



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**

FACULTAD DE QUÍMICA

**Estudio cuantitativo de la actividad electroquímica
en procesos de corrosión localizada en
aceros inoxidables en agua de mar mediante
técnicas de barrido con microelectrodos de referencia**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERÍA

INGENIERÍA QUÍMICA -CORROSIÓN

P R E S E N T A:

LUIS ROMÁN DZIB PÉREZ

TUTOR:

DR. JORGE ANTONIO GONZÁLEZ SÁNCHEZ

2008





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: (Dr. José María Malo Tamayo - IEE)

Secretario: (Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez - FQ-UNAM)

1^{er.} Vocal: (Dr. Tezozomoc Pérez López - CICORR-UAC)

2^{do} Vocal: (Dr. Narciso Antonio Acuña González - UAC)

3^{er.} Vocal: (Dr. Juan Genescá Llongueras - UNAM)

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN
CORROSIÓN (CICORR) -UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE CAMPECHE.

TUTOR DE TESIS:

DR. JORGE ANTONIO GONZÁLEZ SÁNCHEZ

FIRMA

*Señor, te doy gracias
porque sé que existes,
porque en el Mundo y en la vida
estás presente Tú.*

*Te doy gracias porque cuanto soy,
cuanto puedo y cuanto recibo
es regalo tuyo.*

*Te doy gracias
porque has puesto cerca de mí
a mucha gente:
familiares, amigos y compañeros,
en ellos encuentro reflejos de tu amor.*

*Gracias también por la tristeza,
por el dolor y la necesidad
que me hacen recordarme de Ti.*

*Gracias, Señor, por las cosas,
por lo gente, por la alegría,
por la presencia, por el amor...*

Por todo: ¡GRACIAS SEÑOR!

*Gracias también a
NUESTRA SEÑORA DE GUADALUPE
por estar siempre presente en todo momento.*

DEDICATORIA

Es un poco difícil realizar una dedicatoria, pues es mucha gente la que ha ayudado para que pueda llegar a este punto de mi trayectoria universitaria, sin embargo esta Tesis va en especial a mis padres, Angeles del Socorro y Manuel Román por todo el amor que me han dado.

A Elvia, por ser la compañera fiel que ha sido el soporte diario para llenar estas páginas que marcan el fin de una etapa y el comienzo de otra.

A mis dos pequeños hijos, Luisito y Monse, que con su alegría y cariño me dan la fuerza necesaria para enfrentar cualquier situación por difícil que sea.

A mis dos hermanitos, Alex y Erick, y sus respectivas compañeras, Lidia y Marta, a los pequeños Ram y Lizzy, quienes contribuyen día a día a esforzarme por ser mejor persona y un ejemplo para ellos.

A Mi Padre, Dios, que ha puesto a este hijo en este espacio de tiempo para realizar las tareas que me ha encomendado, y por el soporte espiritual.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a todos quienes han colaborado en esta tarea. Especialmente a mi asesor Jorge Antonio González Sánchez por su incondicional apoyo y absoluta confianza, pero sobre todo por su amistad.

A Miguel Ramón Sosa Baz por todos los momentos que hemos pasado en la vida.

A Tezozomoc Pérez López por compartir un poco de su vasto conocimiento en el tema de corrosión y apoyo incondicional para terminar mis estudios.

A Manuel de Jesús Chan Bacab por su amistad y ser una persona que me ha apoyado en mi desarrollo personal y universitario.

Con mucho cariño a Mary Carmen, Don Felipe y Alba por su comprensión y apoyo en mis múltiples actividades, ya que siempre he podido contar con ellos en todo momento.

A los integrantes del sínodo por sus valiosas aportaciones a este trabajo.

A la U.N.A.M. por que es un orgullo tener como origen tan honorable y reconocida institución educativa.

A la U.A.C. y en especial al Centro de Investigación en Corrosión (CICORR) por todas las facilidades otorgadas en la realización de este estudio.

También quiero agradecer la beca otorgada por el Programa de Mejoramiento del Profesorado (PROMEP) para realizar mis estudios de doctorado.

A todos por su colaboración MUCHAS GRACIAS.

ÍNDICE

Resumen	i
Abstract	ii
Prólogo	iii
Introducción	v
Capítulo I – Antecedentes	1
1.1 Aceros inoxidable	1
1.1.1 Características generales	2
1.2 Corrosión	4
1.2.1 Corrosión localizada	6
1.2.1.1 Corrosión por picaduras	11
1.2.1.2 Corrosión por hendiduras	19
1.3 La Técnica de Barrido con Electrodo de Referencia (SRET)	21
1.4 Ruido Electroquímico	28
Capítulo II – Metodología	32
2.1 Introducción	32
2.2 Materiales de estudio	34
2.2.1 Composición química	34
2.2.2 Caracterización de la microestructura	35
2.3 Efecto de las principales variables experimentales sobre la sensibilidad y resolución de las mediciones con SRET	36
2.3.1 Descripción general	36
2.3.2 Variables de prueba	39
2.3.3 El espécimen de la Fuente de Corriente Puntual (FCP)	41
2.3.4 Efecto de la conductividad, distancia de separación y velocidad de rotación sobre la señal detectada por el SRET.	43
2.3.5 Fabricación en laboratorio del espécimen de la FCP	45
2.4 Pruebas electroquímicas	47
2.5 Generación electroquímica de picaduras	49
2.5.1 Generación de picaduras en condiciones estacionarias	49
2.5.2 Generación de picaduras bajo condiciones hidrodinámicas	53

Capítulo III – Resultados y discusión de resultados	59
3.1 Introducción	59
3.2 Caracterización de los materiales de estudio	59
3.3 Determinación del efecto de las principales variables experimentales sobre la sensibilidad y resolución de las mediciones con SRET	61
3.3.1 Introducción	61
3.3.2 Efecto de la conductividad sobre la sensibilidad y resolución de mediciones con SRET	61
3.3.2.1 Resolución del equipo SRET: Ancho a la Mitad del Máximo (AMM)	89
3.3.2.2 Efecto de la conductividad	95
3.3.2.3 Efecto de la distancia de separación	104
3.3.2.4 Efecto de la velocidad de rotación	110
3.4 Generación electroquímica de picaduras en condiciones estacionarias	112
3.4.1 Pruebas electroquímicas	112
3.4.2 Generación electroquímica de picaduras	119
3.4.3 Ley empírica de crecimiento de picaduras	133
3.4.4 Volumen determinado de la remoción de material	139
3.4.5 Cantidad de material disuelto por picadura	144
3.5 Generación electroquímica de picaduras en condiciones hidrodinámicas	146
3.5.1 Pruebas electroquímicas	146
3.5.2 Polarización cíclica – mediciones de SRET en NaCl al 3.5% en peso	151
3.5.3 Polarización cíclica – mediciones de SRET en agua de mar natural	163
3.6 Generación electroquímica de picaduras en condiciones hidrodinámicas – mediciones de SRET	170
Capítulo IV – Conclusiones y sugerencias para futuros trabajos	202
4.1 Efecto de las principales variables experimentales sobre la sensibilidad y resolución de las mediciones con SRET	202
4.2 Pruebas electroquímicas	203
4.3 Generación electroquímica de picaduras en condiciones estacionarias	203
4.4 Generación de picaduras en condiciones hidrodinámicas	203
4.5 Cronoamperometría – mediciones de SRET	204
4.6 Sugerencias para futuros trabajos	205
Capítulo V – Bibliografía	206

R E S U M E N

La actividad electroquímica localizada de picaduras por corrosión formadas en aceros inoxidables austeníticos S30400 y S31603 fue tasada utilizando una Técnica de Barrido con Microelectrodos de Referencia (SRET, por sus siglas en inglés). El presente estudio fue enfocado en el efecto de los principales parámetros experimentales (conductividad de la solución, distancia de separación y velocidad de rotación), sobre la sensibilidad y resolución de la técnica.

Las mediciones de SRET realizadas durante la polarización cíclica del acero S30400 en NaCl al 3.5% en peso y agua de mar natural en condiciones hidrodinámicas permiten diferenciar entre corrosión por picadura y corrosión por hendidura y seguir la historia de la vida de estos dos procesos de ataque localizado. Los gradientes de potencial Óhmico detectados por el SRET (E_{max}) presentan fluctuaciones durante todo el tiempo de crecimiento activo de las picaduras, lo cual sugiere que el comportamiento de una picadura depende de la química de la solución dentro de esta.

Una muy buena concordancia fue encontrada entre los resultados obtenidos mediante un método mecánico de remoción de material, medición directa de la corriente generada durante polarización anódica (cronoamperometría) y mediciones de SRET la cual mide indirectamente la corriente generada por un proceso anódico localizado. Los resultados obtenidos indican que las mediciones realizadas por el SRET se pueden considerar como cuantitativas, y aunque no proporcionan información del tamaño o geometría de la picadura o hendidura, tienen la ventaja de ser una técnica de nula perturbación electroquímica al sistema.

Para las técnicas de barrido con microelectrodos de referencia (SRET) y de barrido con electrodo de referencia vibratorio (SVET, por sus siglas en inglés), existe aún controversia respecto a las limitaciones que presentan estas técnicas para tasar cuantitativamente la actividad electroquímica localizada en términos de corriente de corrosión. Los procedimientos de calibración de las técnicas siguen bajo estudio por los grupos de investigación en varios países que las utilizan. En este sentido, una aportación importante del presente trabajo es que contempló el análisis teórico y el desarrollo experimental que proporcionan evidencia categórica de la aplicabilidad de SRET para el análisis cuantitativo de la disolución localizada de metales.

A B S T R A C T

Localized electrochemical activity of corrosion pits formed on S30400 and S31603 austenitic stainless steels was assessed using a Scanning Reference Electrode Technique (SRET). The present work focussed on the effect of the principal experimental parameters (solution conductivity, separation distance and rotation rate), upon the sensitivity and resolution of the technique.

SRET measurements were carried out during cyclic polarization of S30400 steel in NaCl 3.5 weight % solution and natural sea water at hydrodynamic condition which allowed differencing between pitting corrosion and crevice corrosion and following life history of these two processes of localized attack. Ohmic potential gradients sensed by SRET (E_{max}) present fluctuations during active growth of pits, which suggests that the behaviour of pits depends on the chemistry of the solution inside them.

A very good agreement was found between results obtained from a mechanical method of material removal, direct measurement of the current generated during anodic polarization (crhonoamperometry) and SRET measurements which assessed indirectly the current generated by localized anodic processes. The obtained results indicate that measurements carried out by SRET can be considered as quantitative, and although they don't provide information of size or geometry of the pit or crevice, have the advantage of being a technique of null electrochemical perturbation to the system.

For the Scanning Reference Electrode Technique and Scanning Vibrating reference Electrode Technique (SVET), there is controversy regarding the limitations of these techniques to assess quantitatively localized electrochemical activity in terms of current or current density. The procedures of calibration of the techniques continue under study for research groups in several countries that use these techniques. In this sense, an important contribution of the present work is that it examined the theoretical analysis and the experimental development that provide categorical evidence of the applicability of SRET for quantitative analysis of localized dissolution of metals.

PRÓLOGO

Las técnicas electroquímicas de barrido con electrodos de referencia han tenido gran impacto en las últimas 3 décadas, sobretodo en Europa donde se implementaron las primeras versiones comerciales de equipos como el Scanning Reference Electrode Technique (SRET), el Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET) y Scanning Kelvin Probe Technique. La sensibilidad y resolución de estas técnicas han sido mejoradas a un nivel satisfactorio para su uso en investigación en electroquímica y corrosión. Sin embargo, la capacidad de estas técnicas para proveer mediciones cuantitativas de la velocidad de disolución localizada en metales sigue en cuestión. Hay quienes afirman que sólo se pueden hacer mediciones semicuantitativas con estas técnicas y que por lo tanto su uso se restringe al seguimiento de presencia de actividad electroquímica localizada en función del tiempo sin posibilidad de estudiar la cinética del proceso. Las limitaciones propias de cada técnica experimental nos indican que en investigación se debe recurrir a más de una técnica para atacar un fenómeno específico bajo estudio.

En el trabajo de Luis Román Dzib, se presenta el resultado de la comparación de tres métodos diferentes de medir la cinética del proceso de disolución localizada. La buena noticia es que se observó una tendencia marcadamente similar con las tres técnicas aplicadas para el estudio de corrosión localizada en aceros inoxidable austeníticos; remoción mecánica de material por abrasión, cronoamperometría y mediciones de densidad de corriente localizada con SRET. Cada método se explica claramente en el capítulo de desarrollo experimental. Lo importante de destacar es el hecho que una vez que se conoce el efecto de las variables más importantes en las mediciones con el SRET se está en condiciones de hacer una determinación cuantitativa del proceso de corrosión localizada con una diferencia de menos del 10% respecto a la medición que consideramos más real que es la determinación de cantidad de metal disuelto a través de determinación del volumen de metal removido. Se puede entonces establecer el carácter cuantitativo de la técnica de SRET con la ventaja que ofrece la misma para determinar el lugar exacto y la intensidad con la que se lleva a cabo el proceso de disolución localizada, así como cambios en la intensidad y todo medido en tiempo real.

Se abre la oportunidad para discutir sobre la naturaleza no perturbadora de la técnica desde el punto de vista electroquímico, lo que ha generado un debate interesante entre el sustentante del presente trabajo y reconocidos investigadores expertos en electroquímica y corrosión que han tenido a bien revisar el manuscrito de la tesis del Maestro Dzib y quienes forman parte del sínodo que evaluó la defensa oral del mismo.

Podemos considerar que esta tesis resume un cúmulo de información sobre la técnica de SRET, sus alcances y limitaciones y su carácter cuantitativo, lo cual al ser utilizada junto con técnicas como ruido electroquímico pueden complementar estudios fundamentales sobre mecanismos de procesos electroquímicos localizados. Queda mucho que hacer sobre el estudio de procesos electroquímicos complejos como el agrietamiento por corrosión y esfuerzos y por corrosión fatiga, y es en estos casos cuando el potencial de las técnicas como SRET y SVET puede ayudar a proponer modelos de mecanismos de éstos procesos de degradación de metales de uso en ingeniería.

Para quienes estamos iniciando en el apasionante mundo de la investigación en electroquímica y corrosión es una gran motivación contar con el apoyo siempre abierto y cordial de personalidades como el Dr. José María Malo, el Dr. Joan Genescá, Dr. Francisco Javier Rodríguez quienes seguirán siendo para muchos de nosotros verdaderos guías y ejemplo a seguir. Estoy seguro que este buen trabajo realizado por Luis Dzib dejará satisfechos a los miembros del sínodo, lo cual significa para Luis Dzib y para un servidor que las enseñanzas de los profesores antes mencionados y de otros más empiezan a rendir frutos, gracias por su apoyo.

Jorge A. González Sánchez

Diciembre 2008

INTRODUCCIÓN

Las investigaciones sobre la naturaleza electroquímica de la corrosión realizadas por Evans y colaboradores a principios de los años 40 demostró que pequeñas, pero mensurables diferencias de potencial se generaban muy cerca de la superficie de metales corroyéndose en una solución electrolítica [1]. Al mover mecánicamente la punta de un electrodo de referencia con una extensión capilar muy cerca de la superficie de una placa de cinc parcialmente sumergida en un electrolito acuoso, estos investigadores fueron capaces de construir mapas de isopotencial a lo largo de la línea de agua. La aplicación de las leyes de Faraday a los mapas obtenidos permitió calcular el flujo de carga involucrado. Evans concluyó entonces que la corriente eléctrica así medida era lo suficientemente grande como para contabilizar una buena parte de la disolución de cinc observada. Con los resultados obtenidos de estos estudios Evans estableció que los casos de corrosión que él había examinado, eran básicamente de naturaleza electroquímica.

Estos fueron los prometedores comienzos del método que ahora se conoce como el “Scanning Reference Electrode Technique (SRET)”, Barrido con electrodos de referencia. Desde estas primeras investigaciones realizadas por Evans y colaboradores, numerosos grupos de investigación han diseñado y empleado aparatos basados en el mismo principio de medir distribuciones de potencial en el electrolito en posiciones cercanas a sitios que desarrollan actividad electroquímica localizada [2-6].

La mayoría de las primeras versiones del SRET estaban, sin embargo, limitadas de alguna manera a métodos tediosos de manipulación, posicionamiento y control de las puntas de los electrodos de referencia, y por un deficiente mecanismo de adquisición de datos usando osciloscopios y graficadoras [7-10]. La llegada de los microprocesadores ayudó al gran adelanto en el desarrollo y optimización del SRET en términos de: sistemas de control precisos, adquisición más rápida de datos, mayor capacidad de almacenaje de datos y una mejor presentación visual de los mismos. Todos los adelantos logrados en las últimas versiones del SRET, algunas ya comerciales, dieron origen a otro método de medición de la actividad electroquímica localizada, se trata del Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET). Este método ofrece mayor sensibilidad y mejor resolución que el SRET para la medición de gradientes de potencial Óhmico generados en un electrolito por actividad electroquímica localizada.

Es importante señalar que a pesar de que en la última década se han realizado numerosos estudios sobre corrosión localizada utilizando el SRET o el SVET [11-18], hasta la fecha se han reportado muy pocos resultados completamente cuantitativos en términos de la velocidad de reacción localizada [19]. La naturaleza misma del tipo de medición hace necesario un procesamiento más riguroso de los datos obtenidos y un análisis de los cambios locales en las características y propiedades del electrolito adyacente al lugar donde se desarrolla actividad electroquímica localizada para tasar cuantitativamente el flujo iónico y relacionarlo con la velocidad del proceso en términos de densidad de corriente. En esta base se hace necesario el uso complementario de técnicas electroquímicas de alta sensibilidad como es el Análisis de Ruido Electroquímico.

CAPÍTULO I

Antecedentes

1.1 Aceros inoxidables

Los aceros inoxidables son aleaciones de hierro que contienen al menos 12 % de cromo. Este porcentaje en peso de cromo evita la formación de herrumbre en ambientes acuosos no muy agresivos. La resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables es proporcionada por la formación de una delgada película de productos de corrosión en la superficie del acero, la cual es estable y autorregenerable en la presencia de O_2 . La presencia de esta película protectora resulta en una velocidad de corrosión muy baja, a pesar de la alta tendencia termodinámica del acero a reaccionar en ambientes agresivos. Es de esta característica que la designación popular "inoxidable" es usada para esta clase de acero.

Los aceros inoxidables fueron desarrollados durante las primeras décadas del siglo pasado en Gran Bretaña y Alemania. Los primeros tipos de acero inoxidable fueron aleaciones de hierro–cromo martensíticos y ferríticos pero muy pronto aceros austeníticos de hierro-cromo-níquel se convirtieron en el grupo más grande debido a su extenso uso a nivel mundial. Esto fue principalmente debido a la facilidad de producción y fabricación, particularmente durante el proceso de soldadura de estos tipos de acero. La concentración mínima de carbono que podía ser lograda con los procesos de producción y refinación existentes en aquel tiempo fue de 0.08 %. Esto hizo a los aceros susceptibles a la precipitación de carburos en los límites de grano durante el tratamiento térmico y operaciones de soldadura. Esta precipitación de carburos y la consecuente formación de zonas empobrecidas en cromo después de soldar, (la zona afectada por el calor), inducen la sensitización de la aleación y susceptibilidad al ataque localizado intergranular [22,23]. El agrietamiento por corrosión y esfuerzo, el ataque intergranular y el agrietamiento intergranular por corrosión y esfuerzo son las formas más comunes de ataque localizado en estructuras construidas con aceros inoxidables austeníticos sensitizados en ambientes acuosos que contienen cloruros y bajo el efecto de esfuerzos aplicados o residuales, sostenidos o cíclicos.

