



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**EFFECTO DE LA RELACION DE IONES CLORURO Y SULFATO
EN EL COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN
DEL ACERO AISI 1018**

TESIS DE LICENCIATURA
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO
PRESENTA
FRANCISCO MAGAÑA ZEPEDA



MÉXICO, D.F.

2008



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: Profesor: M. en M. Carlos Rodríguez Rivera
VOCAL: Profesor: M. en M. Carlos Rosendo Arganis Juárez
SECRETARIO: Profesor: Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez
1er. SUPLENTE: Profesor: Dr. Édgar Onofre Bustamante
2do. SUPLENTE: Profesor: M. en I. José Hernández Espinoza

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio de corrosión, Departamento de Ingeniería Metalúrgica
(Edificio D) Facultad de Química, UNAM

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez

SUSTENTANTE:

Francisco Magaña Zepeda

Agradecimientos

A *Dios*, por ser un buen tipo...

Al *M. en C. Antonio Huerta Cerdán* por, de alguna manera, ayudarme a encaminar nuevamente mi rumbo como estudiante en aquella lejana ya estancia corta intersemestral.

Al *IQM Guillermo Salas Banuet*, por ser buena gente y por su voluntad de ayudar (es el coordinador de mi servicio social).

A mi asesor del tema, *Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez*, por tenerme paciencia y ser amable en todo lo referente a las correcciones de éste trabajo.

A los profesores que están en mi jurado, *M. en M. Carlos Rodríguez Rivera* y *M. en M. Carlos Arganis Juárez*, por su comprensión y por ser expeditos en las revisiones que le hicieron al presente trabajo.

A lo profesores que, de alguna manera, me ayudaron en la parte final de este trabajo: *M. en C. Carlos Alberto González Rodríguez* y al *IQM Adrián Amaro Villeda*.

Dedicatorias

A mi padre y a mi tío, Francisco Magaña (González) y Juan Manuel XX González, por ser una familia decente.

A mi abuela Raquel y a mi tía Gloria, que ya se me adelantaron...

A mis amigos de la preparatoria: Hugo, Pollo, Chapis, Montero, Jurado, Edi, Yan, Chava, Elver, Denise, Bronco, Ara y Aquiles. Ya casi... ya casi...

A los compatriotas de la facultad: Monkey, Chino, Omar, Ángeles y Luis.

ÍNDICE

| | | |
|-----------|--|----------|
| 1. | INTRODUCCIÓN | 3 |
| 2. | FUNDAMENTO TEÓRICO | 4 |
| 2.1 | <i>¿Qué es y por qué ocurre la corrosión?</i> | 4 |
| 2.2 | <i>¿Por qué es necesario estudiar a la corrosión?</i> | 5 |
| 2.3 | <i>Naturaleza del proceso de la corrosión</i> | 7 |
| 2.3.1 | <i>Generalidades</i> | 7 |
| 2.3.2 | <i>Teorías de la doble capa electroquímica</i> | 10 |
| 2.3.2.a | <i>Generalidades</i> | 10 |
| 2.3.2.b | <i>Modelo de Helmholtz</i> | 10 |
| 2.3.2.c | <i>Modelo de Gouy- Chapman</i> | 11 |
| 2.3.2.d | <i>Modelo de Stern</i> | 12 |
| 2.3.3 | <i>Potencial de electrodo y energía libre</i> | 13 |
| 2.3.4 | <i>Fuerza electromotriz</i> | 15 |
| 2.3.5 | <i>Diagrama de Pourbaix</i> | 19 |
| 2.4 | <i>Cinética electroquímica</i> | 21 |
| 2.4.1 | <i>Generalidades</i> | 21 |
| 2.4.2 | <i>Polarización electroquímica</i> | 21 |
| 2.4.2.a | <i>Generalidades</i> | 21 |
| 2.4.2.b | <i>Polarización por activación</i> | 23 |
| 2.4.2.c | <i>Polarización por diferencia de concentración</i> | 24 |
| 2.4.3 | <i>Teoría del potencial mixto</i> | 25 |
| 2.5 | <i>El electrolito en el proceso de corrosión</i> | 28 |
| 2.5.1 | <i>Generalidades</i> | 28 |
| 2.5.2 | <i>Fuerza iónica</i> | 28 |
| 2.5.3 | <i>Cloruros y sulfatos en el medio corrosivo</i> | 30 |
| 2.6 | <i>Técnicas electroquímicas</i> | 31 |
| 2.6.1 | <i>Generalidades</i> | 31 |
| 2.6.2 | <i>Diagramas de polarización</i> | 32 |
| 2.6.3 | <i>Resistencia a la polarización (Rp)</i> | 35 |
| 2.6.4 | <i>Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)</i> | 39 |

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 3. | DISEÑO EXPERIMENTAL | 49 |
| 3.1 | <i>Caracterización metalúrgica del sustrato</i> | 49 |
| 3.2 | <i>Preparación de las disoluciones</i> | 49 |
| 3.3 | <i>Prueba de potencial contra tiempo</i> | 50 |
| 3.4 | <i>Diagramas de polarización</i> | 51 |
| 3.5 | <i>Resistencia a la polarización (R_p)</i> | 52 |
| 3.6 | <i>Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)</i> | 52 |
| 4. | RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 54 |
| 4.1 | <i>Caracterización metalúrgica del sustrato</i> | 54 |
| 4.2 | <i>Prueba de potencial contra tiempo</i> | 55 |
| 4.3 | <i>Diagramas de polarización</i> | 58 |
| 4.4 | <i>Resistencia a la polarización (R_p)</i> | 62 |
| 4.5 | <i>Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)</i> | 66 |
| 5. | CONCLUSIONES | 86 |
| 6. | BIBLIOGRAFÍA | 87 |
| 7. | APÉNDICE | 90 |
| 7.1 | <i>Metodología para el cálculo de las disoluciones</i> | 90 |

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Planteamiento del problema

El acero al carbón es un material ampliamente empleado en la fabricación de objetos y estructuras que redunden en buenas propiedades mecánicas y un desempeño confiable. Sin embargo, las características electroquímicas de este material lo hacen propenso a sufrir corrosión, lo que redundará en que las propiedades y desempeño del objeto manufacturado con acero se deterioren, y por tanto, se reduzca su vida útil. El acero es particularmente proclive a sufrir corrosión en medio acuoso en presencia de iones cloruro y sulfato, por lo que una caracterización adecuada de las condiciones en que ocurre la corrosión bajo la acción de los dos agentes anteriormente citados producirá beneficios en cuanto al diseño de piezas y el cálculo de su vida útil.

1.2 Objetivo

Caracterizar el comportamiento frente a la corrosión que sufre el acero al carbón AISI 1018 como resultado de su interacción con medios corrosivos de diferentes fracciones de iones cloruro y sulfato, mediante las técnicas electroquímicas de resistencia a la polarización (R_p) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

1.3 Hipótesis

Al incrementar la cantidad de iones sulfato en la solución, el proceso de corrosión tendrá una cinética más lenta.

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1 ¿QUÉ ES Y POR QUÉ OCURRE LA CORROSIÓN?^{1-3,8}

La corrosión es un fenómeno que ocurre en virtud de las reacciones químicas o electroquímicas, involucrando transferencia de electrones, entre un material (sustrato) y su ambiente, lo que produce un deterioro del propio material y de sus propiedades^(1,3). El sustrato frecuentemente se asocia con un material metálico (vinculándosele inmediatamente al término “herrumbre”), sin embargo, el término corrosión abarca a cualquier material (metálico o no metálico) que pueda ser atacado por la acción química o electroquímica de un agente externo que puede ser un líquido o un gas que, al reaccionar con el sustrato, lo deteriora. Lo decía Ulick R. Evans⁽²⁾, el científico británico que es considerado como el *padre del estudio de la corrosión*: “La corrosión es en gran parte un fenómeno electroquímico, el que puede ser definido como la destrucción por agentes químicos o electroquímicos...”.

Desde hace mucho tiempo, el hombre se dio cuenta de que la corrosión era una fuerza natural que irremediablemente atacaba a los materiales metálicos, en un proceso “inverso” del que los produjo a partir de su estado original que, en la mayoría de los casos, es en combinación con otros elementos de la naturaleza (en forma de compuestos tales como óxidos, sulfuros, etc...).

La fuerza motriz que produce que un metal sufra de corrosión es una consecuencia natural de la existencia transitoria de su estado “metálico”. Para alcanzar ésta forma “metálica” a partir de la manera en que se encuentran en la naturaleza (en la forma de sus ya mencionados compuestos), ellos debieron absorber y almacenar una cierta cantidad de energía que lograra inicialmente la separación del metal del(los) otro(s) elementos que le acompañaban formando su compuesto. Hay que entender, por tanto, que la forma “estable” de los metales es en combinación con otros elementos.

La cantidad de energía requerida para la formación y destrucción de compuestos con metales varía particularmente de metal a metal. Dicha energía es relativamente alta para metales como el magnesio, aluminio o cromo y relativamente baja para metales como el cobre o la plata. Lo anterior puede expresarse de manera simple por el hecho de que los átomos de los metales que requieren alta energía están más fuertemente unidos con otros átomos que con los de su mismo tipo, y los de baja energía están más fuertemente unidos con átomos de su tipo que con átomos de diferente elemento⁽⁸⁾.

2.2 ¿POR QUÉ ES NECESARIO ESTUDIAR A LA CORROSIÓN?^{2,4}

Fundamentalmente, porque está presente en nuestra realidad inmediata y sus efectos inciden claramente en el desarrollo de la sociedad. A saber, y entre otros efectos, se encuentran los siguientes:

Efectos económicos. Estudios en varios países han intentado determinar el costo nacional de la corrosión. En Estados Unidos, por citar un ejemplo, se realizó un estudio en 2002 titulado “Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States” con la finalidad de encontrar los costos asociados directamente con la corrosión metálica en el sector industrial estadounidense, desde la infraestructura y transporte hasta la producción y manufactura. Dicho estudio fue conducido por CC Technologies Laboratories, Inc. (Dublin, Ohio) con el soporte de FHWA (Federal Highway Administration) y NACE (National Association of Corrosion Engineers). Los resultados muestran que el costo estimado anual de la corrosión en Estados Unidos es de 276 mil millones de dólares (aproximadamente un 3.1% de su Producto Interno Bruto) por lo que su estudio y prevención trae consigo implicaciones obvias⁽⁴⁾.

Efectos en la salud. El incremento en el empleo de materiales metálicos a manera de prótesis en el cuerpo humano ha traído consigo el problema inherente a la corrosión de que son sujetos dichos implantes. El interior de un cuerpo humano es un ambiente

eminentemente corrosivo, por lo que las pruebas de biocompatibilidad que se realicen a las prótesis deberán incluir estudios referentes a la corrosión que sufrirán dichos implantes. Es evidente que una prótesis que no sea adecuada para cada circunstancia en el organismo, puede contaminarlo y producir severos problemas al organismo de que es parte.

Efectos en la seguridad. Quizá uno de los problemas más evidentes (y significantes) de la corrosión es su efecto en las estructuras de equipo industrial o edificios habitacionales, lo que puede traer como consecuencias lesiones muy graves o inclusive la pérdida de la vida. La seguridad está relacionada con la corrosión al relacionarla prudentemente con el diseño de puentes, aeronaves, automóviles, tuberías de hidrocarburos, etc... todas las aplicaciones que han contribuido a que se conozca al mundo actual como "moderno".

Efectos tecnológicos. Los desarrollos tecnológicos más recientes llevan a cuantiosos problemas de corrosión, ya que los materiales de que están conformados están sujetos a mantener (simultáneamente en varios casos) situaciones que comprometen su funcionalidad: altas temperaturas, altas presiones, y ambientes más altamente corrosivos. Por citar algunos de los casos en que ocurre esto, es posible mencionar las instalaciones para aprovechar la energía solar, así como los equipos de perforación en tierra o mar, tan necesitados en el mundo actual en que sus requerimientos energéticos se incrementan de la mano con las necesidades de la población mundial.

Efectos culturales. Dado al ambiente más agresivo que, desafortunadamente, está constituyendo el entorno en el que habitamos como raza humana. Se han hecho estudios respecto a la corrosión ambiental que se presenta en lugares con particular interés, tales como asentamientos humanos o conglomerados industriales; sin embargo, también en un aspecto poco menos evidente en, por ejemplo, el deterioro de las esculturas de Bronce en Venecia, Italia, o en los trabajos arquitectónicos de Frank Geary. Además, en el interior de los museos del mundo, se han tenido especiales cuidados en la preservación de verdaderos

tesoros de la cultura, o la remoción de las trazas de los rastros de corrosión de artefactos artísticos o culturalmente importantes₍₂₎.

2.3 NATURALEZA DEL PROCESO DE LA CORROSIÓN_{5-12,20}

2.3.1 Generalidades

El proceso de la corrosión metálica es un fenómeno de tipo electroquímico, fundamentalmente por dos razones: la primera es que ocurre un intercambio de electrones entre dos sitios diferentes del sistema (con un consecuente cambio en el estado de oxidación de especies químicas), y la segunda es que ocurre en una interfase sostenida a un sustrato, en contacto con una fase líquida₍₅₎. Un proceso de corrosión es, por tanto, representable por una celda galvánica, debido a que, por motivos distintos se origina una diferencia de potencial entre dos puntos del sistema (aparecen áreas anódicas, en que se realiza el proceso de oxidación de la especie metálica y áreas catódicas); éste hecho provoca el inicio de un proceso electrolítico (corrosión) que se desarrolla a una velocidad (intensidad de corriente) determinada₍₆₎. Para el caso específico de la corrosión de un material metálico (siendo su superficie conductora inherente) expuesto a un líquido como medio corrosivo, el flujo de corriente que existe en virtud de la presencia de zonas con diferencia de potencial se realiza a través del líquido (solución) capaz de conducir electricidad₍₇₎. Como se mencionó antes, el término ánodo (o zona anódica) es usado para describir la porción de la superficie del metal que es corroída y de la que la corriente abandona la superficie del metal para entrar a la solución (mediante transferencia de carga a los iones en la interfase que forma el sustrato- solución, ya que es imposible que los electrones solos viajen desde una interfase al seno del fluido). El término cátodo (o zona catódica) describe a la zona metálica a partir de la cual la corriente abandona la solución para ingresar al metal (con la intervención de otras especies químicas). Esquemáticamente, la celda galvánica de corrosión puede ser representada por la figura 1₍₇₎.

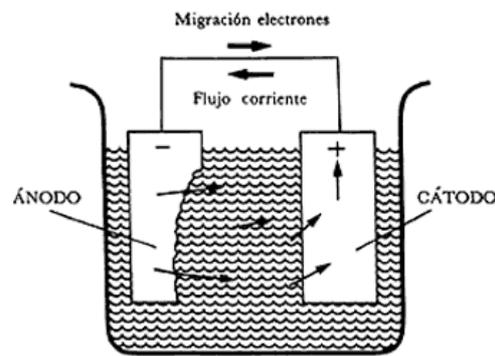
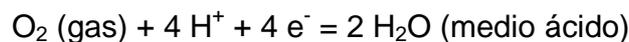
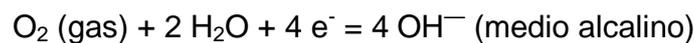
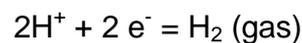


Figura 1. Esquema del flujo de corriente en una celda de corrosión

Las reacciones que más comúnmente se llevan a cabo en el cátodo en presencia del agua son las siguientes (nótese que el sustrato tiene la acción de recibir la corriente y proporcionar un área en que ocurran dichas reacciones):



Respecto a la zona anódica (que es donde ocurre el proceso de oxidación del metal), las reacciones involucran al metal en cuestión y a su forma iónica con un estado de oxidación positivo. Adaptándolo particularmente al caso del hierro (que es parte fundamental del trabajo experimental que se llevó a cabo en ésta tesis), el esquema de la celda galvánica queda representado según la figura 2(7).

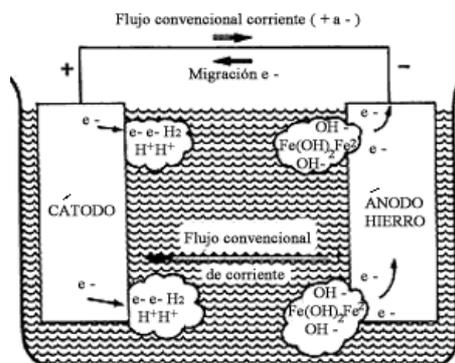


Figura 2. Esquema de una celda de corrosión para el hierro

En los sistemas electroquímicos las zonas catódicas y anódicas puede estar en, físicamente, el mismo sustrato (a diferencia de lo exhibido en la figura 2). Una aproximación muy general del aspecto que tendría la celda de corrosión si se produjesen las zonas catódicas y anódicas en el mismo sustrato es la mostrada en la figura 3⁽⁷⁾.

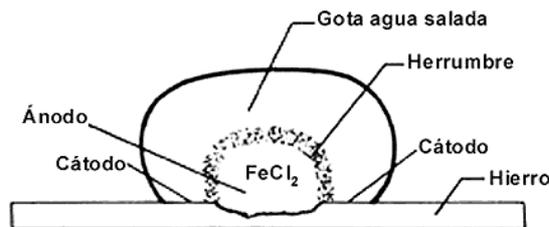


Figura 3. Ataque producido por una gota de agua con cloruro de sodio.

En base a la idea de la figura 3, si se considera un grano eutectoide en un acero (constituido por *ferrita*, con menos de 0.022% de carbono y el resto de hierro, y *perlita*, con 0.65% de carbono total, en su mayoría conformando al compuesto Fe_3C), es el caso que las zonas de ambos microconstituyentes presenten una diferencia de potencial entre ellas, creando consecuentemente zonas catódicas y anódicas en dicha superficie del acero. En éste caso, el aspecto de la “celda de corrosión” tendría una vista esquemática como la siguiente, con el electrolito que cubre al grano que actuaría como contacto eléctrico y vehículo para el viaje de las especies iónicas sobre el área señalizada (figura 4)⁽⁷⁾.

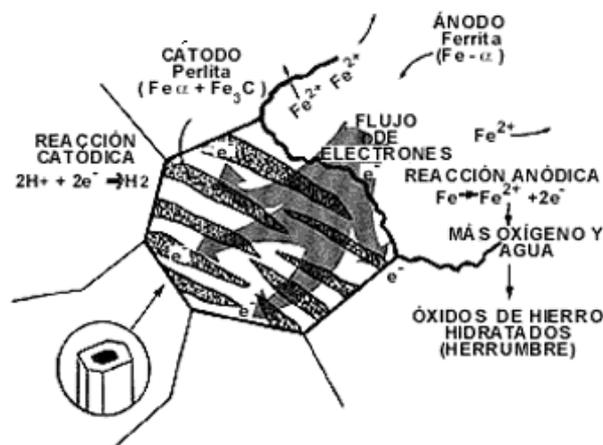


Figura 4. Esquema de la celda de corrosión formada en un acero hipoeutectoide

2.3.2 Teorías de la doble capa electroquímica

2.3.2.a Generalidades

En el inciso anterior se hizo una revisión sobre el aspecto que tendría un sustrato metálico que sea sujeto de corrosión. Sin embargo, debido a que las especies químicas que intervienen propiamente en dicho proceso son de escala atómica, es necesario hacer mención de las teorías que involucran a las especies iónicas en contacto con una superficie y de la manera en que interactúan con la misma y con el medio acuoso para realizar los procesos electroquímicos que conducen a la corrosión de un metal. Un metal forma una interfase compleja en contacto con soluciones acuosas. Siendo asimétricas las moléculas del agua (polares, en virtud de los átomos de hidrógeno “positivos” y el átomo de oxígeno “negativo”, en lo referente a su carga), éstas se sienten atraídas hacia la superficie conductiva, formando una capa de solvente orientada, que dificulta el contacto directo con la superficie por parte de los iones presentes en la solución⁽⁶⁾. Precisamente, para explicar los cambios que ocurren en la interfase, se han desarrollado diferentes modelos que buscan mejorar el entendimiento del proceso.

2.3.2.b Modelo de Helmholtz

El modelo de Helmholtz constituyó el primer intento para explicar la naturaleza de la doble capa electroquímica. En éste modelo, los iones cargados presentes en la solución se rodean de moléculas de agua, lo que las aísla de la superficie conductora. El plano que está más próximo al sustrato cargado negativamente (ya que tiene electrones en su superficie) con los cationes recibe el nombre de *plano exterior de Helmholtz*. El resultado de ésta interacción es una estructura interfacial de capas cargadas, lo que se refiere a una doble capa eléctrica (electroquímica, en sentido formal), que se comporta experimentalmente como un capacitor cargado⁽⁶⁾. El campo eléctrico de la estructura de doble capa previene una transferencia de

carga inmediata, limitando la velocidad de las reacciones electroquímicas que eventualmente ocurrirían. El esquema que representa el modelo de Helmholtz se muestra en la figura 5.

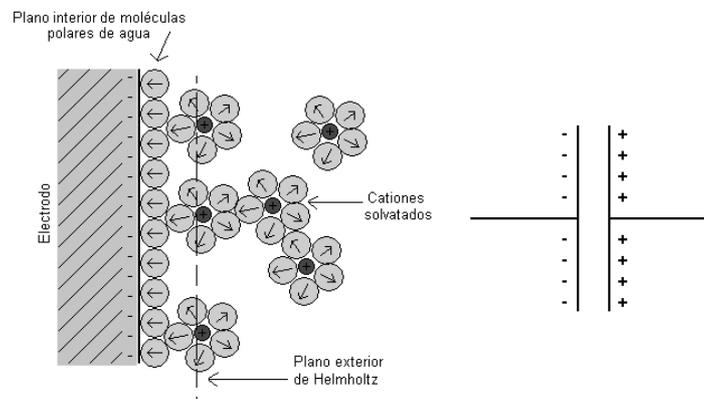


Figura 5. Esquema de la superficie del electrodo con su capacitor eléctrico equivalente según el modelo de Helmholtz

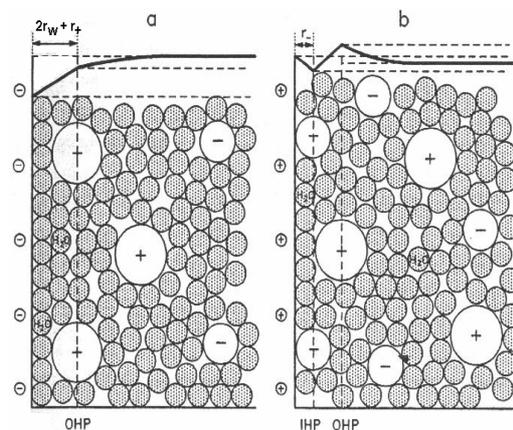


Figura 6. (a) Plano exterior de Helmholtz (OHP, Outer Helmholtz Plane), al estar el electrodo polarizado negativamente, (b) Presencia del plano interno de Helmholtz (IHP, Inner Helmholtz Plane) al estar el electrodo polarizado positivamente

2.3.2.c Modelo de Gouy- Chapman

Una aproximación diferente a la interpretación del comportamiento capacitivo de la interfase del metal- electrolito fue hecha por Gouy Chapman en 1913. La premisa fundamental de éste modelo (conocido también como modelo difusivo de la doble capa) es que existe un exceso

de carga en el metal, que debe crear un exceso de iones cargados de signo contrario en el lado de la solución de la interfase. Estos iones son atraídos a la superficie del metal por electrostática, pero también son sujetos a “agitación” térmica aleatoria, lo que actúa como igualar la concentración de las especies iónicas en la solución⁽⁸⁾. El esquema del modelo es presentado en la figura 7. La línea que aparece en la ilustración representa la caída en el potencial eléctrico que se presenta al alejarse del electrodo polarizado⁽⁹⁾.

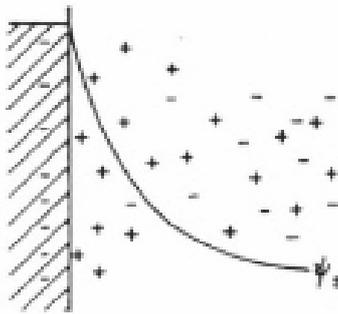


Figura 7. Esquema del modelo de Gouy- Chapman

2.3.2.d Modelo de Stern

Propuesta por Stern, plantea la conciliación entre las propuestas de Helmholtz y de Gouy-Chapman, ya que plantea que ambos modelos son válidos y existen simultáneamente⁸. En el modelo existe una capa de iones en la superficie que constituyen la parte compacta de la doble capa (la parte correspondiente al modelo de Helmholtz). Después de ésta capa, existe un espacio cargado iónicamente, lo que corresponde al modelo de Gouy- Chapman⁽⁹⁾. En él se utilizan las siguientes aproximaciones:

- * Los iones son considerados como cargas puntuales.
- * Sólo las interacciones coulómbicas son significativas.
- * El solvente es uniforme a escala atómica.

La representación de éste modelo es mostrado en la figura 8.

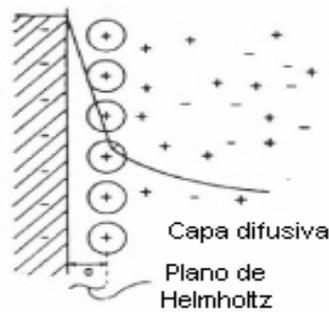


Figura 8. Esquema del modelo de Stern

2.3.3 Potencial de electrodo y energía libre

Las reacciones químicas en general y también las reacciones de corrosión, tienen asociadas un cambio en su energía libre. Tomando como ejemplo la reacción del zinc metálico con ácido clorhídrico:



Cuando los productos de la reacción tienen un nivel menor de energía que los reactivos, el valor del ΔG de la reacción es negativo y la reacción es espontánea. La reacción anterior (1) puede ser expresada asimismo en su forma iónica:



Que a su vez puede ser separada en reacciones individuales (llamadas reacciones electroquímicas de media celda):



Si se sumaran las reacciones (3) y (4), el resultado es la reacción (2).

El cambio en la energía libre (ΔG) puede ser asociado con un potencial electroquímico (E), en el equilibrio, por la relación fundamental:

$$\Delta G = -n F E \quad (5)$$

En la que n es el número de electrones (o equivalentes) intercambiados en la reacción, y F es la constante de Faraday, con valor de 96500 Coulombs/equivalente. Entonces, la ecuación (5) constituye la relación fundamental entre la carga (nF), la energía libre (ΔG) y el potencial (E).

De las reacciones (3) y (4), se puede ver que el valor de n es 2, ya que el número de equivalentes es igual a la cantidad de electrones intercambiados y corresponde al cambio en el estado de oxidación en el zinc en la reacción (1). El signo negativo en la ecuación (5) está agregado para ir acorde a la convención de que un potencial positivo resulta en un valor negativo en un cambio de energía libre para una reacción espontánea.

La reacción (3) es una reacción de oxidación con un incremento en el estado de oxidación del zinc de 0 a +2, definido en términos electroquímicos como una reacción anódica. La reacción (4) es una reacción de reducción con un decremento en el estado de oxidación del hidrógeno de +1 a 0, definido electroquímicamente como una reacción catódica. Las reacciones de media celda (3) y (4) también tienen un cambio en su valor de energía libre, análogos al ΔG , y correspondientes a los potenciales e_a and e_c , los que pueden representarse de la siguiente manera:



La suma algebraica de estos potenciales es igual al potencial E , expresado también en la ecuación (5):

$$E = e_a + e_c \quad (6)$$

Los potenciales e_a y e_c han sido llamados potenciales de media celda, de electrodo simple redox o de reducción- oxidación para la reacción correspondiente de media celda. Los tres términos han sido utilizados como sinónimos en la literatura.

