El circuito eléctrico propuesto da como respuesta un semicírculo mayor a frecuencias altas, formado por una resistencia de película en paralelo a un capacitor que representa la capacitancia de los productos de corrosión C_{pellic} . El semicírculo pequeño localizado a bajas frecuencias resulta de la combinación en paralelo de la resistencia de transferencia de carga con la capacitancia de la doble capa y con el inductor ($C_{dl}-R_{ic}-L1$)

El comportamiento inductivo probablemente se deba a un mayor número de productos de corrosión adsorbidos en la superficie del electrodo de trabajo³⁴, puesto que la muestra M3 contiene en su composición química una mayor concentración de impurezas y de sus elementos aleantes que lo que marca la norma NMX K-109. Además es la muestra de ánodo que presenta la mayor densidad de corriente de corrosión.

En la tabla 11 se observa que la resistencia de la película R_{pellic} aumenta con el paso del tiempo, lo que refuerza la propuesta anterior referente a la formación de productos de corrosión y la resistencia de transferencia de carga disminuye. Esto puede significar que la velocidad de corrosión será favorecida. Esta situación sugiere que la película de productos de corrosión es porosa o bien de características semiconductoras. El elemento inductivo tiene la característica de almacenar carga eléctrica en su campo magnético, la presencia de este elemento sea debido probablemente a la naturaleza y cantidad de los productos de corrosión que genera la muestra M3.

El % de error del ajuste de los circuitos a los espectros de impedancia es del orden de 1 a 10% de acuerdo al software utilizado ZviewTM y ZplotTM versión 2.1.

3.4.8 Análisis de resultados de impedancia electroquímica a E_{corr} en NaCl al 3%

Análisis de los resultados de las tablas 9, 10 y 11, que representan la EIE de las muestras M1, M2 y M3 en NaCl al 3%. Para efecto de comparación de los resultados entre las tres muestras se determinó el promedio de los parámetros en cada una de las tablas referidas anteriormente, ya que estos no varían de forma significativa y serán, los que sirvan de comparación y análisis.

La resistencia promedio de película (R_{pelic}) de la muestra M1 (tabla 9) es de 1613.25 ohms y de la muestra M2 (tabla 10) es 1344 ohms. Se observa que existe en esta última, una disminución de su resistencia con respecto a la primera. La muestra M3 (tabla 11) presenta una resistencia debida a la película de productos de corrosión, de 50.77 ohms que resulta ser pequeña comparada con las muestras M1 y M2 como se muestra en la figura 40.

La resistencia de transferencia de carga (R_{tc}) de la muestra M1 (tabla 9) es de 466.65 ohms y el de las muestras M2 y M3 es de 35.58 y 37.80 ohms (tablas 10 y 11) respectivamente, los que pueden considerarse iguales en términos prácticos y resultan ser mucho menores al de la muestra M1, ver figura 40.

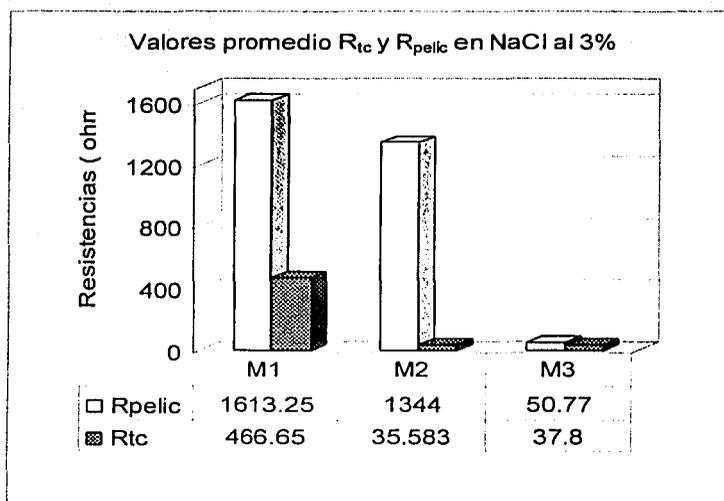


Fig. 40 Valores promedio de la resistencia de película (R_{pelic}) y de transferencia de carga (R_{tc}), de las muestras M1, M2 y M3 en NaCl al 3%, reportados respectivamente en las tablas 9, 10 y 11 a E_{corr} .

La capacitancia de la doble capa electroquímica C_{dl} de la muestra M1 es de $3.349E-03$ mF y el de la muestra M2 es de $9.48E-06$ F, prácticamente 2.5 veces más grande esta última que la primera y la muestra M3 presenta un valor de $4.015E-05$ F figura 41; De las tres muestras la única que presenta un elemento inductor es la muestra M3 cuyo valor promedio es de 8.412 Henris.

La capacitancia promedio inducida por la película de productos de corrosión sobre la superficie del electrodo de trabajo para la muestra M1 es de $2.283\text{E-}05$ F y la muestra M2 presenta una capacitancia de película de $8.68\text{E-}06$ F, siendo esta última 2.5 veces más pequeña que la anterior. La muestra M3 presenta una capacitancia de película de $1.313\text{E-}04$ F resulta ésta última ser 15 veces mayor al de la muestra M2, como se muestra en la figura 41.

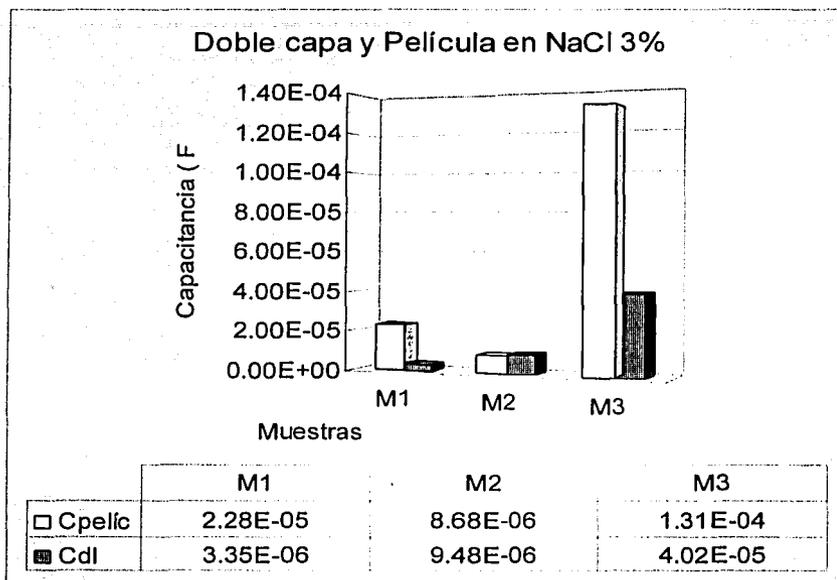


Fig 41 Valores promedio de las capacitancias de la doble capa y de película de las muestras M1 M2 y M3 en NaCl al 3%, reportadas en las tablas 9, 10 y 11.

La resistencia de película de la muestra M3 es 32 y 26 veces más pequeña que las muestras M1 y M2 respectivamente. La resistencia de transferencia electrónica de las muestras M2 y M3 son aproximadamente 13 veces más pequeñas que la R_{tc} de la muestra M1.

En la figura 40 se observa que la muestra M3 presenta resistencias bajas de R_{tc} y R_{pellic} condición que favorecerá su disolución con respecto a las otras muestras, la muestra M2 presenta una R_{tc} baja pero su R_{pellic} es alta la que controlará su disolución. La muestra M1 presenta el caso opuesto de la muestra M3, donde las resistencias son altas y no favorecen su disolución.

Analizando los circuitos eléctricos equivalentes que ajustaron a los datos de las impedancias electroquímicas de las muestras en NaCl al 3%, se observa que tienen en común dos

constantes de tiempo definidas por los circuitos paralelos de RC o R-CPE1 y CRL en serie con la resistencia de la solución R_s , como se observan en las figuras 26, 32 y 39 respectivamente. Estos circuitos describen los procesos faradaicos y no faradaicos de las muestras de ánodos analizadas en alta y baja frecuencia, con errores de ajuste menores al 15%.

Con base a lo anterior se concluye que el mecanismo de disolución a potencial de corrosión de las muestras de ánodos de magnesio M1, M2 y M3 en NaCl al 3% es el mismo, sólo que se presenta a diferente velocidad de disolución, controlada ésta por la película que se adsorbe sobre la superficie metálica y está representado el proceso por los circuitos eléctricos equivalentes formados por dos circuitos en paralelo de R-C o R-CPE1 y C-R-L en serie con la resistencia de la solución R_s obtenidos en los ajustes de las muestras y representados en las figuras 26, 32 y 39.

Los circuitos referidos anteriormente presentan diferentes elementos debido a los fenómenos de superficie que se presentan en cada una de las muestras de ánodos, originadas por las diferencias que existe en la composición química y la no homogeneidad de las aleaciones de las muestras de ánodos utilizadas, aspectos que contribuyen a la depresión de los semicírculos de los diagramas de Nyquist y Bode presentados.

De acuerdo a los resultados de la EIE y de los circuitos eléctricos equivalentes obtenidos de las muestras en NaCl al 3%, se definen claramente como procesos principales presentes en la corrosión de las muestras, la resistencia a la transferencia de carga y la adsorción de una película con características diferentes sobre la superficie metálica.

A fin de obtener las densidades de corriente de corrosión promedio (i_{corr}) para cada una de las muestras en NaCl al 3%, se aplicó la ecuación de Stern y Geary cuyos resultados se reportan en la tabla 12 y se representan en la figura 42. Para efecto de cálculos se utilizó el valor de $B = 0.026 \frac{V}{dec}$ y la resistencia de polarización se obtuvo de los valores de las resistencias obtenidas de los ensayos de los circuitos eléctricos equivalentes, tomando en cuenta la localización de la R_p en el diagrama de Nyquist^{7, 21}. Los datos de las resistencias obtenidas se encuentran en las tablas 9, 10 y 11.

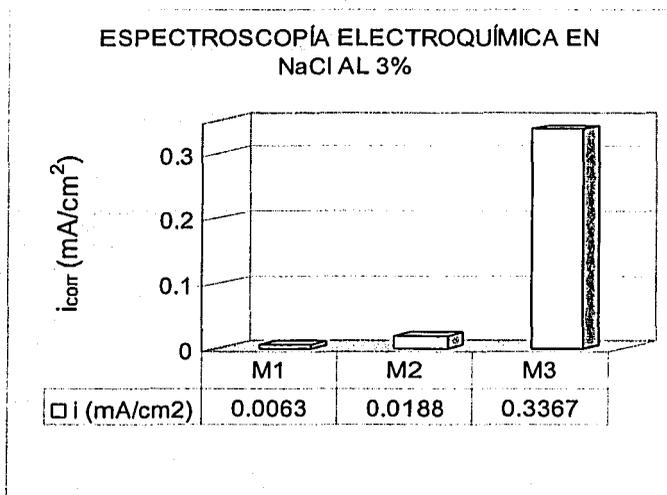


Fig. 42 – Representación gráfica de las densidades de corriente de corrosión de las muestras M1, M2 y M3 en NaCl al 3%, obtenidas de los datos de EIE.

NaCl 3%		R_s (ohms)	R_{pelic} (ohms)	C_{dl} (mF)	R_{tc} (ohms)	C_{dl} (F)	$CPE1-T$ (mhos ⁿ)	$CPE1-P$	$L1$ (Henris)	i_{corr} (mA/cm ²)	CIRC. ELECT. EQUIV.
M1	t1	1.256	1521	3.72E-03	429		2.40E-05	0.9017		0.0067	<p style="text-align: center;">(PE1=Cpelic) Cdl</p>
	t2	1.27	1613	3.49E-03	451.3		2.34E-05	0.9016		0.0063	
	t3	1.202	1592	2.94E-03	478.6		2.15E-05	0.912		0.0063	
	t4	1.147	1727	3.21E-03	507.7		2.25E-05	0.9016		0.0058	
				C_{pelic} (F)							
M2	t1	8.471	1410	8.66E-06	36.36	9.24E-06				0.0179	<p style="text-align: center;">Cpelic Cdl</p>
	t2	13.34	1305	9.07E-06	36.42	9.50E-06				0.0192	
	t3	9.546	1400	9.07E-06	40.81	9.60E-06				0.0179	
	t4	9.578	1260	7.91E-06	28.74	9.57E-06				0.0200	
M3	t1	5.715	50.09	1.29E-04	41	3.35E-05			8.1	0.3277	<p style="text-align: center;">Cpelic Cdl L1</p>
	t2	5.642	48.24	1.93E-04	38	3.68E-05			8.15	0.3453	
	t3	5.818	48.31	1.40E-04	36.1	4.36E-05			8.6	0.3516	
	t4	5.907	56.44	1.40E-04	36.1	4.68E-05			8.8	0.3223	

Tabla 12 – Representa los valores de los elementos que conforman los circuitos eléctricos de las muestras M1, M2, y M3 en NaCl al 3% (tablas 9, 10 y 11), incluyendo la densidad de corriente de corrosión (mA/cm²), calculada a partir de los datos de los datos de resistencias obtenidos de EIE a E_{corr} .

En la figura 42 se observa que la muestra M3 presenta la mayor densidad de corriente de corrosión, le sigue en menor magnitud la muestra M2 y finalmente la M1 con el valor más pequeño, los valores obtenidos a partir de los datos de la EIE son 0.3367, 0.0188 y 0.0063 mA/cm² respectivamente (tabla 12)

3.5.0 EIE EN SOLUCIÓN DE ASTM G-97-97 a E_{corr}

En esta sección se presentan las espectroscopias de impedancia electroquímica obtenidas de las tres muestras de ánodos de magnesio y los ajustes correspondientes a los datos de impedancia con circuitos eléctricos equivalentes en la solución de ASTM G-97-97.

3.5.1 - EIE de la Muestra M1 en solución de ASTM G-97-97

A continuación se presentan los diagramas de Nyquist y Bode, figuras 43 y 44, mismas que representan los cuatro espectros de impedancia de la muestra M1 en la solución de ASTM-97-97, a diferentes tiempos bajo la condición de potencial de corrosión. La figura 43 considera el área del electrodo de trabajo y no así la representación de los espectros de impedancia de la figura 44.

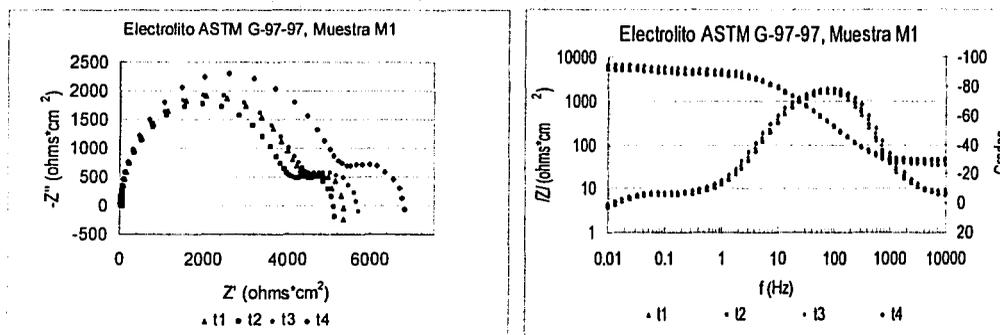


Fig. 43 - Diagrama de Nyquist y Bode, Representan los espectros de impedancia de la muestra M1 a cuatro diferentes tiempo en la solución de ASTM G97-97 a E_{corr} , considerando el área del electrodo de trabajo.

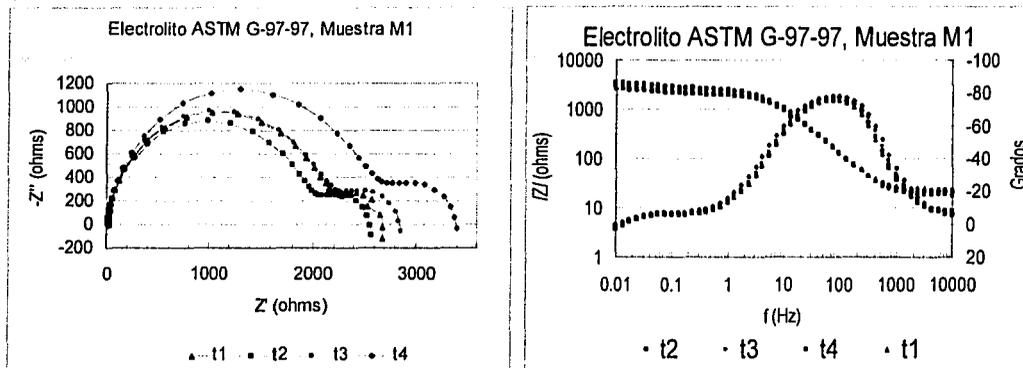


Fig. 44 - Diagrama de Nyquist y Bode, Representan los espectros de impedancia de la muestra M1 a cuatro diferentes tiempo, sin considerar el área del electrodo de trabajo en solución de ASTM.