Más de 180 aleaciones diferentes pueden ser reconocidas como aceros inoxidable y cada fabricante de acero continúa produciendo nuevas aleaciones con pequeños cambios en la composición y/o proceso de conformado. En algunos aceros inoxidables el contenido de cromo ahora se acerca al 30%, y muchos otros elementos son adicionados para proporcionar propiedades específicas a estos aceros. Por ejemplo, el níquel, nitrógeno y molibdeno son adicionados para mejorar la resistencia a la corrosión; el carbono, titanio, aluminio, molibdeno, nitrógeno y cobre para resistencia mecánica; el azufre y el selenio para mejorar la maquinabilidad y el níquel para mejorar el conformado mecánico y la tenacidad [23].

1.1.1 Características generales

De acuerdo a su microestructura, los aceros inoxidables son divididos en tres grupos: austenítico " γ " con estructura cristalina cúbica centrada en las caras (fcc), ferrítico " α " con estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc), y martensítico con estructura cristalina tetragonal y/o bcc. Hay otra aleación considerada acero inoxidable, el dúplex (" $\gamma - \alpha$ "), que posee una microestructura de dos fases con cantidades aproximadamente iguales de austenita y ferrita [16].

El estado metalúrgico después de la fabricación de los aceros inoxidables austeníticos de la serie 300 es termodinámicamente inestable y, por consiguiente se pueden presentar cambios en su microestructura por tratamiento termo-mecánico. Un templado rápido en las aleaciones pobres puede promover la formación de martensita mientras que el envejecimiento térmico de todos los aceros promueve la precipitación de carburos, segundas fases y compuestos intermetálicos lo cual puede continuar durante períodos de tiempo considerables.

Los carburos son los precipitados predominantemente formados en el intervalo de temperaturas de 550 a 850 °C. Las fases intermetálicas son formadas a temperaturas más altas. Hay aproximadamente 30 fases que han sido identificadas en los aceros inoxidables austeníticos [23,24]. Los precipitados predominantes encontrados en metales soldados y en componentes en servicio a 500 °C son $M_{23}C_6$ y los carburos MC en el que M representa el metal involucrado. A temperaturas por arriba de 600°C, la fase sigma (σ) y Fe_2Mo también se llegan a formar [24].

Como primera aproximación, la constitución del acero inoxidable austenítico a temperaturas altas es predicha de las secciones isotérmicas del diagrama de equilibrio ternario Fe-Cr-Ni, el cual usa los equivalentes de cromo y de níquel los cuales son calculados de la siguiente manera [23,24].

$$\text{equivalentes de Cr (\% en peso)} = \%Cr + 2.0\%Si + 1.5\%Mo + 5\%Va + 5.5\%Al + 1.75\%Nb + 1.75\%Ti + 0.75\%W$$

$$\text{equivalentes de Ni (\% en peso)} = \%Ni + \%Co + 0.5\%Mn + 3\%C + 0.3\%Cu + 25\%N$$

La tendencia relativa de los elementos para promover o inhibir la formación de ferrita ha sido cuantificada por numerosas ecuaciones que involucran equivalentes de cromo y de níquel. La cantidad real de ferrita presente en un acero compuesto principalmente por austenita depende no sólo de la composición química total, sino también de las velocidades de solidificación y enfriamiento y cualquier tratamiento termo-mecánico.

Los aceros inoxidables austeníticos son usados comúnmente en diferentes procesos de la industria química. Su alta ductilidad y buena resistencia a la corrosión general en medios no muy agresivos hacen de este acero uno de los más usados alrededor del mundo. Desafortunadamente, dos de los aceros inoxidables austeníticos más comunes (el ANSI 304 y el 316) son susceptibles a sufrir corrosión localizada, principalmente corrosión por picaduras y corrosión por hendiduras. También son propensos a fallar por agrietamiento inducido por corrosión y esfuerzo en ambientes que contienen cloruro aun a temperatura ambiente, fenómeno que se favorece por procesos de corrosión localizada intergranular.

Se ha propuesto [25,26] que los aceros inoxidables austeníticos comerciales no son seguros en aplicaciones en medio marinos debido a la presencia de iones cloruro y actividad microbiológica, lo cual puede conducir a la formación de una bio-película en la superficie. La actividad de la bio-película promueve cambios en el potencial de reposo hacia valores más nobles; así la corrosión por picaduras puede ocurrir más fácilmente. Por otro lado, cuando la película pasiva se rompe mecánica, química o electroquímicamente en agua de mar inicia la corrosión localizada y en algunos casos esto resulta en la falla del componente. Para aplicaciones marinas, el uso de aceros inoxidables austeníticos con más alto contenido de Níquel, Cromo y Molibdeno, o incluso acero inoxidable ferrítico es recomendado. El problema de los aceros inoxidables austeníticos de alta aleación es su elevado precio, mientras que los aceros inoxidables ferríticos no son lo suficientemente dúctiles y son difíciles de soldar.

1.2 Corrosión

En esta sección se presenta una visión general de los aspectos básicos de la corrosión y de la corrosión localizada. La corrosión por picadura es tratada con más detalle en la sección 2.2.2 debido a la actividad electroquímica originada de este tipo de ataque localizado en los aceros inoxidable austeníticos 304 y 316L en electrolitos conteniendo cloruros, cuyo estudio es el objetivo principal del presente trabajo. En la vida diaria, la civilización depende de los componentes, estructuras y máquinas, los cuales son construidos con metales. Los metales y aleaciones en contacto con atmósferas húmedas son en la mayoría de los casos inestables. La presencia de oxígeno y otros agentes oxidantes en la atmósfera o medio con el cual los metales están en contacto favorecen la inestabilidad del metal y por consiguiente su degradación. Es reconocido que los metales son inestables debido a que muestran una tendencia termodinámica a volver a su óxido u otra especie química de la cual la mayoría de ellos fueron extraídos. Exceptuando a los metales nobles tales como oro y platino, por ejemplo, (los cuales son mucho más costosos), todos los otros metales presentan algún grado de inestabilidad bajo las condiciones atmosféricas. La estabilidad de los metales depende de los eventos que tienen lugar sobre su superficie cuando están en contacto con un electrolito [27].

La corrosión en medios acuosos de metales y aleaciones es un proceso de naturaleza electroquímica, que involucra complejas reacciones de transferencia de masa y carga que tienen lugar en la interfase metal - electrolito. Estas reacciones de transferencia de carga en la interfase son el origen de la inestabilidad de los metales. Los principios establecidos para el estudio de la corrosión como un fenómeno electroquímico derivaron en la teoría del potencial mixto, la cual es la base para los ensayos electroquímicos para el estudio cuantitativo de la corrosión uniforme. La forma moderna de esta teoría es comúnmente atribuida a Wagner y Traud [28,29].

La condición necesaria para la corrosión es que la reacción de disolución del metal y algunas reacciones de electronación (reacciones que consumen la carga eléctrica liberada durante la disolución del metal) procedan simultáneamente en la interfase electrodo - electrolito (metal – medio).

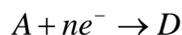
Para que las reacciones anódica y catódica tengan lugar simultáneamente, dos condiciones son necesarias:

a) La diferencia de potencial a través de la interfase debe ser más positiva que el potencial de equilibrio de la reacción anódica, representada aquí en una manera simplificada como



donde, M representa cualquier metal, "n" es el número de cargas intercambiadas y e^{-} es el electrón, y

b) La diferencia de potencial a través de la interfase debe ser más negativa que el potencial de equilibrio de la reacción de electronación o reducción:



la cual involucra aceptores de electrones (representado por A en esta ecuación) contenidos en el electrólito.

Cuando el sitio consumidor de electrones o cátodo, y el área fuente de electrones o ánodo son estables en el tiempo pero se ubican en diferentes lugares determinados en la superficie metálica que se corroe, se forma una celda local de corrosión dando lugar a lo que se conoce como corrosión localizada. Por otro lado, cuando la disolución del metal y las reacciones de electronación ocurren al azar sobre la superficie con respecto a ambos, espacio y tiempo, la teoría del potencial mixto de Wagner y Traud de la corrosión uniforme aplica.

La corrosión puede variar desde un ataque altamente uniforme para algunos metales y aleaciones en ambientes no muy agresivos, (pulido químico o electroquímico) hasta un ataque altamente localizado, tal como ocurre durante la corrosión por picaduras y corrosión por hendiduras, ataque intergranular y agrietamiento por corrosión y esfuerzo.

La selección de las técnicas usadas para evaluar y estudiar la corrosión depende de la clase de corrosión que tiene lugar. El objetivo principal del científico de la corrosión es determinar el mecanismo del proceso de corrosión incluyendo las reacciones intermedias y la cinética de estos procesos. A veces es necesario usar métodos perturbadores (métodos electroquímicos) en los cuales el sistema es estimulado externamente y la respuesta del sistema a aquella perturbación es medida. Otras técnicas pueden medir la actividad electroquímica sin la necesidad de ningún tipo de perturbación externa al sistema, las Técnicas de Barrido con Electrodo de Referencia (SRET), la Técnica de Barrido con Electrodo Vibratorio (SVET) y la técnica de Ruido Electroquímico (RE) son ejemplos de técnicas no-perturbadoras.

El aspecto más importante de la valoración de la corrosión en componentes y estructuras en servicio real es la predicción de su vida residual cuando hay un riesgo de sufrir ataque localizado. A este respecto el uso de los métodos electroquímicos para estudiar la corrosión localizada es una parte importante de la evaluación ya que la cinética y la termodinámica de la corrosión localizada son diferentes con respecto a la corrosión general (uniforme).

En el caso de la corrosión general varios métodos electroquímicos han sido desarrollados y son aplicados para tasar la velocidad de corrosión. En los experimentos de laboratorio y de campo el método de extrapolación de Tafel y la medición de la resistencia a la polarización (R_p) son las técnicas de CD más frecuentemente utilizadas.

Las técnicas de CA como espectroscopia de impedancia electroquímica son usadas también para medir la velocidad de corrosión y estudiar los mecanismos involucrados en el proceso de disolución metálica pero como todas las demás no se trata de una técnica absoluta y única, ésta también tiene limitaciones.

Desde un punto de vista de integridad estructural la corrosión general no representa un problema serio para el ingeniero o especialista en corrosión debido a que no se generan concentradores de esfuerzo que puedan dar origen a grietas y posterior fractura. Por lo tanto la corrosión general puede ser evaluada usando conceptos y técnicas electroquímicas básicas [28,29].

En el caso de la corrosión localizada, la medición de la velocidad de corrosión llega a ser más complicada debido a las desiguales proporciones de área anódica y catódica y por lo tanto los efectos de esta clase de daño sobre la integridad estructural de las estructuras son mucho más severos.

1.2.1 Corrosión localizada

Debido a su naturaleza recurrente, los procesos de corrosión localizada a menudo causan los principales problemas prácticos que afectan el desempeño de los materiales metálicos tecnológicamente importantes, como aceros inoxidables, níquel, aluminio, y muchos otros metales y sus aleaciones en diferentes ambientes, especialmente aquellos que contienen cloruro.

Puede ser considerado que el proceso de corrosión resulta de los cambios en la naturaleza y composición de los metales expuestos a ambientes de composición homogénea. El punto de interés es "¿que ocurre cuando metales con composición aproximadamente uniforme son expuestos a ambientes electrolíticos en los cuales un cambio en la composición los hace heterogéneos, por ejemplo, aireación diferencial?" En este caso estamos tratando con celdas de concentración, esto es corrosión localizada.

Uno de los principios esenciales establecidos de la corrosión es que: La suma de las velocidades de las reacciones catódicas debe ser igual a la suma de las velocidades de las reacciones anódicas, sin tener en cuenta si el ataque es uniforme o localizado [28], de tal manera que la siguiente ecuación se debe cumplir:

$$\sum I_a = \sum I_c$$

donde I_c e I_a denotan las corrientes catódica y anódica respectivamente las cuales tienen una relación directa con la velocidad de reacción del proceso electroquímico.

Si se considera que el ataque es uniforme y asumiendo que la reacción anódica y la catódica se llevan a cabo en la misma área superficial, entonces:

$$\frac{I_a}{S_a} = \frac{I_c}{S_c} \quad \text{o} \quad i_a = i_c$$

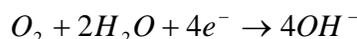
donde i_a e i_c son la densidad de corriente anódica y catódica respectivamente asumiendo el área del cátodo S_c igual al área del ánodo S_a .

Cuando el ataque de corrosión es localizado el área del ánodo es muy pequeña comparada con el área del cátodo, $S_a \ll S_c$ y como una consecuencia $i_a \gg i_c$, y mientras más grande sea la razón $i_a : i_c$, más intenso es el ataque. Así el ataque localizado usualmente involucra una celda de corrosión que consiste de una gran área catódica y una muy pequeña área anódica.

Se sabe que muchos procesos de corrosión acuosa de gran interés técnico ocurren bajo condiciones en las cuales el acceso del electrólito está restringido. Esto puede ser debido a la geometría especial del material que se corroe, por ejemplo, estructuras con placas remachadas, unión de bridas, empaquetaduras; y debido también a la existencia de algunos depósitos tales como productos de corrosión o incrustaciones sobre la superficie que se corroe.

En los casos donde la corrosión ocurre bajo condiciones de difusión restringida, la composición química del medio corrosivo dentro de la cavidad ocluida puede ser muy diferente de aquella de la composición del seno de la solución.

Uno de los efectos más importantes es que cambios en la concentración de oxígeno o de iones en el electrólito dan origen a cambios en el potencial de corrosión. Bajo circunstancias normales donde el ambiente agresivo está aireado, la superficie de la aleación que se corroe fuera de la cavidad ocluida está a menudo pasiva como resultado de la formación de una película de óxido de productos de corrosión. La pasivación tiene lugar en estos sitios debido a que están en contacto directo con el oxígeno disuelto en el electrólito. Estas superficies actúan como cátodos aireados donde el oxígeno toma parte en la reacción de reducción del proceso de corrosión. En esta reacción el oxígeno es reducido con el consiguiente aumento de pH de acuerdo a la siguiente reacción para el caso de soluciones básicas o neutras [27]:



o en una solución de pH bajo [30]:

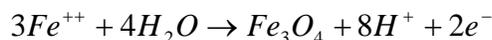


La superficie, la cual está dentro de la cavidad ocluida, está activa y actúa como ánodo como una consecuencia de la muy baja concentración de oxígeno en la solución dentro de la cavidad. En estas superficies el metal sufre disolución. Adicionalmente, la reacción de hidrólisis tiene lugar con una disminución en el pH de la solución de acuerdo con la siguiente secuencia de reacciones:

Para hierro



y



Para aluminio



y



En los últimos 45 años se ha realizado un gran trabajo de investigación para entender mejor los procesos involucrados en la corrosión localizada, la mayoría de estos estudios han sido enfocados principalmente al crecimiento y estabilidad de los sitios que sufren ataque localizado. Por otro lado, actualmente no se ha llegado a un entendimiento total de los mecanismos de nucleación y etapas iniciales del daño.

Un importante avance sobre el estado actual del conocimiento se logra cuando el proceso global de la corrosión localizada puede ser dividido en una etapa de nucleación (iniciación), y una sucesiva etapa de crecimiento metaestable, la cual eventualmente es seguida por una rápida repasivación o un crecimiento estable de la picadura. Si la condición activa dentro de una hendidura o picadura es estable durante un período de tiempo más largo, una rápida disolución del metal usualmente tiene lugar. La reacción que controla la velocidad durante el proceso de corrosión localizada tal como activación, difusión, o control óhmico, tiene una influencia importante en la forma y geometría de las hendiduras o picaduras producidas.

Los modelos teóricos, que se han propuesto para describir la iniciación del proceso de corrosión localizada, pueden ser agrupados en [31-34]:

1. Mecanismos de adsorción
2. Modelos de penetración y de migración de ión
3. Teorías de ruptura mecánica de la película.

Considerable investigación se ha llevada a cabo para estudiar los parámetros estructurales involucrados en los procesos de corrosión localizada. De éstos, ha sido demostrado que defectos en la estructura del metal, tales como inclusiones no metálicas, límites de fase, intrusiones o extrusiones [35-37] pueden generalmente actuar como sitios para la iniciación de picaduras sobre la superficie de metales pasivos.

Böhni [31], y Dean *et al.* [38], han usado métodos foto-electroquímicos para estudiar las características semiconductoras de las películas pasivas de los aceros inoxidables, cuyos resultados enfatizaron la importancia de la "estructura electrónica" de las películas pasivas en la resistencia a ataque localizado. Ferreira *et al.* [39], usando mediciones de capacitancia (aproximación Mott-Schottky) y mediciones de fotocorriente, mostraron que la estructura electrónica de la película pasiva del acero inoxidable 304 es comparable a aquella de una heterounión p-n en la que es necesario considerar las cargas espaciales desarrolladas en las

interfases metal/película y película/electrólito. Hay evidencias de la estructura de las películas pasivas en aceros inoxidable, que sugieren una estructura de dos capas como es señalado por Erwan le Roy *et al.* [40].

La capa interna está principalmente compuesta de óxido de cromo mezclado con otras fases de cromo tales como $\text{Cr}(\text{OH})_3$ o CrOOH las cuales tienen un comportamiento semi-conductor tipo-p. La capa externa está compuesta de hidróxido de hierro FeOOH y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y tiene un comportamiento semi-conductor tipo-n. La **Figura 1.1** muestra una representación de este modelo de película pasiva.

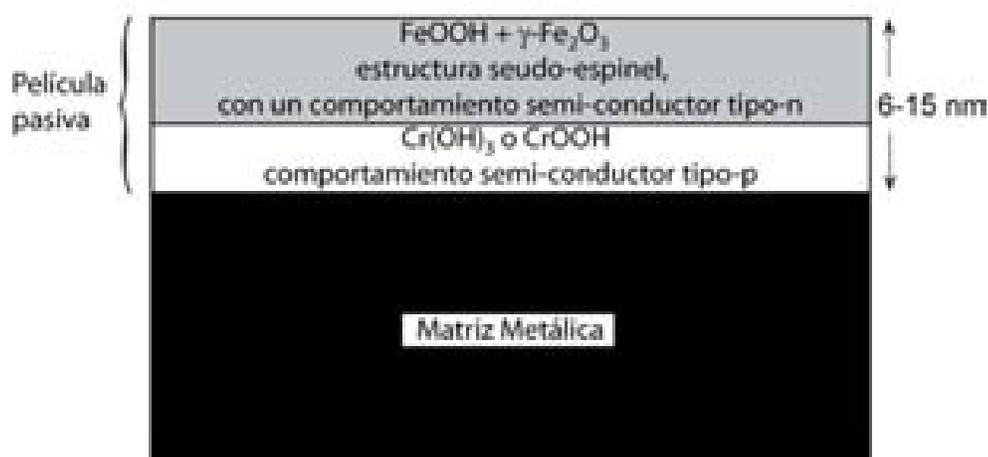


Figura 1.1. Representación de la estructura hipotética de películas pasivas en aceros inoxidable [40].