Cuando los reactivos y productos de las reacciones (3) y (4) son todos referidos al estado estándar, es decir 298 K, los potenciales de media celda reciben el nombre de e^0 . La actividad de cada reactivo y producto está definida como la unidad para el estado estándar. Para solutos fuertemente diluidos (que son bastante comunes en el estudio de sistemas que sufren corrosión), la actividad puede ser aproximada de buena manera utilizando la concentración de la especie química respectiva. Para materiales en estado sólido, se considera que la actividad vale la unidad. Para gases el estado estándar es el que corresponda a una presión de una atmósfera⁽¹⁰⁾.

2.3.4 Fuerza electromotriz

Un listado de los valores del potencial de media celda para reacciones constituye una serie de fuerza electromotriz. Una lista de reacciones de media celda con los valores del potencial estándar está dada en la tabla 1.

Tabla 1. Potenciales Electromotrices Estándar de Reducción (Serie electromotriz)

| | Reacción | Potencial Estándar, e^0 (Volts, referidos al ENH) |
|-------------------|--|--|
| Noble | $Au^{3+} + 3e^- = Au$ | +1.498 |
| | $Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$ | +1.358 |
| | $O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O_{(pH=0)}$ | +1.229 |
| | $Pt^{3+} + 3e^- = Pt$ | +1.2 |
| | $O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-_{(pH=7)}$ | +0.82 |
| | $Ag^+ + e^- = Ag$ | +0.799 |
| | $Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg$ | +0.788 |
| | $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$ | +0.771 |
| | $O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-_{(pH=14)}$ | +0.401 |
| | $Cu^{2+} + 2e^- = Cu$ | +0.337 |
| | $Sn^{4+} + 2e^- = Sn^{2+}$ | +0.15 |
| | $2H^+ + 2e^- = H_2$ | 0.000 |
| | $Pb^{2+} + 2e^- = Pb$ | -0.126 |
| | $Sn^{2+} + 2e^- = Sn$ | -0.136 |
| | $Ni^{2+} + 2e^- = Ni$ | -0.250 |
| | $Fe^{2+} + 2e^- = Fe$ | -0.440 |
| | $Zn^{2+} + 2e^- = Zn$ | -0.763 |
| | $2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$ | -0.828 |
| | $Al^{3+} + 3e^- = Al$ | -1.662 |
| | $Mg^{2+} + 2e^- = Mg$ | -2.363 |
| $Na^+ + e^- = Na$ | -2.714 | |
| Activo | $K^+ + e^- = K$ | -2.925 |

Los metales menos activos son referidos como “nobles” y tienen valores para sus potenciales de reducción de media celda de reducción en estado estándar de signo positivo,

mientras que los valores para los potenciales de reducción de media celda en estado estándar son negativos, para los metales conocidos como “activos”⁽¹⁰⁾.

Es imposible medir el potencial absoluto de cualquier potencial de media celda. Únicamente son medibles los potenciales de celda consistentes en dos potenciales de electrodo de medias celdas, y además, uno de los dos debe servir como referencia para el valor del que lo complementa. Por tal motivo, fue necesario utilizar un electrodo que sirviera de “punto de inflexión” para las mediciones de potenciales de media celda. Dicho electrodo es el “electrodo estándar de hidrógeno” (SHE, por sus siglas en inglés), representado en la tabla 1 con la reacción de producción de hidrógeno gaseoso a partir de iones de hidrógeno con carga +1, a una atmósfera de presión y concentración 1 molar del ión. Un ejemplo de la manera en que operativamente puede montarse un dispositivo para conocer el potencial de media celda para la reacción de media celda que involucra al zinc metálico está en la figura 9. Dada la poca practicidad del uso de un dispositivo como el SHE⁽²⁰⁾ en el trabajo habitual de laboratorio, se puede hacer un arreglo análogo al mostrado en la figura 9, con algún otro electrodo de media celda con potencial conocido; dicho electrodo se conoce consecuentemente como electrodo de referencia. Los electrodos de referencia más comúnmente utilizados están mostrados en la tabla 2⁽¹⁰⁾.

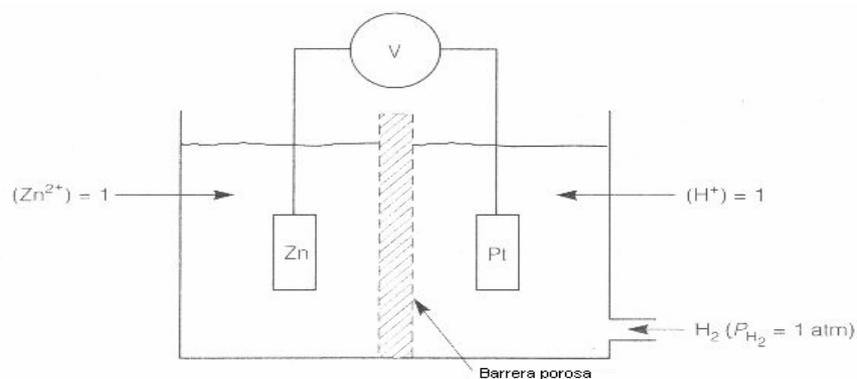


Figura 9. Esquema del arreglo para la medición del potencial en estado estándar del zinc.

Tabla 2. Electrodo de referencia comúnmente utilizados.

| Tipo de electrodo | Reacción electroquímica | Potencial a 25°C V vs. ENH |
|---|---|--|
| Calomelanos Hg/Hg ₂ Cl ₂ , Cl ⁻ | Hg ₂ Cl ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2Hg + 2Cl ⁻ | E = 0.276 - 0.059 log [Cl ⁻] KCl sat. E = 0.244 V coeficiente temperatura: - 0.65 mV/°C |
| Mercurio/sulfato mercurioso Hg/Hg ₂ SO ₄ , SO ₄ ²⁻ | Hg ₂ SO ₄ + 2e ⁻ ⇌ 2Hg + SO ₄ ²⁻ | E = 0.6151 - 0.295 log [SO ₄ ²⁻] K ₂ SO ₄ sat. E = 0.710 V |
| Plata/cloruro de plata Ag/AgCl, Cl ⁻ | AgCl + e ⁻ ⇌ Ag + Cl ⁻ | E = 0.2224 - 0.0591 log [Cl ⁻] coeficiente temperatura: - 0.6mV/°C 0.1 M KCl E = 0.288 V 1 M KCl E = 0.222 V agua mar E = 0.250 V |
| Cobre/sulfato de cobre Cu/CuSO ₄ , Cu ²⁺ | Cu ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Cu | E = 0.340 + 0.0295 log [Cu ²⁺] CuSO ₄ sat. E = 0.318 V coeficiente temperatura: - 0.9mV/°C |
| Zinc/agua de mar | Zn ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Zn | E ≈ - 0.80 V |

El potencial de la reacción de una media celda no está, claramente, restringido a las condiciones del estado estándar₍₁₀₎. Tomando como referencia la reacción general para la reacción de media celda en medio acuoso (7):



Para la reacción anterior, pueden expresarse cambios en la energía libre estándar (ΔG^0) y no estándar (ΔG), según las siguientes expresiones, respectivamente:

$$\Delta G^0 = (b G_B^0 + d G_{H_2O}^0) - (a G_A^0 + m G_{H^+}^0) \quad (8)$$

$$\Delta G = (b G_B + d G_{H_2O}) - (a G_A + m G_{H^+}) \quad (9)$$

De (8) y (9), el cambio de energía libre del estado estándar al estado no estándar está dado por la diferencia de las dos expresiones:

$$\Delta G - \Delta G^0 = [b (G_B - G_B^0) + d (G_{H_2O} - G_{H_2O}^0)] - [a (G_A - G_A^0) + m (G_{H^+} - G_{H^+}^0)] \quad (10)$$

Considerando únicamente al término asociado en la ecuación anterior a la especie A, la concentración corregida para dicha especie es (A), que resulta ser la cantidad del reactivo a disponible para la reacción en que intervenga, llamada también actividad. La actividad (A) está relacionada con el cambio de energía libre del estado estándar a un estado no estándar, por la una ley del equilibrio termodinámico⁽¹¹⁾. Dicha ley puede expresarse de la siguiente manera:

$$a(G_A - G_A^0) = aRT \ln(A) = RT \ln(A)^a \quad (11)$$

Donde R es la constante universal de los gases, y T es la temperatura absoluta. Al sustituir expresiones análogas a la (11) para las otras especies participantes en (7), se obtiene una versión alternativa para la expresión (10):

$$\Delta G - \Delta G^0 = RT \ln \frac{(B)^b (H_2O)^d}{(A)^a (H^+)^m} \quad (12)$$

Si en (12) se sustituye la expresión (5) y $\Delta G^0 = -nF e^0$, se obtiene la expresión:

$$e = e^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(B)^b (H_2O)^d}{(A)^a (H^+)^m} \quad (13)$$

La ecuación (13) es la forma aplicable para la reacción (7) de la ecuación de Nernst. Para propósitos de practicidad, la ecuación puede ser escrita de la siguiente forma:

$$e = e^0 + \frac{2.3RT}{nF} \log \frac{(A)^a (H^+)^m}{(B)^b (H_2O)^d} \quad (14)$$

Además, la cantidad $2.3 RT/F$ es igual a 0.059 V (a 298K o 25°C), y empleando la definición de que $pH = -\log(H^+)$, la ecuación (14) se convierte en⁽⁵⁾:

$$e = e^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{(A)^a}{(B)^b} - \frac{m}{n} 0.059 pH \quad (15)$$

La expresión anterior permite describir (y justificar) la existencia de potenciales medibles en el laboratorio diferentes a los del estado estándar, los que pueden ser

convertidos a otras escalas⁽¹²⁾ (partiendo de los valores del potencial estándar de media celda que son los que existen en la información que proporcionan las series electromotrices respecto al SHE). La ecuación que permite convertir las escalas es mostrada en la siguiente ecuación (16):

$$E_{\text{SHE}} = E_{\text{medido}} + E_{\text{referencia}} \quad (16)$$

Donde E_{SHE} es el potencial respectivo para el electrodo estándar de hidrógeno, E_{medido} es el valor medido con el electrodo de referencia, y $E_{\text{referencia}}$ es el valor del potencial de media celda que constituye al electrodo de referencia (algunos valores para este último rubro están en la tercera columna de la anterior tabla 2).

2.3.5 Diagrama de Pourbaix

Para conocer si un metal puede ser sujeto a un proceso de corrosión (esto es, si pasa de un estado de oxidación de 0 a cualquier número positivo, sin combinarse con iones OH^- presentes en la solución acuosa) es posible auxiliarse de un diagrama de potencial como función del pH para un sustrato metálico específico. Por tanto, un diagrama potencial-pH (conocido también con el nombre de diagrama de Pourbaix) puede considerarse como un mapa que exhibe las condiciones a las que diferentes fases son posibles y estables a las condiciones dadas del sistema electroquímico en estudio.

Los diagramas de este tipo tienen varias aplicaciones, incluyendo entre ellas al diseño de celdas de combustible, baterías, sistemas de electrorecubrimiento y metalurgia extractiva. Dentro de las aplicaciones específicas para el caso del estudio de la corrosión de metales, el diagrama muestra las reacciones y los productos que se generan a través de ellas, considerando que se llega al equilibrio. Lo anterior es de notoria importancia, ya que señala la fase estable de un determinado sistema, es decir, la dirección que tomará un proceso electroquímico de corrosión, y el resultado que éste producirá.

Para la presente tesis, la naturaleza de un acero 1018 (acero de tipo hipoeutectoide, con 0.18% en peso de carbono) permite considerar al diagrama de Pourbaix para el hierro, como la herramienta que permitirá conocer el estado de oxidación del hierro contenido en el acero que sufrirá de la corrosión. Dicho diagrama está ilustrado en la figura 10.

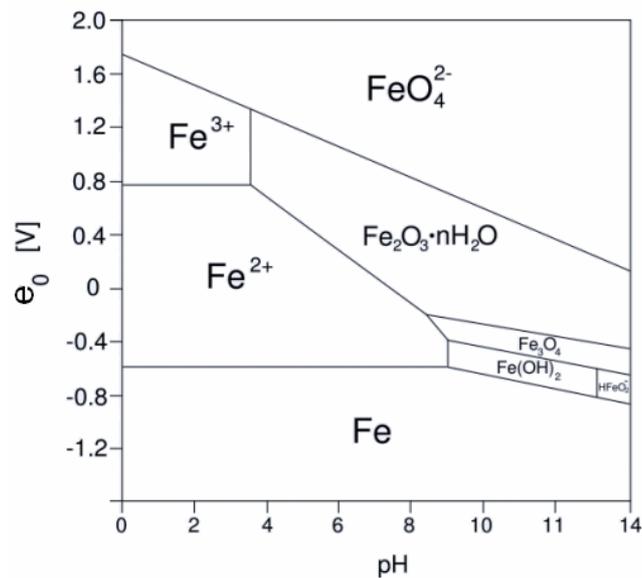


Figura 10. Diagrama de Pourbaix para el hierro en medio acuoso.

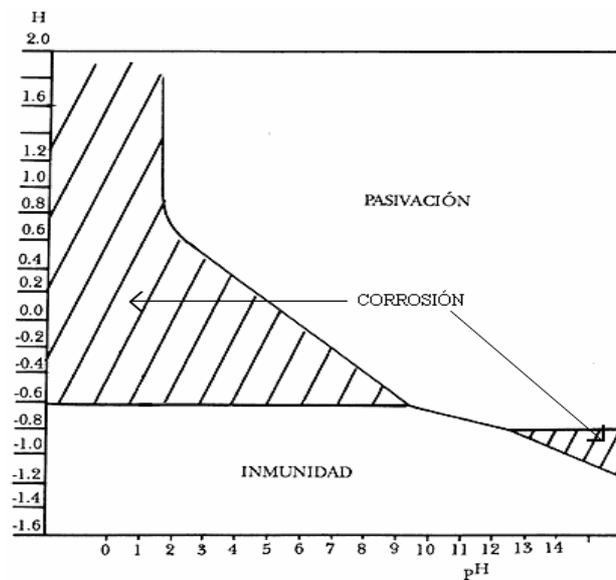


Figura 11. Zonas presentes en el diagrama de Pourbaix para el hierro

La termodinámica, y los diagramas de Pourbaix que de ella emanan, no proporcionan información sobre las velocidades de reacción (y de corrosión, por tanto). Además, pese a que el diagrama de Pourbaix presenta las fases estables en un determinado sistema a condiciones dadas de potencial y pH, otras fases termodinámicamente inestables formadas en algún momento del pasado de la superficie metálica pueden estar presentes, debido a una eventual lentitud en su proceso de descomposición. Dada la circunstancia anterior, es importante tener el conocimiento suficiente de la cinética electroquímica del proceso de corrosión, para que, además de conocer las características en que es posible el proceso de corrosión (conocimiento termodinámico) se conozcan la velocidad a la que el proceso se lleva a cabo.

2.4 CINÉTICA ELECTROQUÍMICA^{5-7,11,12}

2.4.1 Generalidades

La corrosión es termodinámicamente posible para una gran cantidad de ambientes; sin embargo, también es de importancia capital conocer la velocidad a la cuál ésta puede ocurrir. Al ser la corrosión un fenómeno de tipo electroquímico para los sistemas acuosos en su mayoría, la cinética electroquímica es la herramienta que se debe utilizar para conocer la velocidad a la que ocurren las reacciones de corrosión⁽⁵⁾. El entendimiento de la cinética de las reacciones de corrosión es esencial para hacer consideraciones respecto al diseño y a la vida útil de un objeto metálico, gracias al conocimiento consecuente que se obtiene de las velocidades y características del proceso electroquímico de que son objeto.

2.4.2 Polarización electroquímica

2.4.2.a Generalidades

Una ecuación fundamental que describe a los fenómenos electroquímicos en fase acuosa es conocida como *ecuación de Butler- Volmer* (7).

$$I = A \cdot i_0 \cdot \left\{ \exp \left[\frac{(1 - \alpha) \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot (E - E_{eq}) \right] - \exp \left[-\frac{\alpha \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot (E - E_{eq}) \right] \right\} \quad (17)$$

Con I : corriente que pasa por el electrodo, A

i_0 : densidad de corriente de intercambio, A/m²

E : potencial del electrodo, V

E_{eq} : potencial de equilibrio, V

A : área superficial del electrodo, m²

T : temperatura absoluta, K

n : electrones involucrados en la reacción (número de equivalentes)

F : constante de Faraday, 96500 C/eq

R : constante universal de los gases

α : factor de simetría, adimensional

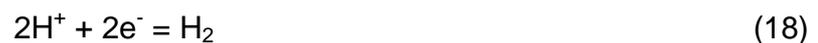
En ella se relacionan aspectos muy importantes para la descripción de la cinética de la corrosión. El término de densidad de corriente de intercambio se refiere al flujo de electrones involucrados en la reacción anódica, el cual es igual al flujo de electrones consumidos en la reacción catódica, siendo una característica de un metal en equilibrio. Cada interfase tendrá una i_0 característica y su magnitud refleja la facilidad que posee esa interfase metal/solución para soltar y aceptar electrones⁽⁷⁾. El término $E - E_{eq}$ es conocido también como sobrepotencial, y abreviado con la letra griega η . Representa el alejamiento del potencial de equilibrio por la transferencia neta de carga (en virtud de un flujo de corriente). Es la medida de una magnitud llamada polarización, que existe a consecuencia de una imposición que se le hace a un electrodo para que posea una carga diferente a la que le proporcione su neutralidad.

La polarización de un electrodo se puede realizar en dos sentidos. En la polarización catódica, η_c , los electrones son suministrados a la superficie del electrodo, propiciando que

adquiera una polaridad negativa. Por lo tanto, η_c es negativo por definición. Para la polarización anódica, los electrones son removidos del metal, produciendo una deficiencia de elementos de carga negativa, con lo que consecuentemente el electrodo quedará cargado positivamente, y η_a , deberá ser positivo. Por la naturaleza de la polarización, ésta puede ser de dos tipos: polarización por activación, y polarización por diferencia de concentración.

2.4.2.b Polarización por activación

Cuando alguno de los pasos de la reacción de media celda controla la velocidad del flujo de carga, se dice que la reacción está bajo control activacional o controlada por transferencia de carga, y ocurre la llamada polarización por activación. Considerando la producción de hidrógeno a partir de los iones en solución en la superficie de un metal:



Para la reacción inmediata anterior, existen químicamente tres etapas en que ocurre. La primera de ellas es la reacción de adsorción del protón (ión H^+) con un electrón del metal en la superficie del último:



El segundo paso es la reacción que ocurre entre dos átomos que pasaron la adsorción en la superficie metálica:



El tercer paso requiere la suficiente cantidad de moléculas de hidrógeno para combinarse en una burbuja de hidrógeno gaseoso en la superficie. Cualquiera de los tres pasos que señalé en los párrafos anteriores puede controlar la velocidad de la reacción (18) y producir polarización por activación.

La relación que existe entre la polarización por activación (sobrepotencial) y la velocidad de una reacción (representada por la densidad de corriente), i_a o i_c es:

$$\eta_a = \beta_a \log i_a / i_0 \quad (21)$$

$$\eta_c = \beta_c \log i_c / i_0 \quad (22)$$

El sobrepotencial anódico, η_a , es positivo, y β_a deberá ser positiva consecuentemente. De manera similar para la polarización catódica, β_c es negativa porque η_c es negativo. Los términos β_a y β_c se conocen como constantes de Tafel para una reacción de media celda. Las densidades de corriente anódicas, i_a , y catódicas, i_c , fluyen en direcciones opuestas. Al realizar la gráfica de sobrepotencial como función del logaritmo base 10 de la corriente para las expresiones (21) y (22), se observa un comportamiento lineal, en que las pendientes de las rectas obtenidas representan el valor de las constantes de Tafel⁽⁶⁾. La gráfica de éste caso se muestra en la figura 12.

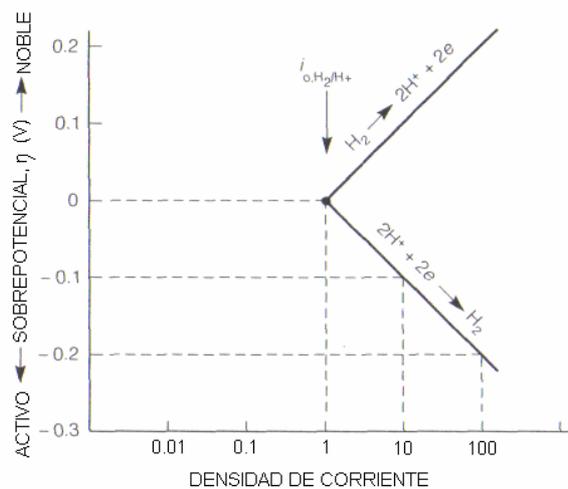


Figura 12. Sobrepotencial por activación mostrando comportamiento lineal (tafeliano).

2.4.2.c Polarización por diferencia de concentración

Considerando altas velocidades de reacción, en las proximidades del electrodo es muy factible que se presente una diferencia significativa en la concentración de las especies químicas si se le compara con la concentración de dichas especies en el seno de la solución. En las pruebas electroquímicas que investigan a la corrosión, la polarización por diferencia

de concentración puede estar más presente en el proceso de reducción catódica. En el proceso de oxidación anódica, la polarización por concentración es usualmente ignorada, ya que existe un “suministro virtualmente ilimitado” de átomos del metal presentes en la interfase. Cabe destacar que, tanto las polarizaciones catódicas como las anódicas, son el resultado de la suma de las contribuciones de la polarización por activación y por diferencia de concentración para cada una de ellas.

2.4.3 Teoría del potencial mixto

El principio de conservación de carga se aplica a un sistema electroquímico, por el hecho de que la velocidad total de oxidación debe ser igual a la velocidad total de reducción, o sea, que la suma de las corrientes para la oxidación anódica debe ser igual a la suma de las corrientes de reducción catódica, siempre y cuando no se acumule carga en el electrodo⁽¹¹⁾.

La reacción general anódica para un metal puede ser representada de la siguiente manera:



Las tres reacciones catódicas que se presentan más frecuentemente son:

1. Evolución de hidrógeno gaseoso a partir de las soluciones acuosas,



2. Reducción del oxígeno disuelto en la solución,



3. Reducción de un oxidante disuelto en el medio, por una reacción redox,



Para ejemplificar a la teoría del potencial mixto, emplearé la reacción de oxidación del zinc metálico (como reacción anódica) y la evolución de hidrogeno gaseoso (como reacción catódica).



Ambas reacciones ocurren simultáneamente en una superficie. Cada una de las reacciones de media celda tiene un valor de potencial característico. El hecho de que coexistan en una superficie produce la condición de tipo físico para que ambas reacciones polaricen en cierto grado a una superficie; por lo tanto, cada una de ellas polarizará o contribuirá para que exista un valor de potencial intermedio para el sistema compuesto por las dos reacciones. Dicho potencial recibe el nombre de potencial de corrosión, E_{corr} . E_{corr} se refiere a un potencial mixto, debido a que es una combinación o mezcla de los potenciales de media celda para las reacciones (23) y (24). Un esquema del aspecto del diagrama potencial como función del tiempo para las reacciones que ocurren simultáneamente está en la figura 13.

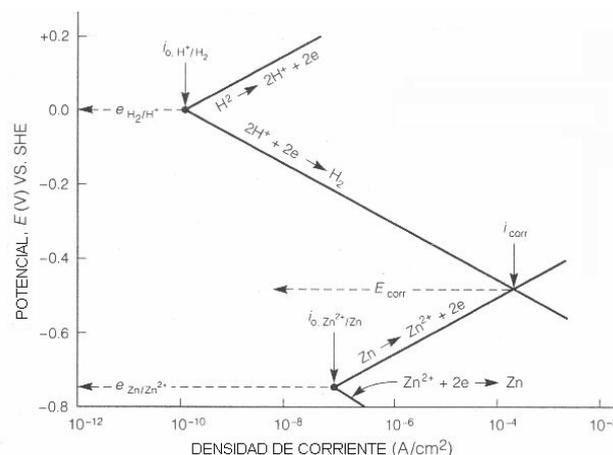


Figura 13. Esquema que ejemplifica a la teoría del potencial mixto.

El punto en la figura 13 que corresponde a la intersección de la rama catódica de la reacción del hidrógeno con la rama anódica de la reacción del zinc tiene asociado el punto ya

citado previo a la gráfica como E_{corr} , pero tiene asimismo asociado el valor de una cierta corriente, i_{corr} , la que proporciona la información sobre la velocidad de corrosión de la reacción global que constituye la suma de las reacciones (23) y (24). La velocidad de corrosión, que está expresada como la rapidez con la que reacciona una determinada masa de metal (zinc, para éste caso) en contacto con el medio ácido (que proporciona los iones H^+), se puede conocer mediante la aplicación de la ecuación que corresponde a la ley de Faraday:

$$m = (M I t) / (n F) \quad (25)$$

Donde m es la cantidad de material consumido electroquímicamente (g), M es su peso molecular (g/mol), I es la corriente (Amperes), F es la constante de Faraday (96500 Coulombs/equivalente), t es el tiempo (s) y n es el número de equivalentes para el metal. Si la ecuación (25) se deriva con respecto al tiempo, queda la siguiente expresión:

$$dm/dt = (M I) / (n F) \quad (26)$$

Lo que expone que la rapidez del consumo del material (corrosión) es proporcional al valor de I ; para un proceso de corrosión, el valor de I se puede obtener al multiplicar el valor de i_{corr} (con unidades de A/m^2) con el área de estudio (en unidades congruentes), lo que señala que la rapidez de corrosión corresponde a una densidad de corriente de corrosión₍₁₂₎.

Las ramas anódica y catódica que parten del punto del potencial mixto a mayores valores de densidad de flujo de corriente mantienen la naturaleza de las reacciones que las originan. La rama anódica que nace a partir del punto del potencial de corrosión corresponde a la misma rama anódica de la reacción de media celda de cuyo valor de potencial sea más negativo, mientras que la rama catódica que parta del mismo potencial de corrosión corresponderá a la rama catódica de la reacción que corresponda al potencial de media celda con el valor mas positivo. Las reacciones asociadas a ambas ramas (catódica y anódica) conservarán tanto la reacción electroquímica de media celda y el sentido de la

misma que corresponda, según el sentido de su polarización a partir de su propio potencial de media celda, por lo que las reacciones que partan del potencial de corrosión serán (para el caso del ejemplo mostrado en la figura 13) las mismas ecuaciones (23) y (24).

2.5 EL ELECTROLITO EN EL PROCESO DE CORROSIÓN 8,13-18

2.5.1 Generalidades

Un electrolito es una especie química que puede disociarse en iones al entrar en contacto con un solvente, tal y como lo es el agua. Al contribuir tanto el solvente, el sustrato y el electrolito en la constitución de la interfase del proceso de corrosión, es posible notar que existe una interacción intrínseca entre el electrolito y el solvente en la interfase. Diferentes iones en la solución están hidratados en grados diferentes y la interacción de los iones con la superficie depende de su grado de hidratación. La mayoría de los cationes están fuertemente hidratados y, como resultado, su interacción con la superficie es esencialmente electrostática. La mayoría de los aniones no están hidratados, (o pueden estar asociados a solo una molécula de agua). Como resultado, dichos iones pueden estar en contacto directo con la superficie, permitiendo interacciones específicas de tipo químico. Dicha adsorción es llamada adsorción específica o por contacto₍₈₎.