3.5.2 Circuito Eléctrico Equivalente de la muestra M1 en solución de ASTM G-97-97

Las figuras 45 a la 48 representan en forma independiente los espectros de impedancia de la muestra M1 en solución de ASTM G-97-97 a potencial de corrosión, con sus respectivos ajustes de circuitos eléctricos equivalentes.

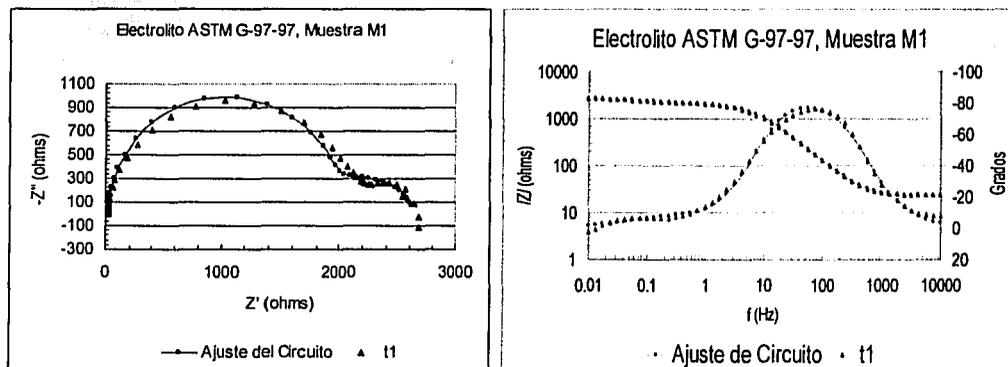


Fig. 45 - Diagrama de Nyquist y Bode, Representa el espectro de impedancia electroquímica de la muestra M1 en t1 en solución de ASTM G.97-97, con su respectivo ajuste del circuito eléctrico equivalente.

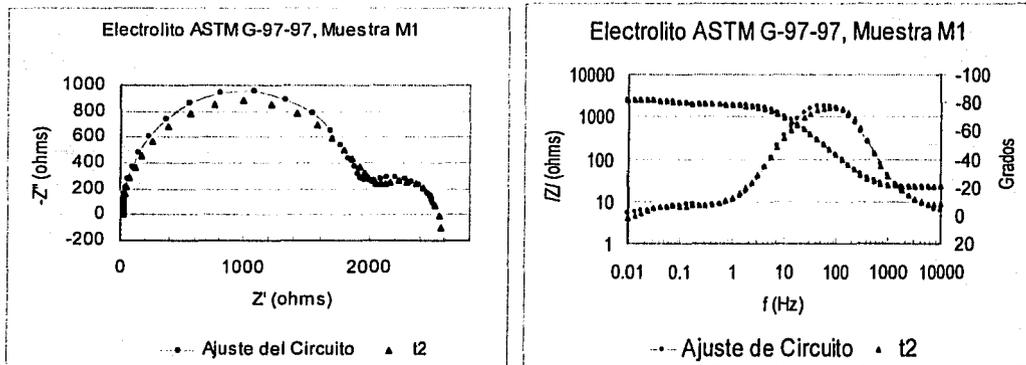


Fig. 46 - Diagrama de Nyquist y Bode, Representa el espectro de impedancia electroquímica de la muestra M1 en t2 con su respectivo ajuste de circuito eléctrico equivalente

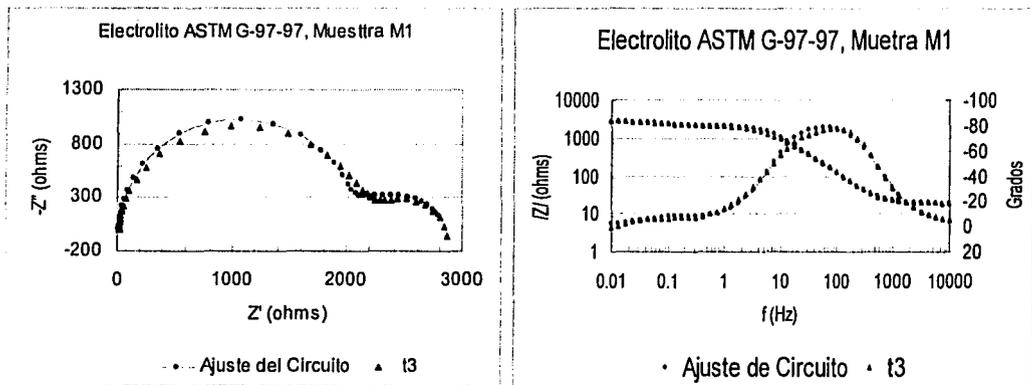


Fig. 47 - Diagrama de Nyquist y Bode, Representa el espectro de impedancia electroquímica de la muestra M1 en t3 con su respectivo ajuste del circuito eléctrico equivalente.

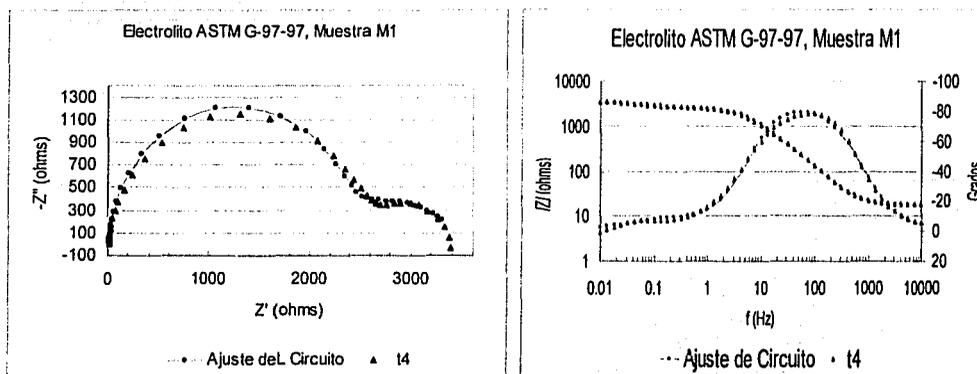


Fig. 48 - Diagrama de Nyquist y Bode, Representa el espectro de impedancia electroquímica de la muestra M1 en t4 con su respectivo ajuste del circuito eléctrico equivalente en solución de ASTM G97-97 a E_{corr} .

El circuito eléctrico equivalente que se utilizó para el ajuste de los cuatro espectros de impedancia de la muestra M1 en solución de ASTM G-97-97, es el siguiente:

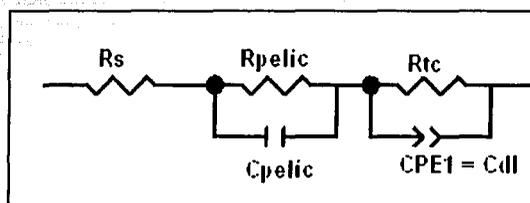


Fig. 49 - Circuito Eléctrico Equivalente que ajustó a los cuatro espectros de impedancia electroquímica de la muestra M1 en solución de ASTM G-97-97.

Los parámetros de los cuatro circuitos equivalentes obtenidos de la muestra M1 en la solución de ASTM G-97-97 se representan en la tabla 13.

Circ. Elect. Equiv. M1/ASTM G97-97	R_s (ohms)	R_{pelic} (ohms)	C_{pelic} (F)	R_{tc} (ohms)	CPE1-T (mho s ⁿ)	CPE1-P (n)
t1	23.06	1885	1.33E-05	760.1	0.001297	0.73376
t2	21.71	1885	1.33E-05	640.2	0.002517	0.86253
t3	19.43	2004	1.34E-05	837.9	0.0021	0.78289
t4	17.1	2301	1.38E-05	1195	0.001402	0.648
PROMEDIO	20.325	2019	1.35E-05	858.3	1.829E0-3	0.7568

Tabla 13 - Valores de los elementos que integran el circuito eléctrico equivalente de la muestra M1 en la solución de ASTM G-97-97 para cada uno de los tiempos de evaluación.

Unidades:

R_s = Resistencia de la Solución (ohms)

R_{pelic} = Resistencia de Película (ohms)

R_{tc} = Resistencia de Transferencia de Carga (ohms)

C_{dl} = Capacitancia de Doble Capa (F)

CPE1 = Elemento de Fase Constante (mho sⁿ) = C_{dl} (mF)

t1...4 = 0, 2, 4, y 6 hrs.

De los diagramas de impedancia (figuras 43 y 44) se observa la presencia de elementos resistivos y capacitivos. El circuito eléctrico equivalente (figura 49), esta formado por un elemento capacitivo y uno de fase constante (CPE1) en paralelo a una resistencia y a su vez en serie con la resistencia de la solución R_s . El elemento de fase constante por su valor de CPE1-P corresponde su función a un seudo capacitor¹⁸ el que representa en este circuito a la doble capa electroquímica, donde se realiza la transferencia electrónica a bajas frecuencias y el elemento capacitivo (C_{pelic}) es producido muy probablemente por la presencia de productos de corrosión adsorbidos, formando una película en donde se presenta la adsorción y desorción de los productos de corrosión, este proceso se detecta a frecuencias altas.

En la tabla 13 se observa que los valores de las resistencias de transferencia de carga y de película aumentan en función del tiempo, este aumento traerá muy probablemente una disminución de la velocidad de corrosión de la muestra M1 en función del tiempo, en tanto la

capacitancia de doble capa electroquímica representada por el CPE1 observa un comportamiento no estable y la capacitancia de la película aumenta ligeramente con el tiempo. Con forme a lo anterior existe un crecimiento de espesor de película en función del tiempo. El % de error en el ajuste del circuito eléctrico equivalente fue del orden de 0.8 a 9%.

3.5.3 EIE de la Muestra M2 en solución de ASTM G-97-97

A continuación se presentan los diagramas de Nyquist y Bode (figura 50) de los cuatro espectros de impedancia de la muestra M2 en la solución de ASTM-97-97, a diferentes tiempos bajo la condición de potencial de corrosión. En esta sección no se incluyen los diagramas de impedancia que consideran el área del electrodo de trabajo porque se uso un electrodo de un centímetro cuadrado y los gráficos serian los mismos con y sin área.

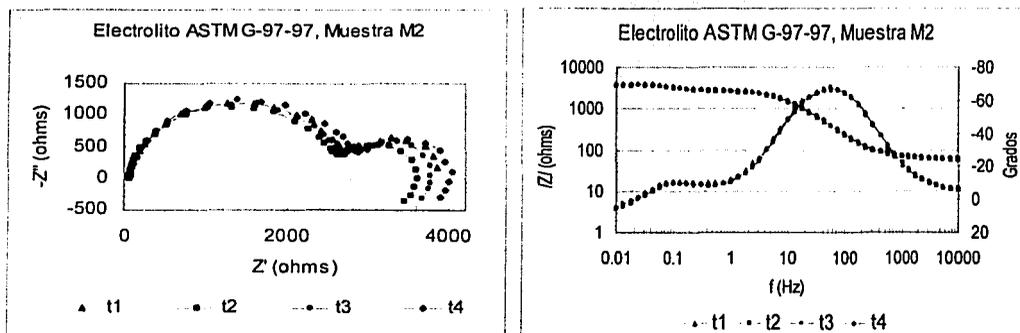


Fig. 50 - Diagrama de Nyquist y Bode, Representa el espectro de impedancia electroquímica de la muestra M2 a cuatro diferentes tiempo, sin considerar el área del electrodo de trabajo.

3.5.4 Circuito Eléctrico Equivalente de la muestra M2 en solución de ASTM G-97-97

En los siguientes diagramas de Nyquist y Bode figuras 51 a la 54 se representan en forma independiente los espectros de impedancia que se obtuvieron en forma consecutiva de la muestra M2 en solución de ASTM G-97-97 y que fueron presentadas anteriormente en la figura 50, ahora se representan con sus respectivos ajustes de circuitos eléctricos equivalentes.

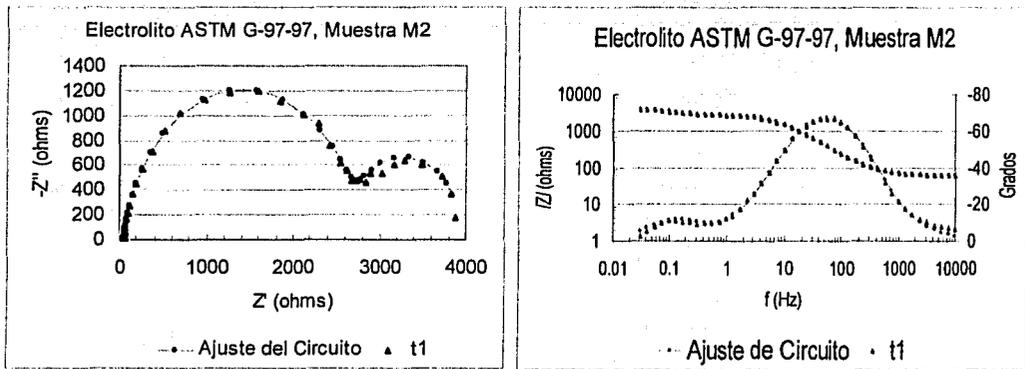


Fig. 51 - Diagrama de Nyquist y Bode, Representa el espectro de impedancia electroquímica a E_{corr} de la muestra M2 en t1 con su respectivo ajuste de circuito eléctrico equivalente.

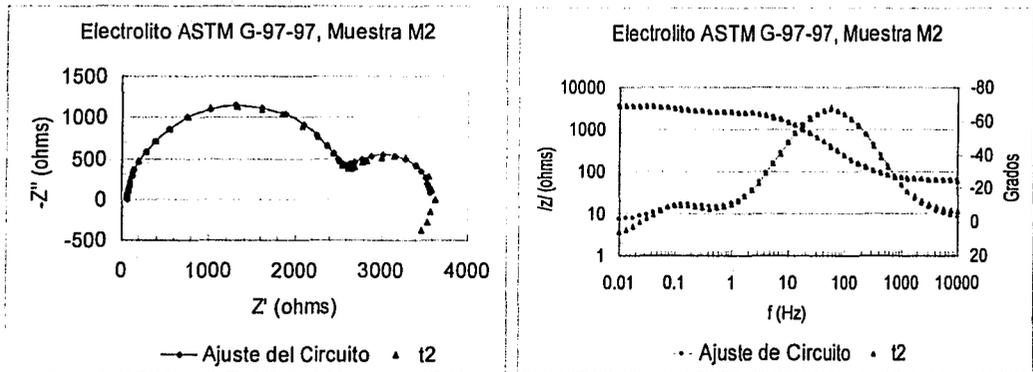


Fig. 52 - Diagrama de Nyquist y Bode, Representa el espectro de impedancia electroquímica de la muestra M2 en t2 con su respectivo ajuste de circuito eléctrico equivalente a E_{corr} .

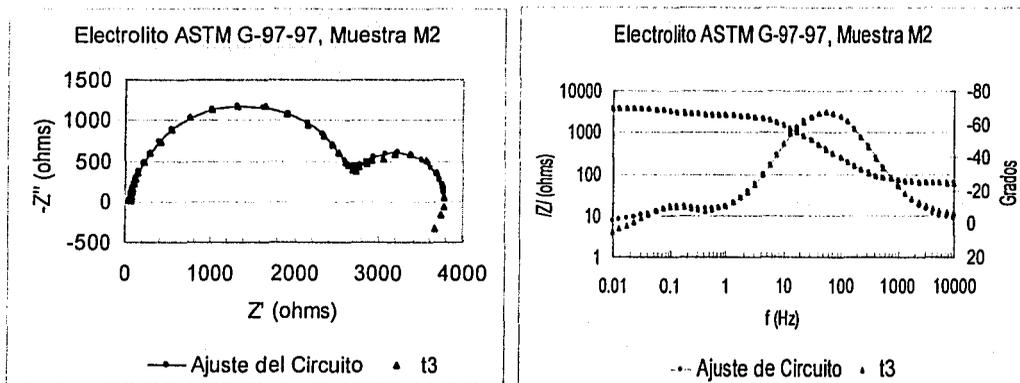


Fig. 53 - Diagrama de Nyquist y Bode, Representa el espectro de impedancia electroquímica de la muestra M2 en t3 con su respectivo ajuste de circuito eléctrico equivalente.