Los mismos autores [40] sugirieron que la película pasiva formada sobre el acero inoxidable tiene una estructura de naturaleza amorfa debido a la excelente flexibilidad del enlace del cromo. Incrementando el contenido de cromo en la aleación aumenta el grado amorfo de la estructura. También indicaron que el molibdeno aleado con el acero inoxidable mejora a la película pasiva para ser químicamente más homogénea y estructuralmente amorfa. También hay indicio de que el aumento de cromo en la aleación reduce el espesor de la película pasiva y es también responsable de su carácter amorfo [36]. Komachi y Katada [41], usando la Espectroscopía de Fuerza Atómica Electroquímica encontraron que el espesor de la película pasiva del acero inoxidable 316LN formada en NaCl 0.5M a potencial de circuito abierto (E_{ca}) aumenta conforme el tiempo de inmersión. Para experimentos de polarización observaron que la altura de la película pasiva aumentó cuando el potencial fue incrementado desde el E_{ca} hasta potenciales de 500 y 800 mV más positivos.

Sus resultados fueron los siguientes:

- En la condición de E_{ca} : $d \cong 18$ nm
- A E_{ca} después de 2 horas de inmersión: $d \cong 28$ nm
- A 500 mV (polarización anódica) durante 1 hora: $d > 60$ nm
- A 800 mV (polarización anódica) durante 1 hora: $d \cong 80$ nm

Los aceros inoxidable con concentraciones más altas de elementos aleantes presentaron un aumento en la resistencia a la picadura debido a la formación de películas pasivas que contienen menos defectos y una mayor estabilidad.

A pesar de los esfuerzos hechos para comprender este fenómeno, la corrosión localizada es un proceso de degradación no-predecible de metales y aleaciones en contacto con ambientes agresivos. Esta característica se aplica particularmente a la corrosión por picadura en la cual la ubicación y la distribución de las picaduras sobre la superficie del metal, además de su tamaño dependen de la estructura de la aleación y de las condiciones ambientales. Dado que la mayor parte de la información relacionada a la etapa estable de la corrosión localizada se ha obtenido totalmente a través de estudios sobre la corrosión por picaduras y corrosión por hendiduras, este aspecto del ataque localizado será presentado en la próxima sección dedicada a la corrosión por picaduras.

1.2.1.1 Corrosión por picaduras

La corrosión por picaduras puede ser considerada como un caso donde solamente pequeñas áreas de la superficie del metal sufren ataque localizado mientras que el resto de la superficie está en gran parte no afectada y permanece pasiva. La picadura es una forma particularmente perjudicial de la corrosión debido a que el grado de la reacción de disolución del metal es pequeño pero el ataque es rápido y penetra en el metal. El resultado es la rápida perforación de delgadas secciones de metal. Esto puede producir la fuga de fluido en un caso, o por otro lado, la nucleación de grietas puede conducir a la falla catastrófica por fragilización.

La ubicación de las picaduras en metales que desarrollan películas pasivas es a menudo impredecible, y las picaduras tienden a estar dispersadas al azar sobre la superficie del metal [3,12,42-44].

La corrosión por picaduras puede ocurrir cuando tiene lugar la ruptura local de la película pasiva en una solución acuosa, disolviéndose activamente el metal recientemente expuesto, dando origen a una picadura por corrosión microscópica. Cuando la película pasiva no se recupera lo suficientemente rápido, la diminuta picadura continúa creciendo, resultando en una picadura activa macroscópica. Sin embargo en la mayoría de los casos, ocurre mucho más a menudo la regeneración de la película pasiva que la formación de un macropicadura activa [12]. Esto sugiere que solamente bajo condiciones desventajosas específicas, no ocurre la repasivación.

La ubicación de las picaduras es hasta cierto punto definida por la microestructura de la aleación y la geometría del sistema. En soluciones acuosas que contienen cloruro, la velocidad de corrosión uniforme de los aceros inoxidable en el estado pasivo es insignificante, es decir 0.15 a 15.0 μm por año [42]. No obstante, la corrosión por picadura de este tipo de metales es muy común en estos ambientes [43], donde la velocidad de disolución local del metal puede ser hasta de 12 mm por año [44].

De acuerdo con Burstein y Pistorius [45,46], la iniciación de la corrosión por picadura en aceros inoxidable tiene lugar en dos etapas sucesivas. La primera etapa es la nucleación: ruptura de la película pasiva en una escala microscópica. Este proceso involucra pequeños y repentinos incrementos de la corriente anódica, los cuales son caracterizados por picos de corriente, resultando en la oxidación y disolución de por lo menos 0.01 μm^3 de metal. El proceso de nucleación es inestable y en la mayoría de los casos se detendrá por la regeneración de la película pasiva. Otra posibilidad es que un evento de nucleación progrese en la segunda etapa de iniciación, es decir el crecimiento de una picadura metaestable. Durante esta etapa, un aumento gradual y más grande de la corriente anódica tiene lugar. Esta etapa se detiene si ocurre una repasivación de la micro-picadura. Un volumen de hasta varios μm^3 de metal puede ser disuelto en el acero inoxidable durante el crecimiento metaestable. En algunos casos el crecimiento de una picadura metaestable precede a una picadura estable.

Si una rápida repasivación del metal recientemente expuesto no ocurre después de la ruptura de la película pasiva, la formación de picaduras estables puede tener lugar. Consecuentemente entonces, una falta de repasivación de las picaduras metaestables conduce a picaduras estables. Una alta capacidad de repasivación de los metales y

aleaciones es por lo tanto fundamental para evitar la corrosión por picaduras. Los resultados obtenidos por los mismos autores en acero inoxidable mostraron que las picaduras por corrosión nuclean por un evento violento microscópicamente asociado con un súbito y diminuto transitorio de corriente que induce el crecimiento de una picadura metaestable. También observaron que muchos de tales eventos de nucleación no lograron la etapa de metaestabilidad, y se convirtieron en inactivos después de la nucleación, como también es señalado por Isaacs [38].

Se ha dado énfasis al concepto de que la repasivación depende grandemente de las características microestructurales presentes en la mayor parte de los metales y aleaciones. Sedriks [43,47] señala la importancia de los diferentes tipos de heterogeneidades en la superficie del material durante la iniciación de la picadura. Defectos en la red cristalina en la superficie como precipitados, compuestos intermetálicos, segundas fases e inclusiones no metálicas son sitios favorables para la nucleación de picadura por corrosión debido a su diferente comportamiento electroquímico con respecto a la matriz metálica.

La nucleación de la picaduras, la cual conduce a la formación de una pequeña área de metal desnudo, (metal no pasivo) es probablemente un proceso probabilístico pero puede por sí mismo ser el resultado de etapas elementales en la escala atómica. Hasta donde concierne a la etapa de nucleación, las picaduras pueden nuclear directamente sobre la película pasiva, lejos de cualquier inclusión no-metálica. Las picaduras también pueden surgir de la disolución de inclusiones inestables tales como MnS, resultando en un área pequeña de metal desnudo cuando la inclusión es completa o parcialmente disuelta.

El comportamiento de diferentes tipos de inclusiones no-metálicas como sitios de iniciación para el ataque localizado ha sido explicado por Srivastava e Ives [48,49]. Ellos sugieren cuatro tipos de inclusiones que pueden actuar como sitios para la iniciación de la corrosión por picadura, dependiendo de las características electroquímicas del par inclusión – metal matriz.

Las cuatro formas de nucleación de la corrosión por picadura en inclusiones no-metálicas son representadas en la Figura 1.2.

1. Disolución preferencial de la inclusión con una matriz metálica pasiva, este es el caso del químicamente homogéneo MnS en aceros inoxidables.

2. Disolución selectiva de una fase de la inclusión multifase mientras que la matriz metálica está pasiva. Por ejemplo las inclusiones combinadas de óxido - sulfuro en aceros inoxidables donde la fase de sulfuro es atacada primero.
3. En el tipo 3, la matriz metálica que está adyacente a la inclusión es disuelta debido a su condición electroquímica anódica con respecto a la inclusión.
4. La matriz y la inclusión son inactivas, pero una cavidad formada en el límite entre ellos actúa como una celda ocluida y el ataque localizado ocurre vía un mecanismo de corrosión por hendidura.

	Disolución de la inclusión
	Disolución selectiva de la inclusión
	Disolución de la matriz metálica adyacente a la inclusión
	Separación en la interfase

Figura 1.2. Clasificación del comportamiento de inclusión no-metálica para la iniciación de corrosión por picadura [49].

Las inclusiones de sulfuro son consideradas de primordial importancia con respecto a la susceptibilidad de los aceros inoxidables a la iniciación de la picadura. En aceros inoxidables austeníticos comerciales dos tipos de sulfuros que conducen a la iniciación de la picadura son normalmente encontrados. Sulfuros del tipo $Cr_xFe_yMn_zS$ enriquecidos en manganeso son generalmente designados como MnS. Una característica de este tipo de sulfuro es que es fácilmente soluble en las soluciones acuosas. El segundo tipo es una inclusión compleja que consiste de óxidos combinados con MnS, por ejemplo, los oxi-sulfatos [50-53]. La corrosión por picadura puede ser iniciada por la disolución selectiva de la propia inclusión de sulfuro o por la fase de sulfuro de la inclusión de oxi-sulfuro presente en la superficie cuando el metal está en contacto con un ambiente acuoso.

Wranglen y Eklund [54,55] han descrito en más detalle el mecanismo de la iniciación de la picadura en las inclusiones de MnS en aceros inoxidables. Su mecanismo también aplica para las inclusiones de oxi-sulfuro; este mecanismo básicamente sugiere que las inclusiones de MnS actúan como ánodos locales en la matriz metálica. Sin considerar la serie específica de reacciones involucradas en el mecanismo para la disolución de las inclusiones de sulfuro, éstas normalmente se disuelven de forma selectiva si están en contacto con soluciones acuosas y producen un ambiente agresivo localizado. La disolución tiene lugar principalmente en el límite entre la matriz metálica y la inclusión y en la mayoría de los casos esto induce la formación de micro-hendiduras.

Hay otros aspectos que afectan el crecimiento de las picaduras metaestables, la mayoría de ellos están relacionados a la formación de una barrera física para el transporte de especies dentro y fuera de la micro-cavidad. Si la dilución del ambiente agresivo dentro de la micro-picadura no tiene lugar, la picadura metaestable se mantiene.

Castle *et al.* [51,56] encontró que la deposición de productos no-solubles (FeOOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Mn}(\text{OH})$ y silicatos metálicos) de la matriz, o de óxidos si una inclusión compleja está involucrada, pueden conducir a la formación de una capa sobre la boca de una micro-picadura, la cual es de hecho una barrera al transporte. Por lo tanto, si la agresividad del ambiente local se mantiene por arriba de un nivel crítico como una consecuencia de esta barrera física, la pasivación de la recién creada superficie metálica no tendrá lugar. La formación de un ambiente agresivo es favorecida por el proceso de hidrólisis, el cual induce la disminución del pH en el electrolito dentro de la micro-picadura.

Los sulfuros complejos que constan de un óxido interno, rodeado por MnS son más susceptibles a actuar como sitios de iniciación de picadura por corrosión que los sulfuros homogéneos (de una sola fase). Debido a la disolución selectiva de la fase de sulfuro, la parte del óxido de la inclusión permanece en la cavidad actuando como una barrera de difusión, la cual también promueve la formación de una celda ocluida y previene la pasivación. El ataque de la matriz metálica durante la disolución de una inclusión de sulfuro solamente tiene lugar si la precipitación de la película de sal de MnCl_2 ocurre en la micro-picadura [57]. Cuando la precipitación de una película de MnCl_2 ocurre, la pasivación de la matriz metálica desnuda no se lleva a cabo en el primer límite metal-inclusión, estabilizando el crecimiento de la picadura.

Pickering [58] dio énfasis a la importancia de los cambios en el potencial local dentro de una micro-picadura. Una caída IR entre el fondo de la cavidad y la superficie pasiva exterior que rodea a la picadura puede inducir este cambio de potencial el cual podría mover el potencial de corrosión local en la picadura a valores por debajo del potencial de pasivación. Puede ser considerado que la precipitación de sales metálicas podría incrementar la caída IR dentro de la micro-cavidad, no obstante este fenómeno no es aplicable a todos los sistemas y no puede ser tomado como una etapa constante para el mecanismo de iniciación de la picadura.

Después de la iniciación de la picadura, la micropicadura a menudo se repasiva y el ataque localizado termina. Alternativamente, en ciertos casos se desarrollan picaduras metaestables y el proceso se mueve a la etapa de crecimiento de la picadura estable, por ejemplo, propagación de la picadura. Durante la etapa de propagación de la picadura, la disolución activa de la matriz metálica tiene lugar continuamente en la picadura. La condición necesaria para una picadura activa es la presencia de un ambiente agresivo dentro de esta. La agresividad del ambiente es una función de la profundidad de la picadura y de la corriente de disolución local, las cuales proveen una solución saturada de sal metálica que previene la pasivación.

El pH en la picadura disminuye debido a la hidrólisis inducida por los iones metálicos producidos durante la disolución del metal. Bajo esta condición, la picadura permanece activa, actuando como un ánodo pequeño, mientras que la superficie circundante actúa como un cátodo grande. El crecimiento de la picadura continúa por un mecanismo autocatalítico. La rápida producción de iones metálicos dentro de la picadura induce la difusión y la migración de aniones hacia la picadura.

El Cl⁻ es el principal anión en ambientes marinos y el ión más común que conduce a la ruptura de la película pasiva. Suzuki *et. al.* [59] determinaron el pH en el interior de picaduras artificiales en diferentes metales puros así como en aceros inoxidable sumergidos en una solución de cloruro. Sus resultados indicaron que cuando el cromo y el molibdeno estaban presentes en una aleación estos elementos tenían el efecto más grande en la disminución del pH dentro de la picadura. Por otro lado, la extensión de la picadura, en profundidad y área, es en algún grado un proceso autocatalítico, el cual es favorecido si la película pasiva permanece parcialmente cubriendo la picadura.

Varios investigadores han sugerido que una concentración crítica de especies iónicas debe ser excedida para que ocurra el crecimiento de una picadura estable. Galvele [60,61] consideró la acidificación localizada en la picadura debida a la hidrólisis por iones metálicos como el principal precursor del crecimiento de la picadura estable. La acidificación reduce la capacidad del OH^- para absorberse y la formación de capas de hidróxido en la superficie del metal durante la pasivación. El mismo autor establece de una simulación, usando un modelo matemático, que un valor crítico del producto $i\mathbf{x}$ debe ser alcanzado para permitir la propagación estable de picaduras, dónde (i) es la densidad de corriente anódica y (\mathbf{x}) es la profundidad de la picadura. El grado requerido de acidificación para mantener la actividad de la picadura puede ser logrado en el valor crítico de $i\mathbf{x}$.

El efecto de las películas de sal formadas en el interior de las picaduras durante el proceso de iniciación o de crecimiento ha sido reconocido y discutido por varios autores. Beck y Chan [62] demostraron que la presencia de películas de sal sobre aceros inoxidable es importante para el crecimiento estable de picaduras abiertas. Llegaron a la conclusión de que la repasivación tenía lugar tan pronto como la película de sal es destruida o removida y que la película de sal es más importante en el mantenimiento de la picadura que un pH bajo en el interior de la picadura.

Adicional soporte de la importancia de la formación de la película de sal fue obtenido por Frankel *et al.* de estudios sobre picaduras metaestable de aceros inoxidable donde picaduras cubiertas fueron formadas durante el crecimiento metaestable [63]. De la evaluación de un solo transitorio de corriente y asumiendo una forma de picadura semiesférica el mismo autor mostró que la mayoría de las picaduras crecían a una densidad de corriente constante. La transición de picadura metaestable a crecimiento de picadura estable ocurre solamente cuando un valor crítico del producto $i_p\sqrt{\tau_p}$ es logrado, donde i_p es la densidad de corriente de la picadura y $\sqrt{\tau_p}$ es el tiempo de vida de la picadura.

La caída óhmica no puede servir como una explicación para la formación de picaduras pequeñas con dimensiones de micrómetro. No obstante en el caso de picaduras con anchos de varios milímetros en las últimas etapas de la propagación la caída óhmica puede llegar a ser lo suficientemente alta para satisfacer esta condición. El cambio de pH tampoco puede explicar el crecimiento de la picadura estable para metales como Fe, Ni y aceros, los cuales son pasivos en electrolitos fuertemente ácidos.

El requerimiento para aniones agresivos y su influencia sobre la cinética de repasivación demuestra que su acumulación estabiliza la corrosión localizada en las etapas iniciales. La disolución autocatalíticamente soportada de la capa pasiva por estos aniones previene cualquier repasivación una vez que la picadura se ha formado. Para potenciales suficientemente positivos el intenso proceso de disolución conduce a una severa acumulación de productos de corrosión y finalmente, después de un tiempo de transición, a la formación de una película de sal la cual es un factor adicional estabilizador para una picadura.

Las picaduras también pueden ser estabilizadas por otros efectos complicados. En algunos casos productos de corrosión precipitados tales como hidróxidos cubren la boca de la picadura o incluso una capa de metal puede cubrirlo resultando en una disolución irregular. Bajo estas circunstancias una caída óhmica puede inducir un cambio de potencial de la superficie de la picadura por debajo del potencial de pasivación.

Finalmente, la presencia de una burbuja de gas dentro de una picadura puede causar una situación similar a aquella de una hendidura relacionada con su caída óhmica. Las burbujas de hidrógeno han sido observadas en el interior de picaduras y servido como una explicación para picaduras estables [64]. Aparentemente las burbujas de gas pueden ser un importante factor estabilizador para algunos sistemas especiales particularmente en las últimas etapas del crecimiento de la picadura. Pickering [58] ha mostrado que burbujas de gas adheridas podrían ser un factor que causa la disolución local de la película pasiva. Cuando la superficie metálica que contiene una burbuja de gas adherida es polarizada en la región pasiva, la película pasiva es formada en todos lados excepto donde la burbuja está adherida a la superficie. Aunque no es físicamente posible medir la diferencia de potencial en las micro-hendiduras formadas por una burbuja de gas y la pared metálica, su valor necesita ser lo suficientemente grande para causar que el potencial del electrodo en las micro-cavidades esté por debajo del potencial de pasivación del metal. Resultados de mediciones de la caída IR en la micro-hendidura soportan esta hipótesis [58].

Una forma especialmente perjudicial de picadura ocurre cuando una estructura es sometida a carga estática o cíclica mientras que está expuesta a un ambiente agresivo en el cual es pasiva. El esfuerzo aplicado rompe la película de óxido, permitiendo la corrosión del metal recientemente expuesto en los sitios de ruptura de la película conduciendo a la nucleación y

crecimiento de la picadura. Hay algunos modelos para explicar el daño por Corrosión por Picadura – Fatiga en metales, los cuales involucran una etapa de iniciación donde la ruptura de la película pasiva tiene un rol importante.