2.5.2 Fuerza iónica

El concepto de fuerza iónica nace a partir de investigaciones que culminaron con la teoría de Debye-Hückel₍₁₃₎. Se partió de un modelo muy simplificado de una disolución de electrólitos y mediante la mecánica estadística dedujeron expresiones teóricas para los coeficientes de actividad iónicos. En su modelo los iones se consideran como esferas rígidas de diámetro a cargadas uniformemente.

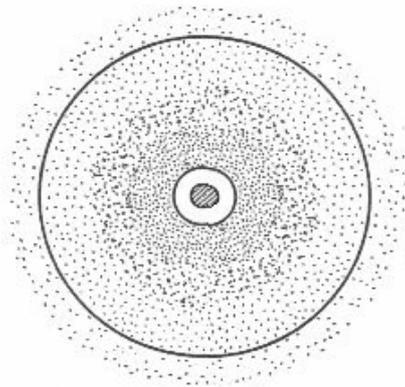


Figura 14. Atmósfera iónica

La diferencia de tamaño entre los iones positivos y negativos se desprecia, y a se interpreta como el diámetro iónico medio. El disolvente se considera un medio sin estructura con una constante dieléctrica conocida⁽¹⁴⁾.

El tratamiento de Debye-Hückel supone que la disolución es muy diluida. Esta restricción permite hacer varias simplificaciones matemáticas y aproximaciones físicas. A dilución alta, la desviación principal con respecto al comportamiento de la disolución diluida ideal se debe a las atracciones y repulsiones coulombicas de largo alcance entre los iones.

Un ión en disolución está rodeado por una atmósfera de moléculas de disolvente y otros iones. Por término medio, cada ión positivo tendrá más iones negativos que positivos en su vecindad inmediata. Debye y Hückel usaron la ley de distribución de Boltzmann de la mecánica estadística para calcular la distribución media de cargas en las proximidades de un ión. A continuación, calcularon los coeficientes de actividad considerando a una disolución de electrolito a temperatura y presión constantes. Posteriormente, realizaron la variación matemática de las cargas de los iones en disolución; redujeron las cargas de todos los iones a cero; las interacciones coulombicas entre los iones desaparecen y la disolución se convierte en diluida ideal. A continuación aumentaron de una forma lenta y reversible, todas las cargas iónicas desde cero hasta su valor correspondiente en la disolución electrolítica⁽¹³⁾. A raíz de los resultados que obtuvieron (ecuaciones provenientes de la mecánica cuántica

que escapan de los alcances de la presente tesis), surgió un nuevo término, denominado fuerza iónica de una solución (y abreviado como I_m)^(14,15,16). La ecuación que define al término de fuerza iónica es la siguiente:

$$I_m \equiv \frac{1}{2} \sum c_j z_j^2 \quad (27)$$

Donde c_j es la concentración de los iones, y z_j es la carga del ión respectivo.

A raíz del concepto de la fuerza iónica, se enunció el principio de fuerza iónica, el que señala: “en soluciones diluidas, el coeficiente de actividad de un electrolito fuerte es el mismo en todas las soluciones de la misma fuerza iónica”.

El concepto anterior es fundamental en el desarrollo de esta tesis, ya que las concentraciones de electrolito fueron elaboradas considerando los principios básicos que cimentan a la definición del principio de fuerza iónica; manejar una solución diluida (para respaldarse de las premisas de la teoría de Debye-Hückel), conocer con certeza la concentración de los iones (al escoger en el trabajo experimental reactivos químicos se disocian completamente en iones simples) y mantener una fuerza iónica constante (para asegurar una misma disponibilidad de la carga en todas las relaciones de iones empleadas en el trabajo). La descripción del procedimiento para la elaboración de las disoluciones se realizará en capítulos posteriores.

2.5.3 Cloruros y sulfatos en el medio corrosivo

La presencia de iones cloruro y sulfato ha sido especialmente estudiada en las investigaciones de la corrosión, debido a que es muy común encontrar a dichos iones en el medio que se encuentra en contacto con materiales metálicos. Particularmente, el papel de dichos iones ha sido relevante en el estudio y caracterización del fenómeno de corrosión por picaduras, tanto en acero inoxidable como en cobre. La ruptura de las capas pasivas que se

forman en la superficie de los metales antes enunciados permite que ocurra un mecanismo de acidificación local en la superficie, produciendo las citadas picaduras, y afectadas de diferente manera por la presencia de cantidades variadas de los iones cloruro y sulfato⁽¹⁸⁾. Particularmente en el estudio de las picaduras formadas en cobre, se sabe que los iones sulfato tienen una tendencia a corroer más agresivamente al sustrato que los iones cloruro, actuando por separado⁽¹⁷⁾. El efecto de la interacción de ambos iones en una solución no es aditivo, ya que la presencia de un tipo de ión afecta al otro. Por las investigaciones respecto al cobre, se sabe que, de manera general, el incremento de la cantidad de iones cloruro produce un aumento en la velocidad de generación de picaduras. Sin embargo, al realizar pruebas electroquímicas en un sustrato que sufra corrosión homogénea (sin picaduras, o con la suficiente homogeneidad de las mismas en una superficie), se tendría una mejor idea sobre la agresividad de los iones en sí mismos, y no por su “habilidad” para nuclear picaduras. Por este motivo, se justifica al acero AISI 1018 (de bajo carbón) como el sustrato de trabajo, ya que, al por su alto contenido de hierro, es electroquímicamente susceptible a corroerse homogéneamente, y no localizadamente.

2.6 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS^{3,5,12,19,21-23}

2.6.1 Generalidades

El presente trabajo utilizará a dos técnicas electroquímicas: resistencia a la polarización (R_p) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Ambas técnicas se consideran como no destructivas⁽³⁾, ya que la polarización que en ambas pruebas se efectúa no se aleja del potencial de reposo del sistema tanto como en una polarización de alto campo, tal y como sucede con la prueba de extrapolación de Tafel. Sin embargo, tanto en R_p como en EIS se requiere conocer los valores de las pendientes catódicas y anódicas (b_a y b_c). Consecuentemente, la elaboración de diagramas de polarización de alto campo era necesaria para conocer dichos valores.

2.6.2 Diagramas de polarización

Al tratar a la interfase formada por el metal en un medio acuoso como un capacitor, es posible ejercer una influencia sobre el, al aplicarle corriente eléctrica. Un capacitor es, por definición, un objeto que puede almacenar carga eléctrica; considerando a la interfase metal-electrolito como una doble capa, se forma físicamente un capacitor electroquímico; al cargar eléctricamente al sustrato metálico mediante una fuente eléctrica de poder el sistema debe reaccionar acorde al estímulo específico que se le haya aplicado.

Operativamente, para la elaboración de un diagrama de polarización se pueden tomar cuatro diferentes caminos en cuanto a la perturbación y respuesta que puede ofrecer el sistema electroquímico, perturbándolo con corriente eléctrica, y midiendo su respuesta en forma de potencial, o perturbándolo con potencial, y midiendo su respuesta en forma de un flujo de corriente. Además, la forma en que se aplica el estímulo origen puede ser también de dos tipos: estático y dinámico. El resumen de las cuatro diferentes circunstancias se ofrece en la tabla 3.

Tabla 3. Formas de polarizar eléctricamente a un sistema electroquímico

| <i>Nombre</i> | <i>Perturbación</i> | <i>Respuesta</i> | <i>Características</i> |
|------------------|--------------------------|------------------|---|
| Potenciostática | Con potencial escalonado | Con corriente | Se perturba al sistema con un potencial diferente al potencial de reposo, manteniéndose dicho valor de potencial hasta que se obtenga un valor estable de la respuesta en corriente del sistema. |
| Potenciodinámica | Con potencial dinámico | Con corriente | Se perturba al sistema con una velocidad de barrido de potencial; se verifica la respuesta en corriente del sistema para cada punto que conforma el barrido, sin permitir que se establezca la corriente. |
| Galvanostática | Con corriente escalonada | Con potencial | Se perturba al sistema con valor de corriente eléctrica, manteniéndose dicho valor de corriente hasta que se obtenga un valor estable en el potencial del sistema. |

| | | | |
|-----------------|------------------------|---------------|--|
| Galvanodinámica | Con corriente dinámica | Con potencial | Se perturba al sistema con una velocidad de barrido de corriente; se verifica la respuesta del sistema para cada punto que conforma el barrido, sin permitir que se establezca el potencial. |
|-----------------|------------------------|---------------|--|

La ecuación de Butler- Volmer (17) describe la relación que existe entre el sobrepotencial y la densidad de corriente (las dos variables eléctricas que intervienen en un proceso de polarización) en un sistema electroquímico^(3,5). Si la concentración de los reactivos y de los productos es uniforme en el electrolito, la ecuación de Butler-Volmer puede escribirse como:

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\eta_a}{\beta_a}\right) - i_0 \exp\left(\frac{\eta_c}{\beta_c}\right) \quad (28)$$

Donde β_a y β_c son los coeficientes de Tafel anódico y catódico respectivamente:

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha nF} \quad \beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)nF}$$

Para determinar experimentalmente los parámetros anteriores, que se requieren para determinar los valores de las pendientes catódicas y anódicas (b_a y b_c), es recomendable una representación gráfica en la que la densidad de corriente esté en una escala logarítmica, ya que así se pone en evidencia la relación lineal existente entre el logaritmo de la corriente ($\log i$) y el sobrepotencial, η , especialmente cuando este último, en valor absoluto, tiene un valor grande. Un esquema de un diagrama de polarización se muestra en la figura 15.

En la zona anódica de la figura 15 (a valores más positivos de potencial que el potencial de corrosión) se puede percibir una zona denominada región o dominio de Tafel (que corresponde a la conducta tafeliana lineal del potencial como función del logaritmo de la corriente). Dicha región está descrita cuando, en la ecuación (28), se considera que $\eta_a / \beta_a \gg$

1 (despreciando el término catódico), por lo que la ecuación de Butler- Volmer queda simplificada como la expresión (29):

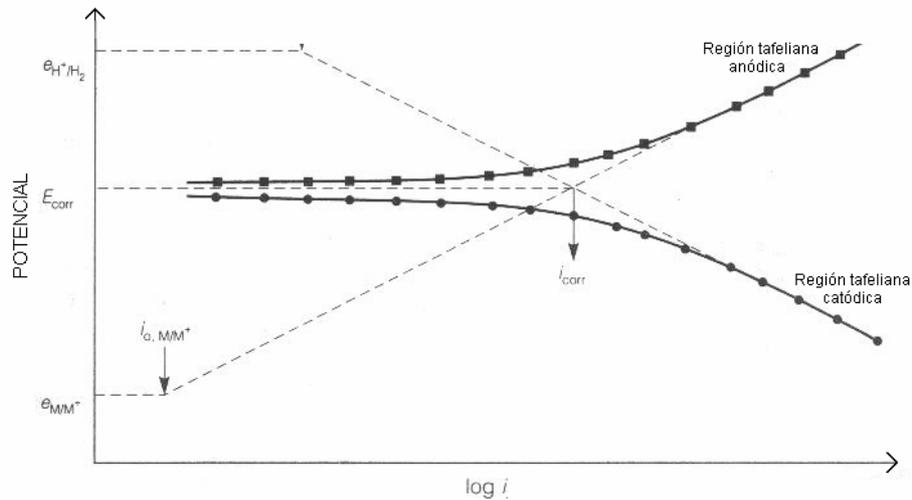


Figura 15. Forma general de un diagrama de polarización

$$j = j_a = j_0 \exp\left(\frac{\eta_a}{\beta_a}\right) \quad (29)$$

Si se aplica la función logaritmo en la expresión anterior se obtiene:

$$\eta_a = -\beta_a \ln(i_0) + \beta_a \ln(i) \quad (30)$$

Pasando a logaritmos de base 10, se obtiene la ecuación de Tafel de una reacción anódica, también llamada recta de Tafel anódica, que quedaría de la siguiente forma:

$$\eta_a = -2.303\beta_a \text{Log}(i_0) + 2.303\beta_a \text{Log}(i) \quad (31)$$

La ecuación anterior corresponde a una recta, siendo el primer sumando del lado derecho la ordenada al origen, y el término que acompaña a $\text{Log}(i)$ en el segundo sumando la pendiente de la recta, que se define como b_a . De manera análoga, si se considera que el sistema se encuentra en la zona catódica ($\eta_c/\beta_c \gg 1$), se llega a la ecuación:

$$\eta_c = \beta_c \ln(i_0) - \beta_c \ln|i| \quad (32)$$

Si nuevamente se pasa la expresión anterior a logaritmo de base 10, se obtiene la expresión de la recta catódica:

$$\eta_c = 2.303 \beta_c \text{Log}(i_0) - 2.303 \beta_c \text{Log}|i| \quad (33)$$

Para considerar que se encuentra el sistema, ya sea en la zona tafeliana anódica o catódica, se considera el criterio de 120 milivolts alejados en el sentido que corresponda la polarización, a partir del potencial de corrosión₍₂₁₎. A partir de dichos 120 milivolts, se prevé encontrar alguna de las rectas descritas en las ecuaciones (31) y (33). Las pendientes de dichas rectas corresponden a los valores de b_a y b_c , que son los requeridos para complementar la información obtenida de las pruebas de resistencia a la polarización y espectroscopia de impedancia electroquímica, que son los siguientes temas a tratar.

2.6.3 Resistencia a la polarización (R_p)

El método de resistencia a la polarización utiliza corriente directa (DC) y actúa en bajo campo, es decir, no afecta al sustrato polarizándolo con grandes magnitudes de potencial₍₁₂₎. Propuesto en 1957 por Stern y Geary, quienes encontraron una ecuación que relacionaba las pendientes de la zona catódica y anódica con la corriente de corrosión (y consecuentemente, la velocidad de corrosión).

La ecuación presentada por Stern y Geary es:

$$i_{corr} = B / R_p \quad (34)$$

$$\text{con } B = (b_a b_c) / [2.303 (b_a + b_c)] \quad (35)$$

Donde b_a y b_c son las pendientes de Tafel anódica y catódica, respectivamente. La constante B sirve para pasar de la proporcionalidad a la igualdad y presenta una relación existente entre las pendientes de Tafel.

La ecuación de Stern y Geary establece la relación entre la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), es decir, la velocidad de corrosión, con la resistencia a la polarización. Esta

ecuación es análoga a la ley de Ohm, donde se establece que la diferencia de potencial entre dos puntos resulta en un flujo de corriente limitado por la presencia de una resistencia:

$$I = V / R \quad (36)$$

Tomando como referencia las cercanías del potencial de corrosión, se ha definido a la resistencia a la polarización con la siguiente expresión:

$$R_p = \left(\frac{\partial E}{\partial I} \right)_{I \rightarrow 0} \quad (37)$$

Que también puede expresarse como:

$$\left(\frac{1}{R_p} \right) = \left(\frac{\partial I}{\partial E} \right)_{E_{corr}} \quad (38)$$

Para que la ecuación postulada por Stern y Geary tenga validez, es indispensable que exista el comportamiento tafeliano en el sistema electroquímico.

Asimismo, hay algunas consideraciones que se deben tomar en cuenta para que el método de resistencia a la polarización proporcione valores que sean fieles al proceso electroquímico:

- Es necesario que exista el control activacional en el sistema de estudio.
- Los materiales que son susceptibles de ser evaluados mediante la aplicación de la polarización lineal deben estar inmersos en electrolitos conductores, es decir, que la resistividad de las soluciones no sea alta.
- Deben encontrarse las superficies a analizar libres de películas resistivas, pues la R_p es una técnica inclusiva que “suma” todas las contribuciones resistivas y no alcanza a discriminarlas.

La determinación de la resistencia a la polarización se hace de manera similar a la empleada para elaborar un diagrama de polarización de alto campo, con la diferencia de que las perturbaciones de que es objeto el sistema (en potencial) son mucho menores. Para la

técnica, el sobrepotencial que se considera adecuado debe ser de 30 milivolts catódicos, y debe ir “avanzando” en sentido anódico hasta llegar a 30 milivolts (magnitud de potencial que se considera no producirá severas alteraciones en la superficie del electrodo de trabajo).

La técnica se puede aplicar potencioestáticamente o potenciodinámicamente⁽¹⁹⁾. Si se obtiene de manera potencioestática, debe aplicarse escalones equipotenciales y esperar a que se alcance un cierto valor constante en respuesta en corriente, para asociarlo con el valor del sobrepotencial. Uno de los métodos para aplicar potencioestáticamente la técnica de resistencia a la polarización es conocido como *de los tres puntos*. Con éste método, se aplica un potencial catódico de 30 mV con un potencioestado , y se deja el potencial hasta que se obtenga una lectura de corriente estable. Posteriormente, se deja de aplicar un sobrepotencial con el potencioestado, y se espera la lectura de corriente (que debe ser cero). Finalmente, se polariza anódicamente 30 mV (la misma magnitud que en la polarización original), y se espera a que se obtenga una lectura de corriente constante. Entre menor sea la perturbación en potencial, representaría mejor las circunstancias de las ecuaciones (37) y (38). Los tres puntos obtenidos (de ahí el nombre del método) se colocan en una gráfica de potencial como función de la corriente, y se hace una regresión lineal con ellos⁽²¹⁾. La pendiente de dicha gráfica resulta ser el valor de la resistencia a la polarización. Un ejemplo de una gráfica típica para este modelo es mostrado en la figura 16.

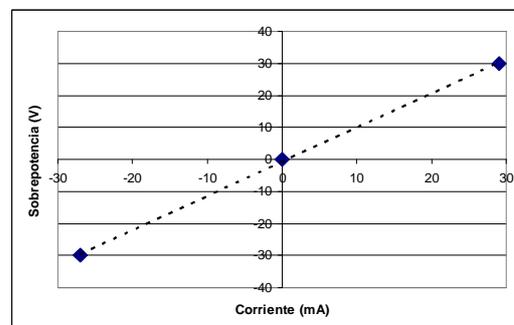


Figura 16. Aspecto general de la gráfica para obtener el valor de la R_p por el método de los tres puntos.

Si se realiza la curva de manera potenciodinámica, se recomienda que se tenga una velocidad de barrido de 10 mV/minuto. De la sucesión de puntos que se obtenga, se deberá hacer una gráfica, y determinar en base a ella el valor de la pendiente de la recta tangente cerca del origen de la gráfica ($\Delta E=0$). Varias circunstancias para obtener el valor de la R_p por este método están mostradas en la figura 17.

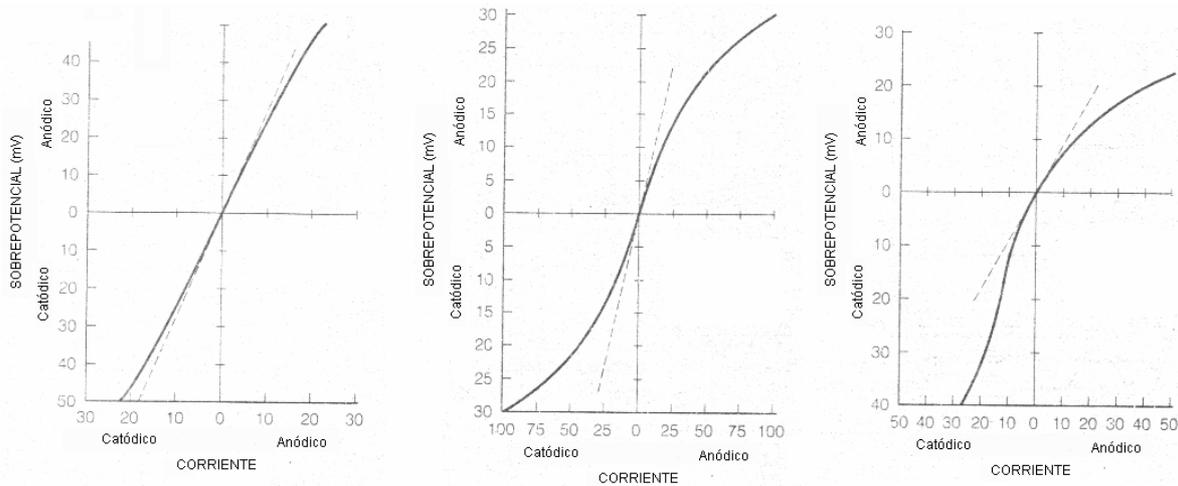


Figura 17. Pendientes (líneas punteadas) en curvas de polarización en zonas cercanas al potencial de corrosión, usadas para calcular la R_p .

Ventajas de la R_p

- Es una técnica no destructiva pues emplea bajas perturbaciones.
- Proporciona velocidad de corrosión instantánea.
- No hace falta instrumentación muy sofisticada pues solamente se necesita un potencióstato y, en consecuencia, es una técnica económica.
- Para aplicar la metodología no hace falta personal altamente especializado.

Limitaciones de la R_p

- Es necesario que el potencial de corrosión sea estable.
- No es útil en sistemas altamente resistivos (con caída óhmica).

- Es necesario seleccionar una velocidad de barrido adecuado (si se emplea el método potenciodinámico).

2.6.4 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

En base a las limitaciones de la técnica de resistencia a la polarización, es recomendable usar otras técnicas para comparar los datos que se están obteniendo⁽²²⁾.

La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica) EIS por sus siglas en inglés), se ha usado durante la realización de experimentos de corrosión para validar resultados de R_p y obtener información mecánica del proceso a estudiar. La técnica EIS surge precisamente como consecuencia de que las reacciones electrónicas no son sólo de carácter resistivo, sino que tienen componentes capacitivos que deben tomarse en cuenta⁽¹²⁾. Un ejemplo de la combinación de la acción de estos dos tipos de componentes y reacciones es la combinación de una reacción de corrosión y una doble capa. El proceso de transferencia electrónica puede ser representada por un resistor; la doble capa responde igual que un capacitor en una señal de corriente alterna de potencial. Un esquema de la instrumentación utilizada en estudios de EIS se muestra en la figura 18.

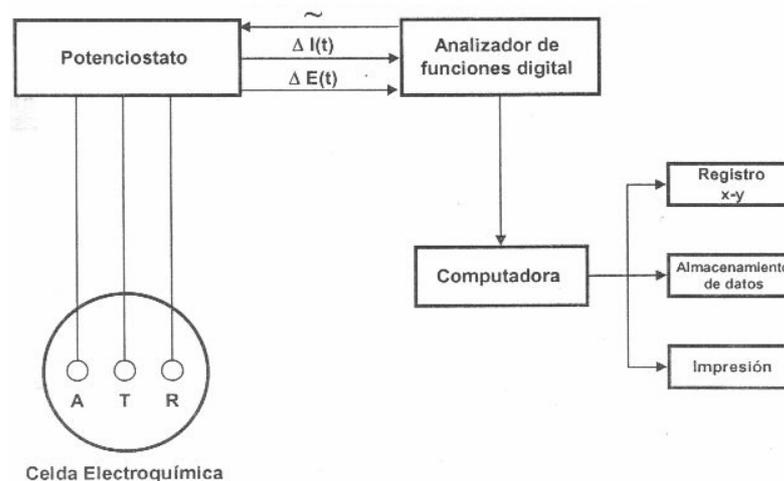


Figura 18. Representación esquemática de la instrumentación necesaria para el estudio mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

La corriente directa (como la que se emplea en la técnica de Rp) puede ser vista como un caso particular de la corriente alterna cuando la frecuencia es cero. Cuando la frecuencia es diferente de cero, por ejemplo al haber una corriente alterna, la ley de Ohm (36) se expresa como:

$$V = I Z \quad (39)$$

Bajo estas condiciones, la resistencia (que en corriente alterna recibe el nombre de impedancia, Z), es ocasionada por todos los elementos que puedan impedir, en alguna medida grado, el flujo de corriente como resistores, inductores y capacitores. El valor de la resistencia que oponen los capacitores e inductores depende de la frecuencia, mientras que el de un resistor no depende de ella. Si en un circuito compuesto por solo un resistor se aplica una onda senoidal o cosenoidal, la corriente resultante es también una onda de tipo senoidal o cosenoidal de la misma frecuencia con diferente amplitud pero sin desfaseamiento. Si el circuito consistiera de capacitores e inductores, la corriente resultante no solamente diferiría en amplitud sino que estaría desplazada en tiempo, es decir fuera de fase, tal y como se muestra en la figura 19. La utilización de senos y cosenos es matemáticamente muy útil, pero complicado en su. Sin embargo, el análisis vectorial provee una manera conveniente para describir los circuitos.

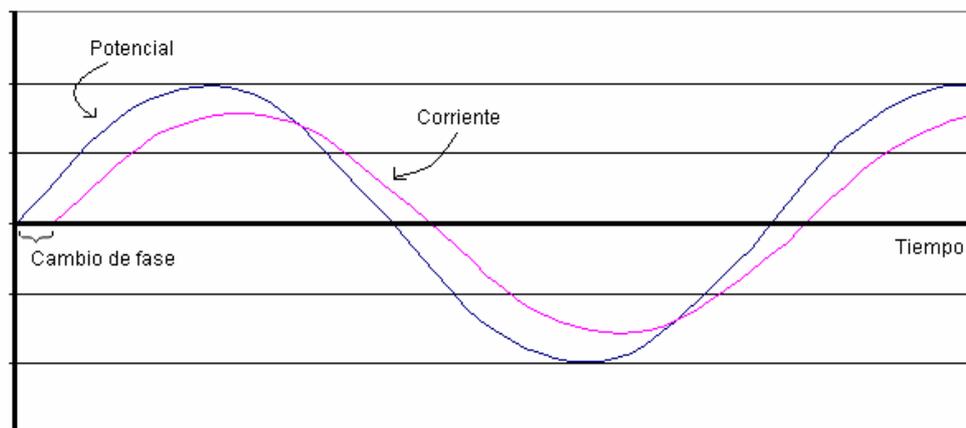


Figura 19. Señales fuera de fase para corriente alterna (AC)

Las relaciones entre ese análisis vectorial y los números imaginarios son las bases para entender EIS. Un voltaje o una corriente senoidal pueden ilustrarse como un vector que rota como se muestra en la figura 20.