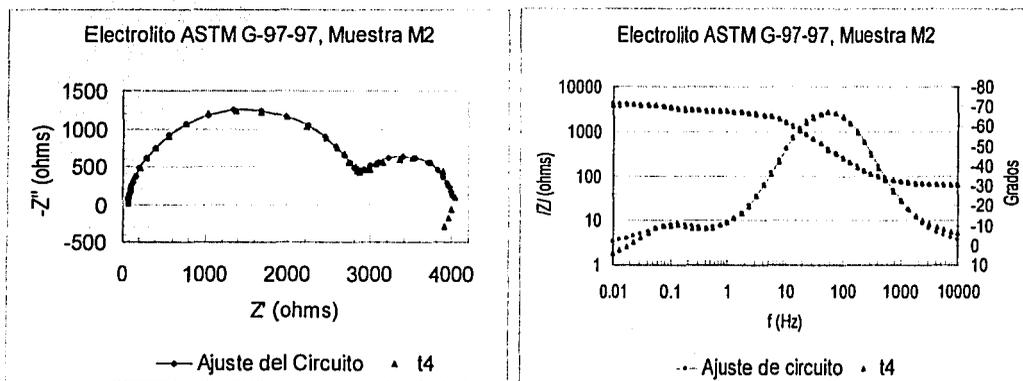


Fig. 54 - Diagrama de Nyquist y Bode, Representa el espectro de impedancia electroquímica a E_{corr} de la muestra M2 en t4 con su respectivo ajuste de circuito eléctrico equivalente.

El circuito eléctrico equivalente utilizado para el ajuste de los cuatro últimos espectros de impedancia del ánodo de magnesio, muestra M2 en solución de ASTM G-97-97, es el que se presenta a continuación:

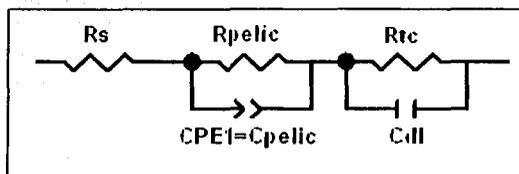


Fig. 55 - Circuito Eléctrico Equivalente utilizado en los ajustes de los espectros de impedancia electroquímica de la muestra M2 en solución de ASTM G-97-97.

Los parámetros de los cuatro circuitos equivalentes obtenidos de la muestra M2 en la solución de ASTM G-97-97 se representan en la tabla 14.

Circuito Elect. Equivalente M2	R_s (ohms)	R_{tc} (ohms)	R_{pelic} (ohms)	CPE1-T (mho s ⁿ)	CPE1-P (n)	C_{dl} (mF)
t1	61.14	1210	2671	1.183E-05	0.92602	1.290E-03
t2	62.66	982.7	2545	1.135E-05	0.92625	1.401E-03
t3	62.10	1095	2639	1.130E-05	0.92384	1.473E-03
t4	63.91	1151	2806	1.120E-05	0.92232	1.516E-03
PROMEDIO	62.4522	1109.675	2665.25	1.142E-05	0.92607	1.42E-03

Tabla 14 - Valores de los elementos que conforman el circuito eléctrico equivalente de la muestra M2 en la solución de ASTM G-97-97 para cada uno de los tiempos de evaluación.

El circuito eléctrico equivalente (figura 55), está constituido por un elemento de fase constante (CPE1) y un capacitor que se encuentran en paralelo a una resistencia y a su vez en serie con la resistencia de la solución (R_s). El elemento de fase constante (CPE1-P) por su valor le corresponde la función de un capacitor^{18, 43, 44}. En este circuito la función de CPE1 representa a la capacitancia de película observada a altas frecuencias formada por la adsorción de productos de corrosión. La C_{dl} representa a la capacitancia de la doble capa electroquímica, donde se realiza la transferencia electrónica detectada a bajas frecuencias.

De la tabla 14 se observa que la resistencia de transferencia de carga R_{tc} aumenta en función del tiempo, de igual forma lo hace la resistencia de película R_{pelic} y el CPE1 disminuye muy poco probablemente debido a la adsorción de los productos de corrosión. Con el

comportamiento de estos parámetros se espera que la velocidad de disolución de la muestra M2 disminuya en el tiempo. El % de error obtenido en el ajuste del circuito eléctrico a los datos de impedancia fue de 0.6 a 8% máximo.

3.5.5 EIE de la Muestra M3 en solución de ASTM G-97-97

A continuación se presentan los diagramas de Nyquist y Bode, figuras 56 y 57 representan los cuatro espectros de impedancia de la muestra M3 en la solución de ASTM-97-97, a diferentes tiempos a E_{corr} . La figura 56 considera el área del electrodo de trabajo y no así la figura 57.

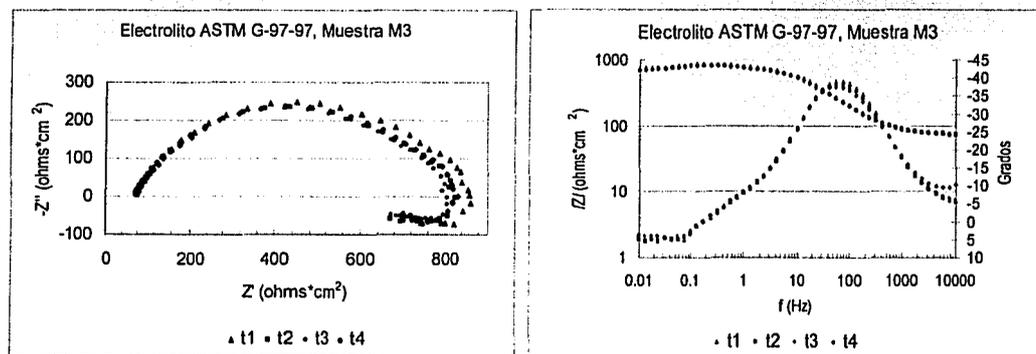


Fig. 56 - Diagrama de Nyquist y Bode de los cuatro espectros de impedancia electroquímica de la muestra M3 en solución de ASTM G-97-97, realizados a intervalos de 2 horas en forma consecutiva.

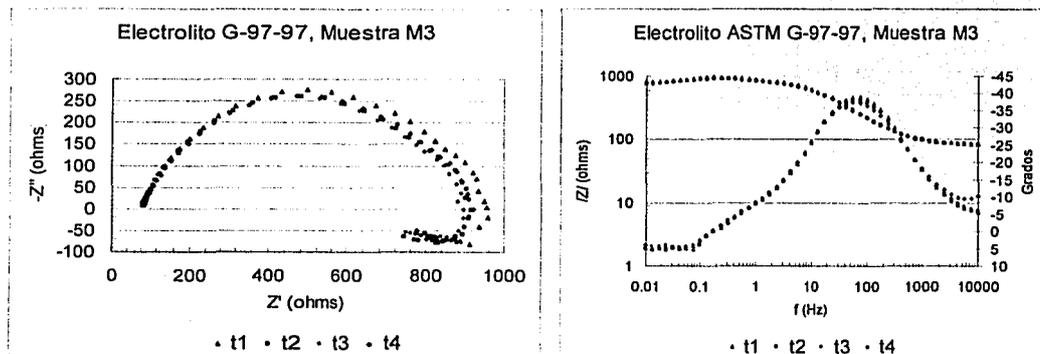


Fig. 57 - Diagrama de Nyquist y Bode de los cuatro espectros de impedancia electroquímica de la muestra M3 en solución de ASTM G-97-97, realizados a intervalos de 2 horas en forma consecutiva sin considerar el área del electrodo de trabajo.

3.5.6 Circuito Eléctrico Equivalente de la muestra M3 en solución de ASTM G-97-97

Las figuras 58 a la 61 representan los espectros de impedancia que se obtuvieron consecutivamente de la muestra M3 en solución de ASTM G-97-97, fueron presentados anteriormente en las figuras 56 y 57; Ahora se presentan con sus respectivos ajustes de circuitos eléctricos equivalentes.

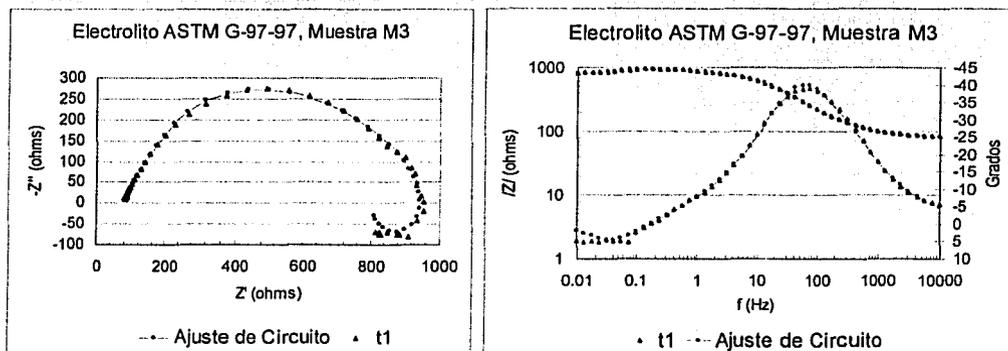


Fig. 58 - Diagrama de Nyquist y Bode, Representan el espectro de impedancia electroquímica a E_{CORR} de la muestra M3 en t1 con su respectivo ajuste de circuito eléctrico equivalente.

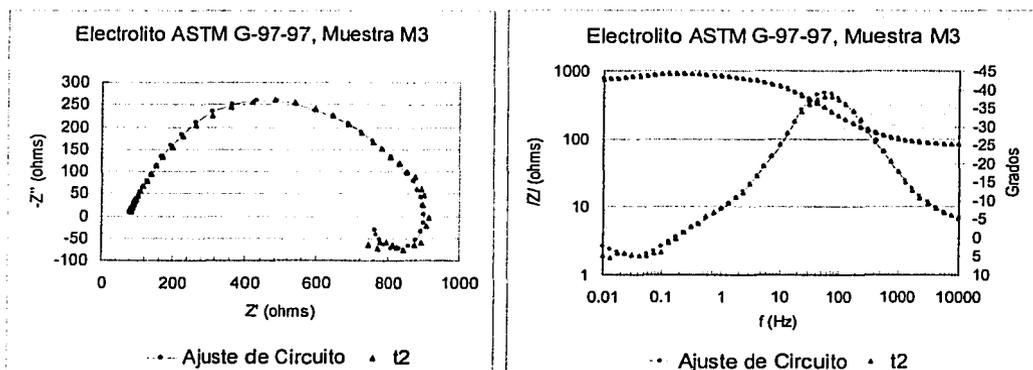


Fig. 59 - Diagrama de Nyquist y Bode, Representan el espectro de impedancia electroquímica de la muestra M3 en t2 con su respectivo ajuste de circuito eléctrico equivalente en solución de ASTM G 97-97.

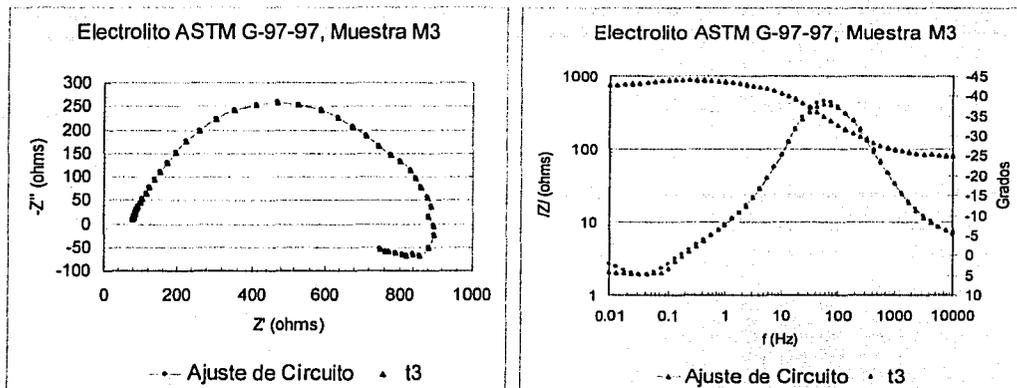


Fig. 60 - Diagrama de Nyquist y Bode, Representan el espectro de impedancia electroquímica a E_{CORR} de la muestra M3 en t3 con su respectivo ajuste de circuito eléctrico equivalente en solución de ASTM G 97-97.

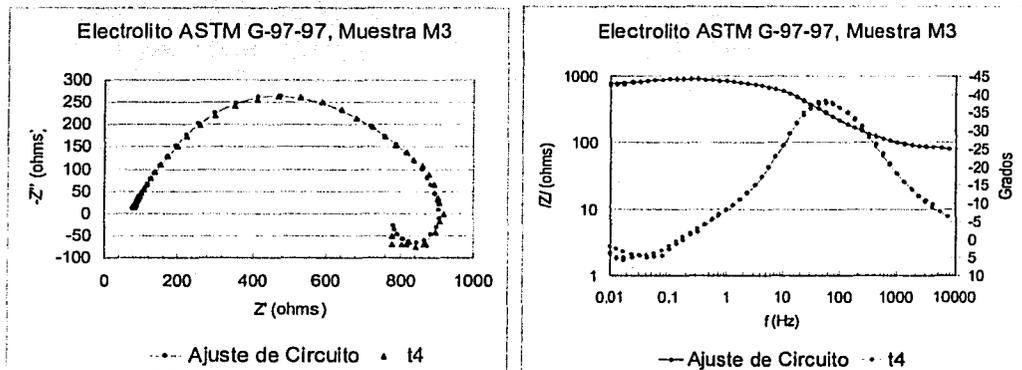


Fig. 61 - Diagrama de Nyquist y Bode, Representan el espectro de impedancia electroquímica de la muestra M3 en t4 con su respectivo ajuste de circuito eléctrico equivalente.

El circuito eléctrico equivalente utilizado para el ajuste de los espectros de impedancia de la muestra M3 en solución de ASTM G-97-97, es el siguiente:

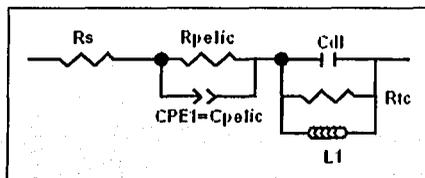


Fig. 62 - Circuito Eléctrico Equivalente de los cuatro espectros de impedancia electroquímica de la muestra M3 en solución de ASTM G-97-97 figuras 58 a la 61.

Los parámetros de los cuatro circuitos equivalentes obtenidos de la muestra M3 en la solución de ASTM G-97-97 se representan en la tabla 15.

Circ. Elect. Equiv. M3/ ASTM G97-97	R_s (ohms)	R_{pelic} (ohms)	R_{tc} (ohms)	CPE1-T (mho s ⁿ)	CPE1-P (n)	Cdl (F)	L1 (Henris)
t1	77.8	732.4	182.6	1.1188E-4	0.63925	3.7498E-5	624.8
t2	76.75	683.8	189.5	1.2911E-4	0.62125	3.7816E-5	675.1
t3	74.65	680.7	177.9	1.2233E-4	0.62493	4.4352E-5	633.4
t4	75.34	704.3	176.6	1.2454E-4	0.61625	5.0039E-5	625.2
PROMEDIO	76.135	700.3	181.65	1.2196E-4	0.6254	4.241E-5	639.625

Tabla 15 - Valores de los elementos que conforman el circuito eléctrico equivalente de la muestra M3 en la solución de ASTM G-97-97 para cada uno de los tiempos de evaluación.

De los diagramas de impedancia (figura 56 y 57) se observa la presencia de un rizo de impedancias imaginarias positivas (+Z'') en la zona de baja frecuencia³³. El circuito eléctrico equivalente (figura 62) que ajustó a los datos de los espectros de impedancia experimentales tiene entre sus elementos un inductor. El circuito equivalente da como respuesta un semicírculo mayor a frecuencias altas, formado por una resistencia de película (R_{pelic}) en paralelo a un elemento de fase constante (CPE1), que representa la capacitancia de los productos de corrosión (C_{pelic}), el semicírculo pequeño localizado a bajas frecuencias resulta de la combinación en paralelo de la resistencia de transferencia de carga R_{tc} con un elemento inductor L1 y un capacitor que representa a la doble capa electroquímica (R_{tc} -L1-Cdl)

El comportamiento inductivo a bajas frecuencias puede deberse a un mayor número de productos de corrosión adsorbidos en la superficie del electrodo de trabajo³⁴, puesto que la muestra M3 contiene en su composición química una mayor concentración de impurezas y es la que presenta mayor densidad de corriente de corrosión.

En la tabla 15 se observa que los valores de las resistencias de película y de transferencia de carga disminuyen con el tiempo, condiciones que favorecerán la disolución anódica de la muestra de magnesio M3. El % de error obtenido en el ajuste del circuito eléctrico a los datos de impedancia fue de 0.6 a 9% máximo.