1.2.1.2 Corrosión por hendiduras

La corrosión por hendidura es otro tipo de ataque localizado que es encontrado frecuentemente en aceros inoxidable en contacto con electrólitos que contienen cloruro. Este fenómeno es típicamente encontrado en medios confinados, es decir cuando la corrosión ocurre en un limitado volumen de electrólito, como una consecuencia de la presencia de una heterogeneidad geométrica en el sistema que se corroe. Así, esta forma de ataque localizado comienza en los defectos formados en la superficie del metal por ejemplo rayaduras, grietas o uniones de contacto con otros componentes o depósitos de contaminantes.

Debido a la naturaleza y características de esta clase de ataque localizado, puede ser considerado que la corrosión por picaduras y por hendiduras son virtualmente lo mismo, es decir, una picadura es una forma de hendidura que inicia por si misma. Los equipos de acero inoxidable que sufren de corrosión por picadura pueden ser esperados a también sufrir corrosión por hendidura, pero lo contrario no es verdadero. En un metal pasivo tal como acero inoxidable, la corrosión por hendidura ocurre cuando la reacción catódica, que sostiene la disolución en el estado pasivo, llega a ser insuficiente debido al agotamiento de las especies oxidantes en la solución en el interior de una cavidad [65].

En esta clase de ataque localizado el reactivo catódico (oxígeno disuelto en la mayoría de los casos) puede con facilidad ganar acceso por convección y difusión a la superficie metálica fuera de la hendidura. En la siguiente etapa, solamente la reacción de disolución del metal tiene lugar en la hendidura, lo cual provoca un aumento en la concentración del catión y la acidificación debido a la hidrólisis. Por otro lado, el acceso a la capa de solución en el interior de la cavidad (hendidura) es mucho más difícil y puede ser lograda solamente por un proceso de difusión a través de la pequeña boca de la hendidura. Cuando el ambiente local alcanza una concentración crítica, la tercera etapa, tiene lugar la ruptura permanente de la película pasiva. Este es un claro caso de corrosión inducida por concentración diferencial del reactivo catódico.

La corrosión por hendidura puede extenderse desde un ataque casi-uniforme hasta la picadura en la superficie metálica en el interior de la hendidura. Esto puede ocurrir con una variedad de aleaciones, y es especialmente propensa a tener lugar con metales y aleaciones que dependen de la pasividad para su resistencia a la corrosión, por ejemplo aceros inoxidable. Un posible indicador de la actividad de corrosión por hendidura es el "potencial de protección" como aquel usado en estudios de corrosión por picadura. Este potencial de protección es el potencial por debajo del cual la corrosión por hendidura y por picadura no ocurrirá. Por arriba del potencial de protección la corrosión por hendidura ocurrirá, pero las picaduras supuestamente no iniciarán, aunque si están presentes crecerán. Por arriba de un segundo potencial, (potencial crítico de picado o potencial de ruptura), iniciarán las picaduras, y ambas picaduras y hendiduras crecerán. Hubbell *et al.* [66], sugirió que la corrosión por picadura, supuestamente iniciada por activación de la superficie metálica a potenciales elevados, y la corrosión por hendidura pueden ser prevenidas en el mismo potencial de "protección". Esto es debido al hecho que el ataque por hendidura normalmente tiene lugar en potenciales más activos comparado con el potencial de picado.

Los experimentos llevados a cabo durante la presente investigación mostraron, para el caso de los aceros inoxidable 304 y 316L en agua de mar natural y en NaCl 3.5% en peso sometidos a polarización anódica, y en $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1M a potencial de circuito abierto, que la corrosión por hendidura fue inducida antes o en lugar de la corrosión por picadura. En algunos casos la corrosión por hendidura fue la forma dominante de ataque con picaduras repasivadas después de ser nucleadas. Las cronoamperometrías llevadas a cabo a potencial anódico en muestras de acero inoxidable que sufrieron corrosión por hendidura presentaron un incremento mayor de la corriente con el tiempo cuando son comparadas con aquellas para el crecimiento de picaduras estables.

Una atención cada vez mayor ha sido prestada al efecto de las inclusiones, específicamente oxi-sulfuros, en la iniciación de corrosión por hendidura. El mecanismo descrito arriba se extiende con la propia disolución del oxi-sulfuro en la hendidura, lo cual estimula la formación de una solución agresiva de concentración crítica. De acuerdo con este mecanismo, el inicio de la corrosión por hendidura es similar a aquella para la corrosión por picaduras, siendo la diferencia la barrera adicional formada en el primero y también que la corrosión por hendidura puede ocurrir bajo condiciones menos severas que el picado.

1.3 La Técnica de Barrido con Electrodo de Referencia (SRET)

Como se menciona en la sección 1.2.1., la disolución electroquímica de metales durante la corrosión localizada tiene lugar en sitios permanentemente separados de las áreas catódicas, un dibujo esquemático de una celda de corrosión local es mostrado en la Figura 1.3. Esto da la posibilidad de mediciones directas de las reacciones catódicas y anódicas a través de estudios no-perturbadores *in situ*. Las mediciones de la separación física de las áreas anódica y catódica, las corrientes que fluyen entre ellas además del mapeo de potenciales en las soluciones electrolíticas han sido exitosamente usadas para el estudio de los procesos de la corrosión localizada de diferentes sistemas [3, 4, 9, 11-14, 16, 19, 67-69].

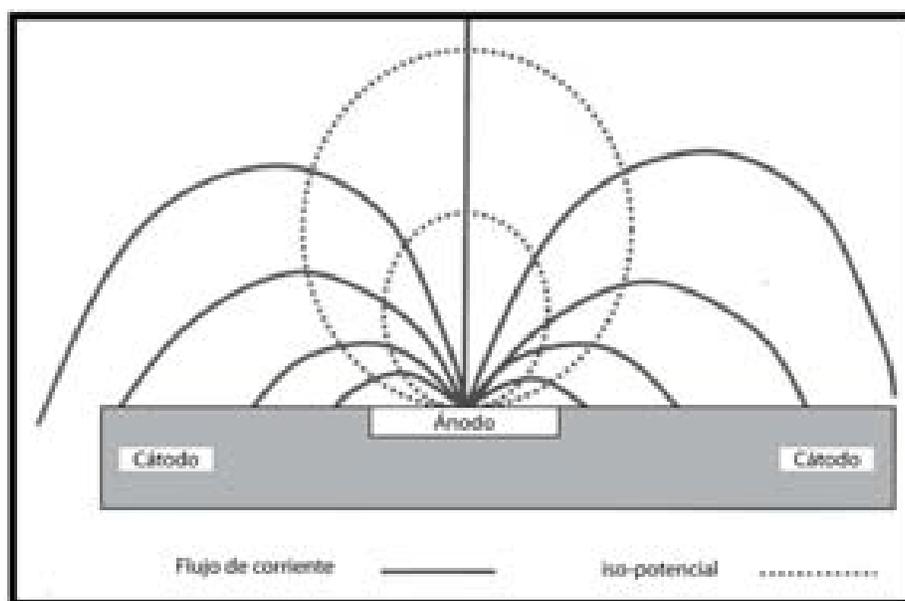


Figura 1.3. Representación esquemática de la distribución de corriente y potencial en la solución durante la corrosión localizada.

Evans en 1960 [67] fue el primero en detectar y medir pequeñas variaciones de potencial cerca de la superficie de un espécimen de zinc que se corroía en una solución de cloruro de sodio. En 1966, con el objetivo de determinar la velocidad de disolución del metal directamente en las picaduras que están activas durante la corrosión por picadura, Rosenfeld y Danilov [43] diseñaron un aparato para medir la intensidad de campo en el electrolito directamente encima de una picadura activa. Ellos emplearon un método de probeta con puntas gemelas usando dos electrodos de referencia, lo cual hace posible medir la diferencia de potencial ΔE en cualquier dirección entre dos puntos en el electrolito con la ayuda de dos electrodos no-polarizables, por ejemplo electrodos de calomel.

Con la medición de la intensidad del campo eléctrico en el electrólito encima de las picaduras fue posible determinar el flujo de corriente de los puntos anódicos, basado en un hecho bien conocido. Este hecho establece que, el vector de la componente normal de la densidad de corriente en un punto predeterminado (i') en un campo uniforme es igual al producto de la intensidad del campo eléctrico E y la conductividad específica del medio κ .

El método utilizado por estos investigadores fue realmente una técnica de barrido con un electrodo de referencia o, en inglés, lo que desde hace 30 años se conoce como el “Scanning Reference Electrode Technique” pero en aquella etapa de desarrollo el método tenía algunas limitaciones. Desde el punto de vista de la electroquímica el uso de electrodos de referencia con membranas porosas como el electrodo de calomel saturado (SCE) involucra la contaminación del electrólito particularmente para mediciones que involucran soluciones muy diluidas. Bajo estas circunstancias la señal del barrido indicaba inestabilidad debido a la fuga de la solución saturada del electrodo de referencia al electrólito.

Uno de los promotores más exitosos de esta técnica es Isaacs quien en 1971 explicó en detalle las características y el desempeño de la Técnica de Barrido con Electrodo de Referencia (SRET) [68] y después presentó el estado de arte de la técnica [9]. Corrientes que fluían de grietas en superficies de acero inoxidable que se corroían libremente en una solución de LiCl fueron observadas *in situ* por Isaacs y Vyas usando el barrido con electrodo de referencia. En este trabajo también dieron un análisis del desarrollo en ambas variantes de los especímenes plano y cilíndrico del SRET [9]. El objetivo de su trabajo fue separar, tan claro como fuera posible, las reacciones anódicas y catódicas durante la corrosión localizada sin interferir con los procesos que tienen lugar.

Indicaron que la resolución del SRET es dependiente de la proximidad de los sitios que se están corroyendo y de la magnitud de las corrientes de corrosión de cada sitio. Como será mostrado más adelante, la distancia entre la probeta y la superficie del espécimen y la conductividad de la solución gobiernan la sensibilidad de la técnica.

Isaacs *et al.* en 1972 aplicó la técnica para medir el número de picaduras activas sobre un acero inoxidable 304 en una solución de cloruro férrico en función del tiempo [4]. Mostraron que la propagación de las picaduras activas es dependiente de la preparación de la superficie de los especímenes, la cual refleja las propiedades de la película de óxido sobre la

superficie. Llevando a cabo barridos de potencial a diferentes tiempos después de la inmersión del espécimen dentro del electrólito fueron capaces de identificar la desactivación de las picaduras con el tiempo. A través de su trabajo con las mediciones de SRET del ataque localizado en aceros inoxidable estos autores no intentaron determinar la forma o las dimensiones de los ánodos localizados. Lo que fueron capaces de medir fue la densidad de corriente local asociada con la disolución localizada del metal. Reportaron la capacidad del SRET para identificar la posición de la actividad electroquímica localizada en la superficie del metal sin embargo no reportaron ninguna valoración cuantitativa de la velocidad de la disolución ni del tamaño o forma de la picadura de las mediciones de SRET llevadas a cabo. Tuck [11] evaluó la utilidad de los microelectrodos de referencia en la identificación local de los sitios anódicos y catódicos en aleaciones de aluminio mientras eran escaneados mecánicamente sobre una superficie pulida. El electrólito en el cual los especímenes fueron sumergidos para el estudio mostró tener un efecto crítico sobre la detectabilidad de sitios que sufren de actividad localizada. Demostró que una solución de baja conductividad es indispensable si los electrodos fueran microscópicos en tamaño. Esto es obviamente una limitación en la aplicación de microelectrodos debido a que no pueden ser usados para sistemas reales que sufren de corrosión localizada en electrólitos de alta conductividad, por ejemplo agua de mar.

Bates *et al.* [13] trabajaron con el diseño y desarrollo del SRET mostrando que esta técnica se relaciona directamente con la actividad electroquímica instantánea en el interior de las picaduras y evita la necesidad de perturbar el proceso de corrosión por picaduras por la remoción del material del medio corrosivo. El aparato que diseñaron podía detectar y monitorear pequeñas variaciones de potencial asociadas con el picado activo en un disco de acero de una turbina de gas FV 448. Reiteraron que la confiabilidad del método dependía de la actividad electroquímica asociada con las picaduras, en vez del tamaño o la profundidad de las picaduras.

Sargeant *et al.* [14] mostraron que el uso de una microcomputadora comercial para controlar y procesar los datos colectados de las mediciones de SRET resultó en mejoras en varios aspectos, principalmente en la capacidad para manejar grandes cantidades de datos en línea en una manera controlada. Para el mismo material estudiado en su trabajo previo, el disco de acero de la turbina de gas FV 448 [13] mostraron las ventajas de usar especímenes cilíndricos. El registro de los rápidos cambios de potencial en sistemas muy activos fue

posible con el aparato que diseñaron. Demostraron que picaduras microscópicas podían ser detectadas en una etapa muy temprana, y la posibilidad de determinar y presentar picaduras individuales usando un software de control.

Trethewey *et al.* [16] obtuvieron la historia de la vida de una picadura en puntos específicos en un espécimen de acero inoxidable 304 sumergido en agua de mar. Mostraron que la densidad de corriente medida adyacente a una picadura activa excedía 300 veces aquella obtenida de un barrido potenciodinámico convencional la cual fue una máxima densidad de corriente de 0.8 mA/cm^2 . En otro artículo Trethewey *et al.* [69] mostraron las ventajas que en teoría debería dar el uso de una configuración de probeta diferencial sobre el sistema convencional de una sola punta. Los mismos autores indicaron que con el uso del SRET es posible estudiar la iniciación y desarrollo de una picadura, el comportamiento de un revestimiento de superficie, el desempeño de inhibidores, el desempeño de baterías, corrosión bajo condiciones hidrodinámicas además de corrosión inducida microbiológicamente y agrietamiento bajo corrosión y esfuerzo.

En 1996 Trethewey *et al.* [19] también obtuvieron la historia de la vida de una picadura en un acero inoxidable martensítico a diferentes potenciales aplicados usando una técnica de mapeo de área. Con el uso de un factor de calibración obtenido de las mediciones del potencial óhmico generado por una fuente puntual de corriente o probeta de punto en el espacio (PEE) fueron capaces de reportar densidades de corriente localizadas asociadas con el crecimiento de picaduras activas. No obstante enfatizaron el hecho de que en todas las mediciones realizadas, no parecía haber una relación directa entre la densidad de corriente medida y el tamaño y geometría de la picadura lo cual respaldó los resultados previamente reportados por Isaacs [4] y por Bates *et al.* [13].

Recientemente las mediciones de SRET han sido aplicadas al estudio de la fractura asistida por el medio ambiente de aceros inoxidables poniendo especial atención a las etapas iniciales del daño. Akid [70] evaluó el efecto del esfuerzo sobre la propagación de la picadura en aceros inoxidables en solución de NaCl. Demostró que la aplicación de un esfuerzo por debajo del esfuerzo de cedencia induce la iniciación de picaduras en una probeta sometida a un potencial por debajo del potencial de picado. Mostró que la magnitud de la actividad de corrosión aumentaba con cada aplicación del esfuerzo, y cuando el esfuerzo cíclico fue detenido, la corrosión por picaduras continuó.

En el presente trabajo, el modelo de electrodo cilíndrico giratorio de un equipo SRET comercial fue utilizado para el estudio de la actividad electroquímica generada de la corrosión localizada (picadura) de dos aceros inoxidable en tres diferentes electrolitos conteniendo cloruros. El método ha mostrado la capacidad de detectar los cambios en la actividad localizada durante el inicio y crecimiento de picaduras en especímenes sumergidos dentro de electrolitos muy agresivos (agua de mar natural, NaCl 3.5% en peso y FeCl₃ 1 M). La intención principal es demostrar la capacidad del mencionado equipo para realizar determinaciones cuantitativas del proceso de disolución localizada.

Los principios de la operación del SRET están basados en lo siguiente:

Durante la corrosión localizada de un metal la carga electrónica generada por la reacción de disolución fluye del ánodo localizado a los sitios catódicos a través del metal. La alta conductividad electrónica del metal induce una despreciable diferencia de potencial óhmico en el metal, así la superficie del metal que se corroe puede ser considerada como un plano de potencial constante. No obstante dentro del electrolito acuoso en contacto con el metal que se corroe el flujo iónico que se desarrolla para completar la celda de corrosión produce gradientes de potencial óhmico debido a la baja conductividad eléctrica del electrolito. Como se muestra en la figura 1.3, estos gradientes de potencial pueden ser descritos como una serie de líneas de iso-potencial que caen en dirección perpendicular a las líneas del flujo de corriente iónica. A fin de estudiar la cinética de la corrosión localizada en sus varias formas es necesario usar técnicas electroquímicas, que midan las variaciones en la actividad electroquímica en la superficie del metal, originadas por el ataque localizado. La actividad puede ser evaluada en términos de la corriente que emana de los sitios que sufren de disolución local. Realizando un barrido con un electrodo de referencia no-polarizable con una punta capilar paralela y muy cerca de la superficie del metal, se pueden medir los gradientes de potencial óhmico generados en el electrolito por corrientes anódicas localizadas.

Se debe enfatizar que el SRET no mide directamente las variaciones del potencial de corrosión E_{corr} cerca de la superficie del metal, sino responde a los gradientes de potencial óhmico originados por el flujo iónico en la solución. Los grandes avances en computación y en componentes microelectrónicos que se han dado en la última década propició mejoras y optimización de los equipos SRET comerciales. Hoy en día los equipos comerciales son capaces de medir potenciales micro-galvánicos que existen de manera local en la superficie de materiales que sufren de ataque localizado. El SRET es un poderoso sistema que permite

que en tiempo real la actividad electroquímica localizada sea detectada y cuantificada completamente.

De la ecuación de Laplace y la ley de Ohm la distribución teórica de la corriente iónica y del potencial en el electrólito pueden ser determinadas.

$$\nabla^2 E = 0 \quad \text{Ecu. 1.1}$$

$$i = -\kappa \nabla E \quad \text{Ecu. 1.2}$$

donde i es la corriente, κ es el conductividad de la solución y E es el potencial eléctrico.

Las soluciones analíticas a este problema no son posibles excepto para los casos más simples en los cuales algunas condiciones específicas son asumidas. Por ejemplo, está el caso de una fuente de corriente puntual la cual está situada a una altura de $z = 0$ en un plano no-conductor (x, y) en un sistema de coordenada rectangular y con un drenado de corriente al infinito. Bajo estas condiciones, puede ser mostrado que el potencial en el punto (x, y, z) en el electrólito es inversamente proporcional a la distancia desde la fuente de corriente puntual [18,21] y esta dado por la ecuación 1.3.

$$E = \frac{i}{2\kappa\pi(x^2 + y^2 + z^2)^{0.5}} \quad \text{Ecu. 1.3}$$

El potencial máximo de un punto en el electrólito en la posición $(z, 0, 0)$, esto es, directamente encima de la fuente de corriente puntual y a la altura z desde el plano está dado por:

$$E_{\max} = \frac{i}{2\kappa\pi z} \quad \text{Ecu. 1.4}$$

La ecuación 1.4 muestra el efecto de la conductividad del electrólito sobre la respuesta del SRET a formas altamente localizadas de fuentes de corriente. Además es la base teórica de lo que ha sido llamado la calibración del punto en el espacio (PEE).