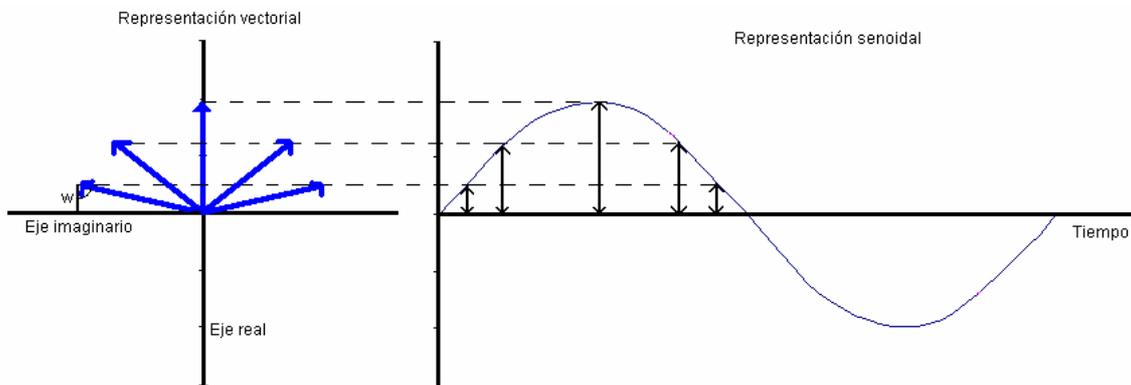


Figura 20. Relación entre una corriente alterna y su representación en forma de vector rotante

En la figura anterior, la corriente rota a una frecuencia angular constante, f (Hz) o (radianes/s) = $2\pi f$. La corriente AC puede entonces ilustrarse como un vector que rota a 60 Hz, por ejemplo. La componente Y define esta corriente, y por lo tanto es ella la componente real del vector que rota. La componente X es una contribución de algo que no se observa y que se define como la componente imaginaria del vector que rota. La descripción matemática de los dos componentes se escribe como:

$$\text{Corriente Real} = I_x = |I| \cos(\omega t)$$

$$\text{Corriente Imaginaria} = I_y = |I| \sin(\omega t)$$

$$|I|^2 = |I_x|^2 + |I_y|^2$$

El potencial puede ser esquematizado de la misma manera que la corriente, con su propia amplitud y la misma velocidad de rotación, ω . Cuando la corriente está en fase con el voltaje, ambos vectores coinciden y rotan juntos. Esta es la respuesta característica de un circuito que solo contiene un resistor. Cuando la corriente y el voltaje están fuera de fase, los vectores rotan juntos a la misma frecuencia, pero están desfasados por un ángulo que se

llama ángulo de fase, ϕ . Esta respuesta es característica de un circuito que contiene capacitores e inductores en adición a los resistores⁽²²⁾. El esquema de las situaciones anteriores está en la figura 21.

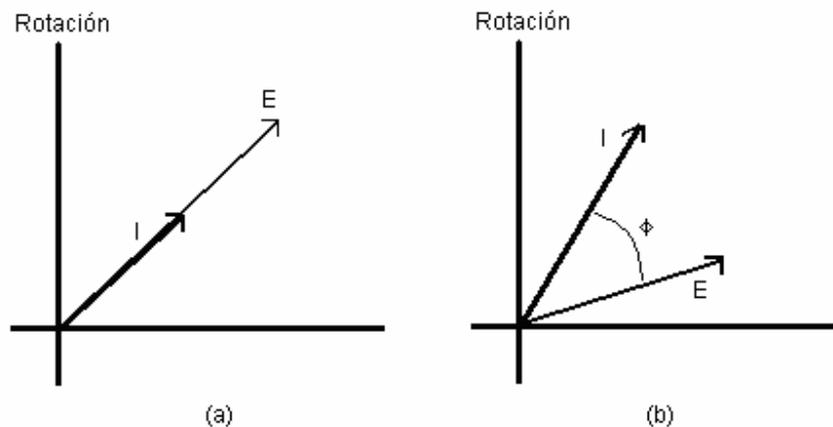


Figura 21. Rotación de vectores (a) en fase, (b) fuera de fase, mostrando el ángulo θ

En la medición de impedancia en AC, un vector es visto usando a los otros como un sistema de coordenadas. De esta manera, el punto de referencia gira sin que la dependencia del tiempo ωt de las señales sea vista. Así los vectores de corriente y voltaje están referidos al mismo sistema de coordenadas. El vector voltaje se divide entre el vector de la corriente para dar el de impedancia (tal y como lo señala la ley de Ohm). El esquema respectivo está en la figura 22.

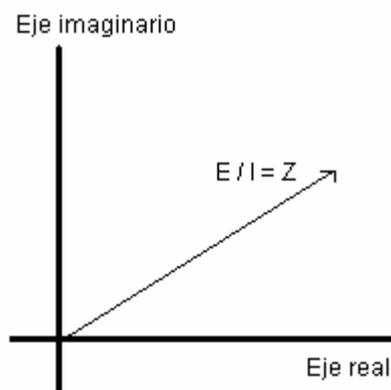


Figura 22. Vector impedancia.

La convención matemática para separar la parte real de la imaginaria es multiplicar la parte imaginaria por J y reportar los valores real e imaginario por separado. Las ecuaciones para impedancia son entonces:

$$E = E_{\text{real}} + E_{\text{imaginario}} = E' + JE''$$

$$I = I_{\text{real}} + I_{\text{imaginario}} = I' + JT''$$

$$Z = Z' + Z'' = (E' + JE'') / (I' + JT'')$$

$$\tan \phi = Z'' / Z'$$

$$|Z| = [(Z')^2 + (Z'')^2]^{1/2}$$

El objetivo de usar la técnica de impedancia es obtener Z, Z' y Z'' y usar circuitos simples para modelar la respuesta. Si la amplitud de la excitación es del orden de 10 mV o menos, se puede asumir que la respuesta involucra arreglos lineales de resistores, capacitores e inductores.

Para poder interpretar los datos y determinar los elementos de un circuito equivalente, se recurre a la construcción de los diagramas de Nyquist y Bode.

Un diagrama de Nyquist es la representación de Z' vs Z'' , la cual da información acerca de la resistencia óhmica del sistema, Rs y la resistencia a la polarización, Rt o Rp, la cual es de gran utilidad para determinar la velocidad de corrosión.

Los procesos sencillos de transferencia de carga dan una semicircunferencia sobre el eje de las abscisas o eje real, mientras que para procesos más complicados presentan dos o más circunferencias. En el límite de las frecuencias altas, la intersección de la curva con el eje Z' corresponde al valor de la resistencia de la disolución, Rs, y el centro del semicírculo es igual a Rs+Rt/2, es decir, el diámetro de la circunferencia es igual a la resistencia de transferencia de carga. A diferencia de la técnica de resistencia a la polarización (que “suma” todas las contribuciones), en ésta técnica es posible discriminar los valores de las contribuciones resistivas de todos los componentes que las aporten, permitiendo establecer las contribuciones de cada elemento al valor de la resistencia total del sistema, y

consecuentemente, su efecto en la velocidad de corrosión total⁽²¹⁾. El esquema de un diagrama de Nyquist con una resistencia de la solución diferente de cero, con control activacional y sin presentar el fenómeno de difusión está en la figura 23.

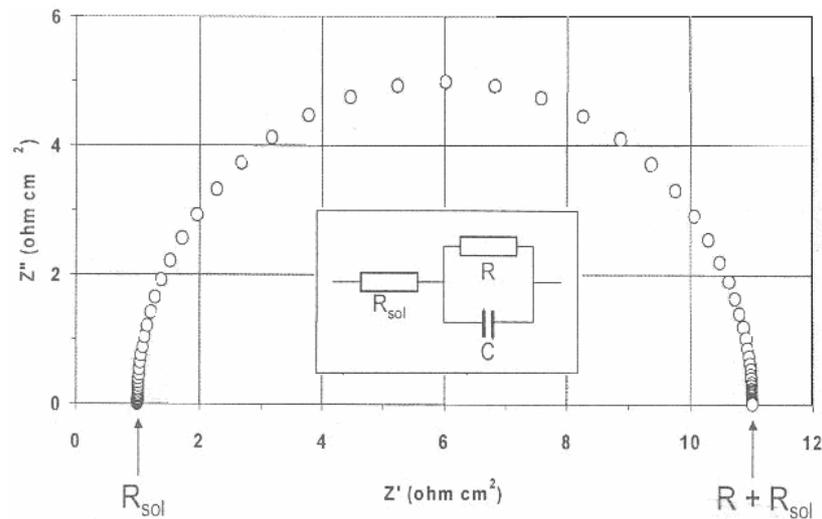


Figura 23. Diagrama de Nyquist

El máximo de la circunferencia, que corresponde al valor de $1 / (C_{dc} R_t)$, permite calcular la capacitancia de la doble capa.

Cuando la reacción está controlada por transferencia de carga y por difusión aparece un diagrama diferente. A frecuencias bajas se origina una línea recta de pendiente igual a la unidad, tal y como se muestra en la figura 24.

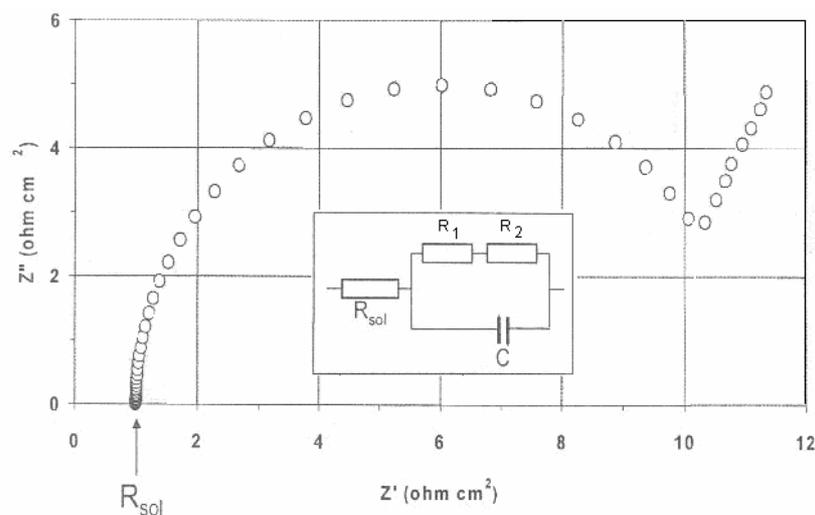


Figura 24. Diagrama de Nyquist para un sistema controlado por transferencia de carga y por difusión.

La velocidad de una reacción electroquímica puede estar influenciada por la difusión de alguna sustancia hacia adentro o de un producto hacia fuera de la superficie del electrodo en estudio. Esta situación ocurre más a menudo cuando la superficie del electrodo está cubierta con productos de la reacción, componentes de la solución que se adsorben o recubrimientos preparados. A la impedancia para la cual dominan los efectos de difusión se le llama impedancia de Warburg⁽²²⁾.

Si el proceso de corrosión lleva consigo la formación de la película superficial, el circuito equivalente es más complicado e incluye una pseudocapacidad o pseudos-inductancia, originada por la dependencia del recubrimiento con el potencial. Este "loop" inductivo es debido al posible efecto de la película sobre los efectos faradaicos que ocurren en el capacitor. El esquema representativo está en la figura 25.

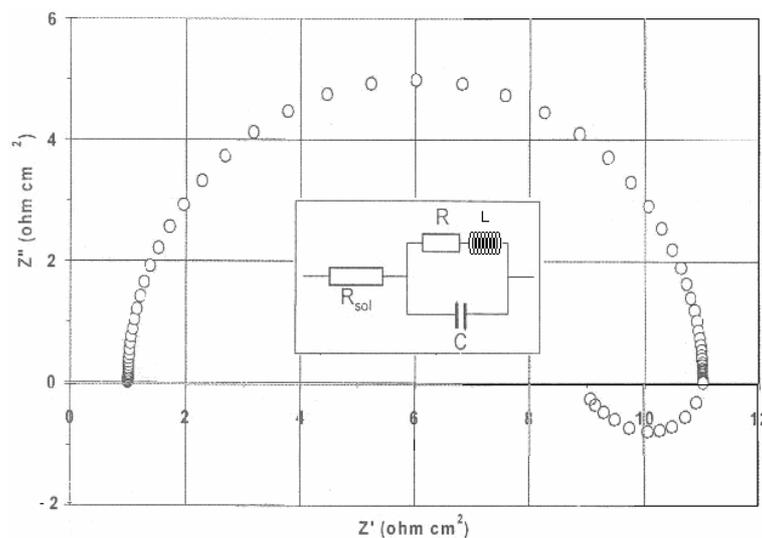


Figura 25. Diagrama de Nyquist para un sistema controlado por transferencia de carga y por adsorción de especies

Los diagramas de Bode representan información adicional que se puede obtener de la prueba de espectroscopia de impedancia electroquímica. Los gráficos de Bode más comunes son:

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

b) Ángulo de fase (θ) contra logaritmo base 10 de la frecuencia (f).

A diferencia de los gráficos de Nyquist, las representaciones de Bode contienen toda la información de un ensayo de EIS, ya que las frecuencias se identifican claramente⁽²¹⁾. Las Figuras 26 y 27, corresponden a los gráficos de Bode correspondientes a los datos mostrados en la Figura 23.

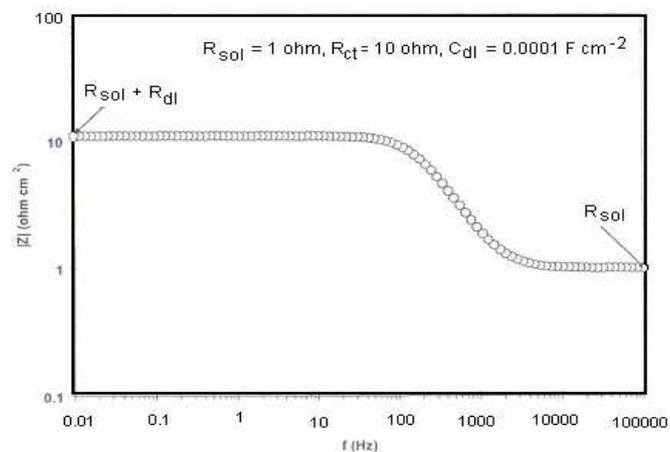


Figura 26. Diagrama de Bode_a) correspondiente al arreglo mostrado en la figura 23

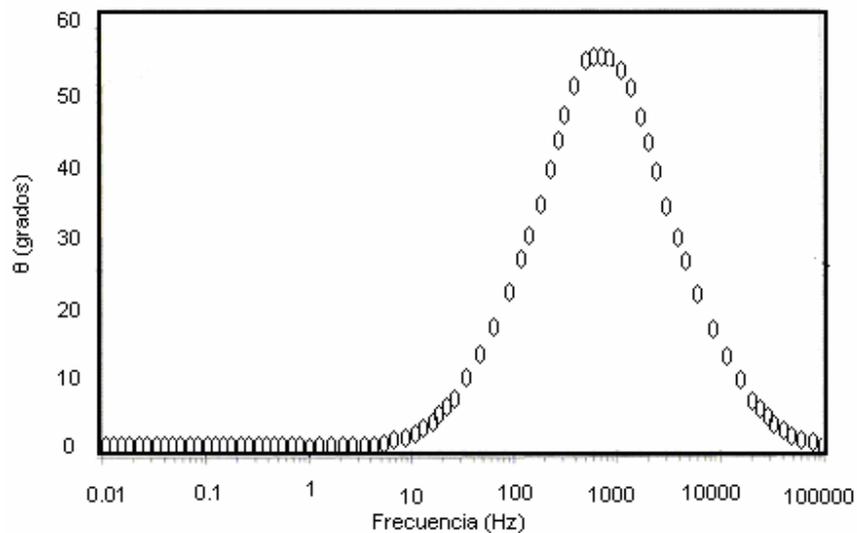


Figura 27. Diagrama de Bode_b) correspondiente al arreglo mostrado en la figura 23

El análisis de la información generada por la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica depende, como en la mayoría de las técnicas electroquímicas, del tipo de Información que el usuario requiera⁽²³⁾. Fundamentalmente, dos tipos de análisis pueden considerarse:

1. Inspección del gráfico.

La exposición que describe los componentes real (Z') e imaginario (Z'') de la impedancia, en estudios de corrosión, el análisis gráfico de un espectro de impedancia permite obtener parámetros relacionados con la cinética de corrosión de un metal en un medio dado. A partir del diagrama de Nyquist es posible estimar el valor de la resistencia de la solución (R_{sol}), como el límite a alta frecuencia de Z' . La suma de la resistencia a la polarización (R_p) y (R_{sol}) es igual al límite de Z' a bajas frecuencias.

La capacitancia del sistema asociada a la doble capa, C_{dl} , puede ser calculada a partir de la frecuencia en la cima del semicírculo del diagrama de Nyquist y del valor de R_p .

El cálculo de la capacitancia C_{dl} puede hacerse en el diagrama de Bode de ($|Z|$) como función de la frecuencia, ya que a altas frecuencias $|Z|$ esta dada por la ecuación:

$$\log |Z| = -\log \omega - \log C_{dl} \quad (40)$$

Siempre y cuando la resistencia de la solución (R_{sol}) sea pequeña. Esta ecuación Indica que a frecuencias altas la relación entre $|Z|$ y frecuencia es una línea recta de pendiente -1. A fin de obtener el valor de C_{dl} , dicha línea recta puede ser extrapolada al valor de frecuencia correspondiente, resultando:

$$|Z| = -\log C_{dl} \quad (41)$$

Si la resistencia de la solución no es pequeña, entonces hay error asociado y puede ser considerable. Este problema puede ser afrontado si el diagrama de Bode de Z'' contra el logaritmo de frecuencia es usado. Debido a que la resistencia de la solución no altera Z'' , la extrapolación del gráfico de Z'' contra el logaritmo de frecuencia da como resultado.

$$Z'' = - \log C_{dl} \quad (42)$$

2. Ajuste de datos obtenidos, a la respuesta de circuitos eléctricos equivalentes.

Los circuitos eléctricos equivalentes son una combinación de elementos pasivos (resistencias, capacitancias, Inductores, etc...) que dan una respuesta análoga a toda frecuencia de una celda de corrosión. Cuando el análisis de datos de EIS se realiza mediante un ajuste de los datos experimentales a un circuito eléctrico equivalente, se obtienen valores de diferentes parámetros eléctricos. Estos valores son utilizados para obtener información, tanto de velocidades de corrosión como de mecanismos de corrosión. La técnica de EIS puede ser utilizada como herramienta de seguimiento y control de la corrosión industriales; asimismo, tiene una excelente correlación con la técnica de polarización lineal al momento de obtener las velocidades de corrosión^(22,23).

3. DISEÑO EXPERIMENTAL

3.1 CARACTERIZACIÓN METALÚRGICA DEL SUSTRATO

El material de trabajo fue una placa de aproximadamente 20x30 centímetros; dicha placa fue cortada con segueta y cortadora de disco abrasivo hasta llegar a rectángulos de, aproximadamente, 2x2.5 centímetros. Se tomaron dos de éstas muestras para hacer la caracterización del sustrato.

Se realizó el análisis de composición química mediante espectroscopia de emisión óptica. Para ello, uno de los lados de una muestra fue lijada progresivamente con grado 240, 320, 400 y 600, hasta dejar una superficie homogénea. Se utilizó para el análisis un espectrómetro marca Spectrolab modelo M8 con patrones de calibración RN13 y RN14.

Se realizó paralelamente la inspección metalográfica del sustrato practicándole el lijado de la misma manera y un pulido en paño grueso y fino con alúmina de 1.0 y 0.3 micrómetros, respectivamente. Posteriormente, se limpió la superficie con agua, e inmediatamente se realizó el ataque químico con el reactivo nital 3, consistente en 3% de ácido nítrico y 97% de alcohol etílico, por inmersión durante 10 segundos. El ataque químico se detuvo con flujo de agua, y se procedió secar con flujo de aire. Finalmente, se observó la microestructura, con ayuda del microscopio metalográfico conectado a una computadora y se adquirió digitalmente una fotografía de lo observado. La caracterización se hizo para verificar que el acero se tratara efectivamente de un acero tipo AISI 1018, con composición de carbono alrededor de 0.18%.

3.2 PREPARACIÓN DE LAS DISOLUCIONES

Se elaboraron las disoluciones a partir de los reactivos químicos cloruro de potasio KCl y sulfato de potasio K_2SO_4 . Se pesaron las cantidades correspondientes para que se diera en la solución una fuerza iónica constante de 0.15.

Los detalles del cálculo se agregan en capítulo de Apéndice en la presente tesis. Las masas empleadas de cloruro de potasio y sulfato de potasio se encuentran señaladas en la tabla 4.

Tabla 4. Soluciones empeladas en el trabajo experimental

| Solución | X _{Cl⁻} | X _{SO₄²⁻} | Mol/litro KCl | Mol/litro K ₂ SO ₄ | Gramos* KCl | Gramos* K ₂ SO ₄ |
|----------|-----------------------------|--|------------------|---|----------------|---|
| 1 | 1 | 0 | 0.15 | 0 | 11.235 | 0 |
| 2 | 0.8 | 0.2 | 0.086 | 0.021 | 6.42 | 3.73 |
| 3 | 0.6 | 0.4 | 0.05 | 0.033 | 3.74 | 5.8 |
| 4 | 0.4 | 0.6 | 0.027 | 0.041 | 2.04 | 7.13 |
| 5 | 0.2 | 0.8 | 0.015 | 0.046 | 0.86 | 8.04 |
| 6 | 0 | 1 | 0 | 0.05 | 0 | 8.71 |

* Los gramos se calcularon con la corrección respecto de la pureza de los reactivos químicos disponibles.

3.3 PRUEBA DE POTENCIAL CONTRA TIEMPO

Se prepararon muestras de acero mediante desbaste progresivo con lijas de grado 240, 320, 400, 600 y 1000. Se realizó el pulido de las mismas con paño grueso y paño fino y alúmina de 1.0 y 0.3 micrómetros, hasta dejar acabado a espejo. Posteriormente se utilizó el equipo descrito mediante la figura 28, armando el arreglo experimental mostrado en la misma figura. Se empleó un electrodo saturado de calomel (SCE), una celda electroquímica de acrílico de tipo ventana y, para ésta prueba, no se empleó el contraelectrodo de grafito. Se utilizó el potencióstato Gill AC en la función de medición del potencial contra tiempo, con una

frecuencia de muestreo de una lectura por segundo durante 25 minutos. Se obtuvieron seis diferentes diagramas, uno para cada solución con los electrolitos.

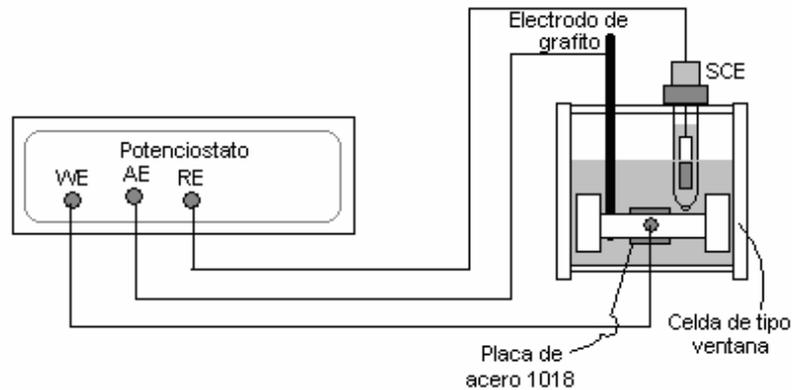


Figura 28. Arreglo experimental empleado



Figura 29. Potencióstato Gill AC empleado



Figura 30. Potencióstato VIMAR empleado

3.4 DIAGRAMAS DE POLARIZACIÓN

Se prepararon las muestras de igual manera que para la prueba de potencial contra tiempo. Se ensambló el arreglo experimental mostrado en la figura 28 con electrodo saturado de calomel (SCE) y un contraelectrodo de grafito. Se empleó el potencióstato Gill AC. Se tuvo un tiempo de espera de 5 minutos, para programar la prueba de polarización lineal con una velocidad de barrido de 60 mV/minuto, con un potencial catódico de inicio de 650 mV hasta llegar a 650 mV anódicos. Se hizo la prueba por triplicado buscando reproducibilidad en los resultados obtenidos y se presenta una gráfica por cada solución.

3.5 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN (R_p)

Se prepararon las muestras de acero de igual forma que para la prueba de potencial contra tiempo. Se ensambló el arreglo experimental mostrado en la figura 28 con electrodo saturado de calomel (SCE), y contraelectrodo de grafito. Se empleó el potencióstato VIMAR ilustrado en la figura 30. La determinación de los puntos para el valor de la resistencia a la polarización se hizo mediante la técnica de los tres puntos. La muestra se dejó en reposo el tiempo que marcara el diagrama de potencial para una de las seis soluciones que empleara más tiempo en ofrecer un potencial estable, para garantizar que todas las pruebas tuvieran el potencial estable. Se polarizó catódicamente al sistema 20 mV, y se dejó a que la respuesta en corriente del sistema fuera constante, lo que ocurrió tras esperar entre 30 segundos y cuatro minutos. Se retiró la polarización, y se verificó la respuesta en corriente del sistema tras esperar entre 30 segundos y cuatro minutos. Se polarizó anódicamente 20 mV, y se leyó la respuesta en corriente del sistema tras esperar entre 30 segundos y cuatro minutos. Con los puntos obtenidos para cada solución, se realizó una regresión lineal considerando al potencial como ordenada y a la corriente como abscisa. Se realizó la prueba por triplicado, y se presenta el valor de las pendientes para cada uno de los tres experimentos (por cada una de las disoluciones).

3.6 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)

Se prepararon las muestras tal y como se hizo en las pruebas anteriores, poniendo especial énfasis en el acabado espejo de las láminas buscando eliminar, en la medida de lo posible, el ruido que pudiese producir en los resultados heterogeneidades en la superficie, debido a la alta sensibilidad de la prueba. Se ensambló el dispositivo mostrado en la figura 28,

empleando el potenciostato Gill AC, electrodo saturado de calomel (SCE) y contraelectrodo de grafito. Se programó la prueba EIS bajo los siguientes parámetros:

- Frecuencia de inicio: 10000 Hz
- Frecuencia de fin: 0.01 Hz
- Amplitud de señal AC: 10 mV RMS
- Número de lecturas: 100
- Secuencia logarítmica para la lectura de datos.