3.5.7 - Análisis de resultados de impedancia electroquímica a E_{corr} en solución ASTM G-97-97

De la comparación de los resultados obtenidos de la EIE de las muestras de ánodos en la solución saturada de $\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Mg}(\text{OH})_2$, que se encuentran reportados en las tablas 13, 14 y 15 se observa lo siguiente:

Para efecto de la comparación en forma simplificada de los resultados de las muestras, se determinó el valor promedio de los parámetros en cada una de las tablas 13, 14 y 15, cuyos valores están incluidos en las mismas.

La resistencia promedio de película (R_{pelic}) de la muestra M1 (tabla 13) es de 2019 ohms y de la muestra M2 (tabla 14) es 2665.25 ohms, observándose en esta última, un aumento con respecto a la primera. La muestra M3 (tabla 15) presenta una resistencia de película de 700.3 ohms que es menor, comparada con él de las muestras M1 y M2.

La resistencia de transferencia de carga (R_{tc}) de la muestra M1 (tabla 13) es de 858.3 ohms y el de la muestras M2 es de 1109.67 ohms (tabla 14), siendo esta última mayor que la anterior. La R_{tc} de la muestra M3 es de 181.65 ohms (tablas 15), que resulta ser una resistencia menor al de las muestras M1 y M2, la representación de estos parámetros se tiene en la figura 63.

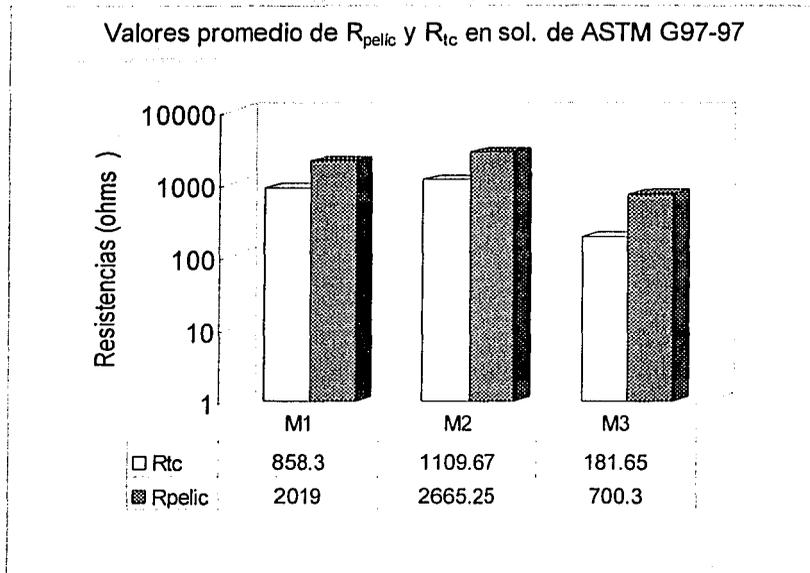


Fig. 63 Valores promedio de la resistencia de película (R_{pelic}) y de transferencia de carga (R_{tc}), de las muestras M1, M2 y M3 en la solución de ASTM G-97-97 reportados respectivamente en las tablas 13, 14 y 15.

La capacitancia de la doble capa electroquímica C_{dl} de la muestra M1 es de $1.829E-03$ mF y el de la muestra M2 es de $1.42E-03$ mF. La C_{dl} de la muestra M3 es de $4.241E-05$ F, esta muestra presenta en su circuito eléctrico equivalente un elemento inductor de 639.62 Henris.

La capacitancia promedio de la película formada por los productos de corrosión sobre la superficie del electrodo de trabajo de la muestra M1 es de $1.35E-05$ F y la muestra M2 presenta una capacitancia de película de $1.142E-05$ F, de acuerdo a estos valores las películas de las muestras M1 y M2 tienen características similares y la muestra M3 en su circuito eléctrico equivalente presenta un elemento de fase constante CPEI que describe de mejor manera la capacitancia de la película de los productos de corrosión, el valor de esta es de $1.219E-04$ F resulta ser aproximadamente diez veces mayor a los que se obtuvieron para el caso de la muestra M1 y M2, como se observa en la figura 64.

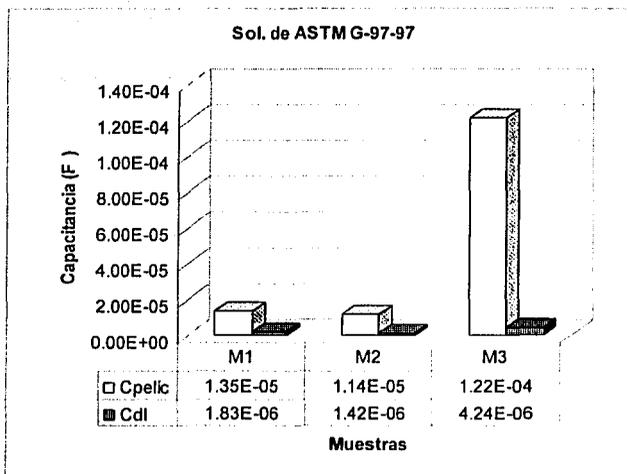


Fig. 64 Valores promedio de las capacitancias de película y de la doble capa de las muestras M1 M2 y M3 en la solución de ASTM G-97-97, reportadas en las tablas 13, 14 y 15.

Del análisis anterior se deduce que la película que se forma sobre la muestra M1 limita más el proceso de transferencia de carga, en tanto la película de la muestra M2, a pesar de su alta resistencia presenta una cierta facilidad para el proceso de transferencia de carga, lo que indica que posee cierta porosidad o bien que tiene características semiconductoras. La muestra M3 es la que presenta menor resistencia de película y de transferencia de carga, a pesar de los fenómenos inductivos que se presentan en su superficie.

Analizando los circuitos eléctricos equivalente obtenidos, describen los espectros de impedancia electroquímica de las muestras M1, M2 y M3 en la solución de ASTM G-97-97, se observa que tienen en común dos constantes de tiempo definidos por los circuitos paralelos de RC o R-CPE1 y C-R-L en serie con la resistencia de la solución R_s , como se observan en las figuras 49, 55 y 62 respectivamente.

Estos circuitos describen los procesos faradaicos y no faradaicos de las muestras de ánodos analizadas en alta y baja frecuencia, presentan errores de ajuste menores al 15%.

Con base a lo anterior se concluye que el mecanismo de disolución en el potencial de corrosión de las muestras de ánodos de magnesio M1, M2 y M3 en la solución de ASTM G-97-97 es el mismo, y está representado por el circuito eléctrico equivalente formado por dos circuitos en paralelo de R-C, R-CPE o C-R-L, a su vez serie con la resistencia de solución R_s .

Los circuitos eléctricos de las figuras 49, 55 y 62 presentan diferentes elementos debido a los fenómenos de superficie que se presentan en cada una de las muestras de ánodos originadas por las diferencias que existe en la composición química, la heterogeneidad de las aleaciones y las diferentes texturas de la superficies de las muestras de ánodos utilizadas.

Los procesos principales que se presentan en la disolución de las muestras es el de transferencia de carga y la formación de una película de productos de corrosión con características diferentes sobre la superficie de la probeta de magnesio o muy próxima a esta.

Comparando los parámetros de EIE obtenidos en NaCl al 3% (tablas 9, 10 y 11) y los obtenidos en la solución de ASTM G-97-97 (tablas 13, 14 y 15) se concluye:

Todos los parámetros que se determinaron en la espectroscopia de impedancia de las muestras de ánodos en la solución que marca la recomendación de prueba de laboratorio ASTM G-97-97 son mayores que los que se obtuvieron en NaCl al 3%, por lo tanto se espera que en la solución de ASTM se obtengan menores densidad de corriente de corrosión.

A fin de corroborar la hipótesis anterior, se presenta las densidades de corriente de corrosión para cada una de las muestras en solución de ASTM G97-97, que se calcularon aplicando la ecuación de Stern y Geary cuyos resultados se reportan en la tabla 16 y se representan en la figura 65 y 66.

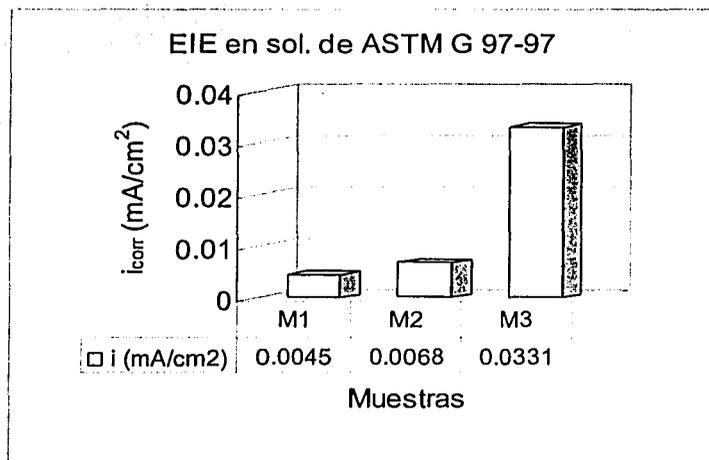


Fig. 65 – Representación gráfica de las densidades de corriente de corrosión promedio de las muestras M1, M2 y M3 en solución de ASTM G-97-97, obtenidas de los datos de EIE a E_{corr} .

ELECTROLITO ASTM G-97-97											
Muestra		R_s (ohms)	R_{pelic} (ohms)	C_{pelic} (F)	R_{tc} (ohms)	C_{dl} (mF y F)	$CPE1-T$ (mhos ⁿ)	$CPE1-P$	L1 (Henries)	$I_{corr}(mA/cm^2)$	CIRC. ELECT. EQUIV.
M1	t1	23.06	1885	1.33E-05	760.1		1.30E-03	0.73376		0.0049	
	t2	21.71	1885	1.33E-05	640.2		2.52E-03	0.86253		0.0051	
	t3	19.43	2004	1.34E-05	837.9		2.10E-03	0.78289		0.0045	
	t4	17.1	2301	1.39E-05	1195		1.40E-04	0.648		0.0037	
M2	t1	61.14	2671		1210	1.29E-03	1.18E-05	0.92602		0.0066	
	t2	62.66	2545		982.7	1.40E-03	1.14E-05	0.92625		0.0072	
	t3	62.10	2639		1095	1.47E-03	1.13E-05	0.92384		0.0068	
	t4	63.91	2806		1151	1.52E-03	1.12E-05	0.92232		0.0065	
M3	t1	77.8	732.4		182.6	3.75E-05	1.11E-04	0.63925	624.8	0.0320	
	t2	76.75	683.8		189.5	3.78E-05	1.29E-04	0.62125	675.1	0.0334	
	t3	74.65	680.7		177.9	4.44E-05	1.22E-04	0.62493	633.4	0.0340	
	t4	75.34	704.3		176.6	5.00E-05	1.25E-04	0.61625	625.2	0.0332	

Tabla 16 – Resumen de las tablas 13, 14 y 15, representa los datos de EIE de las muestras M1, M2, y M3 en la solución de ASTM G-97-97, incluye su densidad de corriente de corrosión (mA/cm^2) y el circuito eléctrico equivalente.

En la figura 65 se observa que la muestra M3 tiene la mayor densidad de corriente de corrosión, le sigue en menor magnitud la muestra M2 y finalmente la M1 con el valor más pequeño, los valores referidos son 0.0331, 0.0068 y 0.0045 mA/cm^2 respectivamente en solución de ASTM G-97-97. A manera de comparación de las densidades de corriente de corrosión obtenidas en los medios de evaluación con la técnica de impedancia electroquímica se presenta la siguiente figura, donde se observa que los valores más altos se obtuvieron en NaCl al 3%.

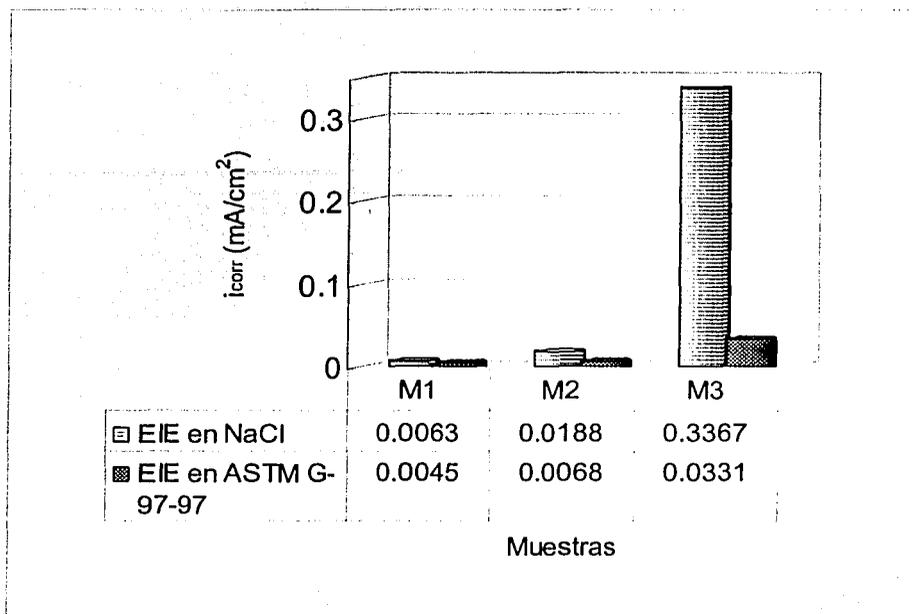


Fig. 66 - Densidades de corriente de corrosión obtenidas con datos de impedancia electroquímica en NaCl al 3% y en la solución de ASTM G-97-97, de las muestras de ánodos de magnesio bajo la condición de potencial de corrosión.

En la figura 67 se presentan los valores de las densidades de corriente de corrosión obtenidos por las técnicas de extrapolación de Tafel y de impedancia electroquímica en los respectivos medios de evaluación.

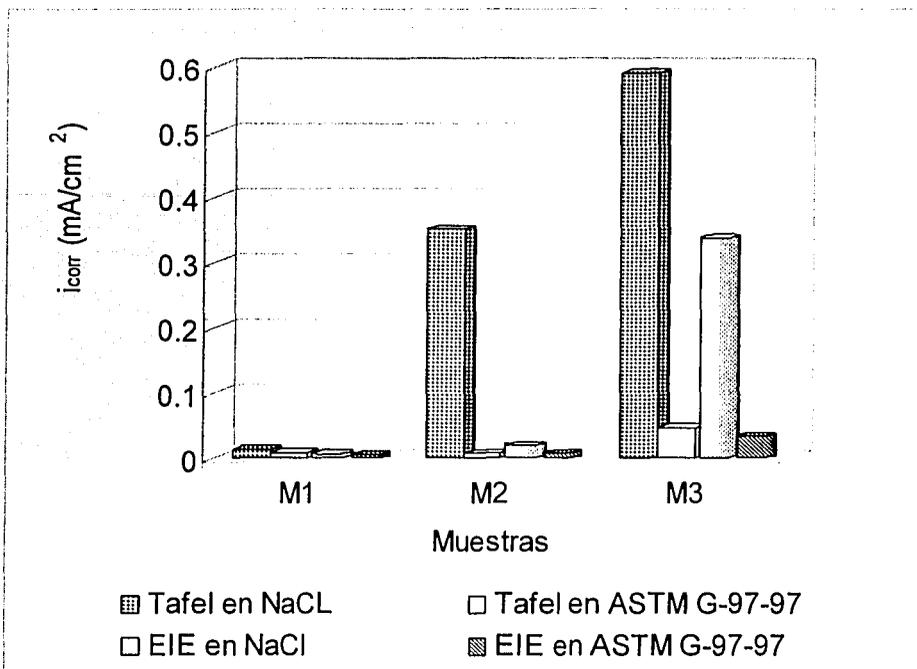


Fig. 67 - Representación conjunta de las densidades de corriente de corrosión obtenidas mediante las técnicas de extrapolación de Tafel e impedancia electroquímica en sus respectivos medios de evaluación de las muestras M1, M2 y M3 a E_{corr} .

3.6.0 EIE fuera del E_{corr} en NaCl al 3%.

En esta sección de resultados se presenta los espectros de impedancia electroquímica realizados potenciostáticamente de la muestra M1 en Cloruro de Sodio al 3% con valores de sobrepotencial anódico de 85, 145 y 200 mV con respecto al potencial de corrosión de la muestra de referencia.