De la ecuación 1.4 y la ley de Ohm es posible determinar teóricamente el ancho de la distribución de potencial a la mitad de la altura máxima de la señal registrada (ancho de la mitad del máximo o AMM), esto es, cuando $E = 0.5 E_{\max}$, el cual está dado por la ecuación 1.5.

$$AMM = 3.46z$$

Ecu. 1.5

La ecuación 1.5 implica la resolución máxima teórica del SRET, la cual establece que será difícil detectar dos fuentes de corriente puntual si la separación entre ellas es menor que el valor del AMM. En la mayoría de los casos durante las mediciones de SRET la micropunta del electrodo es escaneada a distancias por encima de la superficie que se corroe de alrededor de 100 μm lo que implica una resolución espacial teórica de 346 μm .

Trethewey *et al.* [16] llevaron a cabo mediciones de las densidades de corrosión localizadas en aceros inoxidables 304 con un instrumento de SRET diseñado comercialmente, en el cual la punta del microelectrodo de platino de la probeta de barrido doble fue posicionada a una distancia de 20 μm de la superficie que se corroía. Considerando que la presencia del microelectrodo posicionado a esta corta distancia del suministro de corriente no perturba la distribución de potencial en el electrolito, puede ser esperada una resolución espacial teórica de 69.2 μm .

El otro parámetro importante en las mediciones de SRET es la sensibilidad del equipo, la cual es significativamente determinada por el diseño de la probeta.

Las mejoras realizadas en los equipos SRET lo hacen una herramienta prometedora para el estudio de procesos de corrosión localizada, y en el presente trabajo fue usada para estudiar el cambio en los gradientes de potencial en la solución generados por picaduras en aceros inoxidables. Se ha reportado que una importante mejora en la sensibilidad y resolución de las técnicas de barrido con microelectrodos de referencia se ha logrado por el uso de un microelectrodo vibratorio. El uso de probetas vibratorias ha sido reportado desde principios de 1970 para estudios en el campo de la biología celular para medir las densidades de corrientes eléctricas relativamente cerca de células vivientes individuales [6].

La versión moderna de la técnica de barrido con electrodo vibratorio involucra nuevamente un pseudo-electrodo de referencia con una micropunta la cual se hace vibrar en dirección perpendicular a la superficie bajo estudio. El microelectrodo vibratorio se mueve en el plano paralelo a la superficie metálica completando así un barrido. McMurray *et al.* [21], da una descripción básica de los principios del SVET y compara las dos técnicas SRET y SVET para el estudio de la corrosión localizada.

Se debe puntualizar que teóricamente la resolución del SVET es 2 veces mejor que la del SRET. Isaacs [71], determinó la relación entre las fluctuaciones de los potenciales y la iniciación del agrietamiento por corrosión y esfuerzo en aceros inoxidables tipo 304 sensibilizados usando el SVET. Reportó la detección de corrientes que venían del crecimiento de grietas por corrosión y esfuerzo en el acero inoxidable sensitizado. La iniciación y pasivación de grietas en acero inoxidable 304 en una solución de tiosulfato pudieron ser determinadas con el registro continuo de los gradientes de potencial óhmico inducidos por flujo iónico.

Xiang-Chun Jiang *et al.* [72] identificó las variaciones locales en la concentración de cromo en zonas ricas en Fe de decenas de micrómetros usando la técnica de barrido con electrodo vibratorio (SVET) durante el estudio del comportamiento electroquímico de acero envejecido en H_2SO_4 conteniendo KSCN. Usaron reactivación potenciocinética electroquímica y SVET y observaron el comportamiento de reactivación. La proporción de reactivación fue obtenida por deconvolución de los picos de disolución activos basados en las mediciones de SVET.

1.4 Ruido Electroquímico

La medición de ruido electroquímico (RE) para estudios de corrosión fue descrita primero por Iverson en 1968 [73], mientras que Tyagai utilizó la técnica de RE en ingeniería electroquímica al mismo tiempo [74,75]. Los primeros estudios de RE se centraron en el análisis de las fluctuaciones en el potencial electroquímico [76-79]; posteriormente, se observó que las fluctuaciones en la corriente también podían ser estudiadas [80-82]. Las investigaciones en esa etapa de desarrollo de la técnica de RE se enfocaron principalmente en el registro preciso y en el análisis detallado de los eventos que involucraban transitorios individuales, principalmente aquellos asociados con la aparición de picaduras metaestables [83]. Después, se observó que la combinación de ruido en potencial y ruido en corriente es más poderosa que las mediciones individuales, y varios investigadores analizaron el método de resistencia de ruido electroquímico y luego la impedancia en ruido electroquímico. Estas técnicas fueron inicialmente reportadas en una patente obtenida por Eden, y colaboradores [84].

El RE en potencial es medido como la fluctuación en potencial de un electrodo de trabajo con respecto a un electrodo de referencia o como la fluctuación en la diferencia de potencial entre dos electrodos de trabajo nominalmente idénticos. La medición es correcta, aunque se debe tener cuidado para evitar varios problemas, tal como ruido del instrumento y ruidos externos, aliasing, y cuantificación [85]. El RE en corriente puede ser medido como la corriente para un solo electrodo de trabajo que es mantenido a un potencial fijo. Si el ruido en corriente es monitoreado como la corriente entre dos electrodos nominalmente idénticos, entonces el ruido en potencial del par de electrodos de trabajo puede ser medido con respecto a un electrodo de referencia o a un tercer electrodo de trabajo. Éste es ahora el método estándar usado para medir RE. Tiene la ventaja de medir simultáneamente el ruido en corriente y en potencial, y ambas mediciones relacionadas al mismo par de electrodos de trabajo. El último punto es solo parcialmente correcto si un tercer electrodo de trabajo es usado como el electrodo de referencia ya que el ruido en potencial del último puede dominar la medición (debido a que este usualmente tiene un área más pequeña que el área combinada de los dos electrodos de medición de la corriente) [86].

Las fuentes de RE dependen de las circunstancias particulares del proceso de corrosión. Éstos pueden ser: (1) el resultado de efectos mecánicos, como durante la propagación de grietas por corrosión y esfuerzo y abrasión de la superficie metálica por partículas; (2) el resultado de efectos químicos, tal como la adsorción de cloruros sobre la película pasiva conduciendo a la ruptura y repasivación de la película durante la iniciación de la picadura; o (3) el crecimiento y separación de burbujas de hidrógeno durante la disolución activa en soluciones ácidas. En todos los casos, procesos estocásticos están involucrados; es decir eventos que ocurren de manera natural tienen lugar de manera aleatoria a través de la superficie que se está corroyendo y de manera aleatoria durante todo el período de medición [87].

La picadura es un proceso estocástico, y el análisis de ruido ha proporcionado un conocimiento más grande de las etapas de iniciación y propagación. En particular, el análisis de transitorios individuales de ruido es un método útil de investigación para el estudio de los mecanismos fundamentales de la corrosión. Los eventos de iniciación son observados como transitorios de corta vida. En algunos casos, los transitorios pueden continuar y dar origen a picaduras inestables o metaestables de vida limitada. Solamente un pequeño número de eventos de iniciación continúan para formar picaduras estables.

La mayoría de las picaduras inestables y estables sobre acero inoxidable crecen de un evento de iniciación, las cuales comienzan a repasivarse, pero entonces parecen continuar por un proceso adicional de reactivación; la recuperación parcial en el potencial cesa cuando la disolución anódica del metal se reanuda. Las picaduras metaestables tienen solamente una vida limitada y se repasivan dentro de unos pocos segundos; las picaduras estables continúan creciendo hasta algunos minutos. Incluso las picaduras estables tienen una vida finita. Hay, por lo tanto, probabilidades asociadas con el nacimiento y muerte de los transitorios iniciales y las picaduras metaestables y estables. La forma del transitorio inicial y otros transitorios típicos de picaduras inestables y estables es tema de interés en investigación de RE.

El análisis de las relaciones de corriente y potencial [88] de una picadura en crecimiento estable, muestra que a potencial de circuito abierto, la picadura no es accionada por un efecto de IR, como en experimentos potencioestáticos, sino por el ambiente local retenido. En este contexto, es importante notar las observaciones de Cavalcanti [89], quien demostró la presencia de una película pasiva preexistente a través de la boca de una picadura, y también el trabajo más reciente de Burstein *et al.* [90,91,92] en el cual los transitorios de inicio y metaestables son consistentes con la ausencia o presencia de la película pasiva original. La cobertura parcial de la boca de una picadura parece tener una participación importante en el control del proceso de difusión en el incipiente ambiente de la picadura. Este ambiente local de hecho determina la vida de la picadura y el tipo de transitorio de ruido observado. Este tipo de modelo de película retenida es confirmado por estudios de picadura en UMIST [88] realizados bajo condiciones de flujo turbulento que mostraron que algunas picaduras estables (propagándose) pueden ser prematuramente terminadas por penetración en forma de remolino del electrolito en la picadura desde el líquido circundante.

Dawson opina que los transitorios de iniciación son debidos a eventos locales de ruptura de la película [93]; el RE de corrosión por picaduras es disparado mecánicamente. Este concepto está basado en el modelo electrostrictivo sugerido por Sato [94] en el que fuerzas internas generadas dentro de la película son liberadas por la ruptura de la película. El mecanismo total involucra la adsorción de iones cloruro cargados negativamente, y esta adsorción se incrementa a medida que el potencial del electrodo asciende hacia el potencial de picado. El cambio en la adsorción afecta la tensión de superficie de la película la cual de hecho cambia la presión dentro de la película. Un evento de ruptura de película que ocurre

en un área de alta adsorción de cloruro (o isla de sal) tiene una probabilidad más grande de continuar a una picadura metaestable o estable. Otros autores han considerado procesos de difusión asociados con la formación de islas de sal [95].

Las mediciones de RE en picaduras, ya sea por análisis de transitorios individuales o una serie de transitorios, es capaz de proveer información detallada sobre los procesos fundamentales involucrados. Los procesos estocásticos son influenciados por factores tales como la edad y grosor de la película pasiva, la composición del ambiente, el potencial del electrodo, restricciones de difusión como resultado de la geometría de la picadura, y aumento del flujo en ambientes turbulentos.

La corrosión por hendidura en acero inoxidable es típicamente observada como picadura, pero con la disolución anódica asistida por la difusión restringida producida por la geometría de la hendidura. La ruptura inicial de la película ocurre dentro de la hendidura, y luego, siempre que el potencial de corrosión sea lo suficientemente anódico, la disolución del metal continuará como un gran transitorio de corriente [96,97,98,99]. Este transitorio de ruido es similar a aquel producido por una picadura estable pero con una vida prolongada que continúa sobre un número de horas.

CAPÍTULO II

Metodología

2.1 Introducción

Como se estableció previamente, el objetivo principal del presente estudio es determinar cuantitativamente la actividad electroquímica originada en procesos de corrosión localizada, picaduras, en aceros inoxidable en electrolitos de diferente conductividad mediante la técnica de barrido con electrodos de referencia conocida como SRET (Scanning Reference Electrode Technique). La actividad electroquímica detectada por el SRET es comparada con los resultados obtenidos del perfil de profundidad de picaduras, cronoamperometrías, y ruido electroquímico con la finalidad de determinar si el equipo SRET es capaz de tasar cuantitativamente un proceso de corrosión localizada.

Los materiales usados en esta investigación fueron aceros inoxidables austeníticos grado 304 y 316L. A fin de lograr este objetivo se realizaron diversas actividades durante el desarrollo del trabajo experimental, las cuales incluyeron: a) caracterización de la microestructura de los materiales ensayados, b) determinación del efecto de los principales parámetros experimentales (conductividad de la solución, distancia de separación y velocidad de rotación) sobre la sensibilidad y resolución de la técnica SRET, c) generación de picaduras tanto en condiciones potencioestáticas como a potencial de circuito abierto, d) determinación del perfil de profundidad de las picaduras generadas potencioestáticamente y a potencial de circuito abierto, y finalmente e) realización de mediciones simultáneas de SRET y Ruido Electroquímico.

La caracterización de la microestructura fue realizada usando un Microscopio Metalográfico Invertido (MMI) acoplado con un sistema de análisis de imagen. Un método electrolítico de ataque fue usado para revelar la microestructura de los aceros inoxidables. Las pruebas electroquímicas fueron realizadas en las muestras con la finalidad de evaluar los parámetros electroquímicos asociados con el comportamiento de corrosión por picadura de estos aceros en electrolitos de diferente conductividad.

El equipo SRET utilizado fue el modelo SR100 de una marca comercial el cual involucra un electrodo de trabajo rotatorio, el cual será descrito en las siguientes secciones. El efecto de los principales parámetros experimentales sobre la señal detectada por el SRET fue realizado usando una Fuente de Corriente Puntual (FCP), rotando a una velocidad constante, a través de la cual se hizo pasar una corriente conocida. Los gradientes de potencial óhmico generados por el flujo iónico inducido por la corriente aplicada fueron detectados por la punta de platino de la probeta de señal del SRET. Este procedimiento fue realizado en electrólitos de diferente conductividad incrementando la corriente aplicada, la distancia de separación entre la FCP y la punta de platino de la probeta de señal del SRET, y la velocidad de rotación de la FCP.

La polarización potencioestática anódica para generar picaduras fue realizada en dos diferentes potenciales: a) a un potencial por arriba del potencial de picado (E_p) para inducir la formación de picaduras e inmediatamente después el potencial fue cambiado a b) un potencial por debajo del E_p para el crecimiento de las picaduras formadas inicialmente. Las soluciones de ensayo fueron NaCl al 3.5% en peso y Agua de Mar Natural. Este procedimiento para generar picaduras fue descrito por Zhou y Turnbull [100,101] y por J. González-Sánchez [102], obteniendo picaduras con una morfología semielíptica.

De la integración del área bajo la curva de las cronoamperometrías resultantes de la polarización potencioestática anódica fue obtenida la carga correspondiente a la(s) picadura(s) inducida(s) y a través de la Ley de Faraday fue obtenida la cantidad de material disuelto. Así mismo, especímenes de los aceros inoxidable fueron introducidos en una solución de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1M sin polarizarlos (a potencial de circuito abierto), esto con la finalidad de que se induzcan, y posteriormente crezcan, picaduras bajo esas condiciones.

La profundidad de las picaduras inducidas tanto potencioestáticamente como las inducidas de manera natural fue determinada mediante un método mecánico de remoción de material por capas, obteniendo de estos resultados la ley empírica de crecimiento de picaduras en función del tiempo de polarización en los diferentes electrólitos de ensayo. Para la determinación de la profundidad de las picaduras se utilizó un Durómetro Vickers y un Microscopio Metalográfico Invertido. Con el Durómetro Vickers se realizaron las indentaciones necesarias para determinar la profundidad de las picaduras y con el Microscopio se realizaron las mediciones de la profundidad de las indentaciones realizadas.

Con la finalidad de dilucidar si el SRET es capaz de tasar cuantitativamente la actividad electroquímica resultante de un proceso de corrosión localizado se realizaron mediciones simultáneas de SRET y polarización potencioestática anódica y mediciones de SRET y Ruido Electroquímico (RE). Estas mediciones se realizaron bajo las condiciones hidrodinámicas impuestas por las condiciones de operación del SRET. El material utilizado fue el acero inoxidable 304 debido a su mayor susceptibilidad a la corrosión localizada en comparación al acero inoxidable 316L. Estas pruebas se realizaron en dos diferentes condiciones: a) a potencial de circuito abierto en la solución de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1M, y b) bajo control potencioestático en agua de mar natural y en una solución de NaCl 3.5% en peso. La inducción y crecimiento de picaduras en condiciones hidrodinámicas fue más difícil que en condiciones estacionarias, la mayoría de las veces predominando la corrosión por hendiduras.

2.2 Materiales de estudio

Como ya fue mencionado, los materiales usados en el trabajo experimental fueron dos diferentes aceros inoxidables austeníticos, el UNS S30400 (304 SS) y el UNS S31603 (316L SS), aceros “resistentes a la corrosión”. El fabricante y el proveedor de los aceros indican una condición de laminado en caliente, recocido y decapado (condición de recibido) para los dos aceros inoxidables.

2.2.1 Composición química

La composición química de los aceros inoxidables es mostrada en la Tabla 2.1 como es reportada por el fabricante.

Material	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Co	N
S30400	0.019	0.39	1.40	0.025	0.001	18.30	-	9.07	0.12	0.054
S31603	0.020	0.49	1.28	0.029	0.003	17.13	2.09	11.19	0.16	0.032

2.2.2 Caracterización de la microestructura

La microestructura de los aceros inoxidable UNS S30400 y UNS S31603 en la condición de recibido fue determinada por estudios de metalografía. Un Microscopio Metalográfico Invertido Olympus y un sistema de análisis de imagen fueron usados para medir el tamaño de grano promedio de los aceros austeníticos.

El lijado de los especímenes fue llevado a cabo usando papel de carburo de silicio de tamaño de grano 320, 400, 600, 800 y 1200 lubricados con agua. El pulido fue realizado en tres etapas, iniciando con un pulido rugoso con una pasta abrasiva de diamante de 6 μm seguida por una segunda etapa de pulido usando una pasta abrasiva de diamante de 1 μm y finalmente con una solución coloidal de silicio.

El método de ataque seleccionado para los aceros fue el electrolítico, el cual da los mejores resultados cuando es comparado con los métodos no-electrolíticos propuestos en la literatura [103, 104]. Fue utilizada la misma solución de ataque y procedimiento en ambos aceros inoxidable. El voltaje aplicado fue de 200 mV de Corriente Directa (CD) y el tiempo de ataque electrolítico fue de 5 segundos para el caso del 304 y de 10 segundos para el acero inoxidable 316L. El ataque de las muestras fue llevado a cabo inmediatamente después de terminada la preparación de la superficie (pulido a un acabado de superficie de 1 μm), de la siguiente manera:

Composición de la solución de ataque químico: 60 ml de HNO_3 , 40 ml de H_2O .

Una barra de grafito fue usada como el cátodo, el voltaje aplicado (en CD) fue de 0.2V para el acero 304 y de 0.5V para el acero 316L durante periodos de 5 segundos, hasta que una buena resolución fue obtenida, esto es, evitando la formación de picaduras. El tiempo máximo usado fue de 5 segundos para el acero inoxidable 304 y de 10 segundos para el acero inoxidable 316.

Un microscopio óptico y un sistema de análisis de imagen fue usado para estudiar la microestructura, y el tamaño promedio del grano de los dos aceros inoxidable fue obtenido siguiendo el estándar ASTM E 112 - 88 [105], Lineal Intercept Procedure.

2.3 Efecto de las principales variables experimentales sobre la sensibilidad y resolución de las mediciones con SRET

El principal objetivo del uso del SRET en esta investigación fue tasar la actividad electroquímica localizada involucrada en la corrosión por picaduras en términos de densidad de corriente. A fin de determinar la densidad de corriente localizada directamente de las mediciones de SRET se llevó a cabo una serie de experimentos con el SRET variando la conductividad de los electrolitos, la distancia de separación entre la FCP y la punta de platino frontal de la probeta del SRET y la velocidad de rotación del electrodo de trabajo (principales condiciones electroquímicas del sistema y variables que afectan la magnitud de la señal detectada por el SRET [71]). Estos experimentos fueron realizados usando el principio del "Punto – En el – Espacio" activo por el cual una corriente conocida es pasada a través de un electrodo de área de sección transversal conocida. La señal medida en la probeta del SRET puede entonces ser usada como factor de calibración para la densidad de corriente detectada en la solución siempre y cuando idénticas condiciones experimentales prevalezcan durante la prueba de corrosión. Dado que el efecto de estas variables experimentales sobre la señal detectada por el SRET es fundamental para el aspecto cuantitativo del equipo, un espacio importante será dedicado en este trabajo para su discusión y validación.