Al igual que como se hizo en Rp, antes de realizar la prueba se dejó un tiempo definido por el diagrama de potencial contra tiempo respecto de la disolución, que se encontraba entre 15 y 25 minutos para asegurar un potencial constante en todas las soluciones. Se presentan los diagramas de Nyquist y Bode para cada una de las seis soluciones utilizadas.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 CARACTERIZACIÓN METALÚRGICA DEL SUSTRATO

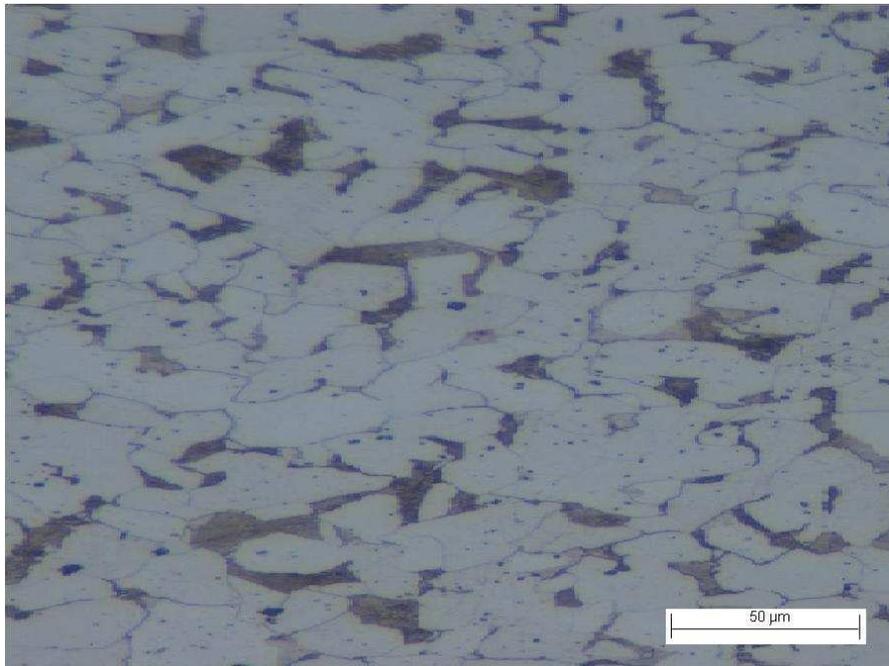


Figura 31. Imagen obtenida del microscopio metalográfico

Tabla 5. Composición química obtenida en el análisis

| <i>Elemento</i> | <i>Muestra</i> | <i>Nominal de AISI 1018₍₂₄₎</i> |
|-----------------|----------------|--|
| Carbono | 0.1902% | 0.14% a 0.20% |
| Manganeso | 0.7724% | 0.6% a 0.9% |
| Azufre | 0.0054% | Menos de 0.05% |
| Fósforo | 0.0077% | Menos de 0.04% |

4.2 PRUEBA DE POTENCIAL CONTRA TIEMPO

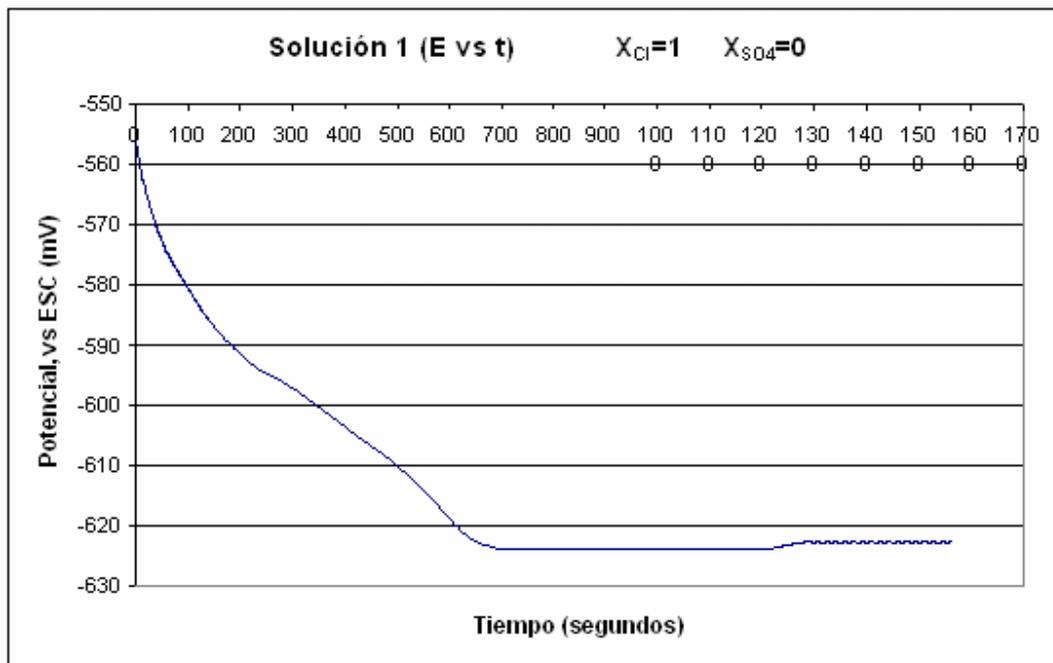


Figura 32. Potencial contra tiempo para la solución 1

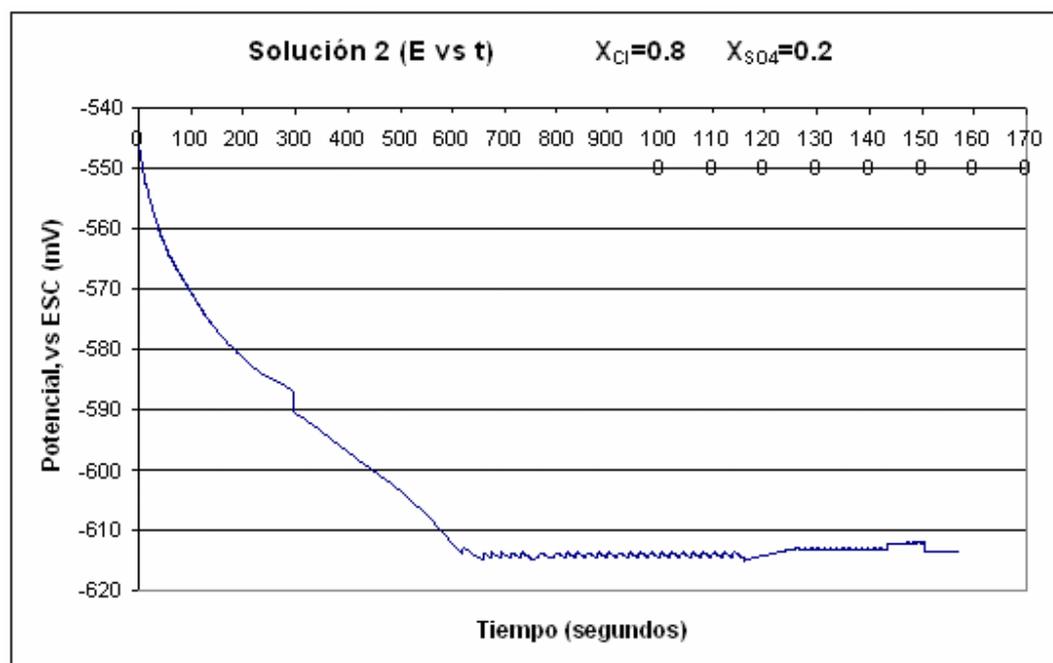


Figura 33. Potencial contra tiempo para la solución 2

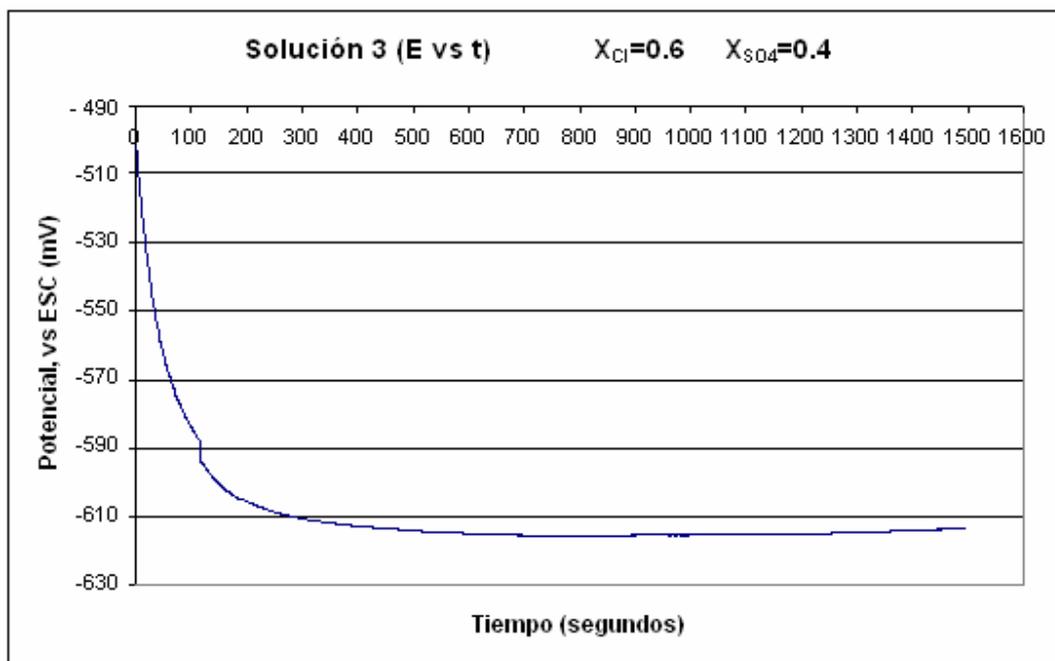


Figura 34. Potencial contra tiempo para la solución 3

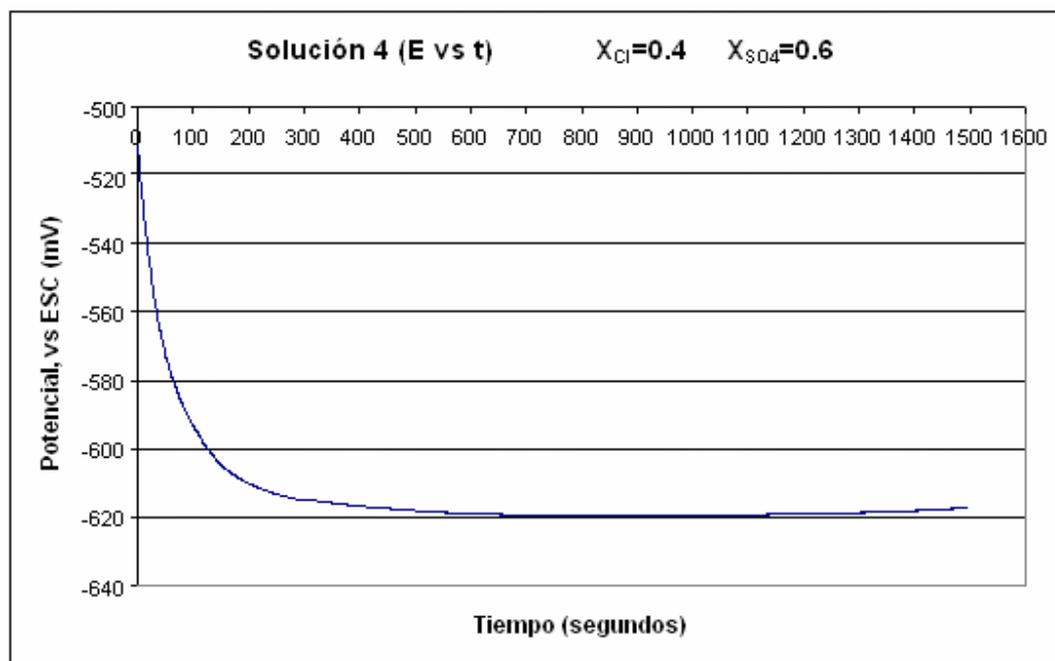


Figura 35. Potencial contra tiempo para la solución 4

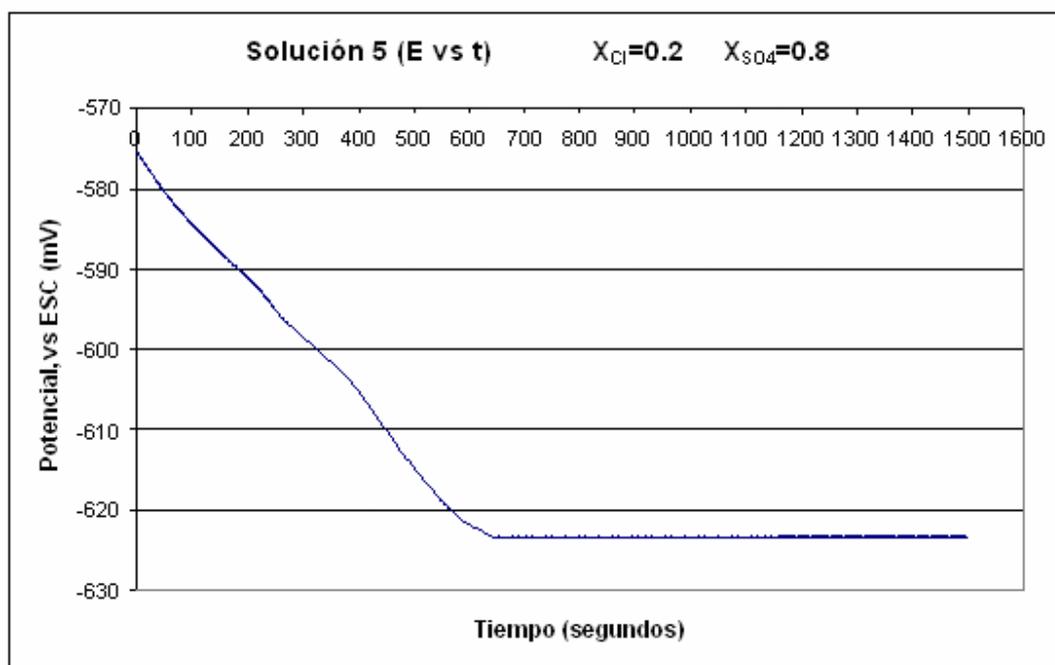


Figura 36. Potencial contra tiempo para la solución 5

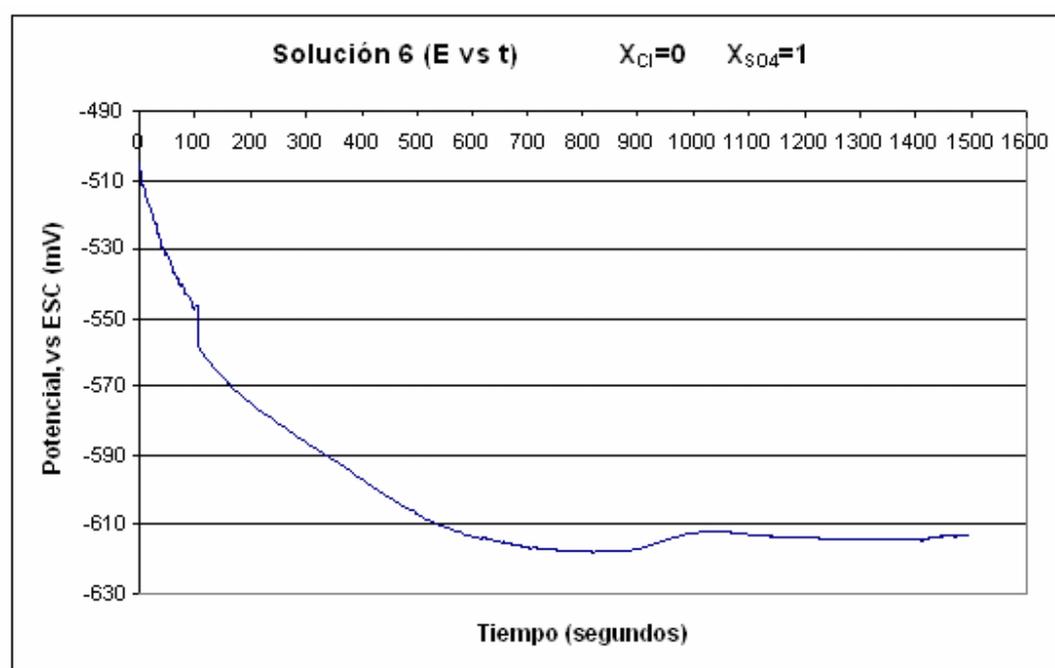


Figura 37. Potencial contra tiempo para la solución 6

4.3 DIAGRAMAS DE POLARIZACIÓN

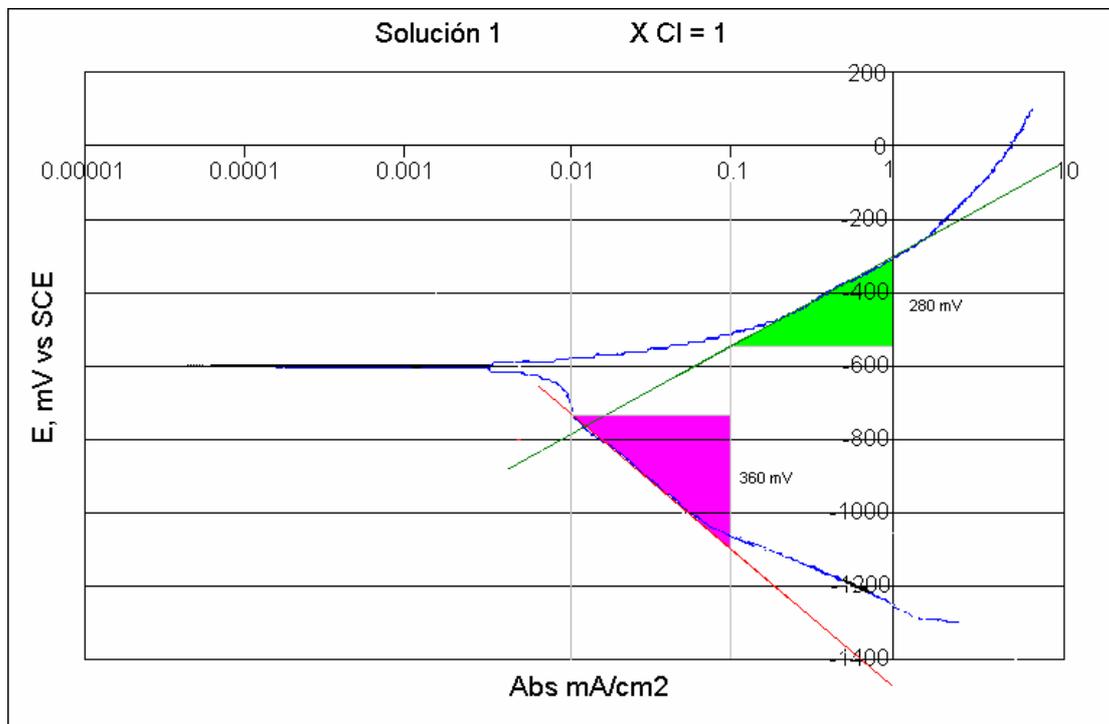


Figura 38. Diagrama de polarización para la solución 1.

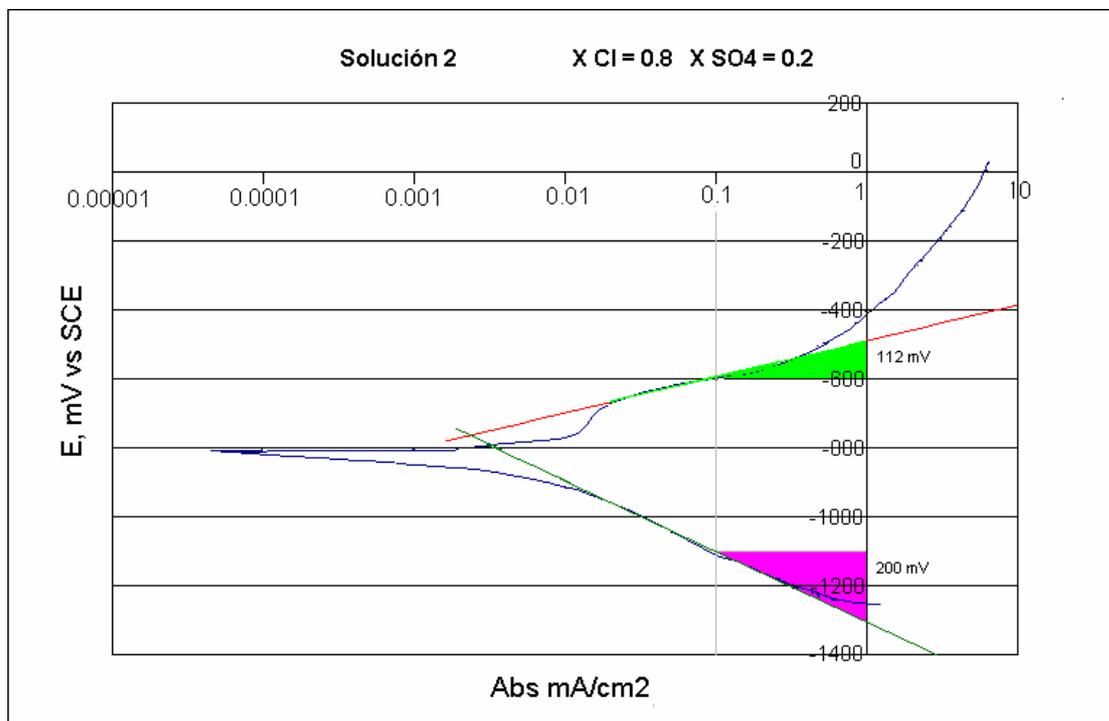


Figura 39. Diagrama de polarización para la solución 2.

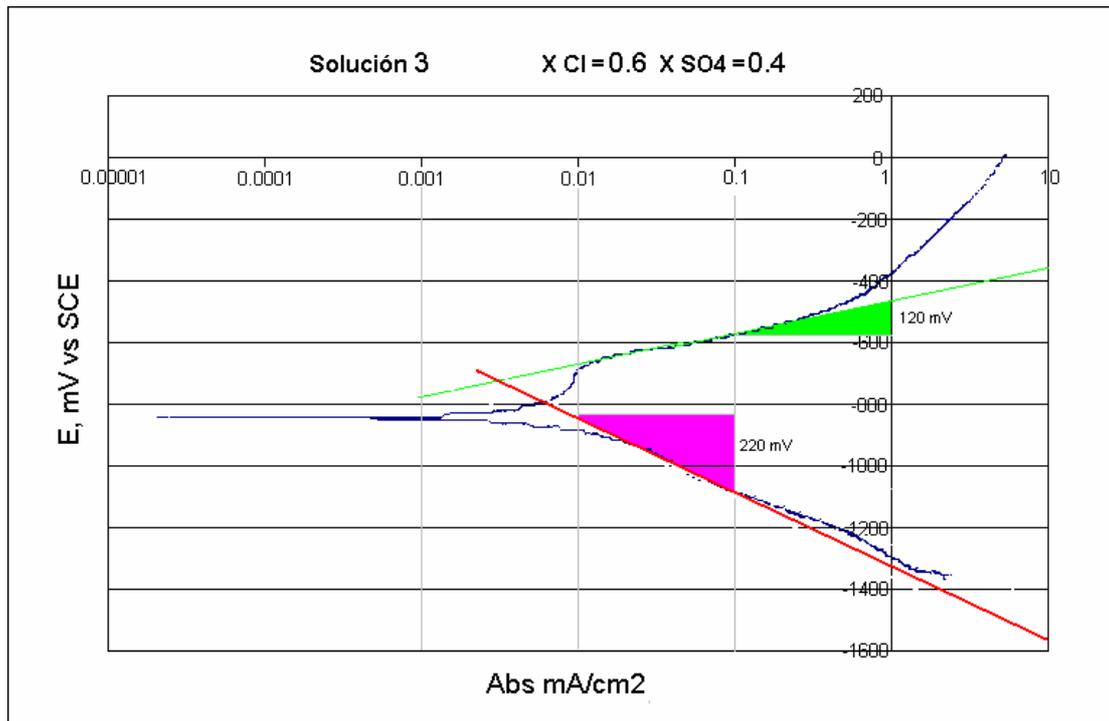


Figura 40. Diagrama de polarización para la solución 3.

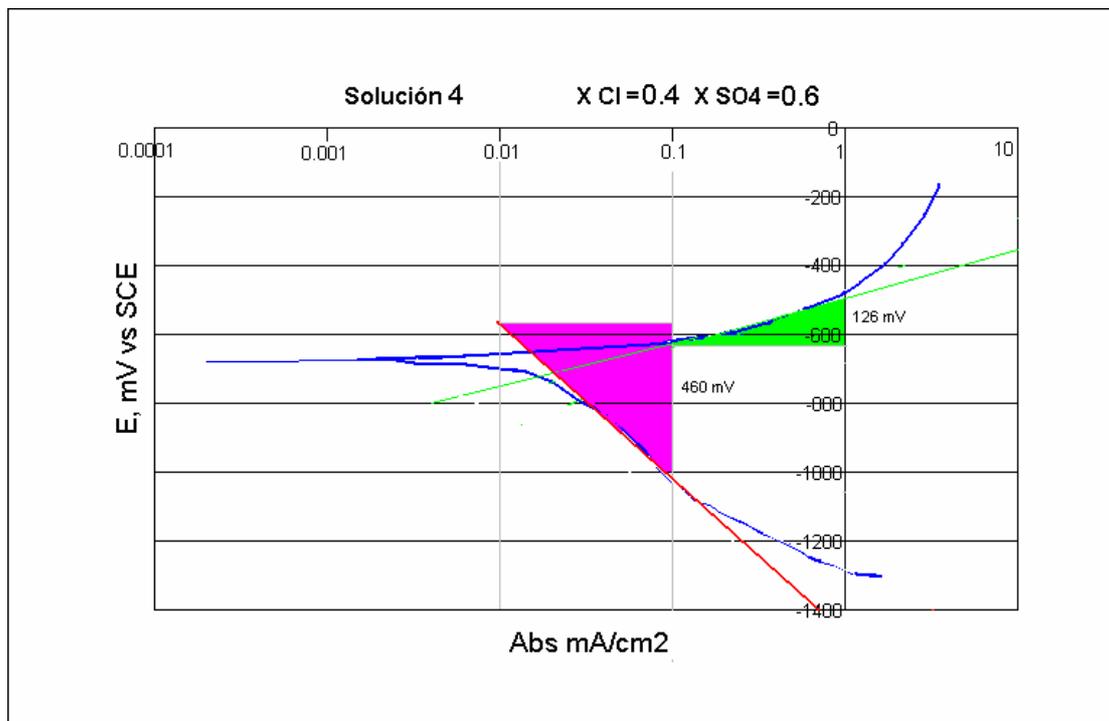


Figura 41. Diagrama de polarización para la solución 4.

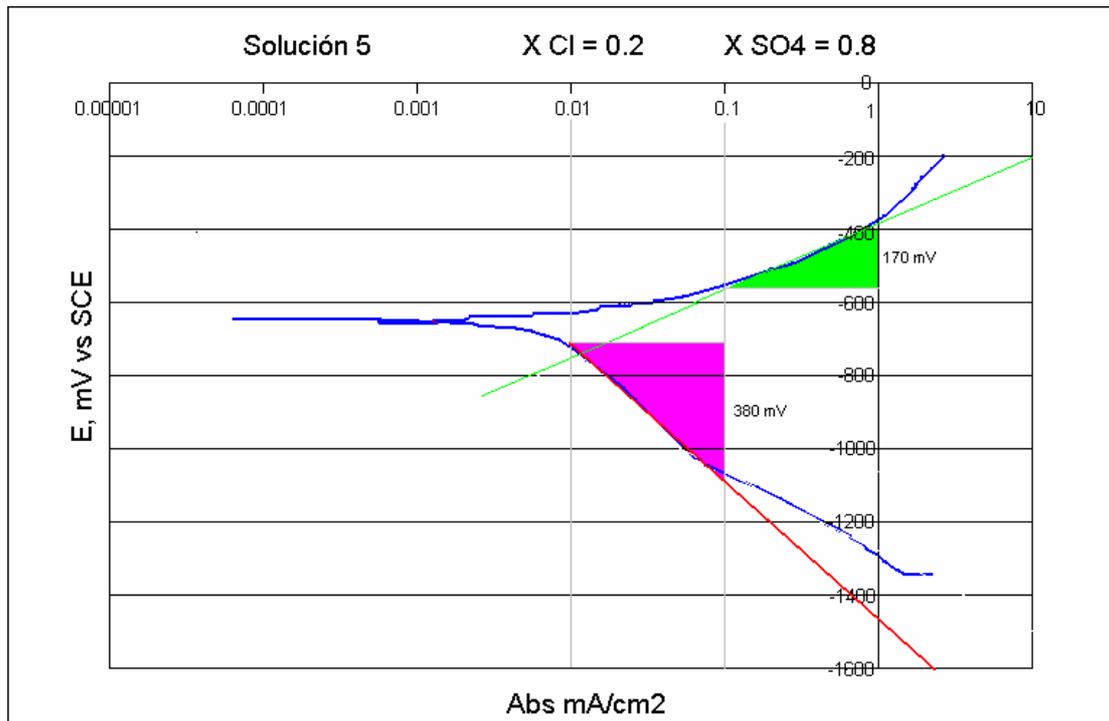


Figura 42. Diagrama de polarización para la solución 5.