3.6.1 EIE de la Muestra M1 en NaCl 3% a sobrepotencial anódico de 85 mV.

Los espectros de impedancia electroquímica que se presentan a continuación se realizaron potenciostáticamente a 85 mV de sobrepotencial anódico con respecto al E_{corr} de la muestra M1 en Cloruro de Sodio al 3%.

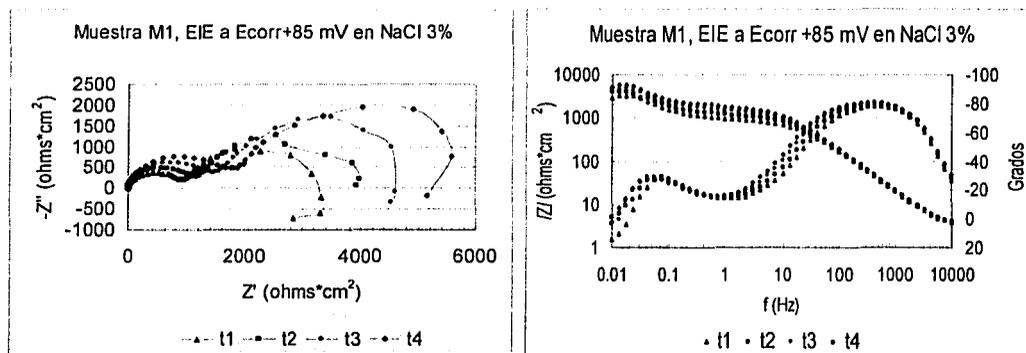


Fig. 68 - Diagrama de Nyquist y Bode, Representan el espectro de impedancia electroquímica de la muestra M1 en sus cuatro diferentes tiempos, realizados a sobrepotencial anódico de 85 mV.

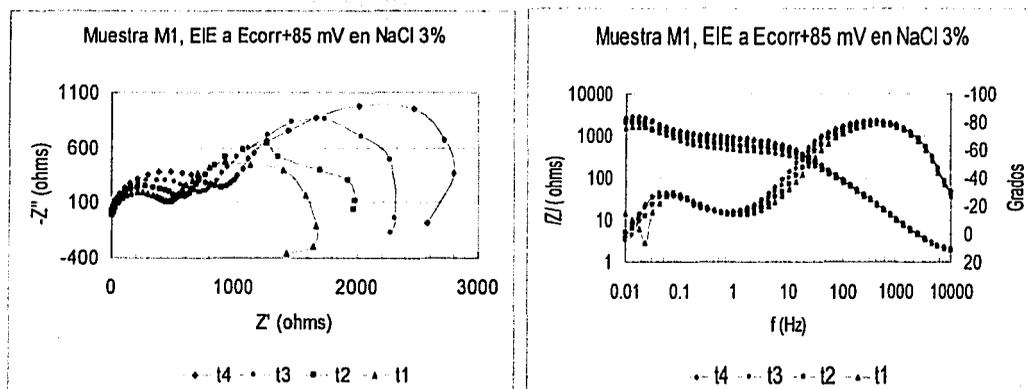


Fig. 69 - Diagrama de Nyquist y Bode, Representa el espectro de impedancia electroquímica de la muestra M1 a cuatro diferentes tiempos a sobrepotencial anódico de 85 mV, sin tomar en cuenta el área del electrodo de trabajo (ET)

3.6.2 Circuito Eléctrico Equivalente de la muestra M1 en NaCl al 3% a sobrepotencial anódico de 85 Mv.

Los diagramas de las figuras 70 a la 73 representan los espectros de impedancia con sus respectivos ajustes de circuitos eléctricos equivalentes, realizados a 85 mV de sobrepotencial anódico con respecto a su E_{corr} , en forma consecutiva de la muestra M1 en NaCl al 3%.

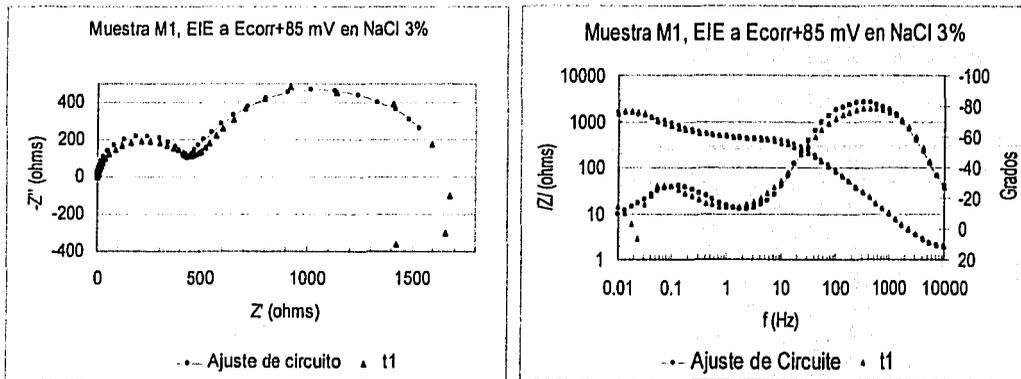


Fig. 70 - Representa el espectro de impedancia electroquímica de la muestra M1 a t1 con su ajuste de circuito eléctrico realizado a sobrepotencial anódico de 85 mV.

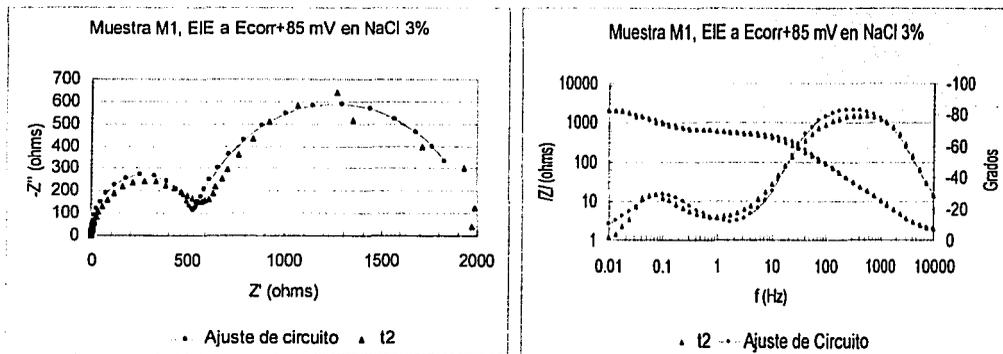


Fig. 71 - Representa el espectro de impedancia electroquímica de la muestra M1 a t2, con su ajuste de circuito eléctrico equivalente realizado a sobrepotencial anódico de 85 mV.

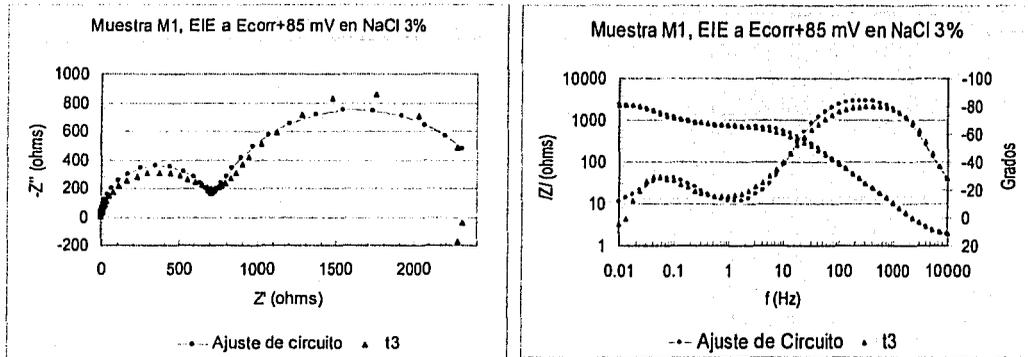


Fig. 72 - Diagrama de Nyquist y Bode, Representa el espectro de impedancia electroquímica de la muestra M1 en t3 con su ajuste de circuito eléctrico equivalente realizado a sobrepotencial anódico de 85 mV.

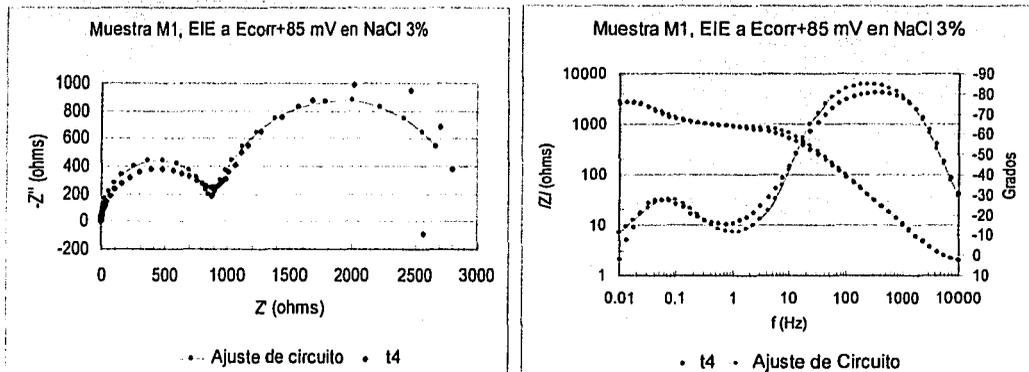


Fig. 73 - Diagrama de Nyquist y Bode, Representa el espectro de impedancia electroquímica de la muestra M1 en t4 y su ajuste de circuito eléctrico equivalente realizado a sobrepotencial anódico de 85 mV.

El circuito eléctrico equivalente con el cual se realizó el ajuste de los datos experimentales de impedancia es el que se presenta en la figura 74.

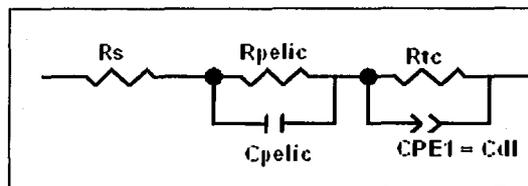


Fig. 74 - Circuito Eléctrico Equivalente, utilizado en los ajustes de los espectros de impedancia presentados en las figuras 70 a la 73 de la muestra M1 en NaCl al 3% a sobrepotencial de 85 mV.

Los valores de los elementos que forman los cuatro ajustes del circuito eléctrico equivalente presentados anteriormente de la muestra M1 se representan en la tabla 17.

Circuito Elect. Equiv. M1/NaCl	R_s (ohms)	R_{pelic} (ohms)	C_{pelic} (F)	R_{tc} (ohms)	CPE1-T (mho s ⁿ)	CPE1-P (n)
t1	1.723	420	1.8684E-5	1263	0.0019715	0.8091
t2	1.716	525	1.7689E-5	1470	0.002019	0.86
t3	1.717	695	1.7518E-5	1880	0.0018694	0.85727
t4	1.752	869	1.643E-5	2074	0.0018178	0.893
PROMEDIO	1.727	627.25	1.757E-05	1671.75	0.001919425	0.8548

Tabla 17 - Valores de los elementos que integran el circuito eléctrico equivalente de la muestra M1 en Cloruro de Sodio al 3% para los tiempos de evaluación a 85 mV de sobrepotencial anódico.

De los diagramas de impedancia (figuras 68 y 69) se observa que la muestra M1 a t1 presenta valores de impedancias imaginarias positivas sin lograr formar un rizo de inductancia en la zona de baja frecuencia, al transcurrir el tiempo de prueba se definen dos rizados capacitivos, uno en la zona de alta y el otro en la zona de baja frecuencia con impedancias imaginarias negativas. El semicírculo mayor se presenta a baja frecuencia y el semicírculo menor se presenta en la zona de alta frecuencia del diagrama de Nyquist.

De acuerdo a los resultados de la tabla 17 se observa que las resistencias de película R_{pelic} y de transferencia de carga R_{tc} , aumentan al transcurrir el tiempo de prueba, en tanto la capacitancia de la doble capa electroquímica que está representada por el elemento de fase constante (CPE1) permanece constante y la capacitancia de película (C_{pelic}) disminuye muy ligeramente. Lo que significa que la corrosión de la muestra se reducirá con el tiempo.

3.6.3 EIE de la Muestra M1 en NaCl al 3% a sobrepotencial anódico de 145 mV.

A continuación se presentan los espectros de impedancia realizados potencioestáticamente a 145 mV de sobrepotencial anódico con respecto al potencial de corrosión de la muestra M1.

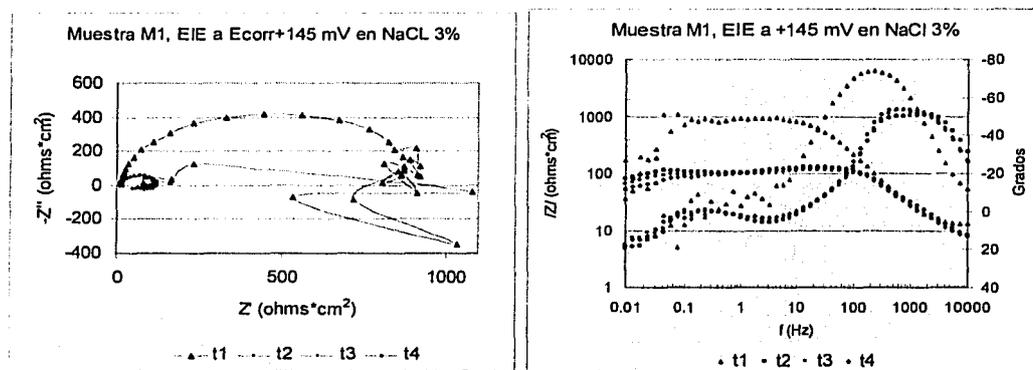


Fig. 75 - Diagramas de Nyquist y Bode, Representan los espectros de impedancia electroquímica a sobrepotencial anódico de 145 mV, muestra M1 en sus 4 tiempos.

Los tres siguientes diagramas representan la figura 75, solo que no se considera el área del electrodo de trabajo (ET)

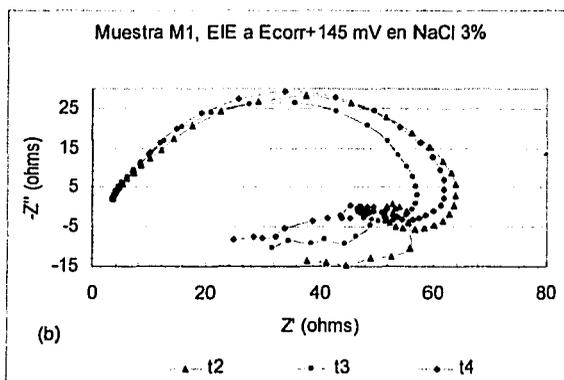
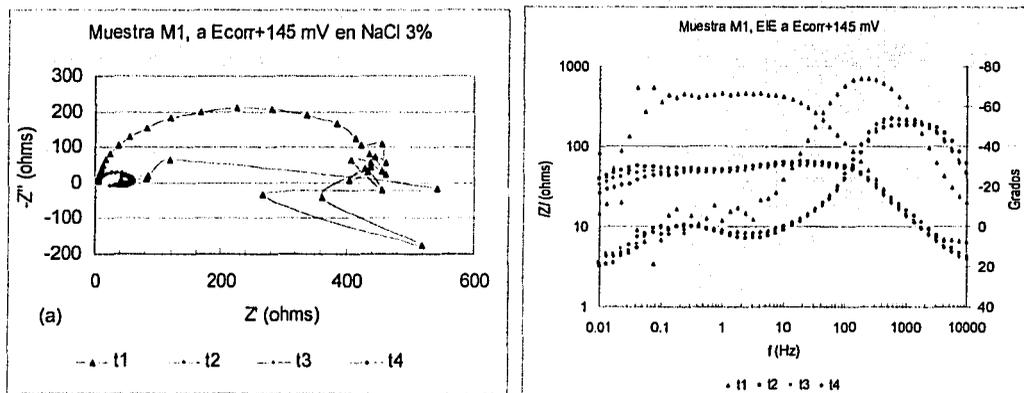


Fig. 76 - Diagramas de Nyquist y Bode, Representan los espectros de impedancia electroquímica a sobrepotencial anódico de 145 mV, muestra M1 en NaCl al 3% en sus 4 tiempos, sin considerar el área.

La figura 76a es la misma que la figura 76b solo que en esta última se canceló la curva de la muestra M1 a t1, con objeto de visualizar mejor las tres restantes curvas que se encuentran dentro del mismo orden de impedancia.

3.6.4 - Circuito Eléctrico Equivalente de la muestra M1 en NaCl al 3% a sobrepotencial anódico de 145 mV.

En los diagramas de Nyquist y Bode figuras 77 a la 80 se representan en forma independiente los espectros de impedancia que se obtuvieron en forma consecutiva de la muestra M1 en NaCl al 3% con sus respectivos ajustes de circuitos eléctricos equivalentes.