2.3.1 Descripción general

El presente estudio fue realizado usando un equipo SRET de electrodo de trabajo rotatorio modelo SR100, Figura 2.1, el cual es ilustrado esquemáticamente en la Figura 2.2. Consiste de una celda de corrosión convencional de tres electrodos con los electrodos de referencia y auxiliar conectados a un potencióstato el cual controla la polarización en CD del electrodo de trabajo. Un espécimen cilíndrico (en la forma de tubo sellado o barra) sumergido en el electrolito es configurado como el electrodo de trabajo y es rotado a velocidades de 1 - 250 rpm por un motor de paso de arrastre indirecto controlado por computadora. Un dispositivo de disparo óptico instalado sobre el eje del motor suministra pulsos sincronizados para el programa de colección de datos y permite la identificación precisa de la posición sobre la superficie del espécimen. Un punto muy importante que se debe tener presente es que el SRET detecta los gradientes de potencial óhmico en un electrolito generados por el flujo iónico originado por un proceso electroquímico localizado.



Figura 2.1 Equipo SRET Modelo SR100 usado en este estudio.

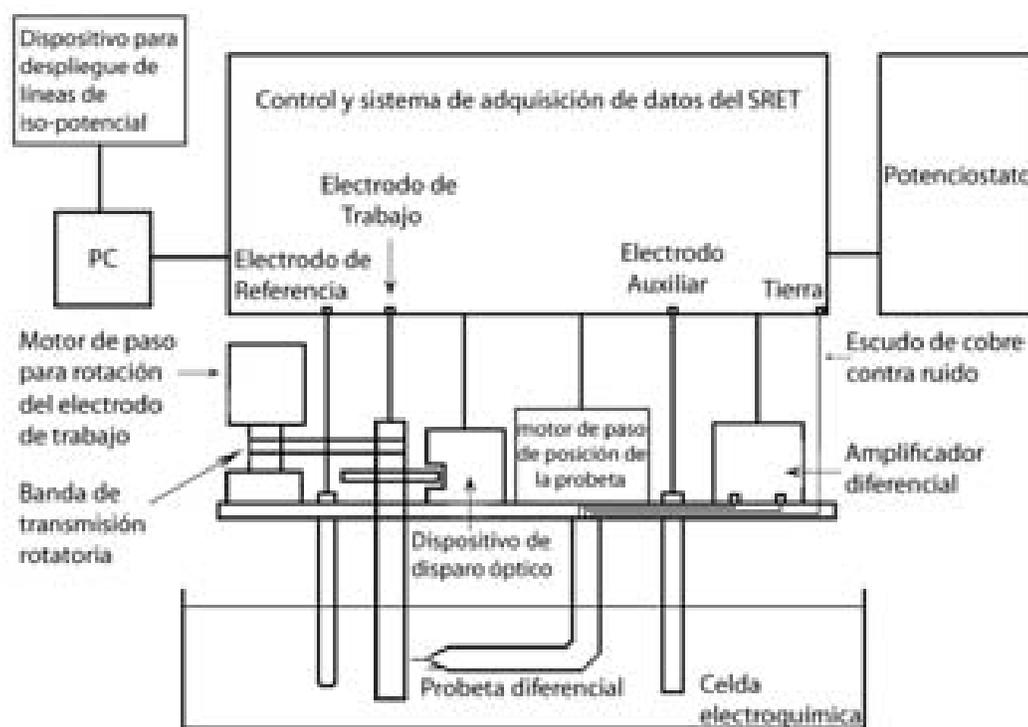


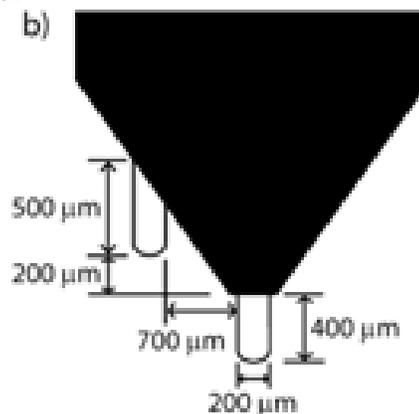
Figura 2.2 Diagrama esquemático del equipo SRET Modelo SR100.

Una característica importante del diseño es la probeta de medición del SRET (Figura 2.3a), la cual consta de un par de electrodos de platino de $200\ \mu\text{m}$ de diámetro, uno más cerca de la superficie del espécimen que el otro y separados por algunos cientos de micrómetros. En la figura 2.3b se presenta el arreglo espacial, diámetro y dimensiones de las puntas de

platino de la probeta diferencial del SRET utilizada en el presente estudio. Todos los experimentos realizados en este estudio fueron llevados a cabo sin someter las puntas de platino a ningún tipo de tratamiento electrolítico. La punta de platino del frente detecta el campo eléctrico creado por el flujo iónico cerca de la superficie del electrodo de trabajo, mientras la punta de platino trasera detecta el ruido en el seno del electrólito. La información de salida de los electrodos de platino es ingresada a un amplificador diferencial acoplado de corriente alterna antes de ser digitalizada en una forma que la computadora pueda usar y presentar. La unidad de control, además de monitorear la señal de corrosión detectada, el impulso disparador, el voltaje del potencióstato y la corriente de corrosión, alberga el suministro de energía y la tarjeta de control del motor de paso. El equipo completo, utilizado en el presente estudio, es controlado por una computadora PC en ambiente MS DOS.



Figura 2.3 a) La probeta diferencial del SRET con electrodos de platino en el fondo a la derecha. **b)** Arreglo de las puntas platino de la probeta del SRET utilizada en el presente estudio. La figura b) no está a escala.



El SRET modelo SR100 puede realizar dos tipos de barrido: un barrido de línea y un barrido de mapa del área.

En el modo de barrido de línea, la probeta del SRET es posicionada a una distancia de separación fija con respecto a la superficie del electrodo de trabajo cilíndrico que esta rotando, detectando la actividad electroquímica a lo largo de toda la circunferencia del electrodo de trabajo o en una sección específica de la circunferencia. Durante un barrido de línea el SRET muestrea 512 puntos, presentando los datos en una gráfica de la magnitud de la señal detectada por el SRET, en mV, versus distancia circunferencial barrida, en μm (Figura 2.4a).

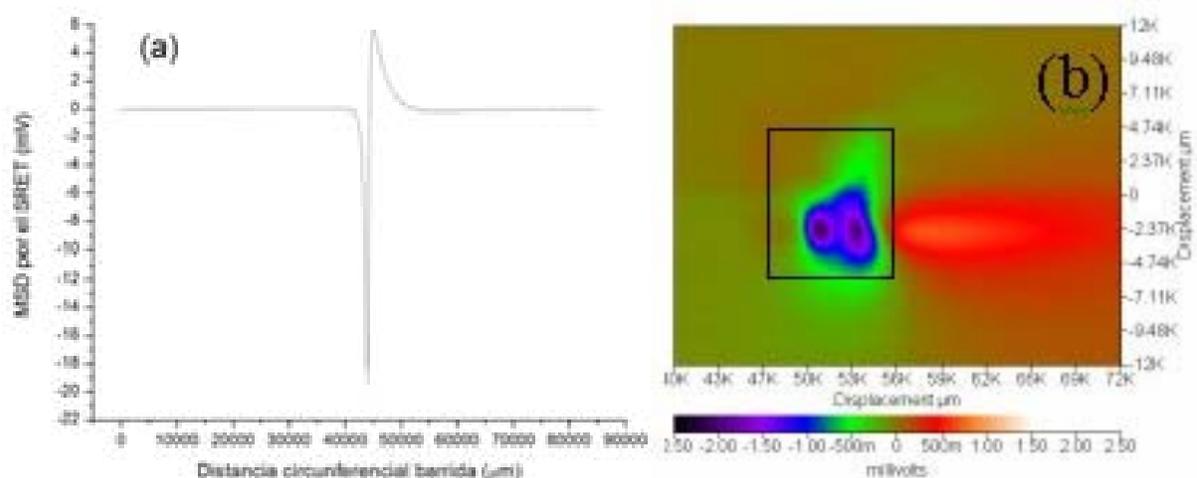


Figura 2.4 Mediciones realizadas por el SRET: a) barrido de línea y b) barrido de mapa del área.

En el modo de barrido de mapa del área, la probeta del SRET escanea verticalmente una sección correspondiente a $\frac{3}{4}$ partes del desplazamiento horizontal seleccionado. El barrido comienza desplazando la probeta del SRET verticalmente hacia arriba $\frac{3}{8}$ partes del desplazamiento horizontal (la mitad del barrido vertical total). En ese punto el SRET realiza un barrido de línea. A continuación la probeta del SRET es desplazada verticalmente hacia abajo, mediante un motor de paso, a una nueva posición donde se realiza un nuevo barrido de línea. Este procedimiento se realiza 384 veces a distancias proporcionales a lo largo de todo el desplazamiento vertical, obteniendo de esta manera un mapa del área (Figura 2.4b). Un mapa del área tarda como mínimo 5 minutos en completarse, tiempo en el cual la actividad electroquímica localizada puede cambiar drásticamente como se verá en los resultados obtenidos de los barridos de línea. Debido a esto no fueron realizadas mediciones de SRET en el modo de barrido de mapa del área.

2.3.2 Variables de prueba

La influencia de las siguientes variables fue evaluada:

- conductividad del electrolito,
- distancia probeta del SRET a la FCP: distancia de separación entre la punta de platino frontal de la probeta diferencial del SRET y la superficie del microdisco de oro de la FCP, y
- velocidad de rotación del espécimen de la FCP (electrodo de trabajo).

La ecuación 1.4 indica que la conductividad de un electrólito tiene un efecto negativo en la magnitud de la señal detectada por el SRET. El rango de conductividades de los electrólitos usados fue de 14 $\mu\text{S/cm}$ hasta 93.2 mS/cm. En la preparación de las soluciones de NaCl y FeCl_3 se utilizó reactivo de grado analítico. La conductividad y la temperatura fueron medidas utilizando un equipo marca ORION y el pH utilizando un pHmetro marca Corning. En la preparación de las soluciones fue utilizada agua desionizada con una conductividad de 2-3 $\mu\text{S/cm}$ y un pH de 6.12. Todos los experimentos fueron llevados a cabo a temperatura ambiente ($25\text{ }^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$) y en condiciones de exposición al aire libre. La concentración y conductividad de los 10 electrólitos utilizados en el presente estudio se listan en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Electrólitos utilizados en el presente estudio.	
Electrólito	Conductividad, κ (mS/cm)
NaCl 0.0001 M	0.014
NaCl 0.001 M	0.121
NaCl 0.01 M	1.172
NaCl 0.1 M	10.51
NaCl 1 M	85.6
NaCl al 3.5% en peso	55.8
Agua de Mar Natural	50.6
Agua de Mar Natural Esterilizada y Filtrada	50.9
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.05 M	15.55
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1 M	93.2

Al igual que para la conductividad, la ecuación 1.4 establece que la distancia de separación tiene un efecto negativo en la magnitud de la señal detectada por el SRET. La distancia de separación entre la punta de platino de la probeta de señal del SRET y la superficie del microdisco de oro de la FCP fue modificada desde 100 μm hasta 500 μm , en incrementos de 50 μm . La distancia de separación fue medida utilizando un microscopio viajero el cual tiene grabada una reglilla micrométrica en uno de sus objetivos con divisiones de 50 μm , la longitud total de la reglilla es de 5000 μm .

El SRET modelo SR100 utiliza electrodos de trabajo cilíndricos (en forma de barra sólida o de tubos huecos sellados), siendo las unidades de rotación expresadas en aquellas para velocidad angular, revoluciones por minuto (rpm). No obstante, los especímenes de la FCP y los electrodos de trabajo cilíndricos utilizados en esta investigación tienen diferentes diámetros. Esto significa que para dos electrodos de trabajo cilíndricos de diferente diámetro rotando a la misma velocidad angular (en rpm), la distancia recorrida por un punto específico sobre la superficie de los electrodos será diferente, y por consiguiente la

velocidad lineal (en cm/s). Debido a esta consideración fue decidido manejar como variable experimental la velocidad lineal en lugar de la velocidad angular. El utilizar como variable experimental la velocidad lineal en lugar de la velocidad angular da la ventaja de poder usar electrodos de trabajo de diferente diámetro. Las velocidades de rotación utilizadas fueron de 5 a 25 cm/s, en incrementos de 5 cm/s. El rango de operación de velocidades de rotación del SRET modelo SR100 va de 1 a 250 rpm, y se pueden utilizar electrodos de trabajo con diámetros de 5,000 hasta 30,000 μm (0.5 a 3 cm). Con este intervalo de velocidades y diámetros, la máxima velocidad del electrólito es 0.4 m/s, esta velocidad no es lo suficientemente grande para inducir flujo hidrodinámico turbulento en la capa límite, y por lo tanto ninguna evidencia del flujo del electrólito está clara en los resultados. Las distancias de separación entre la superficie del microdisco de oro de la FCP y la punta de platino delantera de la probeta del SRET y las velocidades de rotación de la FCP se listan en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3 Distancias de separación y velocidades utilizadas en el presente estudio.

Distancia de separación FCP – probeta del SRET	Velocidad de rotación de la FCP
100 μm	5 cm/s
150 μm	10 cm/s
200 μm	15 cm/s
250 μm	20 cm/s
300 μm	25 cm/s
350 μm	
400 μm	
450 μm	
500 μm	

2.3.3 El espécimen de la Fuente de Corriente Puntual (FCP)

La sensibilidad y resolución de la técnica SRET fue evaluada utilizando un microelectrodo de oro en forma de disco de área superficial conocida, el cual actúa como una Fuente de Corriente Puntual (FCP), a través del cual una corriente conocida fue pasada. El espécimen de la FCP, en forma de "L" (Figura 2.5), consiste de un alambre de cobre unido en su extremo inferior a un alambre de oro, ambos montados en un polímero aislante tal que solamente el área de la sección transversal de la cara plana del alambre de oro ($3.14 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$) fue expuesta al electrólito. El alambre de oro tiene un diámetro de 200 μm y una longitud aproximada de 3 mm, el diámetro del alambre de cobre es de aproximadamente 2 mm.

Algunos investigadores [13, 16, 19, 69, 106] usan el nombre de espécimen de Punto En el Espacio (PEE) para describir este electrodo microscópico. Cuando el microelectrodo de oro está sometido a polarización galvanostática y a rotación dentro del electrólito simula a un solo dipolo de micro-corriente.

**Figura 2.5**

Fuente de corriente puntual (FCP).

A pesar de que el microelectrodo en forma de disco no es un verdadero punto en el espacio de suministro de corriente, fue usado para evaluar el efecto de los principales parámetros experimentales sobre la señal detectada por el SRET. En la Figura 2.6 se puede observar una representación esquemática de los estos experimentos utilizando el espécimen de la Fuente de Corriente Puntual.

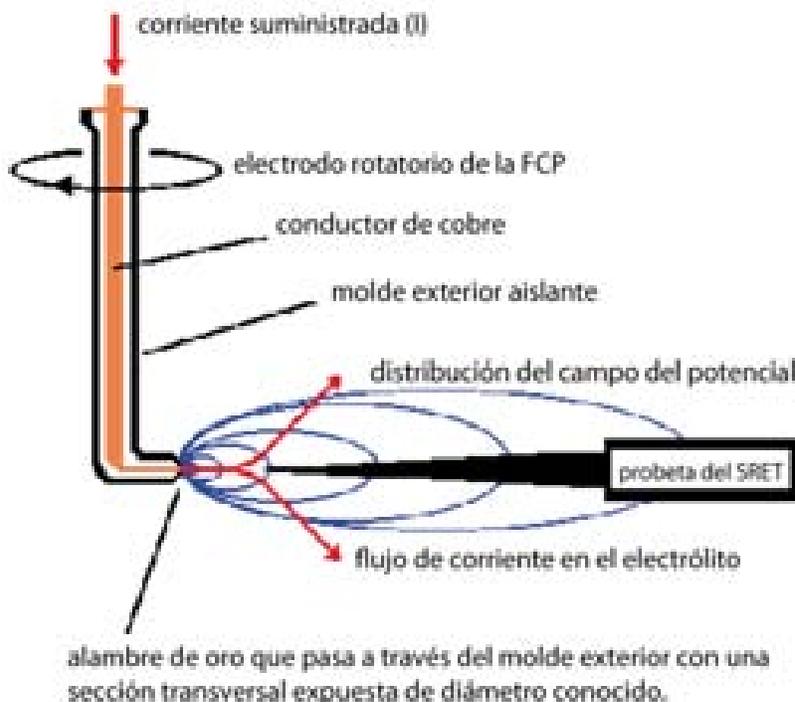


Figura 2.6 Representación esquemática de experimentos de SRET utilizando el espécimen de la FCP.

2.3.4 Efecto de la conductividad, distancia de separación y velocidad de rotación sobre la señal detectada por el SRET.

Todos los experimentos fueron realizados con el equipo SRET en el modo de barrido de línea, iniciando con el electrólito de menor conductividad, NaCl $1 \times 10^{-4} \text{M}$ ($\kappa = 14 \mu\text{S/cm}$). El espécimen de la FCP fue posicionado en el dispositivo de rotación del equipo SRET y la punta de platino delantera de la probeta de barrido del SRET fue colocada a una distancia de separación de $100 \mu\text{m}$ con respecto a la superficie del microdisco de oro de la FCP con ayuda de un microscopio viajero, Figura 2.7.

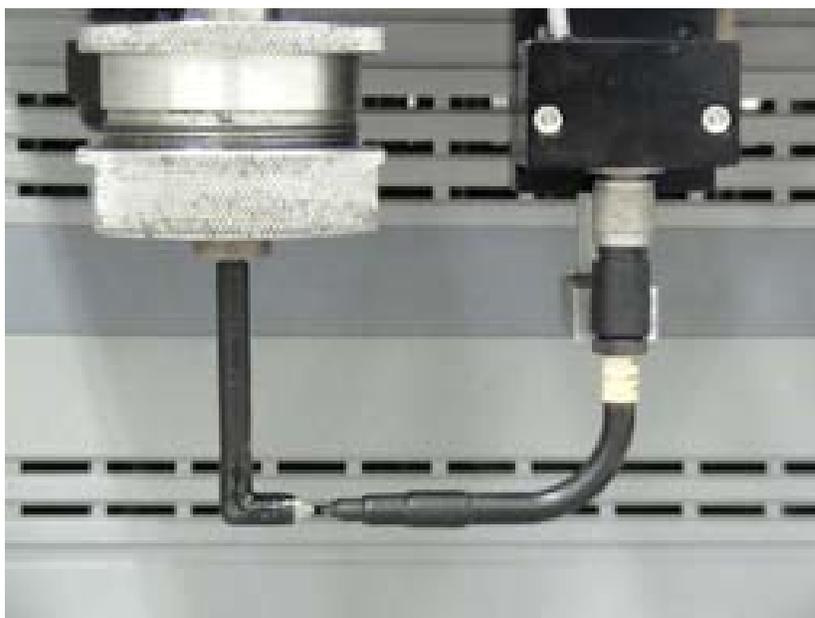


Figura 2.7

Configuración de la FCP y la probeta del SRET utilizadas durante los experimentos con el SRET.