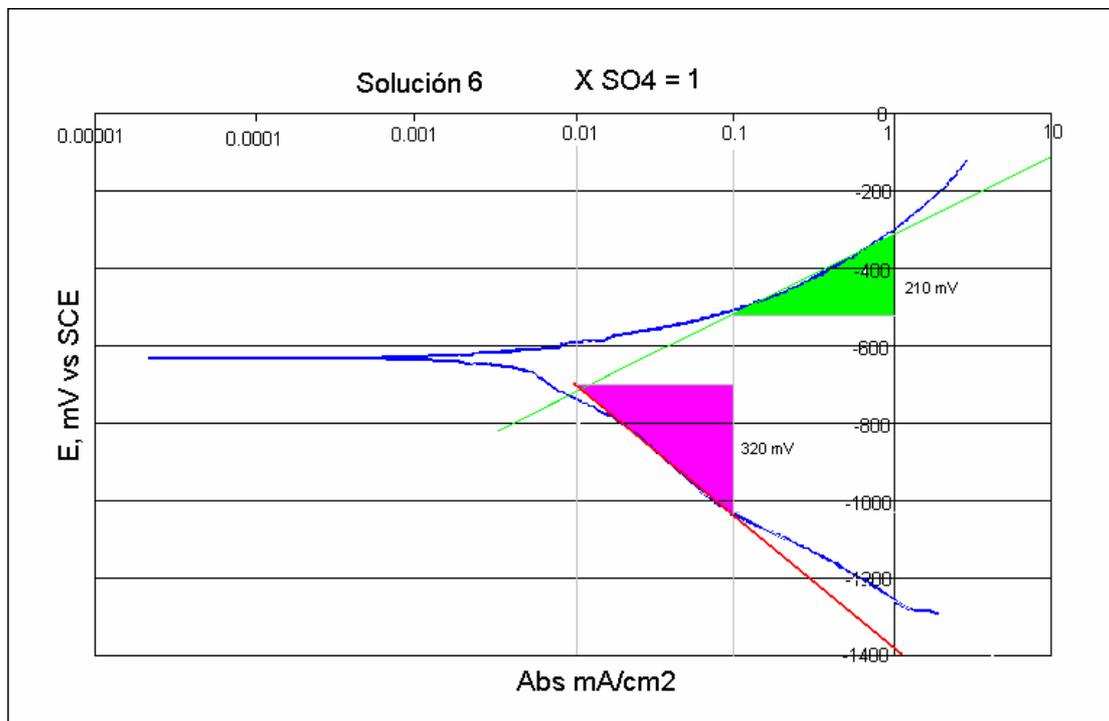


Figura 43. Diagrama de polarización para la solución 6.

Las pendientes de Tafel (b_a y b_c) fueron leídas de la gráfica a partir de las líneas sobrepuestas a las curvas. Con ellas se trazaron los triángulos, y la altura de los mismos (la base es la década de corriente que se espera mantenga linealidad en los diagramas) corresponde a los valores buscados.

| Tabla 6. PENDIENTES DE TAFEL OBTENIDAS CON LOS DIAGRAMAS DE POLARIZACIÓN | | |
|---|-------|-------|
| Solución | b_a | b_c |
| 1 | 280 | 360 |
| 2 | 112 | 200 |
| 3 | 120 | 220 |
| 4 | 126 | 460 |
| 5 | 170 | 380 |
| 6 | 210 | 320 |

Adicionalmente, se extrapolaron las rectas que se emplearon para encontrar las pendientes de Tafel y en el punto en que se cruzaban ambas rectas, se leyó el valor de densidad de corriente (técnica de extrapolación de Tafel). Los resultados se observan en la tabla 7, y se representan en la figura 44.

| Tabla 7. DENSIDADES DE CORRIENTE DE CORROSIÓN OBTENIDAS CON LA TÉCNICA DE EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL | |
|---|--|
| Solución | i_{corr} (Abs (mA/cm ²)) |
| 1 | 0.015 |
| 2 | 0.003 |
| 3 | 0.004 |
| 4 | 0.02 |
| 5 | 0.012 |
| 6 | 0.011 |

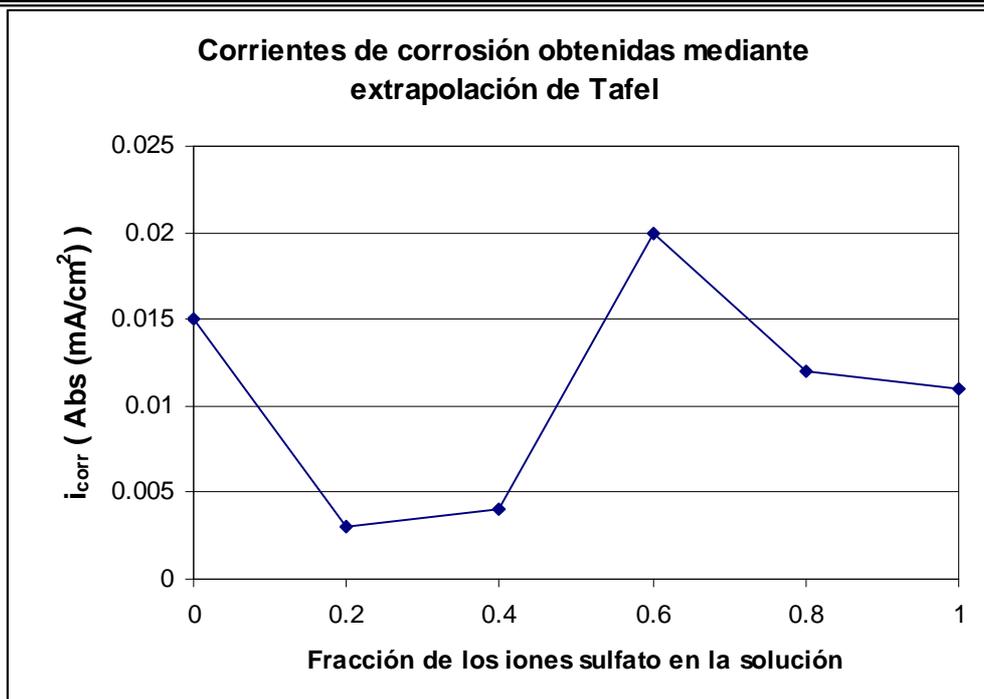


Figura 44. Corrientes de corrosión obtenidas con extrapolación de Tafel

4.4 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN (R_p)

Tabla 8. Resultados de la prueba de R_p para la solución 1

Solución 1

Tiempo de reposo = 1500 s

| Prueba | Potencial de reposo (mV) | Potenciales de polarización (mV) | Corriente (mA) | R_p () |
|--------|--------------------------|----------------------------------|----------------|-----------|
| 1 | -624 | -644 | -0.0156 | 1265.82 |
| | | -624 | 0.0009 | |
| | | -604 | 0.016 | |
| 2 | -624 | -644 | -0.0154 | 1294.49 |
| | | -624 | 0.0003 | |
| | | -604 | 0.0155 | |
| 3 | -626 | -646 | -0.0158 | 1246.11 |
| | | -626 | 0.0007 | |
| | | -606 | 0.0163 | |

Tabla 9. Resultados de la prueba de Rp para la solución 2

Solución 2

Tiempo de reposo = 1500 s

| Prueba | Potencial de reposo (mV) | Potenciales de polarización (mV) | Corriente (mA) | Rp.() |
|--------|--------------------------|----------------------------------|----------------|---------|
| 1 | -620 | -640 | -0.0122 | 1632.65 |
| | | -620 | 0.0013 | |
| | | -600 | 0.0123 | |
| 2 | -619 | -639 | -0.0121 | 1632.65 |
| | | -619 | 0.0002 | |
| | | -599 | 0.0124 | |
| 3 | -620 | -640 | -0.012 | 1659.75 |
| | | -620 | 0.0007 | |
| | | -600 | 0.0121 | |

Tabla 10. Resultados de la prueba de Rp para la solución 3

Solución 3

Tiempo de reposo = 1500 s

| Prueba | Potencial de reposo (mV) | Potenciales de polarización (mV) | Corriente (mA) | Rp.() |
|--------|--------------------------|----------------------------------|----------------|---------|
| 1 | -617 | -637 | -0.0102 | 1904.76 |
| | | -617 | 0.006 | |
| | | -597 | 0.0108 | |
| 2 | -619 | -639 | -0.011 | 1877.93 |
| | | -619 | 0.0007 | |
| | | -599 | 0.0103 | |
| 3 | -616 | -636 | -0.0101 | 1932.37 |
| | | -616 | 0.0005 | |
| | | -596 | 0.0106 | |

Tabla 11. Resultados de la prueba de Rp para la solución 4

Solución 4

Tiempo de reposo = 1500 s

| Prueba | Potencial de reposo (mV) | Potenciales de polarización (mV) | Corriente (mA) | Rp.() |
|--------|--------------------------|----------------------------------|----------------|--------|
| 1 | -619 | -639 | -0.0237 | 824.74 |
| | | -619 | 0.0012 | |
| | | -599 | 0.0248 | |
| 2 | -620 | -640 | -0.0242 | 814.66 |
| | | -620 | 0.0008 | |
| | | -600 | 0.0249 | |
| 3 | -619 | -639 | -0.0247 | 803.21 |
| | | -619 | 0.0009 | |
| | | -599 | 0.0251 | |

Tabla 12. Resultados de la prueba de Rp para la solución 5

Solución 5

Tiempo de reposo = 1500 s

| Prueba | Potencial de reposo (mV) | Potenciales de polarización (mV) | Corriente (mA) | Rp.() |
|--------|--------------------------|----------------------------------|----------------|---------|
| 1 | -623 | -643 | -0.0116 | 1694.92 |
| | | -623 | 0.0005 | |
| | | -603 | 0.012 | |
| 2 | -623 | -643 | -0.0121 | 1612.90 |
| | | -623 | 0.0009 | |
| | | -603 | 0.0127 | |
| 3 | -625 | -645 | -0.0119 | 1646.09 |
| | | -625 | 0.0007 | |
| | | -605 | 0.0124 | |

Tabla 13. Resultados de la prueba de Rp para la solución 6

Solución 6

Tiempo de reposo = 1500 s

| Prueba | Potencial de reposo (mV) | Potenciales de polarización (mV) | Corriente (mA) | Rp.() |
|--------|--------------------------|----------------------------------|----------------|---------|
| 1 | -620 | -640 | -0.0168 | 1212.12 |
| | | -620 | 0.0008 | |
| | | -600 | 0.0162 | |
| 2 | -622 | -642 | -0.017 | 1197.60 |
| | | -622 | 0.001 | |
| | | -602 | 0.0164 | |
| 3 | -619 | -639 | -0.0161 | 1208.46 |
| | | -619 | 0.0011 | |
| | | -599 | 0.017 | |

Tabla 14. Resultados para la velocidad de corrosión usando la técnica de Rp

| Solución | Fracción de SO ₄ ²⁻ | Rp promedio.() | B* | i _{corr} (mA/cm ²)** | Vel. Corr. (mm/año)*** |
|----------|---|-----------------|-------|---|------------------------|
| 1 | 0 | 1268.809 | 68.38 | 0.0539 | 0.6299 |
| 2 | 0.2 | 1641.6857 | 31.17 | 0.01899 | 0.2219 |
| 3 | 0.4 | 1905.021 | 33.71 | 0.01769 | 0.2068 |
| 4 | 0.6 | 814.2063 | 42.94 | 0.05274 | 0.6165 |
| 5 | 0.8 | 1654.303 | 51 | 0.0308 | 0.3604 |
| 6 | 1 | 1206.061 | 55.05 | 0.0456 | 0.5336 |

*De la ecuación de Stern- Geary, en mV/decada

Empleando un área de 1 cm²* Se multiplica el valor de i_{corr} según la expresión siguiente (para la oxidación de Fe⁰ a Fe²⁺)

$$\left[\frac{\text{mm}}{\text{año}} \right] = \left(\frac{x \text{ mA}}{\text{cm}^2} \right) \left(\frac{1\text{C}}{1000\text{mA} \cdot \text{s}} \right) \left(\frac{1\text{eq}}{96500\text{C}} \right) \left(\frac{1\text{mol}}{2\text{eq}} \right) \left(\frac{55.8\text{g}}{1\text{mol}} \right) \left(\frac{\text{cm}^3}{7.8\text{g}} \right) \left(\frac{10\text{mm}}{1\text{cm}} \right) \left(\frac{31536000\text{s}}{1\text{año}} \right)$$

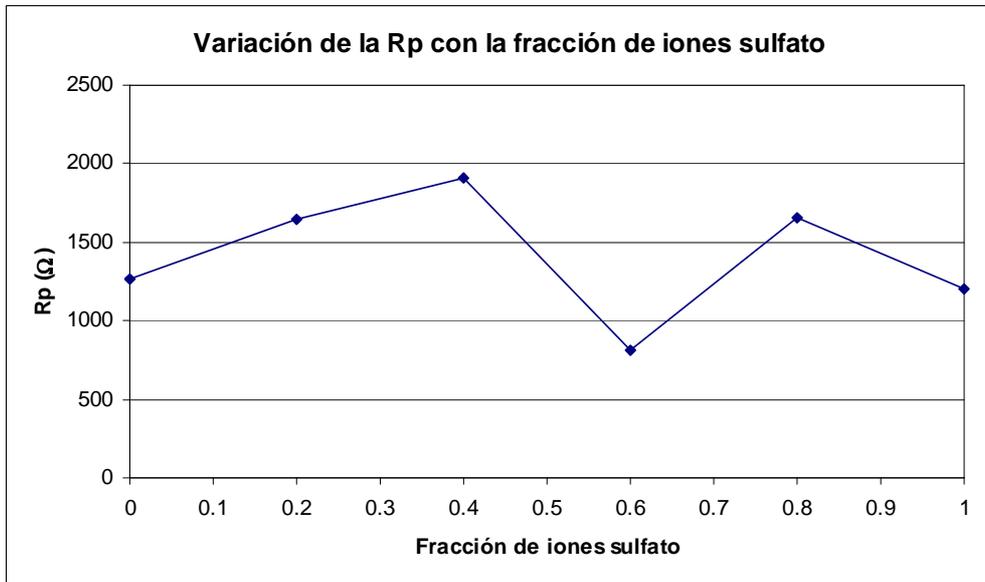
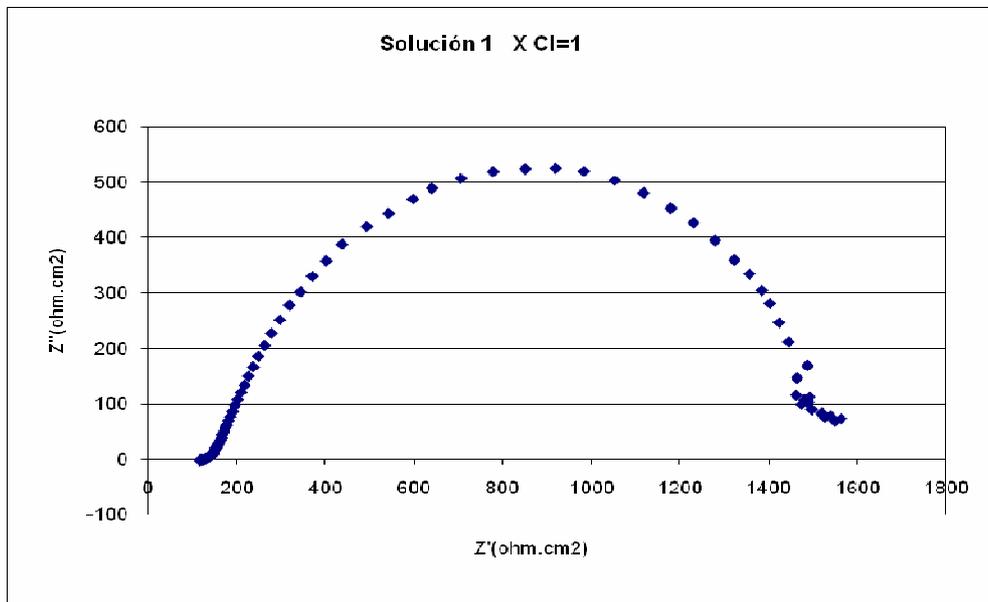


Figura 45. Variación del valor de la Rp con la fracción de iones sulfato

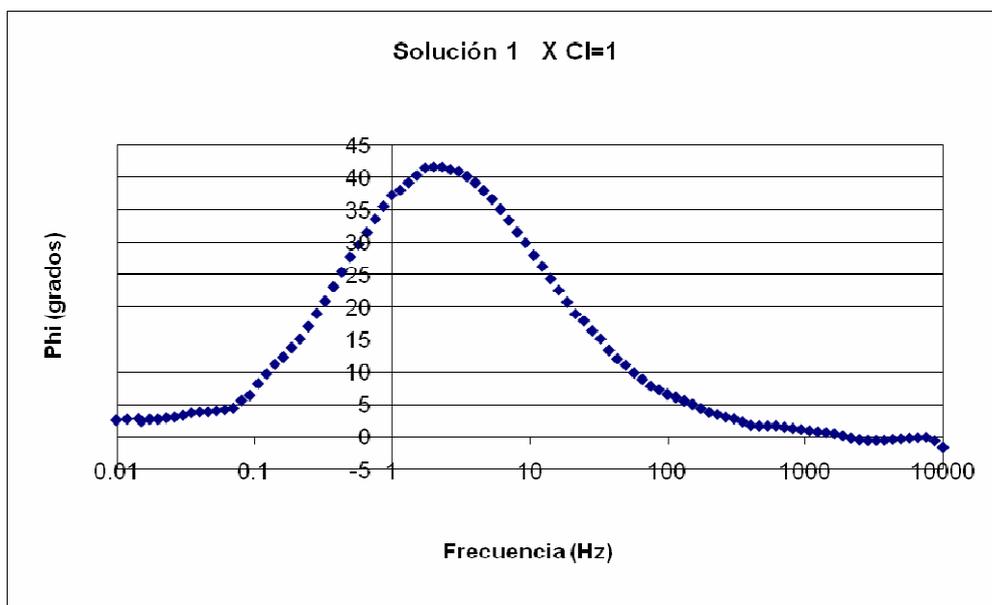
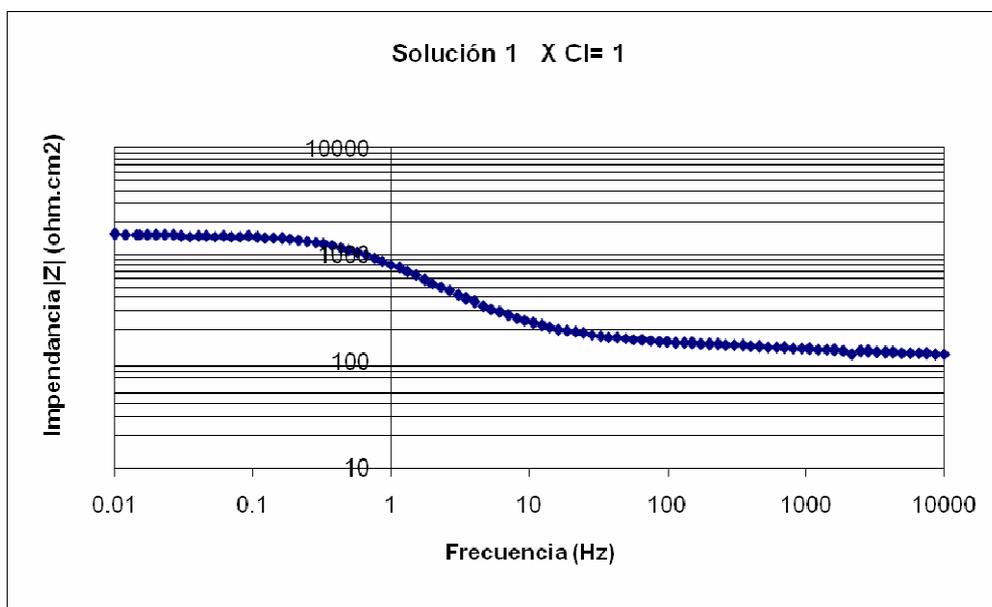
4.5 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)