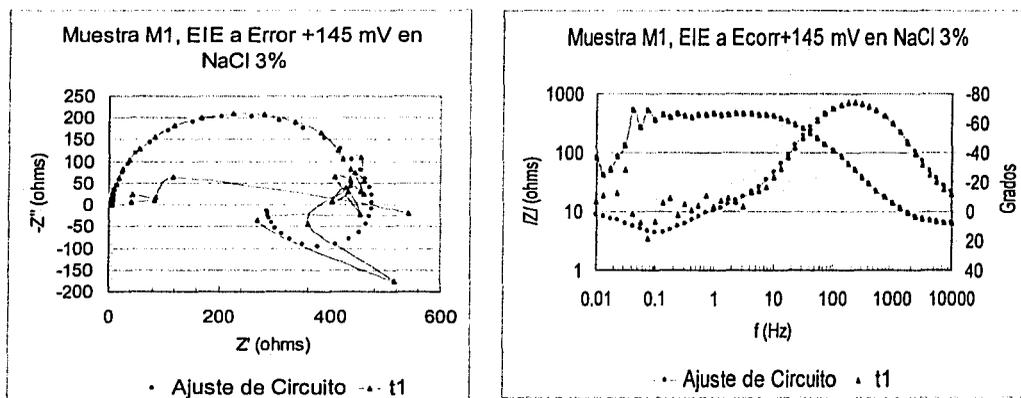


Fig. 77 - Diagrama de Nyquist y Bode, Representa la EIE de la muestra M1 en t1, con su respectivo ajuste del circuito eléctrico equivalente realizado a sobrepotencial anódico de 145 mV.

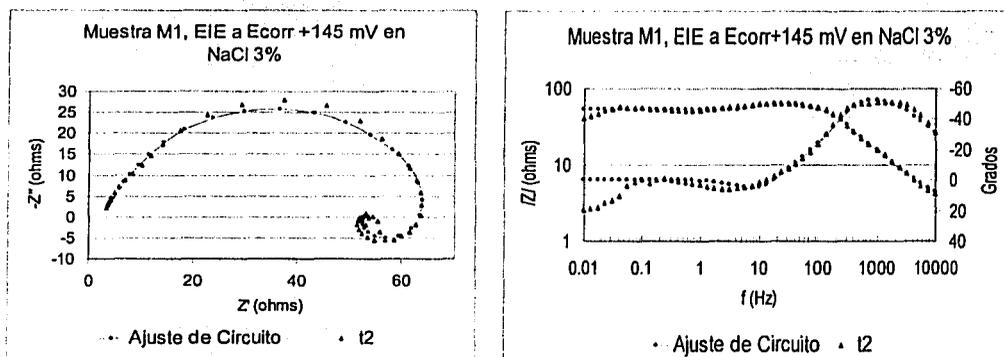


Fig. 78 - Diagrama de Nyquist y Bode, Representa la EIE de la muestra M1 en t2 con su ajuste del circuito eléctrico equivalente realizado a sobrepotencial anódico de 145 mV.

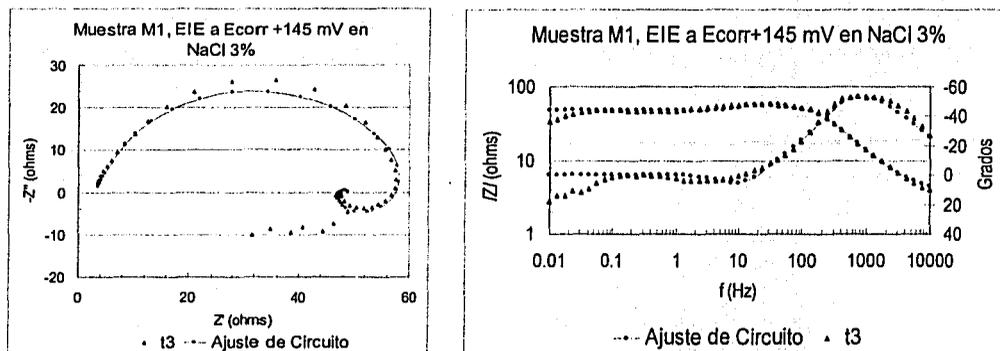


Fig. 79 - Diagrama de Nyquist y Bode, Representa el espectro de impedancia electroquímica de la muestra M1 en t3 con su respectivo ajuste del circuito eléctrico equivalente realizado a sobrepotencial anódico de 145 mV.

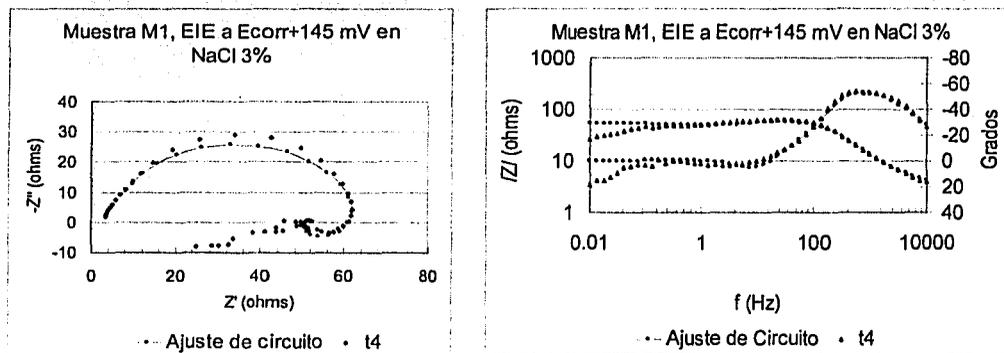


Fig. 80 - Diagrama de Nyquist y Bode, Representa el espectro de impedancia electroquímica de la muestra M1 en t4 con su respectivo ajuste del circuito eléctrico equivalente realizado a sobrepotencial anódico de 145 mV.

El circuito eléctrico con el cual se realizó el ajuste de los datos de impedancia de la muestra M1 a sobrepotencial de 145 mV, es el que se presenta en la figura 81.

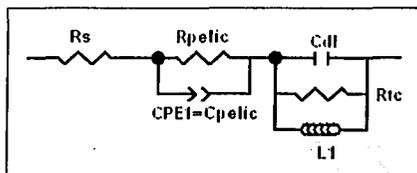


Fig. 81 - Circuito Eléctrico Equivalente, utilizado en los ajustes de los datos de impedancia de la muestra M1 en NaCl al 3% a sobrepotencial de 145 mV, presentados en las figuras 77 a la 80

Los valores de los elementos que forman los circuitos eléctricos equivalentes de la muestra M1 en NaCl al 3% realizados a sobrepotencial anódico de 145 mV se presentan en la tabla 18.

Circ. Elect. Equiv. M1/NaCl al 3%	R_s (ohm)	R_{pelic} (ohm)	R_{tc} (ohm)	CPEI-T (mho s ^p)	CPEI-P (n)	C_{dl} (F)	L1 (Henris)
t1	5.398	281.6	200	7.24E-5	0.88	2.9105E-5	225
t2	2.75	51	25.03	2.843E-4	0.67	2.8879E-5	0.38
t3	3.1	46	26.54	3.985E-4	0.67	2.5146E-5	0.346
t4	2.75	50	27.67	4.0051E-4	0.6579	2.9672E-5	0.385
PROMEDIO	3.499	49	26.41	3.611E-4	0.6659	2.7898E-5	0.3703

Tabla 18 - Valores de los elementos del circuito eléctrico equivalente de la figura 81, a sobrepotencial de 145 mV de la muestra M1 en NaCl al 3% en sus cuatro tiempos.

En los diagramas de impedancia figuras 75 y 76, se observa que al polarizar la muestra al nivel de 145 mV de sobrepotencial anódico se presenta un semicírculo de mayor amplitud que corresponde a t1 y a baja frecuencia presenta una serie de puntos de impedancia muy dispersos, al transcurrir el tiempo de prueba la amplitud del semicírculo disminuye en los casos de t2, t3 y t4 y la dispersión de puntos es menor formando un rizo inductivo a bajas frecuencias (figura 76b); En la tabla 18 se observan que los valores de todos los elementos del circuito disminuyen con el tiempo excepto el elemento de fase constante CPEI, mismo que representa a la capacitancia de la película (C_{pelic}) la que aumenta ligeramente. Con base a lo anterior se espera que la velocidad de corrosión de la muestra M1 aumente con el tiempo a sobrepotencial de 145 mV.

3.6.5 EIE de la Muestra M1 en NaCl 3% a sobrepotencial anódico de 200 mV.

Los espectros de impedancia que se presentan a continuación representan los diagramas de Nyquist y Bode realizados a 200 mV de sobrepotencial anódico con respecto al a E_{corr} de la muestra M1 en NaCl al 3%.

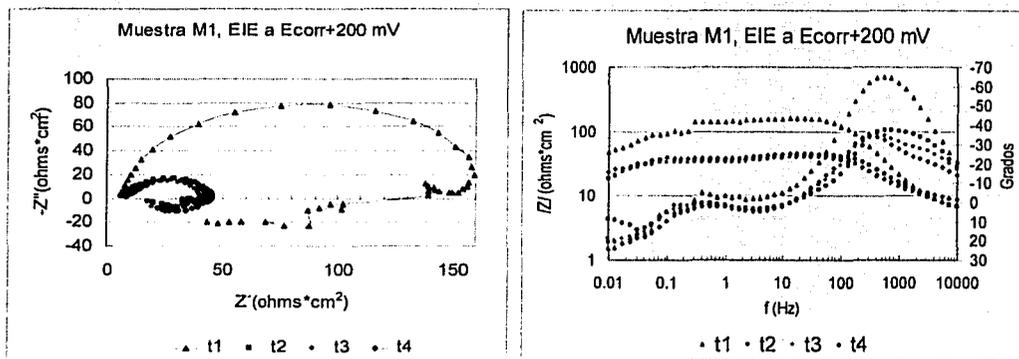


Fig. 82 - Diagramas de Nyquist y Bode, Representan los espectros de impedancia electroquímica a sobrepotencial anódico de 200 mV de la muestra M1 en NaCl al 3% a sus 4 tiempos, considerando el área del electrodo de trabajo.

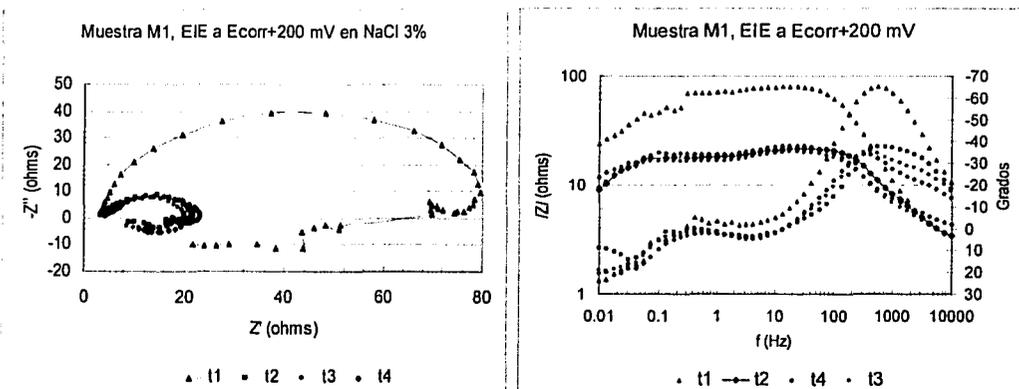


Fig. 83 - Diagramas de Nyquist y Bode, Representan los espectros de impedancia electroquímica a sobrepotencial anódico de 200 mV, muestra M1 en NaCl al 3% a sus 4 tiempos, sin considerar el área del electrodo de trabajo.

3.6.6 Circuito Eléctrico Equivalente de la muestra M1 en NaCl al 3% a sobrepotencial anódico de 200 mV.

En los siguientes diagramas de Nyquist y Bode figuras 84 a la 87, se presentan en forma independiente los espectros de impedancia electroquímica que se obtuvieron a sobrepotencial anódico de 200 mV con respecto al E_{corr} de la muestra M1 en NaCl al 3%, con sus respectivos ajustes de circuitos eléctricos equivalente.

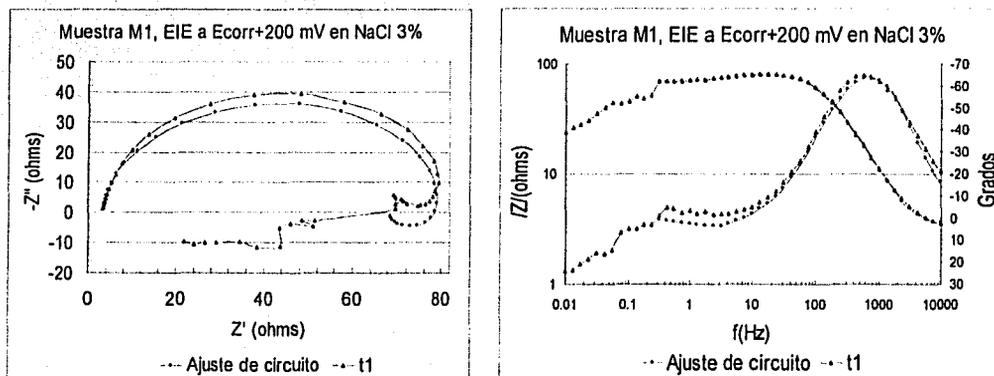


Fig. 84 – Diagramas de Nyquist y Bode de la muestra M1 a t1 a 200 mV de sobrepotencial anódico en NaCl al 3%.

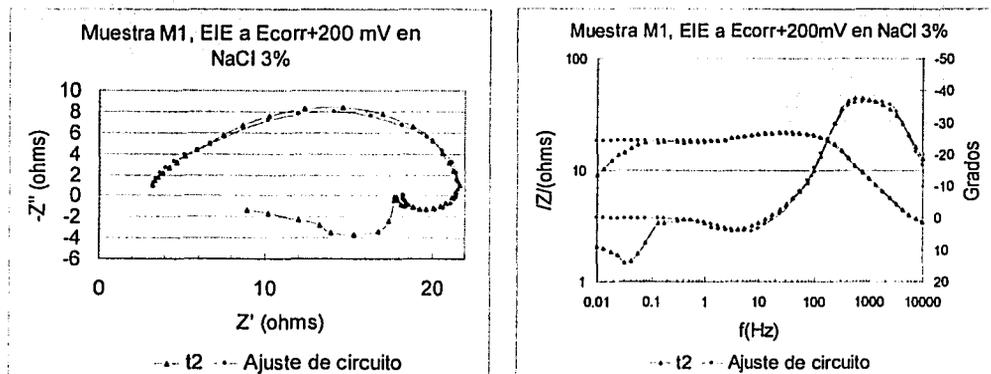


Fig. 85 – Diagramas de Nyquist y Bode de la muestra M1 a t2 a 200 mV de sobrepotencial anódico en NaCl al 3%.

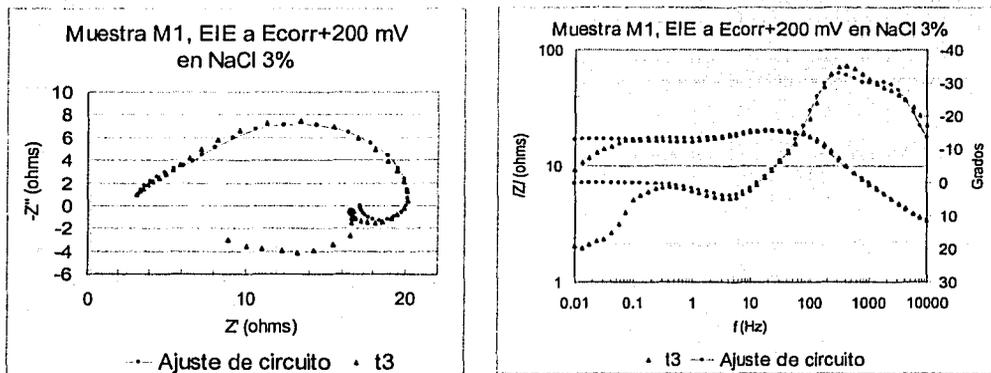


Fig. 86 – Diagramas de Nyquist y Bode de la muestra M1 a t3 a 200 mV de sobrepotencial anódico en NaCl al 3%.