Después de posicionar tanto al espécimen de la FCP como a la probeta del SRET, fue colocado un recipiente de vidrio de 3000 ml de capacidad en el equipo SRET y vertido el electrólito seleccionado hasta cubrir completamente al microdisco de oro de la FCP y a las puntas de platino de la probeta de medición. Previo a verter el electrólito, se introducen una serie de variables en el programa de control del SRET, estas incluyen el diámetro del espécimen de la FCP (en μm), la velocidad de rotación de la FCP (en rpm), el número de barridos de línea a realizar (máximo 20), y el tiempo entre cada barrido de línea (en segundos). La velocidad de rotación (en rpm) fue determinada en base a las dimensiones del espécimen de la FCP. El arreglo experimental para llevar a cabo los experimentos se presenta en la Figura 2.8.

**Figura 2.8**

Arreglo experimental de para llevar a cabo experimentos con el SRET.

El espécimen de la FCP fue rotado a una velocidad de 5 cm/s y una corriente anódica constante fue aplicada entre el microelectrodo de oro (electrodo de trabajo) y una barra de grafito (contra electrodo) mediante un Potenciostato/Galvanostato Modelo 273A EG&G PAR. La señal detectada por la probeta de barrido del SRET fue registrada en forma de un barrido de línea. En esta condición experimental fueron aplicadas diferentes corrientes anódicas al microdisco de oro. Para cada diferente corriente anódica aplicada al microdisco de oro fueron realizados 20 barridos de línea. Al término de esta secuencia de corrientes anódicas aplicadas al espécimen de la FCP, la superficie del microdisco de oro fue observada en un Microscopio Metalográfico. Si la superficie del microdisco de oro presentaba disolución, esta era lijada hasta obtener una superficie libre de defectos y determinada su nueva área.

A continuación, la probeta de barrido del SRET fue desplazada 50 μm más lejos de la superficie del microdisco de oro. En esta nueva posición de la probeta del SRET fueron aplicadas diferentes corrientes anódicas al microdisco de oro registrando la magnitud de la señal detectada en milivolts. Cuando fueron realizados todos los experimentos en función de la distancia de separación, fue incrementada la velocidad de rotación y repetido el mismo procedimiento descrito arriba. Después de realizar todos los experimentos en un electrolito específico se realizó el mismo procedimiento en un electrolito de una conductividad mayor que el anterior, y así sucesivamente en los restantes electrolitos.

2.3.5 Fabricación en laboratorio del espécimen de la FCP

Los experimentos con el SRET fueron iniciados con el electrólito de menor conductividad, NaCl $1 \times 10^{-4} \text{M}$ ($\kappa = 14 \mu\text{S/cm}$), continuando con un electrólito de una conductividad mayor que el anterior y así sucesivamente. Se observó que al incrementar la κ del electrólito se debía aplicar una corriente mayor al espécimen de la FCP para que la probeta del SRET pudiera detectar una señal. Así mismo, también se observó que al aumentar la corriente aplicada al microdisco de oro éste comenzó a sufrir disolución. Después de cada experimento fue observada la superficie del microdisco de oro en un Microscopio Metalográfico. La disolución fue prácticamente insignificante en el electrólito de más baja conductividad ($\kappa = 0.014 \text{ mS/cm}$), la cual fue siendo cada vez más severa con el incremento de la κ del electrólito. Como ya fue mencionado, cuando la superficie del microdisco de oro de la FCP presentó disolución, fue lijada con papel lija de grano de SiC 1200 hasta que la superficie quedo de nuevo libre de imperfecciones. Con este “nuevo” espécimen de la FCP se realizó el siguiente experimento y así sucesivamente.

Los primeros experimentos fueron realizados utilizando el espécimen de la FCP fabricado comercialmente por los fabricantes del SRET (Figura 2.9). Al utilizar electrólitos de mayor concentración la punta de oro de la FCP fue más lijada con la consecuente disminución de la longitud del alambre de oro. El equipo SRET modelo SR100 ha dejado de ser producido comercialmente, las versiones más modernas utilizan electrodos de trabajo planos, por lo tanto no existe la posibilidad de solicitar al fabricante nuevos especímenes de la FCP. Debido a lo anterior especímenes de la FCP fueron fabricados en el laboratorio del CICORR teniendo como base el diseño del espécimen de la FCP presentado en la Figura 2.9.



Figura 2.9
FCP comercial.

Dado que solo fue posible conseguir alambre de oro con un diámetro de $400\ \mu\text{m}$, a fin de obtener un alambre de oro de dimensiones similares a las del espécimen de la FCP fabricado comercialmente, el alambre de oro de $400\ \mu\text{m}$ fue adelgazado a un diámetro aproximado de $150 - 200\ \mu\text{m}$ utilizando un método de pulido electroquímico. La solución de ataque químico utilizada fue 50% de HCl, 35% de etanol y 15% de glicerol. El alambre de oro fue conectado a la terminal positiva de una fuente de poder y una barra de grafito a la terminal negativa. Tanto el alambre de oro como la barra de grafito fueron introducidos en la solución de ataque químico y un voltaje de $6 - 8$ Volts de Corriente Alterna (CA) fue aplicado entre ellos. El alambre de oro fue oscilado dentro y fuera de la solución de ataque hasta obtener el diámetro deseado. Sin embargo, los especímenes así obtenidos presentaban regiones cóncavas y otras convexas. Por lo tanto, el alambre de oro no tenía el mismo diámetro a lo largo de toda su longitud y por consiguiente variable área de sección transversal.

El alambre de oro así obtenido fue unido a un alambre de cobre mediante soldadura e introducidos en un molde de plástico. Se adicionó resina de poliéster no conductora dentro del molde y se dejó solidificar durante 48 horas, obteniendo de esta manera especímenes de la FCP para continuar las pruebas de calibración(Figura 2.10).



Figura 2.10 Especimen de la FCP fabricado en laboratorio.

2.4 Pruebas electroquímicas

Los experimentos electroquímicos fueron llevados a cabo a fin de determinar la susceptibilidad de los dos aceros inoxidable a la corrosión por picadura en electrolitos de diferente conductividad (Tabla 2.2). El valor del potencial de picado (E_p) fue el parámetro más importante a ser determinado de los experimentos potenciocinéticos. Su valor fue usado para determinar el nivel de la polarización anódica aplicada durante las pruebas de generación potenciostática de picaduras como es indicado en las siguientes secciones.

Especímenes del acero inoxidable 304 (en forma de barra) de 1.96 cm^2 de área de superficie de sección transversal y especímenes del acero inoxidable 316L (en forma de placa) de aproximadamente 1 cm^2 de área de superficie fueron encapsuladas en baquelita. El contacto eléctrico entre el espécimen y el equipo electroquímico fue hecho usando un tornillo galvanizado atornillado en un costado de la baquelita. El tornillo fue aislado con un revestimiento epóxico para evitar el contacto con el electrolito.

Las superficies de los especímenes fueron preparadas antes de hacer las pruebas de la siguiente manera: lijado en agua con papel de SiC de grano 320, 400, 600, 800 y finalmente 1200. Después del lijado la superficie del acero fue lavada con agua de-ionizada, secada con aire caliente y desengrasada con acetona, previo a la realización de las pruebas electroquímicas.

La celda experimental consistió de un recipiente de vidrio de 2000 ml de capacidad. Un electrodo de referencia de calomel saturado (ECS) y un contra electrodo de grafito fueron usados junto con el espécimen de acero inoxidable (electrodo de trabajo) en un arreglo convencional de celda de prueba de tres electrodos como se muestra en la Figura 2.11.

Las pruebas electroquímicas potenciocinéticas de los aceros inoxidables fueron llevadas a cabo usando un Potenciostato/Galvanostato Modelo 273A EG&G PAR controlado por computadora. Los datos de la prueba fueron procesados usando un software comercial.

La temperatura del electrolito fue controlada en $25 \text{ °C} \pm 1 \text{ °C}$. Durante las pruebas la celda electroquímica estaba abierta a la atmósfera y después de cada una de las pruebas electroquímicas la celda fue llenada con solución nueva.

**Figura 2.11**

Arreglo experimental para la realización de pruebas electroquímicas.

La intención de las pruebas electroquímicas de polarización potencioquinética fue evaluar el comportamiento catódico y anódico de los aceros en los diferentes electrólitos usados. Previo a la polarización potencioquinética, las muestras, una vez sumergidas, fueron sometidas a polarización catódica potencioestática durante 3 minutos a un potencial de 400 mV más negativo que el potencial de circuito abierto.

El sistema electroquímico fue entonces dejado a potencial de corrosión libre durante 60 minutos para permitir que el potencial de corrosión (E_{corr}) se estabilice. Una vez que el valor de E_{corr} para cada muestra se estabilizó (variación de potencial < 1 mV/min), la polarización potencioquinética fue comenzada desde un potencial de 250 mV por debajo del E_{corr} a una velocidad de barrido de potencial de 10 mV/minuto en dirección anódica.

La polarización fue continuada hasta que ocurrió la ruptura de la pasividad. Un incremento en la densidad de corriente de 2 órdenes de magnitud fue considerado como límite a fin de evitar la formación y el crecimiento de picaduras profundas en la superficie del espécimen. Para la evaluación del valor del potencial de picado por lo menos 3 pruebas fueron llevadas a cabo, cada una sobre una muestra diferente de los dos grados de acero inoxidable. Las pruebas en las cuales se desarrollaron hendiduras durante la polarización anódica fueron descartadas. La Tabla 2.4 presenta los valores de potencial de corrosión (E_{corr}) y de picado (E_p) obtenidos en diferentes electrólitos para los aceros inoxidables 304 y 316.

Tabla 2.4 Potencial de corrosión (E_{corr}) y de picado (E_p) de los aceros inoxidable S30400 y S31603 en los electrolitos de prueba.

	Conductividad κ (mS/cm)	UNS S30400		UNS S31603	
		E_{corr}	E_p	E_{corr}	E_p
		mV vs ECS			
NaCl 0.001 M	0.121	-62	426	-4	900
NaCl 0.01 M	1.172	-109	385	-48	706
NaCl 0.1 M	10.51	-186	330	-151	600
NaCl 1 M	85.6	-194	251	-302	279
NaCl al 3.5% en peso	55.8	-157	264	-199	476
Agua de Mar Natural	50.6	-249	328	-320	478
Agua de Mar Natural Esterilizada y Filtrada	50.9	-216	317	-227	531

2.5 Generación electroquímica de picaduras

2.5.1 Generación de picaduras en condiciones estacionarias

El objetivo de esta parte del trabajo experimental fue generar picaduras por corrosión, bajo control potencioestático, con profundidad y número controladas sobre los especímenes de acero inoxidable en dos diferentes electrolitos y obtener la ley de crecimiento de picaduras para las picaduras por corrosión inducidas. Las picaduras fueron inducidas sobre muestras estacionarias (no-rotando) de los aceros inoxidables 304 y 316L sumergidas en agua de mar natural y en NaCl 3.5% en peso. También se generaron picaduras por corrosión a potencial de circuito abierto sobre especímenes de los dos aceros inoxidables en una solución de cloruro férrico 1M, en condiciones estacionarias. La profundidad de las picaduras generadas fue medida usando una técnica de lijado metalográfico.

La superficie expuesta de los especímenes fue lijada en mojado hasta un acabado con grano de SiC 1200, enjuagada en agua destilada, secada con aire caliente y desengrasada con acetona. El área expuesta del electrodo de trabajo al electrolito fue de 1 cm^2 , la cual fue limitada aplicando un recubrimiento orgánico. Para los dos aceros fue de primordial importancia asegurar un estado uniforme de la superficie sobre toda el área expuesta para control de los sitios de iniciación de la picadura.

Las soluciones usadas fueron agua de mar natural y NaCl 3.5% en peso (control potencioestático) y cloruro férrico 1M (a potencial de circuito abierto) con las mismas características de aquellas usadas para las pruebas electroquímicas previas. La temperatura fue controlada en $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Una celda electroquímica de tres electrodos fue usada para generar las picaduras usando el mismo potencioestato con el que las pruebas electroquímicas previas fueron llevadas a cabo.

La metodología para inducir la generación y crecimiento de picaduras a un potencial anódico constante, así como para determinar la profundidad de las picaduras inducidas es descrita en detalle por varios autores [100-102]. Estos autores fueron capaces de generar picaduras de diferente profundidad controlando el potencial anódico aplicado en valores por encima del potencial de picado, seguido por un cambio en el potencial anódico a valores por debajo del potencial de picado.

De pruebas preliminares de generación de picaduras en las cuales diferentes combinaciones de potencial anódico vs tiempo fueron ensayados, fue escogida la combinación que produjo la nucleación controlada de la picadura y el crecimiento de la picadura estable.

La generación potencioestática de picaduras fue llevada a cabo utilizando una celda de corrosión convencional de tres electrodos, los especímenes de los dos aceros inoxidable fueron los electrodos de trabajo, una barra de grafito actuó como contra electrodo y un electrodo de calomel saturado como electrodo de referencia. La polarización fue realizada mediante un Potencioestato/Galvanostato Modelo 273A EG&G PAR controlado por computadora. Los datos de la prueba fueron procesados usando un software comercial.

La siguiente secuencia de polarización potencioestática fue aplicada para la generación electroquímica de picaduras en ambos grados de acero, la cual es mostrada esquemáticamente en la Figura 2.12 como una gráfica de potencial vs tiempo:

- a. Aplicación de un sobrepotencial catódico (η_c) de 500 mV vs ECS durante 3 minutos.
- b. Los especímenes fueron dejados sumergidos a potencial de circuito abierto durante 60 minutos, con la finalidad de alcanzar un potencial estable.

c. Polarización anódica por arriba del potencial de picado (E_p):

UNS S30400 { 400 mV vs ECS en NaCl 3.5% en peso durante 35s.
365 mV vs ECS en agua de mar natural durante 115s.

UNS S31603 { 675 mV vs ECS en NaCl 3.5% en peso durante 20s.
700 mV vs ECS en agua de mar natural durante 20s.

para inducir la iniciación de la picadura.

d. Polarización anódica por abajo del potencial de picado (E_p):

UNS S30400 { 200 mV vs ECS en NaCl 3.5% en peso.
300 mV vs ECS en agua de mar natural.

UNS S31603 { 400 mV vs ECS en NaCl 3.5% en peso.
425 mV vs ECS en agua de mar natural.

a fin de promover el crecimiento de la picadura sin la iniciación de nuevas picaduras. El tiempo de crecimiento de picaduras fue de 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 y 60 min.

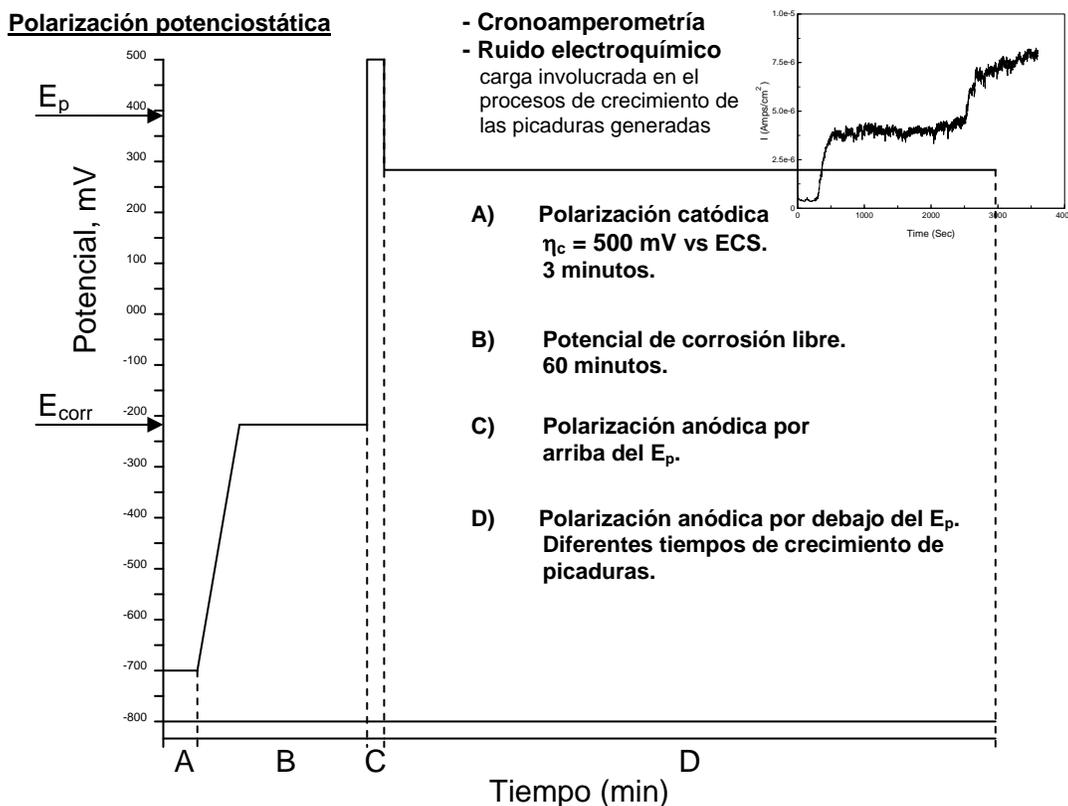


Figura 2.12 Método de generación de picaduras potencioestáticamente.

La polarización anódica a niveles de potencial por debajo del potencial de picado fue mantenida durante diferentes períodos de tiempo, que variaron desde 5 hasta 60 minutos, después de los cuales las muestras fueron retiradas del electrólito. Similares tiempos de inmersión fueron dejados los especímenes de los aceros inoxidable en la solución de cloruro férrico a potencial de circuito abierto.

Durante la polarización anódica la corriente generada en la superficie del espécimen fue registrada cada 2 segundos a fin de determinar la cantidad de carga eléctrica, que puede ser asociada, vía la ley de Faraday, a la cantidad de metal que se disolvió de las picaduras. Debido a que en la solución de cloruro férrico 1M los aceros inoxidable bajo estudio sufren de corrosión localizada de manera natural (sin polarizarlos), no fue posible obtener la cantidad de carga eléctrica originada del ataque localizado a través de una cronoamperometría.

Después de cada periodo de crecimiento de picaduras, bajo control potencioestático y en la condición de corrosión libre, los especímenes fueron retirados de la celda electroquímica para determinar la profundidad de las picaduras producidas. A fin de determinar la profundidad de las picaduras inducidas en los diferentes tiempos de crecimiento de picaduras, una indentación de dureza fue hecha cerca de cada picadura. Un método que involucra la remoción de material fue usado para medir la profundidad y determinar la morfología de las picaduras producidas. Este involucra el lijado de la superficie con papel de esmeril de grano 340, 400, 600 y 1200, los cuales fueron escogidos como una función del tiempo de crecimiento y del diámetro de las picaduras producidas. Para las picaduras pequeñas inducidas (corto tiempo de crecimiento) la remoción del material fue llevado a cabo usando papel de esmeril de grano 600 y 1200.