Solución 1

Diagrama de Nyquist

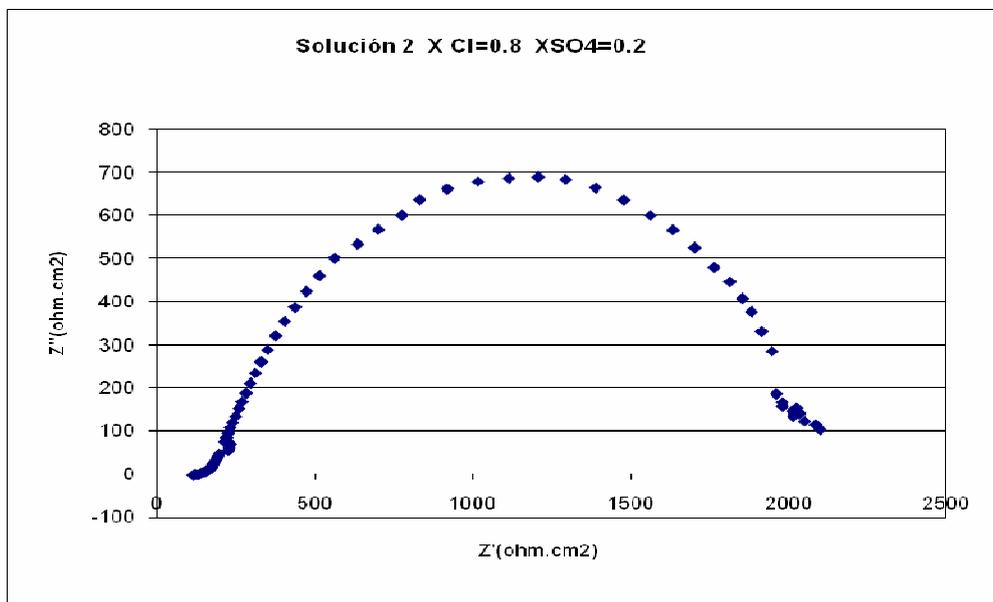


Diagramas de Bode

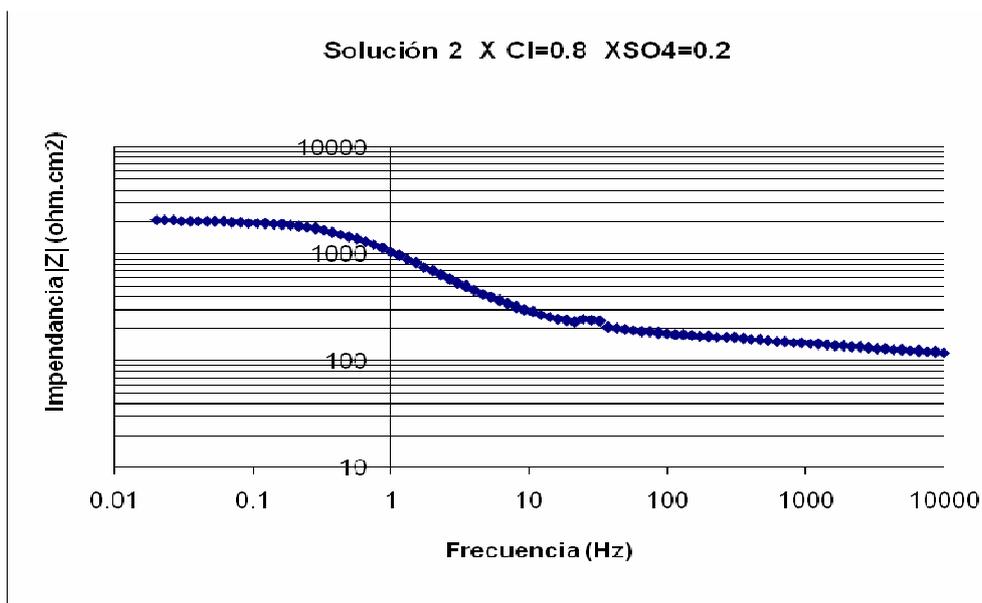


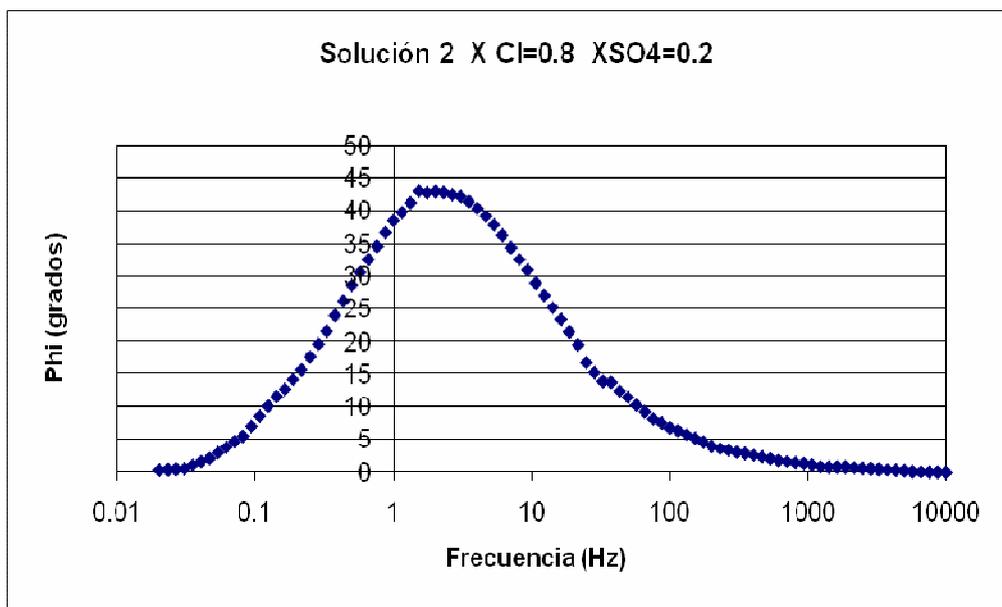
Solución 2

Diagrama de Nyquist



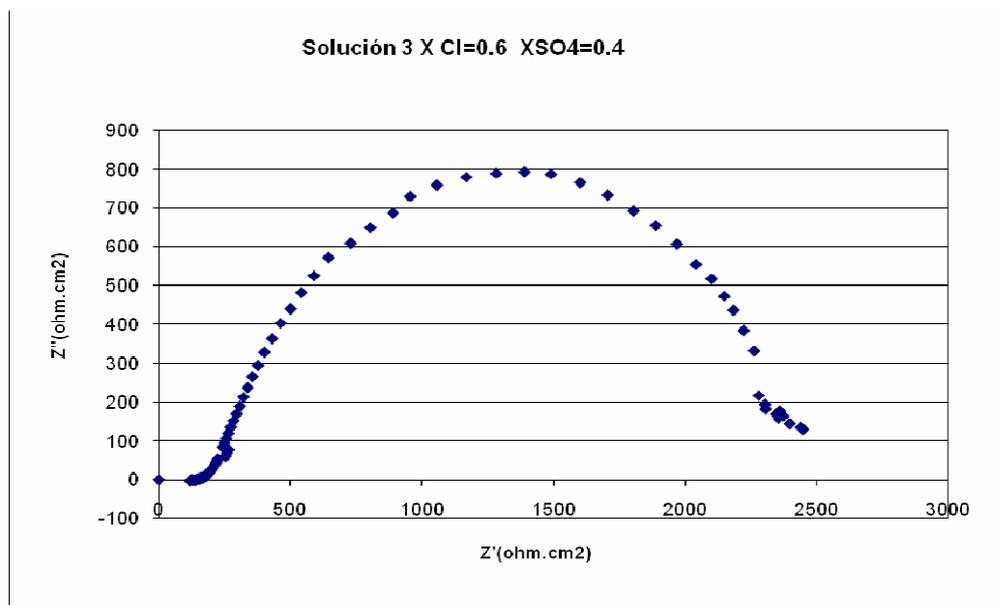
Diagramas de Bode



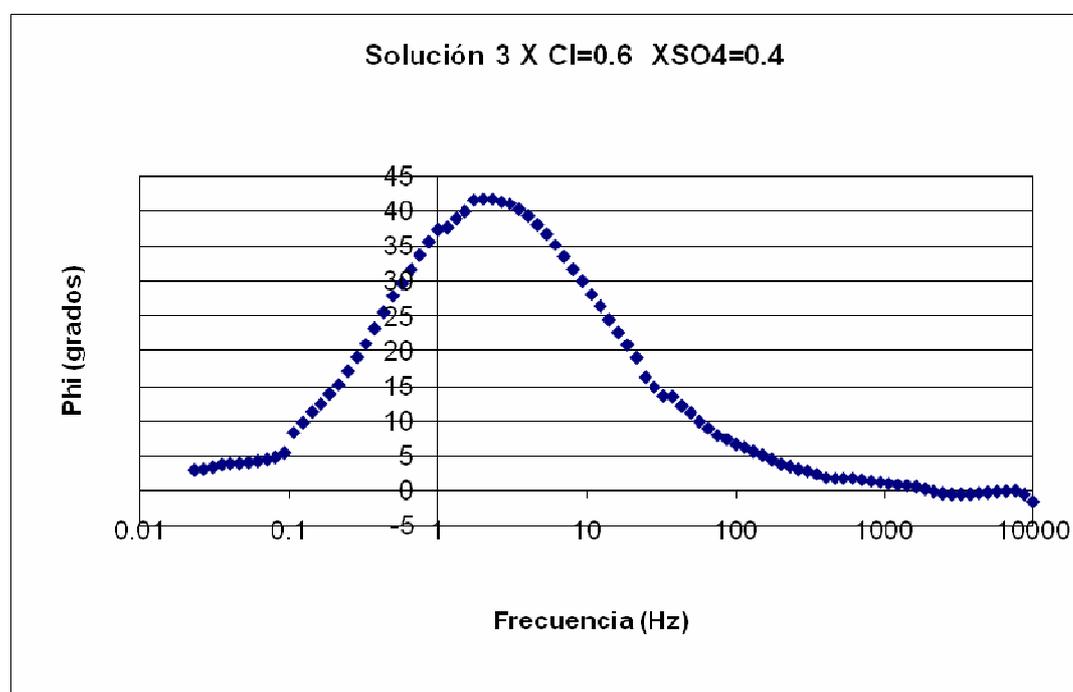
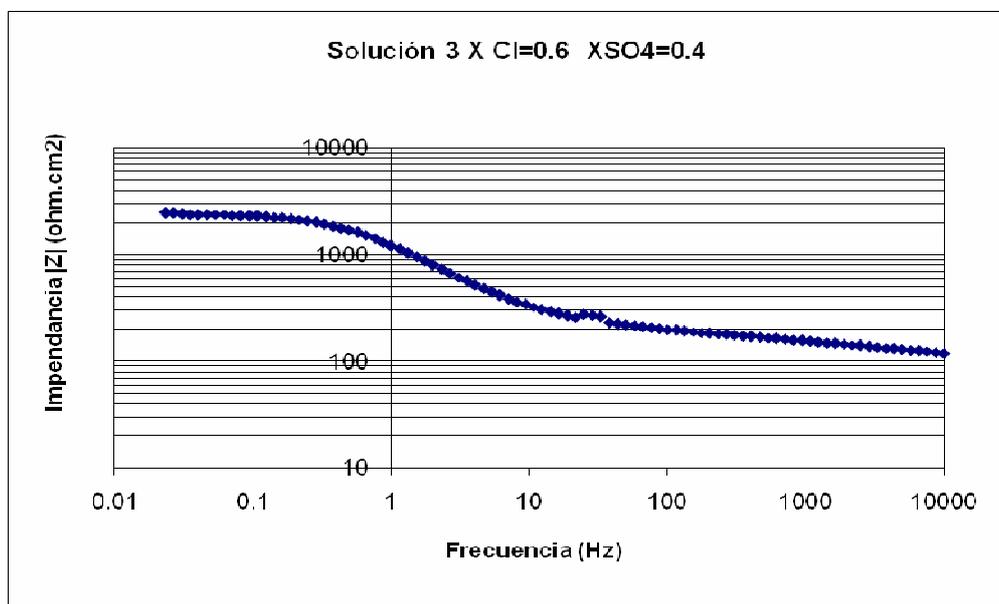


Solución 3

Diagrama de Nyquist

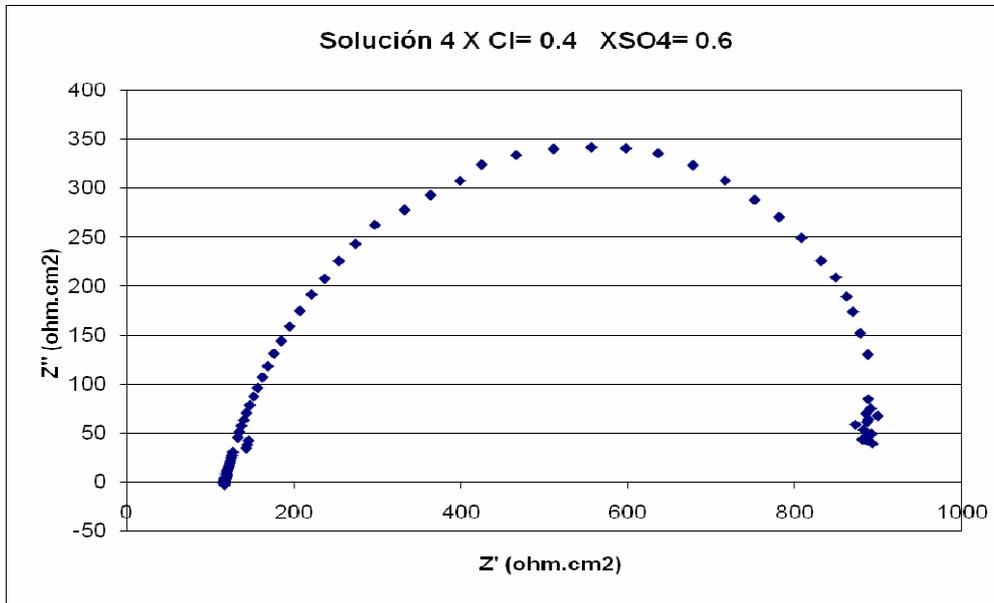


Diagramas de Bode

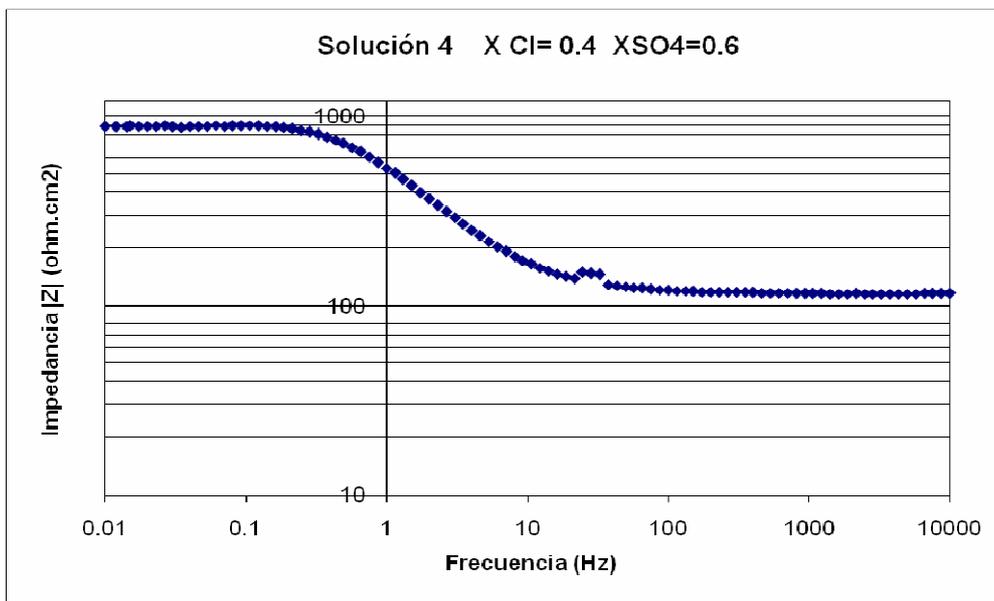


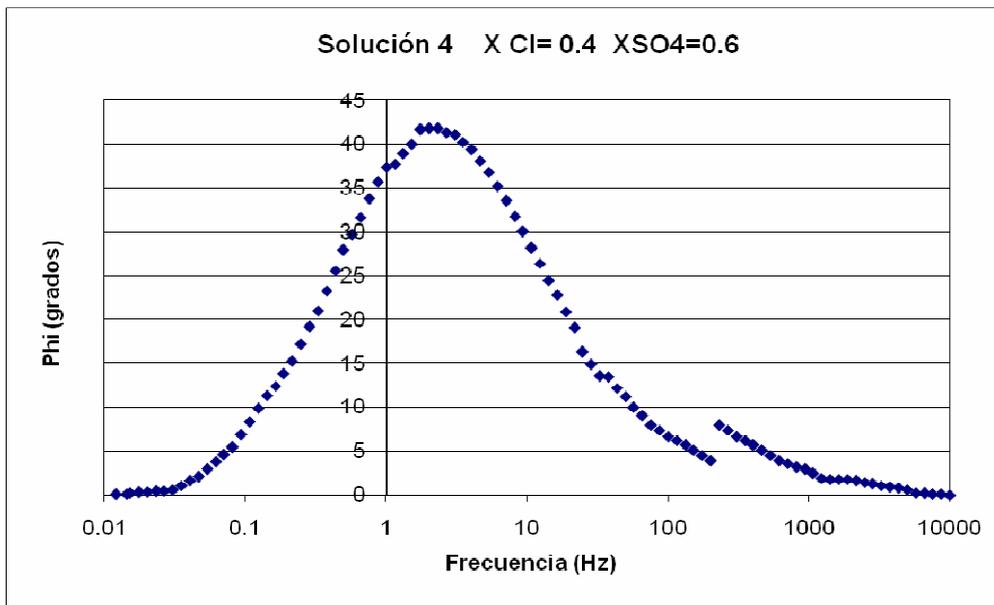
Solución 4

Diagrama de Nyquist



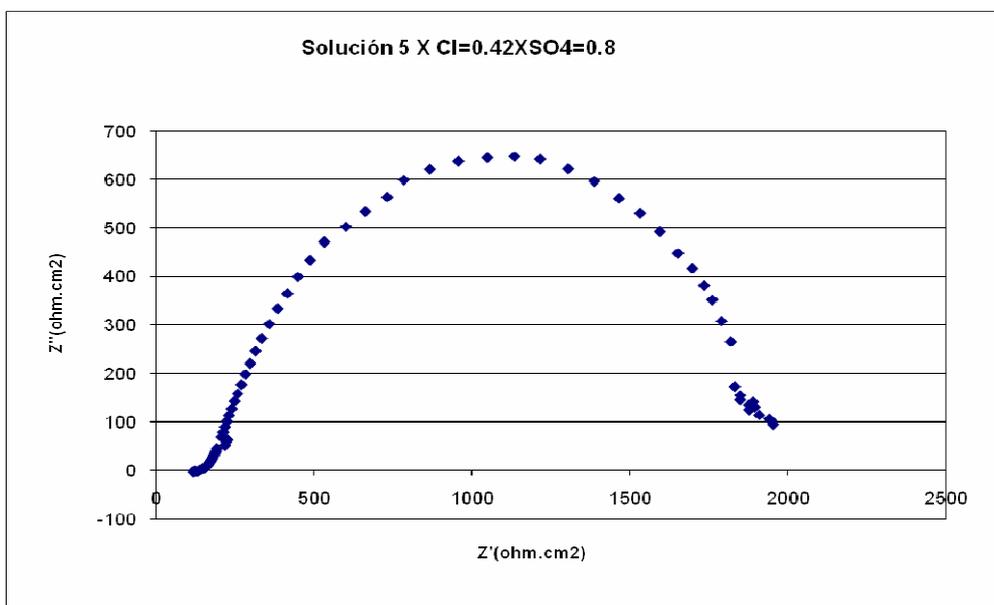
Diagramas de Bode



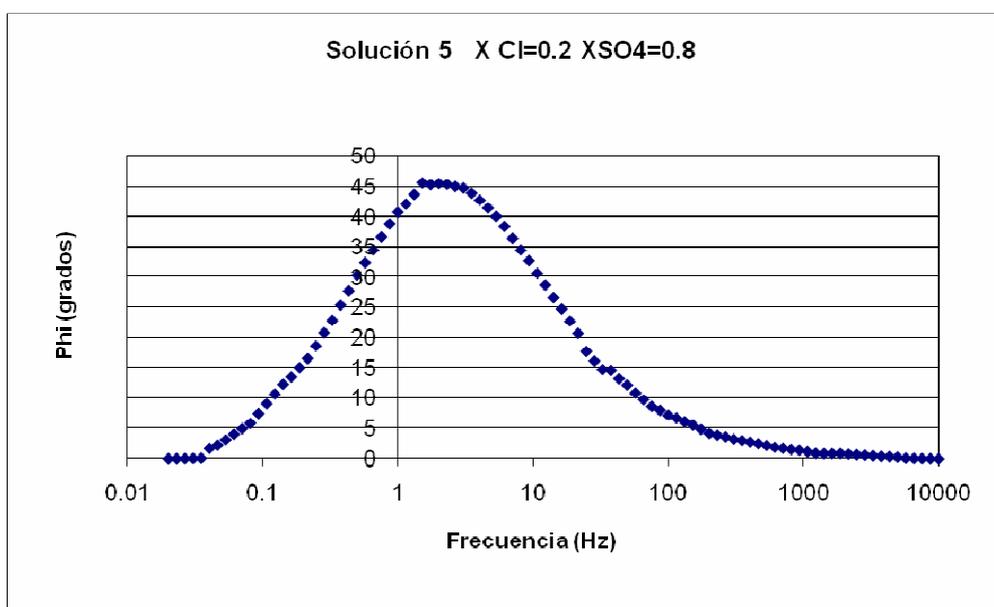
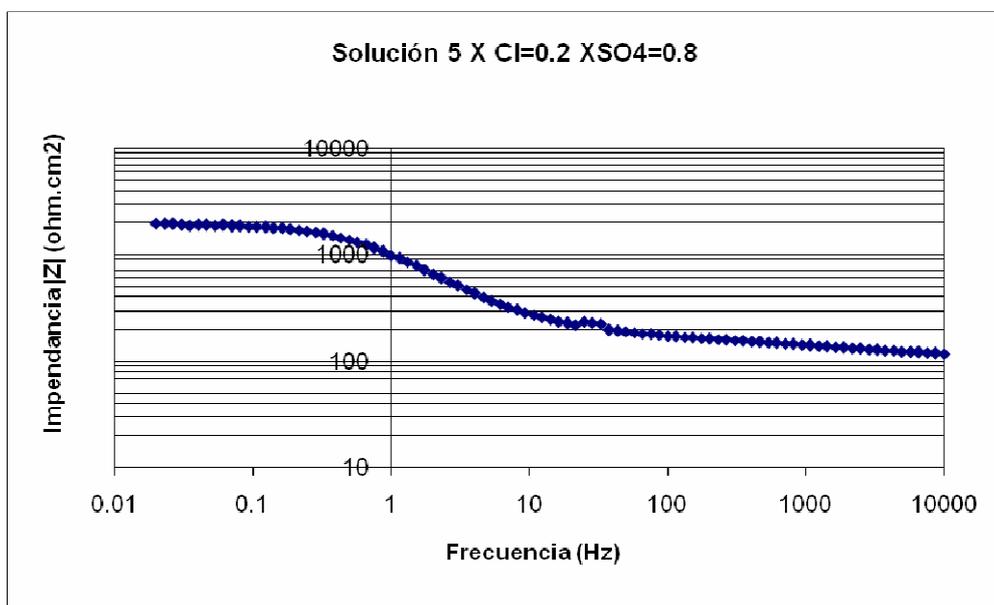


Solución 5

Diagrama de Nyquist

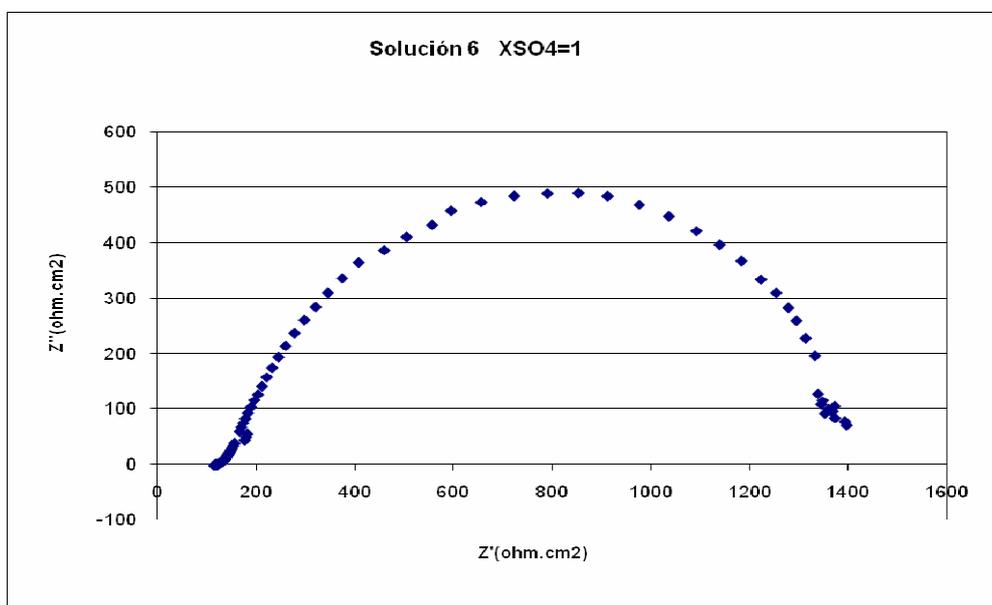


Diagramas de Bode

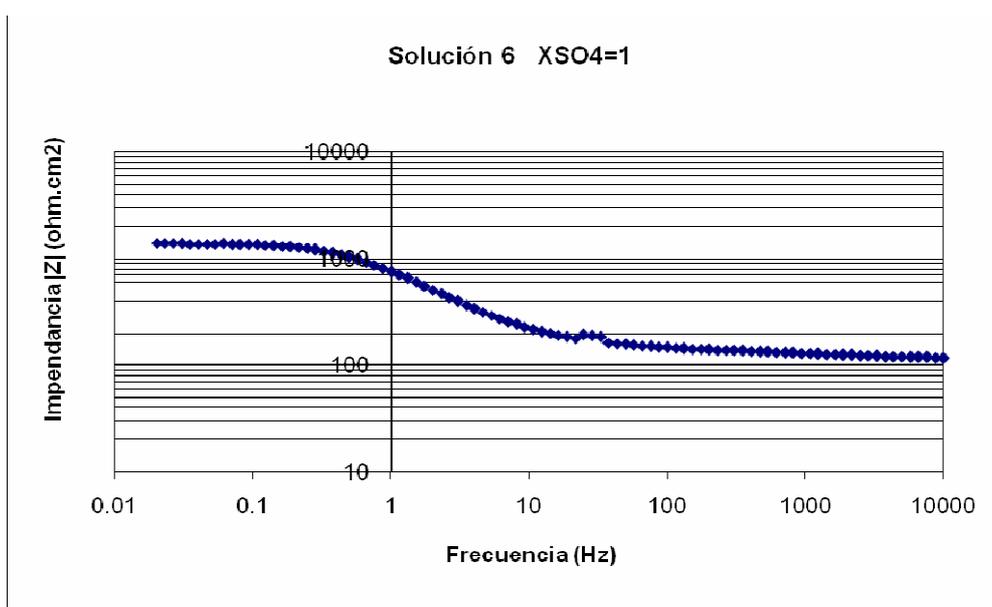


Solución 6

Diagrama de Nyquist



Diagramas de Bode



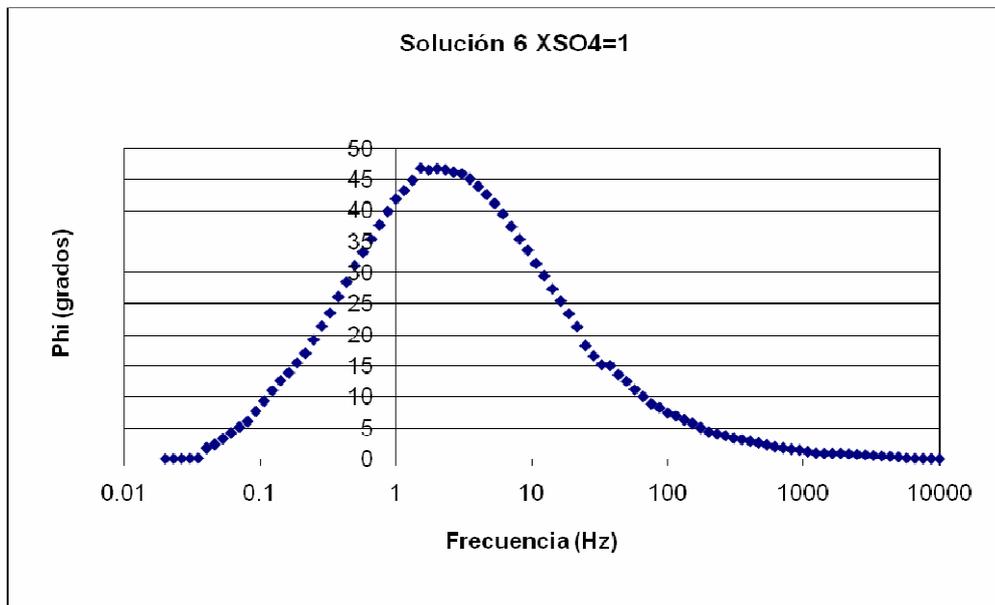


Tabla 15. Resultados para la velocidad de corrosión usando la técnica de EIS

| Solución | Fracción de SO_4^{2-} | $R_{\text{solución}}(\Omega\text{cm}^2)$ | $R_{\text{tc}}(\Omega\text{cm}^2)$ | $R_{\text{total}}(\Omega\text{cm}^2)$ | B(mV) | $i_{\text{corr}}(\text{mA}/\text{cm}^2)$ | Vel. Corr. (mm/año) |
|----------|--------------------------------|--|------------------------------------|---------------------------------------|-------|--|---------------------|
| 1 | 0 | 170 | 1400 | 1570 | 68.38 | 0.0436 | 0.5091 |
| 2 | 0.2 | 155 | 1905 | 2060 | 31.17 | 0.0151 | 0.1769 |
| 3 | 0.4 | 148 | 2252 | 2400 | 33.71 | 0.0140 | 0.1642 |
| 4 | 0.6 | 166 | 634 | 800 | 42.94 | 0.0537 | 0.6274 |
| 5 | 0.8 | 182 | 1718 | 1900 | 51 | 0.0268 | 0.3138 |
| 6 | 1 | 178 | 1272 | 1450 | 55.05 | 0.0379 | 0.4438 |

* Obtenido con la expresión siguiente:

$$\left[\frac{\text{mm}}{\text{año}} \right] = \left(\frac{x_{\text{mA}}}{\text{cm}^2} \right) \left(\frac{1\text{C}}{1000\text{mA} \cdot \text{s}} \right) \left(\frac{1\text{eq}}{96500\text{C}} \right) \left(\frac{1\text{mol}}{2\text{eq}} \right) \left(\frac{55.8\text{g}}{1\text{mol}} \right) \left(\frac{\text{cm}^3}{7.8\text{g}} \right) \left(\frac{10\text{mm}}{1\text{cm}} \right) \left(\frac{31536000\text{s}}{1\text{año}} \right)$$

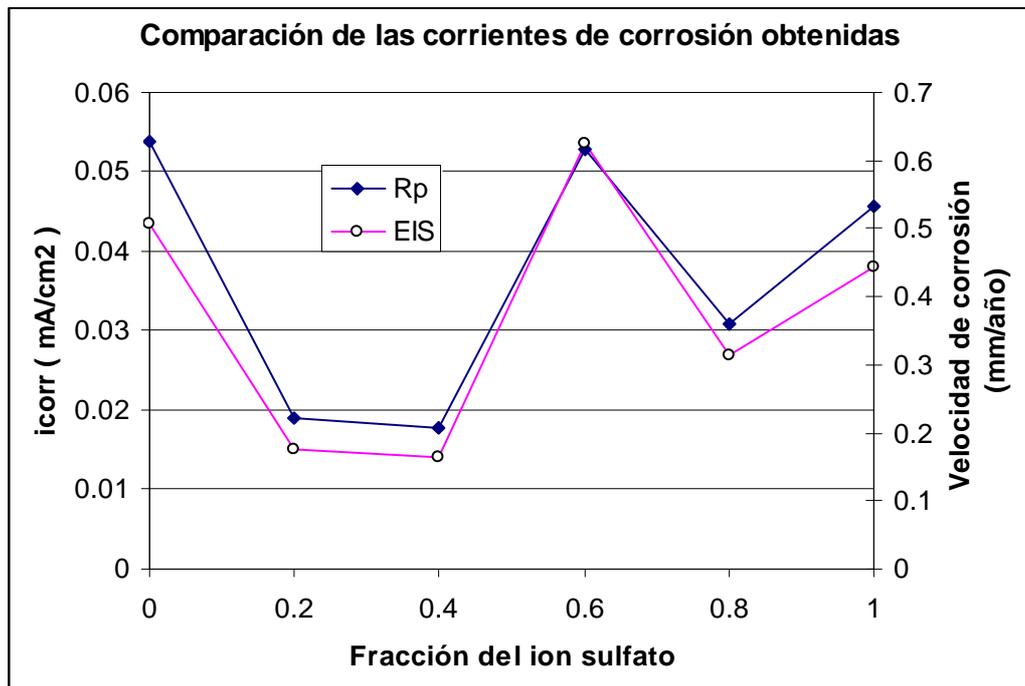


Figura 46. Comparación de las corrientes de corrosión obtenidas mediante Rp y EIS

El cálculo de la capacitancia de la doble capa (C_{dl}) se realizó empleando la ecuación siguiente

$$\omega = 1/(C_{dl} R_{tc}) \quad (43)$$

Se despeja el término de la capacitancia de la doble capa (C_{dl}) y se le asocia a la expresión resultante el valor de la frecuencia a la que se produjo el máximo en la gráfica de Z'' vs. Z' :

$$C_{dl} = 1/(\omega R_{tc}) \quad (44)$$

Tabla 16. Resultados del cálculo de la capacitancia de la doble capa

| Solución | Fracción de SO_4^{2-} | Frecuencia del máximo en Z'' vs Z' (Hz) | Frecuencia ω (s^{-1}) | C_{dl} (F/cm^2) |
|----------|-------------------------|---|----------------------------------|-----------------------|
| 1 | 0 | 0.5722368 | 3.9095 | 1.827E-4 |
| 2 | 0.2 | 0.5722368 | 3.9095 | 1.342E-4 |
| 3 | 0.4 | 0.5722368 | 3.9095 | 1.135E-4 |
| 4 | 0.6 | 0.6579332 | 4.4949 | 3.509E-4 |
| 5 | 0.8 | 0.5722368 | 3.9095 | 1.489E-4 |
| 6 | 1 | 0.5722368 | 3.9095 | 2.012E-4 |

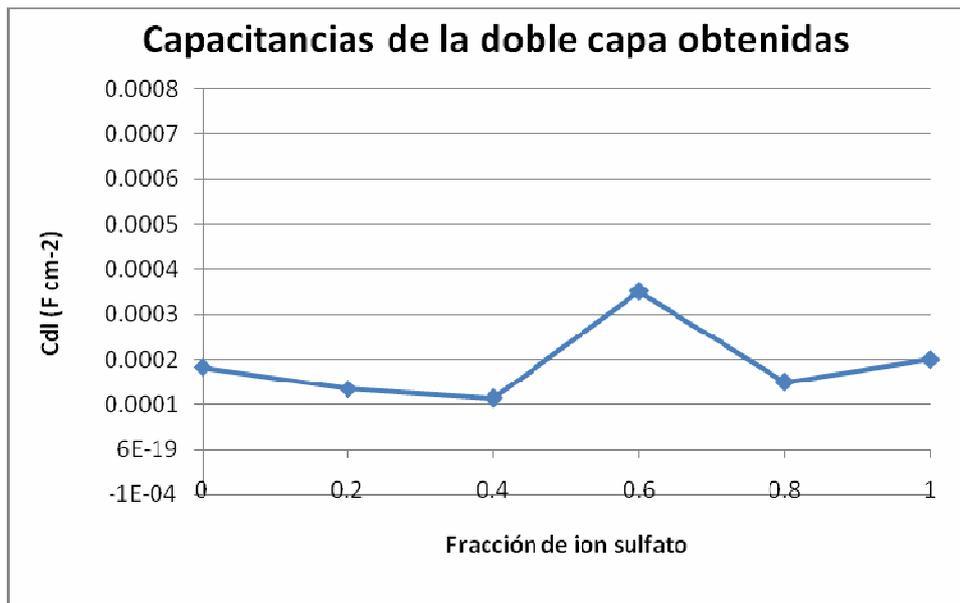


Figura 47. Capacitancias de la doble capa obtenidas

Haber escogido como sustrato al acero AISI 1018 permitió suponer que se presentaría un tipo de corrosión homogénea. La distribución de la perlita en el acero es homogénea, tal y como se muestra en la figura 31, lo que produjo que, si es que fuera la perlita un centro de nucleación de un tipo de corrosión localizada, fuera lo suficientemente distribuida como para considerarlo homogéneo. La composición de la aleación fue bajo norma en cuestión a la nominal para una pieza de acero 1018, lo que es útil al buscar reproducibilidad de los datos, o encontrar parámetros que alguna vez quisieran compararse con respecto a los obtenidos en el presente trabajo experimental.