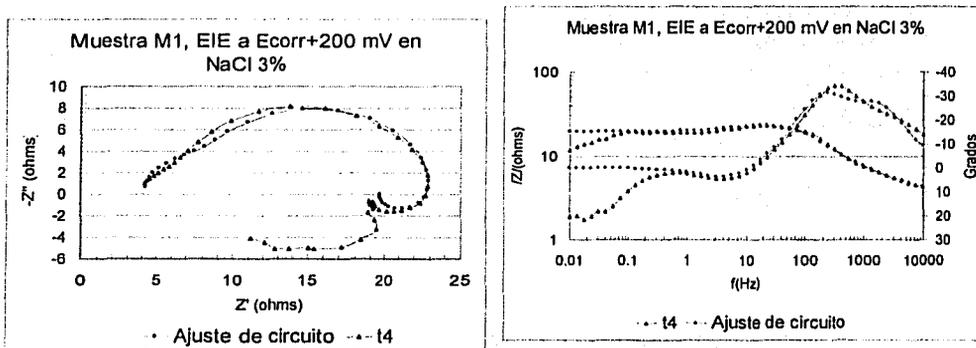


Fig. 87 – Diagramas de Nyquist y Bode de la muestra M1 a t4 a 200 mV de sobrepotencial anódico en NaCl al 3%.

El circuito eléctrico utilizado en los ajustes de los datos de impedancia de las figuras 84 a la 87 es el que se presenta en la figura 88.

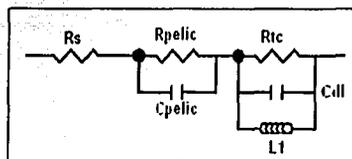


Fig. 88 – Circuito eléctrico equivalente utilizado en los ajustes de impedancia de la muestra M1 en NaCl al 3% a sobrepotencial anódico de 200 mV.

Los valores de los elementos que forman el circuito eléctrico equivalente de la muestra M1 en NaCl al 3% realizados a sobrepotencial anódico 200 mV se presentan en la tabla 19.

Circ. Elect. Equiv. M1/NaCl	R_s (ohms)	R_{pelic} (ohms)	R_{tc} (ohms)	C_{pelic} (F)	C_{dl} (F)	L1 (Henris)
t1	3.45	65	12.27	2.4E-5	4.381E-5	0.602
t2	3.14	15.13	3.83	4.6332E-5	2.4714E-5	0.08154
t3	3.2	13.96	3.51	7.647E-5	2.6208E-5	0.0995
t4	4.2	15.50	3.899	8.87E-5	3.0496E-5	0.12
PROMEDIO	3.497	14.86	3.746	5.887E-05	3.130E-05	0.10034

Tabla 19 – Valores de los elementos que conforman el circuito eléctrico equivalente (figura 88), de la muestra M1 a sobrepotencial de 200 mV anódicos en NaCl al 3%.

Unidades:

R_s = Resistencia de la Solución (ohms)

R_{pelic} = Resistencia de Película (ohms)

R_{tc} = Resistencia de Transferencia de Carga (ohms)

C_{pelic} = Capacitancia de película de productos de corrosión (F)

C_{dl} = Capacitancia de Doble Capa (F)

L1 = Inductor (Henry)

t1...4 = 0, 2, 4, y 6 hrs.

En los diagramas de impedancia figuras 82 y 83, se observa que al polarizar la muestra a 200 mV de sobrepotencial anódico se presenta una amplitud mayor del semicírculo de la muestra M1 a t1 y a baja frecuencia presenta un rizo inductivo con impedancias imaginarias positivas, al transcurrir el tiempo de prueba la amplitud del semicírculo disminuye y la dispersión de puntos a baja frecuencia es menor, persistiendo el rizo inductivo. En la tabla 19 se observa que los valores de la resistencia de transferencia de carga R_{tc} y la resistencia de la película R_{pelic} disminuyen con el transcurso del tiempo de prueba, en tanto el valor del capacitor que

representa a la doble capa electroquímica disminuye, lo mismo ocurre con el valor del elemento inductor y el capacitor de película aumenta.

El circuito eléctrico figura 88 da como respuesta un semicírculo mayor a frecuencias altas, formado por una resistencia de película R_{pelic} y un capacitor que representa la capacitancia de la película, el semicírculo pequeño localizado a bajas frecuencias resulta de la combinación en paralelo de la resistencia de transferencia de carga R_{tc} con el capacitor que representa a la película de doble capa C_{dl} y este a su vez con un elemento inductor $L1$. El circuito propuesto describe en forma adecuada el proceso de corrosión de la muestra M1 a sobrepotencial de 200 mV.

El comportamiento inductivo puede deberse a un mayor número de productos de corrosión adsorbidos en la superficie del electrodo de trabajo³⁴, puesto que la muestra M1 se encuentra bajo un sobrepotencial anódico de 200 mV con respecto al E_{corr} .

Comparando los parámetros de la EIE obtenidos a sobrepotenciales anódicos de 85, 145 y 200 mV (tablas 17, 18 y 19), de la muestra M1 en NaCl al 3% se obtiene lo siguiente:

De las tablas de referencia se observa que a medida que aumenta el sobrepotencial anódico desde el E_{corr} hasta los 200 mV la resistencia de película R_{pelic} disminuye de 1330 ohms hasta 14.86 ohms (ver figura 89), el mismo comportamiento tiene la resistencia de transferencia de carga R_{tc} su valor varía de 790.55 a 3.746 ohms, solo que a 85 mV de sobrepotencial se observa un aumento en el valor de la R_{tc} con respecto al valor obtenido a E_{corr} y posteriormente disminuye, como se observa en la figura 90. El comportamiento inductivo se presenta en las pruebas de sobrepotenciales de 145 y 200 mV donde se observa que el valor del inductor disminuye a medida que aumenta el sobrepotencial, los valores varían de 0.3703 a 0.1003 Henris respectivamente. La capacitancia de la película de productos de corrosión aumenta a medida que transcurre el tiempo, desde el E_{corr} hasta los 145 mV, posteriormente disminuye probablemente porque el proceso electroquímico se hace más dinámico por efecto del sobrepotencial aplicado (ver figura 91), en cuanto al comportamiento de la capacitancia de la doble capa esta disminuye aproximadamente un orden de magnitud del E_{corr} a 200 mV de sobrepotencial. El elemento inductor se presenta en los circuitos eléctricos de 145 y 200 mV con valores de 0.3703 y 0.1003 Henris respectivamente.

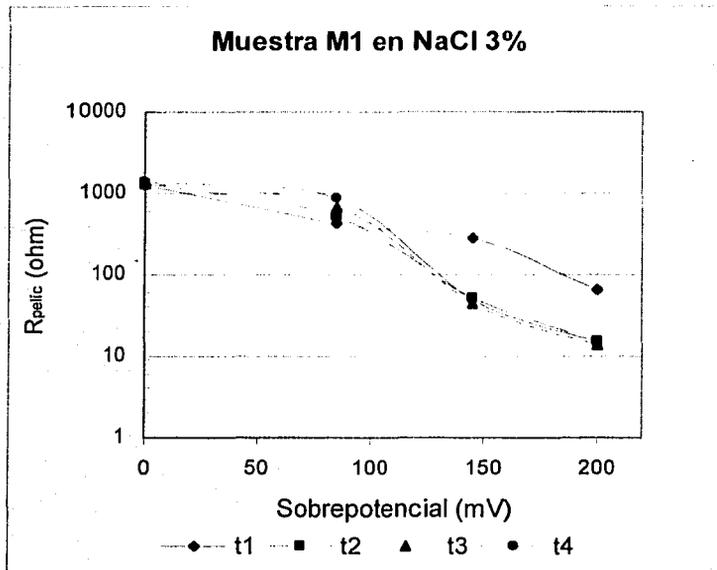


Fig. 89 – Representación gráfica del comportamiento de la Resistencia de Película desde el E_{corr} hasta el sobrepotencial de 200 mV de la muestra M1 en NaCl al 3%.

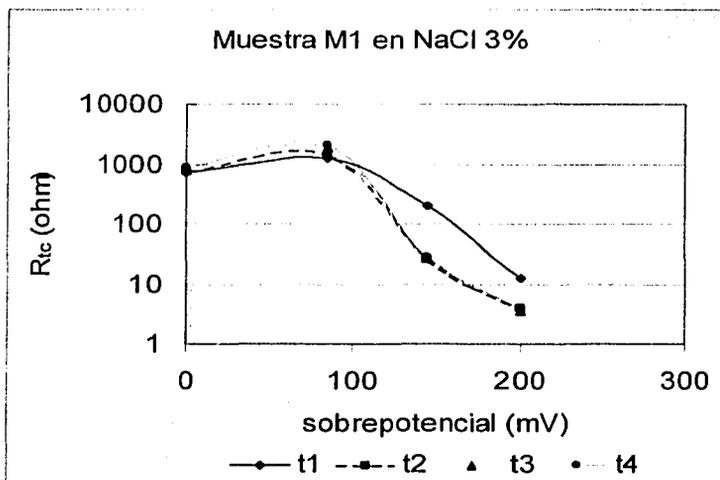


Fig. 90 - Representación gráfica del comportamiento de la Resistencia de Transferencia de Carga con respecto al a E_{corr} y los sobrepotencial de 85, 145 y 200 mV de la muestra M1 en NaCl al 3%.

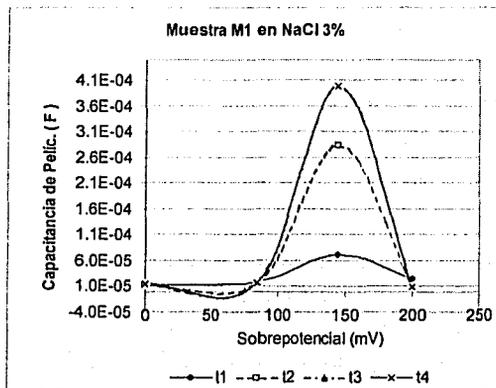


Fig. 91 - Representación gráfica del comportamiento de la Capacitancia de la Película formada por los productos de corrosión sobre la superficie metálica del electrodo de trabajo, se incluyen los valores obtenidos a potencial de corrosión y los de sobrepotencial de 85, 145 y 200 mV de la muestra M1 en NaCl al 3%.

Los circuitos eléctricos equivalente de las figuras 74, 81 y 88, representan los ajustes a los datos de impedancia de la muestra M1 en NaCl al 3% a sobrepotencial de 85, 145 y 200 mV. Se observa que tienen en común dos constantes de tiempo definidos por los circuitos paralelos de R-C o R-CPEI y C-R-L1 en serie con la resistencia de la solución R_s . Estos circuitos describen los procesos faradaicos y no faradaicos de la muestra analizada en alta y baja frecuencia, los circuitos presentan diferentes elementos debido a los fenómenos de superficie que se presentan en cada uno de los sobrepotenciales aplicados a la muestra, los fenómenos de superficie se reflejan en los diferentes grados de depresión de los semicírculos de los espectros de impedancia.

Tomando en cuenta los resultados obtenidos de impedancia electroquímica en el medio de NaCl al 3% desde el potencial de corrosión hasta los 200 mV de sobre potencial anódico de la muestra M1, se concluye que el mecanismo de corrosión de la rama anódico, es el mismo y esta definido por dos procesos, uno de transferencia de carga y el otro lo constituye la formación de una película superficial.

A fin de obtener las densidades de corriente de corrosión de la muestra M1 a valores de sobrepotencial, se obtuvo la resistencia de polarización de las tablas 17, 18 y 19 para ser utilizada en la ecuación de Stern y Geary donde se considero $aB = 0.026 \text{ V/dec.}$, los valores obtenidos se presentan en la figura 92.

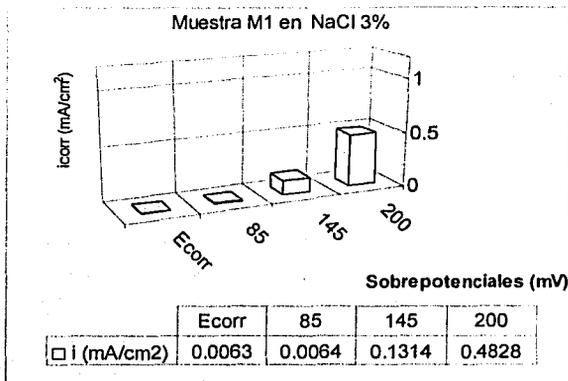


Fig. 92 - Densidades de corriente de corrosión promedio, obtenidas a partir de la R_p de la EIE, a sobrepotenciales anódicos de 85, 145, 200 mV y la del E_{corr} , pertenecientes a la muestra M1 en NaCl al 3%, ver tabla 20.

De la figura anterior y de la tabla 20 se observa que la densidad de corriente de corrosión promedio aumenta a medida que el sobrepotencial aumenta. El valor de la densidad de corriente de corrosión a 200 mV de sobrepotencial es de 0.4828 mA/cm²

NaCl 3% (E_{corr})		R_s (ohms)	$R_{p(lic)}$ (ohms)	C_{dl} (mF)	R_{tc} (ohms)		CPE1-T (mhos ⁿ)	CPE1-P	L1	$i_{corr}(mA/cm^2)$	CIRC. ELECT. EQUIV.
M1	t1	1.256	1521	3.72E-03	429		2.40E-05	0.9017		0.0067	
	t2	1.27	1613	3.49E-03	451.3		2.34E-05	0.9016		0.0063	
	t3	1.202	1592	2.94E-03	478.6		2.15E-05	0.912		0.0063	
	t4	1.147	1727	3.21E-03	507.7		2.25E-05	0.9016		0.0058	
NaCl 3% (85 mV)											CIRC. ELECT. EQUIV.
M1	t1	1.72	420	1.87E-05	1263		1.97E-03	0.8091		0.0077	
	t2	1.72	525	1.77E-05	1470		2.02E-03	0.86		0.0065	
	t3	1.72	695	1.75E-05	1880		1.87E-03	0.8572		0.0051	
	t4	1.75	869	1.64E-05	2074		1.82E-03	0.893		0.0044	
NaCl 3% (145 mV)											CIRC. ELECT. EQUIV.
M1	t1	5.40	281.6		200	2.91E-05	7.24E-05	0.88	225	0.0267	
	t2	2.75	51		25.03	2.89E-05	2.84E-04	0.67	0.38	0.1652	
	t3	3.10	46		26.54	2.51E-05	3.99E-04	0.671	0.346	0.1720	
	t4	2.75	50		27.67	2.97E-05	4.01E-04	0.6579	0.385	0.1618	
NaCl 3% (200 mV)											CIRC. ELECT. EQUIV.
M1	t1	3.45	65	2.40E-05	12.27	4.38E-05			0.602	0.1612	
	t2	3.14	15.13	4.63E-05	3.83	2.47E-05			0.082	0.5888	
	t3	3.20	13.96	7.65E-05	3.51	2.62E-05			0.1	0.6296	
	t4	4.20	15.5	8.87E-05	3.899	3.05E-05			0.12	0.5514	

Tabla 20 – Resumen de las tablas 17, 18 y 19, representa los datos de EIE a sobrepotenciales de las muestras M1, M2, y M3 en la solución de NaCl al 3%, incluyendo su respectiva densidad de corriente de corrosión promedio (mA/cm²)

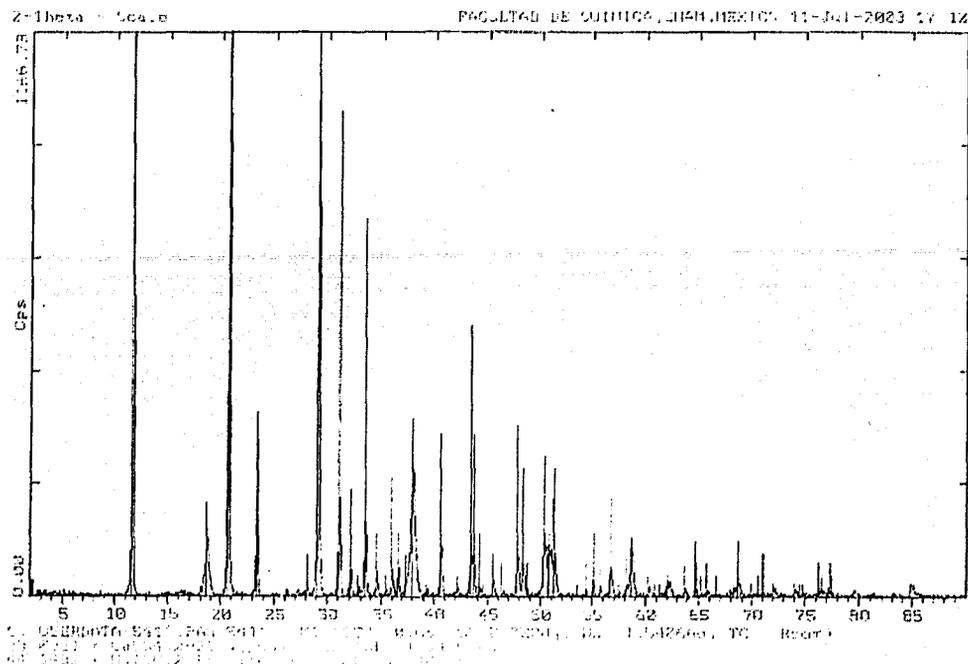


Fig. 94 – Difracción de Rayos X de la muestra de sólidos obtenidos de la prueba galvanostática de ASTM G-97-97.