El potencial con respecto al tiempo no es propiamente una técnica que cuantifique la velocidad de corrosión, pero si ofrece una aproximación al potencial de corrosión. No obstante, el análisis de la forma de las gráficas del cambio del potencial respecto al tiempo permite saber si es que se forma y destruye, si es el caso, una eventual película sobre la superficie del sustrato, lo que obstaculizaría el contacto directo entre el sustrato metálico y el medio acuoso, modificando a nivel atómico las reacciones electroquímicas. Lo anterior es

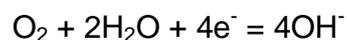
sustentable en base a que las frecuencias que se asociaron a los resultados desde las lecturas del equipo Gill tienen valores cuyo máximo es 0.5 Hz. En la figura 32 y 33 se nota que se encuentra un potencial estable a partir de los 600 segundos de la prueba, y no se aprecia la formación de ninguna capa sobre el sustrato. Se notaría, si es que se formara, una fluctuación en la gráfica en forma de “lomas” en zonas de la misma, las que se transformarían en depresiones al romperse la capa. La capa eventualmente obstaculizaría la interacción del metal, lo que produciría un potencial más positivo de lo que realmente es, ya que por la teoría del potencial mixto la reacción de la oxidación del metal es la reacción anódica que se presentaría con un mayor potencial negativo, y por tanto, la que participaría en la reacción global.

Respecto a las figuras 34 y 35, el potencial de corrosión se estabiliza más rápidamente, en cerca de 400 y 500 segundos, de manera respectiva. Lo anterior quiere decir también que la reacción de oxidación del hierro es termodinámicamente más estable a la combinación de iones que corresponde a las soluciones con fracciones similares de iones cloruro y sulfato.

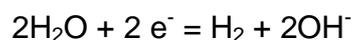
Las dos últimas gráficas, que son las figuras 36 y 37 (correspondientes a las soluciones 5 y 6) son las que presentan un mayor tiempo de estabilización. El tiempo empleado fue, respectivamente, 700 y 900 segundos. Lo anterior sirvió como referencia para programar el tiempo que se esperarían para las lecturas de los valores de la resistencia a la polarización en pruebas siguientes.

La prueba que se realizó posteriormente fue la de diagramas de polarización. Se presenta cada una de las seis gráficas obtenidas con un triángulo de color que facilitara la identificación de las pendientes de Tafel que se consideraron en lo sucesivo. En la tabla 6 está el resumen de los valores de las pendientes de Tafel que se obtuvieron con el método de la búsqueda de la linealidad a partir de los 120 milivolts a partir del potencial que ofrezca

la corriente de cambio de reacción catódica a anódica. En las gráficas, el potencial de corriente cero no es exactamente el obtenido en las pruebas de potencial contra tiempo; lo anterior se debe a que, debido a que se lleva a cabo la polarización a alto campo inicialmente en sentido catódico, la superficie a la que se le aplica la prueba va cambiando, estrictamente, con el paso del tiempo. Una vez que ya se polarizó y se realizaba el barrido en sentido anódico, la superficie del metal ya había sufrido cambios muy sensibles, inherentes a las polarizaciones de alto campo. En la zona catódica se presentan dos rectas con pendiente característica para las gráficas obtenidas, cada una de ellas tiene asociada una reacción de reducción. En la experimentación, se midió el pH de las soluciones, y se encontró que en todas fue ligeramente ácido, con valores entre 6.5 y 7. Se consideró la pendiente de la recta más cercana al potencial de corrosión, ya que esta representa la reacción termodinámicamente más favorecida a perturbaciones bajas de potencial y a un pH cercano a la neutralidad, que es la reacción de reducción del oxígeno:



La otra recta representa la reacción de reducción de agua, que es posible debido a que a mayores polarizaciones catódicas, es termodinámicamente más favorecida que la reacción anterior:



Las polarizaciones partieron en sentido anódico a partir de 650 mV catódicos para cada uno de los casos. Se puede considerar que la polarización fue excesiva en esta última situación, ya que al promover la reacción de producción de hidrógeno según la reacción arriba citada, se produciría un efecto de arrastre con las burbujas formada de hidrógeno que se llevarían al oxígeno disuelto consigo hacia la superficie, haciendo que la presencia de la corriente límite fuera diferente a la que se esperaría (con una zona mucho más extendida en potencial para ella). Por tanto, las reacciones catódicas que ocurren producen que el

potencial de transición entre las zonas catódicas y anódicas no sea el mismo al obtenido con las pruebas a circuito abierto, que son las que se nombraron anteriormente como de potencial como función del tiempo, produciendo que el metal se comportara de manera más activa, es decir, con el potencial de transición con un valor más negativo que el conocido como potencial de corrosión obtenido con circuito abierto. Sin embargo, es posible afirmar que, pese al hecho de que las polarizaciones podrían considerarse excesivas, la tendencia permanece constante en cuanto a los valores de las corrientes de corrosión obtenidas, y en cuyo caso, se podría decir que son corrientes de corrosión aproximadas. Lo mismo puede aplicarse al caso de las pendientes de Tafel, que debido a que afectan de la misma manera tanto a los resultados de las corrientes de corrosión obtenidas con R_p y con EIS (discutidas posteriormente), es posible afirmar que la comparación entre las tendencias obtenidas con ambos métodos sea, al menos, apegada a la realidad.

Las rectas correspondientes a la región anódica y catódica para cada gráfica se extrapolaron hasta que coincidieron al cruzarse. El punto de unión de ambas rectas tiene asociado un valor de potencial y uno de corriente que, si es que se conoce el área que estuvo expuesta a la polarización, constituyen las bases de método de extrapolación de Tafel. En el presente trabajo no se contemplaba inicialmente la utilización de este método, pero dada la circunstancia de tener las gráficas, que se requerían para obtener el término B de la ecuación de Stern- Geary, solamente bastaba leer el valor de la corriente en el eje de las abcisas. Los resultados para las corrientes de corrosión obtenidas por extrapolación de Tafel están en la tabla 7 y figura 44. En ellas se observa la tendencia de los valores de la corriente de corrosión, que era lo que realmente se buscaba obtener en la parte correspondiente a la extrapolación de Tafel en este trabajo. No se escogió este método para obtener valores específicos de la corriente de corrosión, debido a las características del mismo. esto es, que para la ubicación de las pendientes se necesitaba demasiado de la

apreciación de las mismas por parte del experimentador. Por tanto, lo más que se podía expresar con total seguridad era la tendencia, ya que eventuales errores por parte del experimentador serían llevados de manera constante en todas las pruebas, por lo que el error individual en las percepciones de las pendientes produciría que se lograra mantener una percepción “constante” del error, ofreciendo una tendencia que se mantenga apegada a la realidad. Además, las pendientes de las gráficas son de valores inusualmente altos, lo que principalmente se puede apreciar en las zonas catódicas de las gráficas. Por tanto, los valores de las pendientes de las gráficas deben de ser

La tendencia que se expresa en la figura 44 muestra que, primeramente, sí existe una relación entre la velocidad de corrosión del acero AISI 1018 con la relación de iones cloruro-sulfato; en la solución 1 que no tiene iones sulfato se obtuvo una corriente de corrosión del orden de 0.015 mA/cm^2 . Al aumentar la cantidad de iones sulfato en las dos siguientes soluciones se observa una disminución en las corrientes de corrosión. Lo anterior se debe a una interacción entre los aniones cloruro y sulfato que, al “disputarse” una posición en las cercanías de la doble capa, como resultado de la polarización, se produce una competencia entre los mismos, lo que redundará en un efecto de atenuación de la agresividad en el medio corrosivo, cuando actúan de manera conjunta ambos iones. El punto de mínima corriente de corrosión, que corresponde a la menor velocidad de corrosión, corresponde a la solución que tiene fracción de sulfato de 0.2, y de cloruro de 0.8. En función de esto, el material expuesto a condiciones de la relación de cloruro y sulfato anterior tendría una mayor “vida útil”. Al aumentar la cantidad de iones sulfato se aprecia en la figura 44 que la corriente de corrosión aumenta hasta llegar al máximo que corresponde a la solución 4, que contenía una fracción de iones cloruro de 0.4, y de iones sulfato de 0.6. A mayor relación de iones sulfato, tal y como ocurre en las soluciones 5 y 6, la corriente de corrosión disminuye, aunque sin llegar a los valores de las soluciones 2 y 3. Con esto se logra percibir que según lo citado en la

bibliografía⁽¹⁷⁾, los iones sulfato, para las condiciones en que se realizó este trabajo experimental, son más agresivos que los iones cloruro, no únicamente para el cobre en la formación de sus picaduras, sino también en el acero de bajo carbón.

La ecuación de Stern- Geary tiene dos términos fácilmente identificables:

$$I_{corr} = B / R_p$$

El término B, con unidades de potencial, es asociable por tanto a la termodinámica del proceso de corrosión; el término R_p provino de un estudio cinético, ya que para su obtención se necesitó conocer el flujo de corriente asociado al proceso en las inmediaciones del potencial de corrosión. Al considerar el flujo de corriente, su misma definición implica el uso del tiempo del proceso, que no es otra cosa que un estudio cinético. Por tanto, conocer la variación del término termodinámico que involucra a los diferentes sistemas de estudio es útil para su comprensión (considerando que prácticamente todo el presente trabajo se enfoca en la cinética del proceso de corrosión, una mención del tema se considera adecuada). En la tabla 14 se presenta la variación del término B de la ecuación de Stern- Geary respecto a las distintas soluciones empleadas en el estudio. Se nota en dicha tabla que el valor del término B cambia con la variación de la cantidad de iones sulfato, llegando a un mínimo cuando la fracción del ión sulfato es 0.4. Considero que el comportamiento que se presenta para el término B no cambia demasiado, ya que entre el valor mayor de B y el menor hay alrededor de 37 mV, por lo que atribuyo que las variaciones en las eventuales velocidades de corrosión se deberán más a aspectos cinéticos que a termodinámicos.

Ahora bien, el cambio en los valores de la R_p para las diferentes soluciones está en la figura 45. En ella se puede apreciar que se presenta un incremento en la resistencia a la polarización a partir de la ausencia de iones sulfato hasta que dichos iones ocupan una fracción de 0.4 (soluciones 1, 2 y 3). Lo anterior era de esperarse, y está acorde a lo que señalé respecto a la variación de la corriente de corrosión en la prueba de extrapolación de

Tafel, ya que en la misma ecuación de Stern- Geary se aprecia la proporcionalidad inversa que existe entre la resistencia a la polarización y la corriente de corrosión. Por tanto, se esperaba que la velocidad de corrosión, medida como corriente, disminuyera conforme se incrementa la cantidad de iones sulfato en las tres soluciones mencionadas. En la solución 4, que corresponde a la solución con fracción de iones sulfato de 0.6 se nota un punto mínimo, por lo que se esperaba que en ese punto el valor de la corriente de corrosión, que es inversamente proporcional, fuera un máximo. Para las soluciones 5 y 6, con fracciones de iones sulfato de 0.8 y 1, respectivamente, la tendencia en el valor de la R_p es a la baja, acorde asimismo a lo esperado con los resultados del comportamiento obtenido con la extrapolación de Tafel.

La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) permite separar las contribuciones a la resistencia a la polarización total, medida con la R_p , que se presenten en la circunstancia de estudio. Además, esta técnica es sensible a la rugosidad de la superficie a la que se le esté practicando la prueba, por lo que para evitar en la medida de lo posible perturbaciones en forma de ruido en las gráficas, era importante considerarle dar un acabado a espejo a las láminas a probar. La forma de las gráficas de Nyquist para las diferentes soluciones permite notar que, primero, el proceso puede ser aproximado con un circuito de Randles relativamente simple, consistente en una resistencia en serie con el arreglo en paralelo de otra resistencia con un capacitor, ya que no representan los casos una presencia de fenómenos de difusión en el proceso de estudio, o de adsorción de especies. Cuando se encuentra el valor de las resistencias del electrolito en el diagrama de Nyquist (tabla 15), es posible ver que todas tienen un valor similar, y relativamente cercano al 10% de la resistencia total para cada caso, lo que puedo atribuir a que la fuerza iónica igual para las soluciones. Como la otra contribución a la resistencia a la polarización está dada por el término correspondiente al transporte de carga, es consecuente señalar que el fenómeno de

transferencia de carga es el que controla a este proceso de corrosión en particular. De hecho, y dados los valores tan similares para las resistencias que proporciona el electrolito, es fácil ver que la resistencia a la polarización total es proporcional al valor de la resistencia a la transferencia de carga para las soluciones.

Contrastando los valores obtenidos para la corriente de corrosión mediante la técnica de R_p y de EIS es posible ver una notoria concordancia, consecuencia de que se cuidaron los detalles para ofrecer reproducibilidad. Los valores están en la tabla 15 y en la figura 46 se aprecia la tendencia. Se puede ver en la gráfica que ocurre el mismo fenómeno en la solución 4 tanto en los resultados de la prueba R_p como en la EIS, respecto a la corriente de corrosión que presenta un máximo. En la bibliografía⁽¹⁷⁾ se señala que existe un incremento en la agresividad de la corrosión conforme de incrementa la fracción de los iones sulfato en la solución, hasta un punto determinado en que la agresividad se mantiene “constante”. Dado a que no es el mismo sustrato, y a que son concentraciones de iones diferentes las empleadas en el trabajo que cito y en éste, no se puede decir que es estrictamente lo que ocurrió, pero pudo darse el caso de que la combinación dada de iones cloruro y sulfato de la solución 4 trajese a relucir una situación “umbral” como en el caso citado de la bibliografía en que se dio un “máximo en la agresividad” con la participación conjunta de los iones cloruro y sulfato. A nivel de la doble capa, que por supuesto, no puede ser vista en la experimentación que se realizó, el lado del electrolito del capacitor estuvo compuesto por una relación particular (la correspondiente de la solución 4) de iones, lo que pudo modificar el mecanismo de reacción a nivel atómico, produciendo que fuese mayor la corriente de corrosión a la que parecería marcar la tendencia de las otras cinco soluciones.

En la tabla 16 y figura 47 se encuentran los valores calculados de la capacitancia de la doble capa. La magnitud “capacitancia” como tal mide la facilidad con la que dos placas paralelas, por ejemplo, pueden almacenar carga eléctrica de una fuente externa.

Trasladando el caso al terreno electroquímico, los mayores valores de la capacitancia expresarían que la carga (electrones o iones, sea cual fuere la capa del capacitor) está almacenada en el capacitor formado, y por tanto, se encuentra mayormente disponible a reaccionar en un proceso continuo, en que el capacitor de la doble capa se cargaría y descargaría de manera dinámica. La tendencia de la capacitancia de la doble capa sería, por tanto, directamente proporcional a la corriente de corrosión, e inversamente proporcional a la resistencia a la polarización, al menos para los sistemas estudiados en este trabajo. La forma de la figura 47 exhibe el comportamiento análogo a lo que acabo de expresar.

5. CONCLUSIONES

Los procesos de corrosión estudiados se encuentran controlados por transferencia de carga, lo que se puede apreciar en la forma que se presentan los diagramas de Nyquist.

La resistencia del electrolito se mantuvo sin variar demasiado, lo que es consecuencia de que los valores de la fuerza iónica en las soluciones se mantuvieron constantes.

El incremento en la concentración de iones sulfato produce un proceso de competencia entre dichos iones y los iones cloruro en la doble capa, hasta que la fracción de iones sulfato era de 0.4, produciendo que al incrementarse la fracción de ión sulfato hasta 0.4, la corriente de corrosión disminuyese.

Cuando la fracción de iones sulfato llegó a ser 0.6, se presentó un efecto conjunto de los iones sulfato y cloruro que produjo una situación particular en que se incrementó la corriente de corrosión, lo que es atribuido a un cambio en el mecanismo de reacción.

Conforme la fracción de iones sulfato se hacía mayoritaria, como en las soluciones 5 y 6, la corriente de corrosión disminuyó moderadamente, por lo que la velocidad de corrosión disminuyó también.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. Marcus, P. *Introduction to the Fundamentals of Corrosion, Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*, Vol 13A, ASM Handbook, ASM International, 2003, p 3-4.
2. Kruger, J. “*Electrochemistry of corrosion*”, *Electrochemistry Encyclopedia*. EUA, 2001, <<http://electrochem.cwru.edu/ed/encycl/art-c02-corrosion.htm>>
3. Meas Vong, Yunny. “*Tres métodos para evaluar una velocidad de corrosión*”, *Ingeniería hidráulica en México*. Enero-abril, 1991, pp.21-27.
4. <<http://www.nace.org/content.cfm?parentid=1011¤tID=1045>>
5. Laque, Francis L. *Marine corrosion. Causes & Prevention*. John Wiley & Sons, EUA, 1975, pp. 22-23.
6. Jones, Denny A. *Principles and Prevention of corrosion*. Segunda edición, Macmillan Publishing Company, 1992, p. 39, 40, 43.
7. Ávila Mendoza, Javier, y Genescá Llongueras, Joan. *Más allá de la herrumbre I*. Colección *La ciencia para todos*. México. Ediciones de acceso electrónico: <http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/09/htm/sec_7.html> <http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/09/htm/sec_8.html>
8. Gileadi, Eliezer. *Electrode Kinetics for chemists, chemical engineers, and materials scientists*. Wiley-VCH, Estados Unidos, 1993, pp. 188-200.

-
9. Conway, Brian E. "*Electrochemistry of corrosion*", *Electrochemistry Encyclopedia*. EUA, 2001, <<http://electrochem.cwru.edu/ed/encycl/art-c03-elchem-cap.htm>>.
 10. Ávila Mendoza, Javier, y Genescá Llongueras, Joan. *Más allá de la herrumbre II. Colección La ciencia para todos*. México. Ediciones de acceso electrónico: <http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/079/htm/sec_5.htm> <http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/079/htm/sec_6.htm>
 11. Trethewey, Kenneth R. y Chamberlain, John. *Corrosion for students of science and engineering*. Longman, Reino Unido, 1988, pp. 97-100.
 12. Marcus, Philippe y Mansfeld, Florian (Editores). *Analytical methods in corrosion science and engineering*. CRC Taylor & Francis, EUA, 2006, pp. 442-444.
 13. Levine, Ira N. *Fisicoquímica*. Volumen 1, cuarta edición, McGraw- Hill, España, 1996, pp. 298-300.
 14. Bagotzky, V.S. *Fundamentals of electrochemistry*. Plenum press, Estados Unidos, 1993, pp. 240- 243.
 15. Milazzo, Giulio. *Electrochemistry*. Elsevier publishing company, Estados Unidos, 1963, pp. 148- 153.
 16. Robbins, J. *Iones en solución: introducción a la electroquímica*. El manual moderno, México, 1978, pp. 2-5.
 17. Duthil, J. P. et. al. *The synergetic efect of chloride and sulphate on pitting corrosion of copper*. *Corrosion science*, vol. 38, número 10, 1996 (1839-1849).

-
18. Cázares Ibañez, Edgar Arturo. *Estudio de sistemas caóticos y su relación con el fenómeno de corrosión por picadura en un sustrato metálico en presencia de iones cloruro y sulfato*. Tesis doctoral, Facultad de química, UNAM, 2005, pp. 96-98.
 19. Norma ASTM G3 "Standard practice for conventions aplicable to electrochemical measurements in corrosion testing". ASTM press, EUA, 2004.
 20. Ives, David J. G. Y Janz, George J. (Editores). *Reference electrodes. Theory and practice*. Academic press, Estados Unidos, 1961, p. 127.
 21. Genescá Llongueras, Joan (Editor). *Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión*. Facultad de química UNAM, México, 2002, pp. 9-15, 28-37, 55-90.
 22. Onofre Bustamante, Edgar. *Seguimiento y control de la protección catódica por ánodos galvánicos de zinc sobre armaduras metálicas de concreto por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)*. Tesis de licenciatura, México, 2001, pp. 31- 38.
 23. Fajardo niño de Rivera, Vanessa. *Comportamiento electroquímico de un acero inoxidable 304 embebido en concreto*. Tesis de licenciatura, México, 2004, pp. 40-45.
 24. < <http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=3a9cc570fbb24d119f08db22a53e2421>>

7. APÉNDICE

7.1 Cálculo de las disoluciones

Los iones del electrolito fueron obtenidos mediante cloruro de potasio (KCl) y sulfato de potasio (K_2SO_4). Las fracciones de iones empleadas fueron las siguientes:

| <i>Electrolitos empleados</i> | | |
|-------------------------------|-----------|---------------|
| <i>Solución</i> | X_{KCl} | $X_{K_2SO_4}$ |
| 1 | 1 | 0 |
| 2 | 0.8 | 0.2 |
| 3 | 0.6 | 0.4 |
| 4 | 0.4 | 0.6 |
| 5 | 0.2 | 0.8 |
| 6 | 0 | 1 |

Tabla 17. Nomenclatura de las disoluciones empleadas

Se fijó la base de cálculo de 1 litro y una concentración máxima de iones sulfato (solución 6) en 0.05 mol/litro, sabiendo que la concentración de iones sulfato ($[SO_4^{2-}]$) es la misma que la del sulfato de potasio ($[K_2SO_4]$).

Por tanto, la fuerza iónica para la solución 6, está dada por la siguiente expresión:

$$I_6 = \frac{1}{2} \left(([K^+])(+1)^2 + ([SO_4^{2-}])(-2)^2 \right)$$

Considerando que $[K^+] = 2[SO_4^{2-}]$

$$I_6 = \frac{1}{2} \left(2([SO_4^{2-}])(+1)^2 + ([SO_4^{2-}])(-2)^2 \right)$$

$$I_6 = \frac{1}{2} \left(2([0.05])(+1)^2 + ([0.05])(-2)^2 \right)$$

$$I_6 = 0.15$$

La fuerza iónica anterior es a la que se ajustaron todas las combinaciones de iones en las otras soluciones.

Ambas especies químicas (KCl y K_2SO_4) representan el aporte de la fuerza iónica en la solución respectiva, por lo que se hace contar las dos consecuencias siguientes:

$$1. \quad I_n \text{ (fuerza iónica de la solución } n) = I_{n,KCl} + I_{n,K_2SO_4}$$

$$2. \quad X_{n,KCl} + X_{n,K_2SO_4} = 1$$

La fuerza iónica (y obviamente la fracción de cada ión) depende por tanto de la concentración del ión. Para presentar la metodología de cálculo, se utilizará la fracción de cloruro de potasio (cuyos valores con 1, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2 y 0 para las soluciones empleadas):

$$X_{n,Cl} = \frac{[Cl^-]}{[SO_4^{2-}] + [Cl^-]} \quad (45)$$

Para el cálculo de la fuerza iónica (igualada a 0.15) de la combinación de aniones se considera la contribución de las dos especies que aportaron los iones, así como una disociación completa de los mismos:

$$\begin{aligned} I_{n,KCl} &+ I_{n,K_2SO_4} &= &0.15 \\ \frac{1}{2}([K^+](+1)^2 + [Cl^-](-1)^2) &+ \frac{1}{2}([K^+](+1)^2 + [SO_4^{2-}](-2)^2) &= &0.15 \\ \underbrace{[K^+] = [Cl^-]} && \underbrace{[K^+] = 2[SO_4^{2-}]} \end{aligned}$$

Simplificando la expresión anterior, se obtiene la siguiente ecuación:

$$[Cl^-] + 3[SO_4^{2-}] = 0.15 \quad (46)$$

Solucionando conjuntamente las ecuaciones (45) y (46) para cada una de las fracciones de KCl (es decir, para cada solución hay que variar el término $X_{n,Cl}$ de 1 a 0 en intervalos de 0.2), se obtiene la siguiente tabla con los resultados de los moles que corresponden para obtener las fracciones y la fuerza iónica que se buscaba. Los resultados se presentan en la tabla 4 dentro del apartado de desarrollo experimental de este trabajo.