Del análisis espectroscópico de Difracción de Rayos X, realizado a las muestras de sólidos obtenidos de las pruebas galvanostáticas de la norma mexicana NMX K-109-1977 y de la recomendación de ASTM G-97-97, se observa que se obtiene en ambas pruebas como producto de corrosión el Hidróxido de Magnesio^{39,40,41,42}.

Prueba Galvanostática	Productos Identificados	
NMX K-109	Mg(OH) ₂	NaCl, CaCO ₃
ASTM G 97-97	Mg(OH) ₂	CaSO ₄ ·2H ₂ O

Tabla 21 – Productos químicos identificados mediante la técnica de DRX en las muestras sólidas recuperadas de las pruebas galvanostáticas de NMX K-109 y de ASTM G-97-97, según los espectros de las figuras 93 y 94.

C A P Í T U L O 4

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

1. La muestra M1 es la única que cumple con los requisitos de calidad que marca la norma mexicana NMX K-109-1977, para ser aceptado como ánodo galvánico de magnesio.
2. Las capacidades de drenaje de corriente obtenidas de las muestras M1, M2 y M3, bajo las condiciones de evaluación de la norma mexicana NMX K-109-1977, son de 20 a 40 A-h/lb mayores con respecto a las obtenidas con la prueba de ASTM G-97-97.
3. Al localizar la densidad de corriente de la prueba galvanostática de la norma mexicana NMX K-109-1977 y la que recomienda la prueba de ASTM G-97-97 sobre las curvas de polarización anódica de Tafel de las muestras de ánodos analizados, se observó en los dos medios, que a mayor sobrepotencial del punto de cruce será mejor el comportamiento electroquímico del ánodo, haciéndose más evidente en NaCl al 3% donde se observó 240 mV de sobrepotencial para la muestra M1 y 120 mV de sobrepotencial en solución de ASTM G-97-97.
4. La densidad de corriente de corrosión de las muestras analizadas fue mayor en NaCl al 3% que en solución de ASTM G-97-97 en un orden de magnitud de 1.64, 49.7 y 12.8 veces en las muestras M1, M2 y M3 respectivamente, obtenidas mediante la técnica extrapolación de Tafel.
5. La densidad de corriente de corrosión de las muestras analizadas a E_{corr} fue mayor en NaCl al 3% que en solución de ASTM G-97-97 en un orden de magnitud de 1.37, 2.76 y 10.14 veces en las muestras M1, M2 y M3 respectivamente, obtenidas por la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica.
6. Las densidades de corriente de corrosión obtenidas a E_{corr} por extrapolación de Tafel e impedancia electroquímica de las muestras de ánodos de magnesio en los dos medios no presentan fuertes diferencias.

7. Los espectros de impedancia obtenidos a potencial de corrosión de las tres muestras en ambos electrolitos y los de sobrepotencial de la muestra M1 en NaCl, se observan dos constantes de tiempo, que de acuerdo a los circuitos eléctricos equivalentes que mejor ajustaron a los espectros de impedancia electroquímica de la corrosión de las muestras M1, M2 y M3, están representados principalmente por los procesos de interfase metal-electrolito de transferencia de carga y la presencia de una película superficial de características diferentes que dependen de la muestra del ánodo y del sobrepotencial aplicado.

Recomendaciones o sugerencias:

Se sugiere continuar con la investigación electroquímica de la disolución del magnesio a fin de determinar alguna técnica electroquímica alterna a la que refiere la norma mexicana NMX K-109-1977 y la ASTM G-97-97, para la evaluación de la capacidad de drenaje de corriente de los ánodos de magnesio, que permita obtener resultados en menor tiempo y sin utilizar productos químicos que representen riesgos ecológicos.

C A P I T U L O 5

R E F E R E N C I A S

B I B L I O G R A F I C A S

- 1- Y. M. Vong, Área Electroquímica, Dpto. de Química, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa. W. López González, P. Rodríguez López, J. Ávila Mendoza, J. Genescá Llongueras. "Tres métodos para evaluar una velocidad de corrosión". Ingeniería Hidráulica en México/ enero- abril de 1991. P. 21- 35.
- 2 – D. A. Jones, "Principles and Prevention of Corrosion". Second Edition; Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ 07458. 1992
- 3 - D. W. Shoesmith, Fuel Waste Technology Branch, Atomic Energy of Canada Ltd. "Kinetics of Aqueous Corrosion". ASM Handbook Corrosion V-13. Formely Ninth Edition, Metals Handbook. P. 29 -36
- 4-. EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH. Analytical Instrument Division. APPLICATION NOTE CORR 1 P. 1-12, 1980.
- 5 – J. Genescá, Dpto. Ing. Metalúrgica, Facultad Química, UNAM, Cd, Universitaria. 04510, México, D. F. México, genesca@servidor.unam.mx, "Técnicas Electroquímicas de Corriente Directa para la Determinación de la Velocidad de Corrosión, Técnica de Extrapolación de Tafel o de Intersección".
- 6 - A.R. Denaro. "Elementary Electrochemistry". Segunda edición. Butterwrths, p. 187-221 1976.
- 7 – R. G. Kelly, J. R. Scully, D. W. Shoesmith , R. G. Buchheit. "Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering". Eastern Hemisphere Distribution, Marcel Dekker AG; 2003
- 8 – S. H. Maron, C. F. Prutton, "Fundamentos de Fisicoquímica" Editorial Limusa-Wiley S. A. 1973.
- 9 - M. Stern. "Electrochemical Polarization, III Further Aspects of the Shape of Polarization Curves". JOURNAL OF ELECTROCHEMICAL SOCIETY, 104 (11), P. 645- 650 1957.
- 10- Stándar Practice for Calculation of Corrosion rates and Related Information from Electrochemical Measurements. ASTM G102 - 89. P 406-412, Current edition approved Feb. 24, 1989. Published May 1989. Annual Book of ASTM Standard, Vol 03.02
- 11 - F. Mansfeld. "Polarization Resistance Measurements – Experimental Procedure and Evaluation of Test Data". Science Center, Rockwell International, Thousand Oaks, California P. 18- 26.
- 12 - Francisco Javier Rodríguez Gómez, Dpto. Ing. Metalúrgica, Facultad Química, UNAM, Cd, Universitaria. 04510-México, D. F. México, Tel. +52 55 5622 5225, +52 55 5622 5228, "Técnicas Electroquímicas de Corriente Directa para la Medición de la Velocidad de corrosión, Resistencia a la Polarización". P. 1-15

- 13 - J. M. Bastidas, S. Feliu y M. Morcillo. "El método de la impedancia faradaica para el estudio de la corrosión. I Parte. Fundamentos teóricos". Rev. Metal. Madrid. 22 (2), P.120-128, 1986.
- 14 - F. Mansfeld, "Recording and Analysis of AC Impedance Data for Corrosion Studies". CORROSION, 36(5), paginas 301-307, 1981.
- 15 - I. D. D. Macdonald, "Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy in Electrochemical and Corrosion Science. Techniques for Characterization of Electrodes and Electrochemical Processes". Edited by Ravi Varma and J. R. Selman ISBN 0-471-82499-2 Copyright 1991, by John Wiley & Sons, Inc.
- 16 - Standard Practice for Verification of Algorithm and equipment for Electrochemical Impedance Measurements. ASTM G 106 - 89 (Reapproved 1999). Current edition approved Sept. 29, 1989. Published November 1989. Originally published as G 106-89.
- 17 - R. M. Kerchner, G. F. Corcoran. "Circuitos de Corriente Alterna" compañía Editorial Continental S. A. de C. V. Vigésimo primera impresión, feb. 1991.
- 18 - R. Cottis & S. Turgoose, "Electrochemical Impedance and Noise"; Testing Made Easy: Barry C. Syrett Editor, Manchester 1999.
- 19 - G. Song, A. Atrens, D. ST. John, X. Wu y J. Nairn. "The Anodic Dissolution of Magnesium in Chloride and Sulphate Solutions" Corrosion Science 39(10-11) p. 1981-2004, 1997.
- 20 - J. Mendoza Flores, R. Duran Romero, Instituto Mexicano del Petróleo. J. Genescá Llongueras, Facultad de Química, UNAM. "Espectroscopia de Impedancia Electroquímica en Corrosión". (Notas) P. 1- 33.
- 21 - J. R. Scully, D. C. Silverman, and Martin W. Kending, Editors. "Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation" ASTM Publication Code Numer (PCN): 04-011880-27 (ASTM STP 1188. P. 140 - 153.
- 22 - J. R. Scully, D. C. Silverman, and M. W. Kending, Editors. "Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation" ASTM Publication Code Numer (PCN): 04-011880-27 (ASTM STP 1188. P. 173 - 191.
- 23 - A. A. Sagüés. "Equivalent Circuits Representing the Impedance of a Corroding Interface" Corrosión, 44 (8) p 555-559, 1988.
- 24 - P. A. CHRISTENSEN & A. HAMNETT. "Techniques and Mechanisms in Electrochemistry". Introduction to modern electrochemistry. P. 1-23 y 155-185.
- 25 - I. Epelboin and M. Keddam. "Faradaic Impedances: Diffusion Impedance and Reaction Impedance". J. Electrochem. Soc. 117 (8), 1970.

- 26 – J. L. DAWSON and D. G. JOHN. Corrosion and Protection Centre, University of Manchester Institute of Science and Technology, Sackville Street, Manchester (England), “Diffusion Impedance-An Extended General Analysis” *Journal Electroanal. Chem.* 110 p. 37 – 47, 1980.
- 27 – D. C. Silverman and J. E. Carrico. “Electrochemical Impedance Technique- A Practical Tool for Corrosion Prediction”. *Corrosion* 44 (5), 1988.
- 28 - Stándard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing. ASTM G 3 - 89 (Reapproved 1994).
- 29 – M. A. Hernández Gallegos. “Técnicas Electroquímicas Aplicadas al Estudio de la Corrosión de una Aleación Al-Zn-In en función de la Concentración de NaCl.” Tesis que para obtener el grado de Maestría en Metalurgia. F. Q. Div. De Estudios de Posgrado. (UNAM), 2001.
- 30 - Standard Test Method for Laboratory Evaluation of Magnesium Sacrificial Anode Test Specimens for Underground Applications. ASTM G 97- 97. P.1-3.
- 31 - Norma Mexicana NMX-K-109-1977, “Anodos de Magnesio Empleados en Protección Catódica”. Aprobada y publicada: Noviembre 11, 1977. Dirección General de Normas.
- 32 - Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements. ASTM G 5 - 94 (Reapproved 1999). Current edition approved March 15, 1994. Published May 1994. Originally published as G 5 - 69. Last previous editions G 5 – 87.
- 33 – D. D. Macdonald. “A Method for Estimating Impedance Parameters for Electrochemical Systems That Exhibit Pseudoinductance”. *J. Electrochem. Soc.* 120 (12) P. 2062 - 2064, 1978.
- 34 – D. C. Silverman. “Corrosión Rate Estimation from Pseudo-Inductive, Electrochemical Impedance Response”. *Corrosion* 45 (10), P. 824 – 830, 1989.
- 35 – Instituto Mexicano del Petróleo. <http://www.imp.mx/investigacion/ductos.htm> (Julio de 2003)
- 36 – G. W. Castellan. “Físicoquímica” Fondo Educativo Interamericano, S. A. Segunda Edición 1975. p. 9
- 37 – R. H. Perry/C. H. Chilton. “Chemical Engineers’ Handbook”. McGraw-Hill Chemical Engineering Series. Fifth Edition, p. 1-27
- 38 – D. C. Giancoli. “Física, Principios con Aplicaciones”. Prentice-Hall Hispanoamericana, S. A. Cuarta Edición 1997.
- 39 - J. H. Greenblatt. “A Mechanism for the Anodic Dissolution of Magnesium”. *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 103 (10), p. 539 – 543 , 1956.

40 - J. -G. Kim and S. -J. Koo. "Effect of Alloying Elements on Electrochemical Properties of Magnesium-Based Sacrificial Anodes". *Corrosion*, 56 (4), p. 380 – 388, 2000.

41 - J. Genescá, L. Betancourt and C. Rodriguez. "Electrochemical Behavior of a Magnesium Galvanic Anode Under ASTM test Method G 97-89 Conditions". *Corrosion* 52 (7), P. 502 – 507, 1996.

42 - G. R. Hoey and M. Cohen. "Corrosion of Anodically and Cathodically Polarized Magnesium in Aqueous Media". *Journal of Electrochemical Society*, 105 (5), P. 245-250 1958.

43 – Research Solutions & Resources, <http://www.consultrsr.com/resources/eis/index.htm>

44 – T. Pajkossy. "Impedance of rough capacitive electrodes" *Journal of Electroanalytical Chemistry* 364(1994), p. 111-125

Citas bibliográficas complementarias

- W. M. Chan, F. T. Cheng, L. K. Leung, R. J. Horylev, T. M. Yue. "Corrosion Behavior of Magnesium AZ91 and its MMC in NaCl Solution". Corrosion97, Paper No. 441.
- D. D. Macdonald. "Some Advantages and Pitfalls of Electrochemical impedance spectroscopy". Corrosión 46 (3), 1990.
- J. R. Scully, D. C. Silverman, and M. W. Kending, Editors. "Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation" ASTM Publication Code Numer (PCN): 04-011880-27 (ASTM STP 1188. P. 173 - 191
- P. Agarwal, O. C. Moghissi, M. E. Orazem. "Application of measurement models for the analysis of impedance spectra". Paper No. 227 Corrosion 92, The NACE Annual Conference and Corrosion Show.
- F. Mansfeld, "Techniques for Characterization of Electrodes and Electrochemical Processes". Edited by Ravi Varma and J. R. Selman ISBN 0-471-82499-2 Copyright 1991, by John Wiley & Sons, Inc.
- J. M. Bastidas, S. Feliu y M. Morcillo. "El método de la impedancia faradaica para el estudio de la corrosión. II Parte. Algunas aplicaciones prácticas". Rev. Metal. Madrid. 22 (3), 1986. P.178-184.
- M. Alonso, E. J. Finn, "Física Vol. II, Campos y Ondas". Fondo educativo Interamericano, S. A. 1970
- P. F. George, j. j. Newport and J. L. Nichols. "A High Potencial Magnesium Anode" Corrosion, 12 (12), p. 51 - 57, 1956.
- J. Genescá, and J. Juárez, "Development and testing of galvanic anodes for cathodic protection". Contributions to Science. 1(3): 331-343(2000), Institut d'Estudis Catalans, Barcelona.
- H. A. Robinson and P. F. Gerge. "Effect of Alloying and Impurity Elements in Magnesium Alloy Cast Anodes". Corrosion, Vol. 10. p. 182 - 188, June 1954.
- M. G. López-Buisán Natta. "Evidence of Two Anodic Proceses in the Polarization Curves of Magnesium in Aqueous Media". Corrosion, 57 (8), p. 712 - 720, 2001.
- V. Mitrovic-Scepanovic and R. J. Brigham. "Localized Corrosion Initiation on Magnesium Alloys". Corrosion, 48 (9), p. 780 -784, 1992.
- O. Osborn and H. A. Robinson. "Performance of Magnesium Galvanic Anodes in Underground Service". Corrosion, 8 (4) P. 114- 129, 1952.

- Stándar Terminology Relating to Corrosion and Corrosion Testing, ASTM G 15- 99b. P. 1-5.
 - PEMEX EXPLORACION Y PRODUCCION, Región Marina Suroeste. "Procedimiento para Inspección y Pruebas para Aceptación de Anodos de Sacrificios(Galvánicos)". 2 de Diciembre de 1999. P. 1-9.
 - Dirección Ejecutiva de Exploración y Producción Evaluación de ánodos galvánicos de magnesio de acuerdo a la norma NMX-K109-109-77, Año 2001.
- N. Pebere, C. Rivera and F. Dabosi. "Investigation of Magnesium Corrosion in Aerated Sodium Sulfate Solution by Electrochemical Impedance Spectroscopy". *Electrochimica Acta* 35 (2), P. 555- 561, 1990.