El penetrador (indentador) tiene una punta de diamante en forma de pirámide de base cuadrada con un ángulo de 136° entre caras, Figura 2.13. La geometría de la indentación da la posibilidad de determinar su profundidad de las mediciones de la longitud de sus diagonales [107]. La diferencia en la longitud de las diagonales de la indentación debido al lijado de la superficie metálica hasta que la picadura ha desapareció es usada para determinar la profundidad de la picadura. Para evitar la remoción completa accidental de las picaduras, las últimas etapas del procedimiento de remoción de material involucraron el pulido de la superficie metálica con pasta de diamante de $6 \mu\text{m}$.

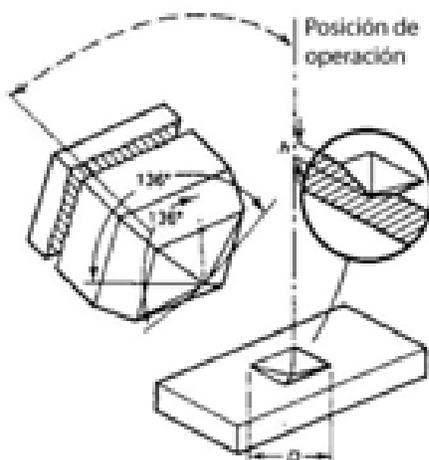


Figura 2.13 Indentador utilizado en la determinación de la profundidad de una picadura.

Al incrementarse el tiempo de crecimiento de picaduras fue necesaria la remoción completa de más de una indentación para medir la profundidad de las cada vez más grandes picaduras generadas. El tiempo de crecimiento de picaduras para las muestras de ambos aceros inoxidables, S31603 y S30400, fue de 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 y 60 minutos. Las pruebas llevadas a cabo para generar picaduras de diferente profundidad que correspondían a los diferentes tiempos de crecimiento de picaduras fueron realizadas 4 o 5 veces. Las mediciones del espesor de metal requerido para el retiro completo de la picadura más profunda (la profundidad verdadera de la picadura) dieron una variación de $\pm 6\%$ en cuatro mediciones.

2.5.2 Generación de picaduras bajo condiciones hidrodinámicas

El objetivo de esta etapa experimental fue promover actividad electroquímica localizada generada por corrosión por picaduras en la superficie de los especímenes, la cual podía ser registrada mediante mediciones de fluctuaciones de ruido en corriente y ruido en potencial y tasada por las mediciones de SRET.

Los resultados obtenidos de la generación de picaduras en condiciones estacionarias indicaron una mayor corrosión por parte del acero inoxidable 304 respecto al acero inoxidable 316L, con picaduras más profundas generadas en el acero inoxidable 304. En base a estos resultados se determinó realizar la siguiente etapa experimental del presente estudio, mediciones simultáneas de SRET y Ruido Electroquímico, utilizando solamente

especímenes cilíndricos del acero inoxidable 304. Usando el mismo método de generación de picaduras, bajo control potencioestático y a potencial de circuito abierto, fueron generadas picaduras en los especímenes cilíndricos bajo las condiciones hidrodinámicas impuestas por la técnica de SRET.

Las mediciones de SRET fueron llevadas a cabo usando especímenes de una barra sólida de acero inoxidable S30400 de 1.58 cm de diámetro y 10 cm de longitud. La superficie expuesta de los especímenes usada para la generación de picaduras bajo condiciones de rotación fue lijada en mojado hasta un acabado con grano de SiC 1200, enjuagada en agua destilada, secada con aire caliente y desengrasada con acetona. La superficie de las barras fue cubierta con una fina película de revestimiento orgánico (50 a 100 μm) dejando una banda circunferencial de 3 mm de metal descubierto. Para todos los especímenes, fue de primordial importancia asegurar un estado uniforme de la superficie sobre toda el área expuesta para controlar los sitios de iniciación de la picadura. Las soluciones usadas fueron NaCl 3.5% en peso y agua de mar natural (control potencioestático) y cloruro férrico 1M (a potencial de circuito abierto) con las mismas características de aquellas usadas para las pruebas electroquímicas previas. La temperatura fue controlada en $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

Se realizaron pruebas potenciocinéticas utilizando al equipo SRET como el sistema de rotación del electrodo de trabajo del acero inoxidable 304 en NaCl 3.5% en peso y en agua de mar natural a fin de determinar el E_p en estos electrolitos en condiciones de rotación. Un arreglo de celda electroquímica de tres electrodos fue utilizado, con el espécimen cilíndrico de acero inoxidable 304 actuando como el electrodo de trabajo, con una barra de grafito como el electrodo auxiliar, y un electrodo de calomel saturado como el electrodo de referencia. La polarización fue llevada a cabo utilizando el mismo potencioestato/galvanostato utilizado en pruebas electroquímicas previas. El electrodo de trabajo fue rotado a una velocidad constante de 5 cm/s. Las mediciones de SRET fueron realizadas cuando el barrido de potencial en la dirección anódica alcanzó un valor de 200 mV vs ECS. La distancia de separación entre el electrodo de trabajo rotando y la punta de platino frontal de la probeta de SRET fue de 100 μm .

Las mediciones de SRET han sido usadas en el pasado para monitorear la vida de las picaduras por corrosión sobre aceros inoxidables [4], no obstante ningún intento fue hecho para tasar la velocidad de crecimiento de la picadura a través de las mediciones de SRET.

A fin de relacionar cuantitativamente la actividad electroquímica de un proceso de corrosión localizada con las mediciones de los gradientes de flujo iónico en la solución detectados por el SRET, fueron realizadas mediciones simultáneas de SRET y de polarización potencioestática anódica (cronoamperometrías), en agua de mar natural y en NaCl 3.5% en peso, y mediciones simultáneas de SRET y Ruido Electroquímico en cloruro férrico 1M.

Una celda electroquímica de tres electrodos fue usada para generar las picaduras utilizando el mismo potencioestato que en pruebas electroquímicas previas. Las mediciones de SRET fueron realizadas utilizando como electrodo de trabajo un espécimen cilíndrico de acero inoxidable 304 rotando a una velocidad constante durante la medición, una barra sólida de grafito fue usada como Electrodo Auxiliar y un electrodo de calomel saturado como Electrodo de Referencia. A fin de controlar la dispersión de las picaduras sobre los especímenes de SRET-RE, el contra electrodo de grafito y el electrodo de referencia fueron posicionados cerca del centro del espécimen y los tres electrodos fueron conectados a un potencioestato, Figura 2.14.

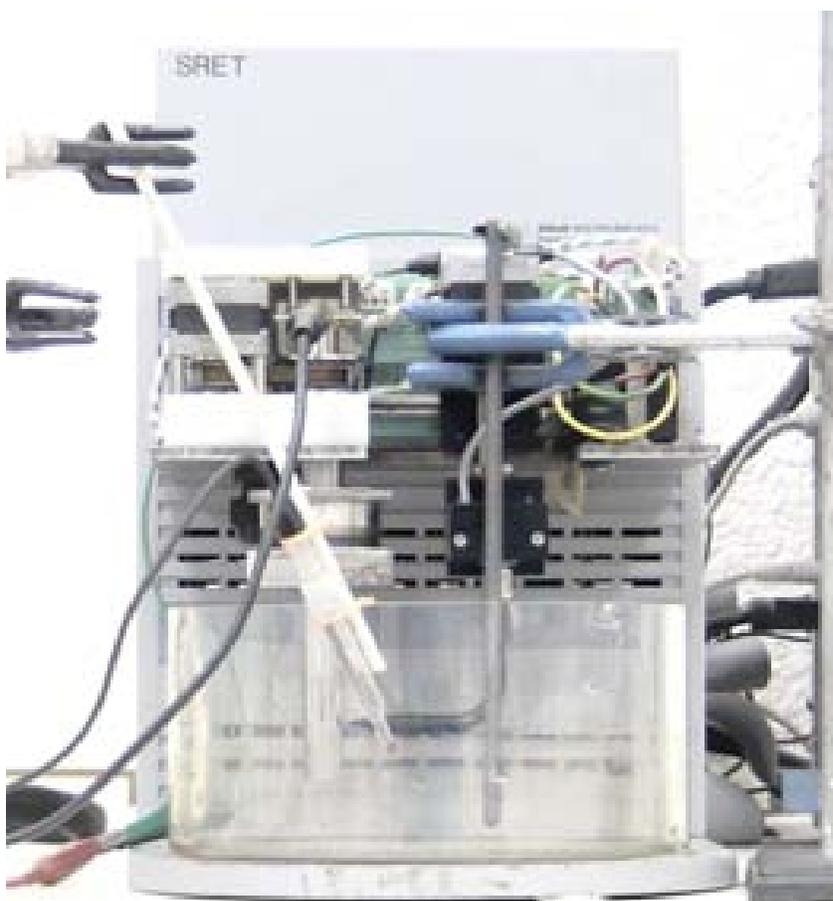


Figura 2.14 Arreglo experimental de las mediciones de SRET.

Dependiendo del diámetro del espécimen se ajustó la velocidad del equipo SRET, en rpm, a una velocidad lineal de 5 cm/s. Los barridos de línea fueron realizados a una distancia de 100 μm de separación entre la superficie del espécimen del acero inoxidable 304 (electrodo de trabajo) y la punta de platino de la probeta de SRET (punta de enfrente). La probeta del SRET fue posicionada por control de computadora usando el software del equipo. La distancia entre la micropunta de platino y la superficie del electrodo de trabajo fue medida con un microscopio óptico. Las pruebas fueron realizadas con mucho cuidado a fin de evitar el daño de la superficie del electrodo de trabajo y de la punta de la probeta de platino, lo cual puede afectar la respuesta de la señal de salida.

Las cronoamperometrías realizadas simultáneamente a las mediciones de SRET fueron realizadas de acuerdo a la secuencia de polarización potencioestática descrita en la sección anterior:

- a. Polarización catódica a un sobrepotencial catódico (η_c) de 500 mV vs ECS durante 3 minutos.
- b. Los especímenes fueron dejados sumergidos a potencial de circuito abierto durante 60 minutos, con la finalidad de alcanzar un potencial estable.
- c. Polarización anódica por arriba del potencial de picado (E_p):
UNS S30400 $\left\{ \begin{array}{l} 600 \text{ mV vs ECS en NaCl 3.5\% en peso durante 25s.} \\ 600 \text{ mV vs ECS en agua de mar natural durante 30s.} \end{array} \right.$
para inducir la iniciación de la picadura.
- d. Polarización anódica por abajo del potencial de picado (E_p):
UNS S30400 $\left\{ \begin{array}{l} 400 \text{ mV vs ECS en NaCl 3.5\% en peso.} \\ 400 \text{ mV vs ECS en agua de mar natural.} \end{array} \right.$
a fin de promover el crecimiento de la picadura sin la iniciación de nuevas picaduras. El tiempo máximo de crecimiento de las picaduras fue de 60 min.

Bajo las condiciones hidrodinámicas de operación del SRET la superficie del acero inoxidable 304 experimenta tanto corrosión por picadura como corrosión por hendidura, predominando en algunos experimentos la última.

Mediciones de SRET - RE

Los datos de Ruido Electroquímico pueden ser obtenidos potencioestáticamente, galvanostáticamente, o a potencial de circuito abierto. En el presente estudio en un inicio se estableció realizar mediciones de RE bajo control potencioestático (en agua de mar natural y en NaCl al 3.5% en peso), y a potencial de circuito abierto (en cloruro férrico 1M). Sin embargo, debido a la configuración del sistema de rotación del SRET no fue posible realizar mediciones simultáneas de SRET-RE bajo control potencioestático.

Comúnmente la medición de ruido electroquímico a potencial de circuito abierto, medición de ruido electroquímico en corriente y en potencial, se lleva a cabo empleando un segundo electrodo (electrodo de trabajo 2) nominalmente "idéntico" al primer electrodo de trabajo (electrodo de trabajo 1) y un electrodo de referencia. Las mediciones simultáneas de Ruido Electroquímico y de SRET fueron realizadas utilizando como electrodo de trabajo 1 (WE1) el espécimen de trabajo utilizado por el SRET: el electrodo cilíndrico del acero inoxidable 304. El electrodo de trabajo 2 fue una barra de grafito el cual actuó como un electrodo auxiliar en condición estacionaria (no rotando), lo cual permite atribuirle todos los procesos localizados detectados por el SRET y las fluctuaciones espontáneas en corriente y potencial al mismo electrodo de trabajo (el electrodo de trabajo del SRET). En la medición de RE fue utilizado un equipo GAMRY y un electrodo de referencia de calomel saturado.

La gran mayoría de estos estudios se llevan a cabo en condiciones estacionarias. Sin embargo, las condiciones impuestas por las mediciones de SRET realizadas por el modelo SR100, conllevan la utilización de una probeta cilíndrica rotando a una velocidad constante. La profundidad de las picaduras generadas fue medida usando la misma técnica de lijado metalográfico descrita anteriormente [100-102].

En la Figura 2.15 se presenta esquemáticamente la metodología usada en el presente estudio para tasar cuantitativamente el proceso electroquímico de corrosión localizada (picadura) usando la Técnica de Barrido con Electroodos de Referencia.

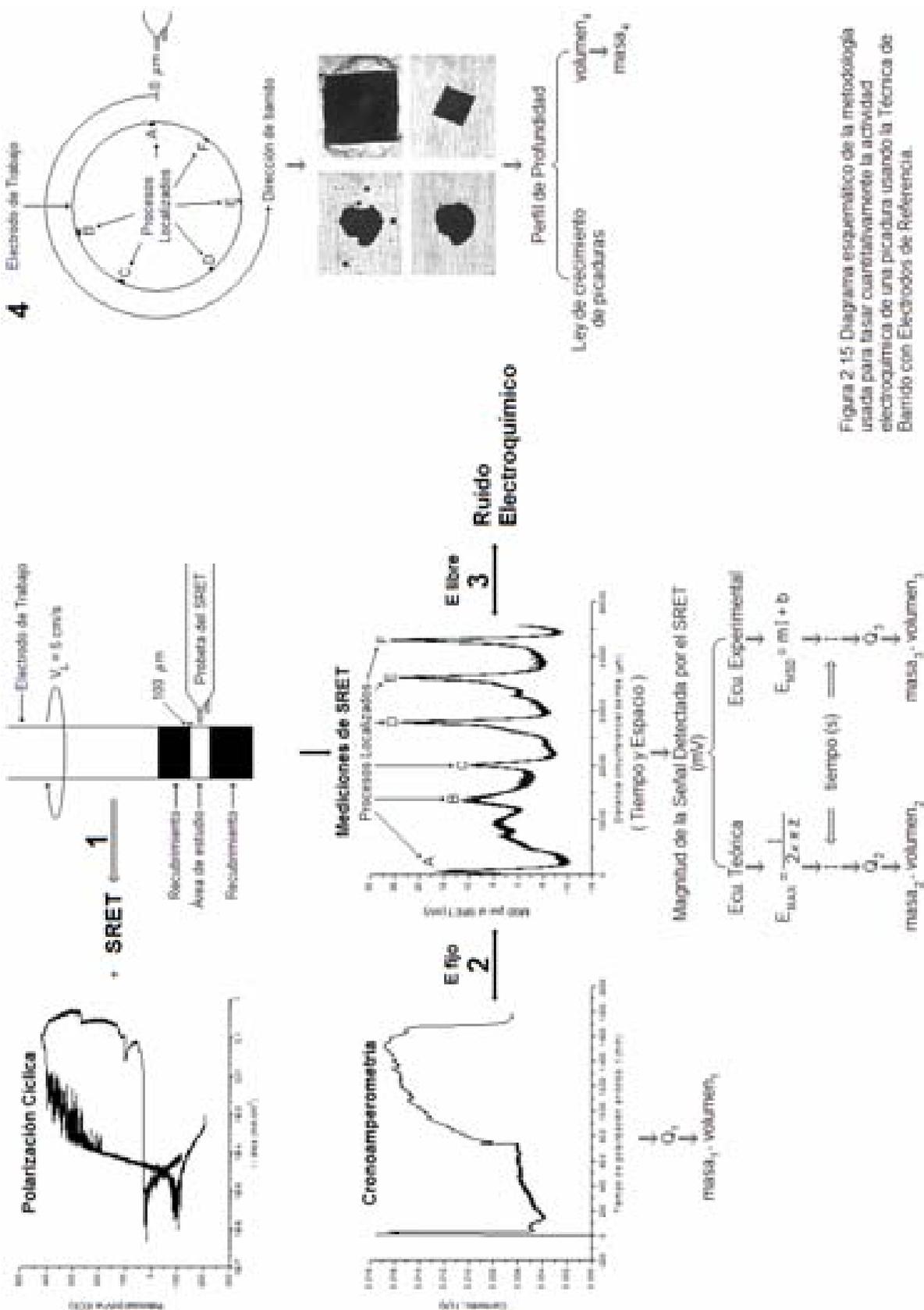


Figura 2.15 Diagrama esquemático de la metodología usada para tasar cuantitativamente la actividad electroquímica de una picadura usando la Técnica de Barrido con Electrodo de Referencia.

CAPÍTULO III

Resultados y discusión de resultados

3.1 Introducción

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de los experimentos llevados a cabo sobre los aceros inoxidable UNS S30400 y S31603 durante la presente investigación. La microestructura metalúrgica y el tamaño de grano de los dos aceros inoxidable utilizados en esta investigación son descritos en la sección 3.2. Los resultados obtenidos del efecto de las variables experimentales sobre la sensibilidad y resolución de las mediciones con el SRET se presentan en la sección 3.3, donde se discute sobre la respuesta obtenida por el SRET (mV) al aplicar una corriente anódica constante en función de la distancia de separación entre el espécimen de la FCP y la probeta del SRET para diferentes velocidades de rotación en electrolitos de diferente conductividad.

Los resultados de las pruebas electroquímicas potenciocinéticas para la determinación del potencial de corrosión (E_{corr}), el potencial de picado (E_p) y el comportamiento pasivo de los aceros inoxidable austeníticos son presentados en la sección 3.4. Los resultados de las picaduras inducidas electroquímicamente sobre los aceros inoxidable S31603 y S30400 son dados en la sección 3.5. Así mismo, en esta sección se describe la ley empírica de crecimiento de picadura obtenida para los dos aceros mediante la técnica de lijado metalográfico. La sección 3.6 está dedicada a la presentación de los resultados de las mediciones simultáneas de SRET-polarización potencioestática anódica y SRET-Ruido Electroquímico en probetas del acero inoxidable 304 durante la generación electroquímica de picaduras en condiciones hidrodinámicas.

3.2 Caracterización de los materiales de estudio

Para determinar la microestructura de los aceros inoxidable austeníticos, el análisis metalográfico fue llevado a cabo usando un microscopio metalográfico invertido y un sistema de análisis de imagen. El método de intercepción estándar ASTM E 112-98 [105] fue usado para determinar el tamaño de grano de los dos aceros inoxidable austeníticos.

El acero UNS S30400 presentó una microestructura austenítica equiaxiada, Figura 3.1, con un tamaño de grano promedio de 38 μm . La microestructura del acero austenítico UNS S31603 también constaba de granos equiaxiales, Figura 3.2, el tamaño de grano promedio para este acero fue encontrado a ser de 27 μm .

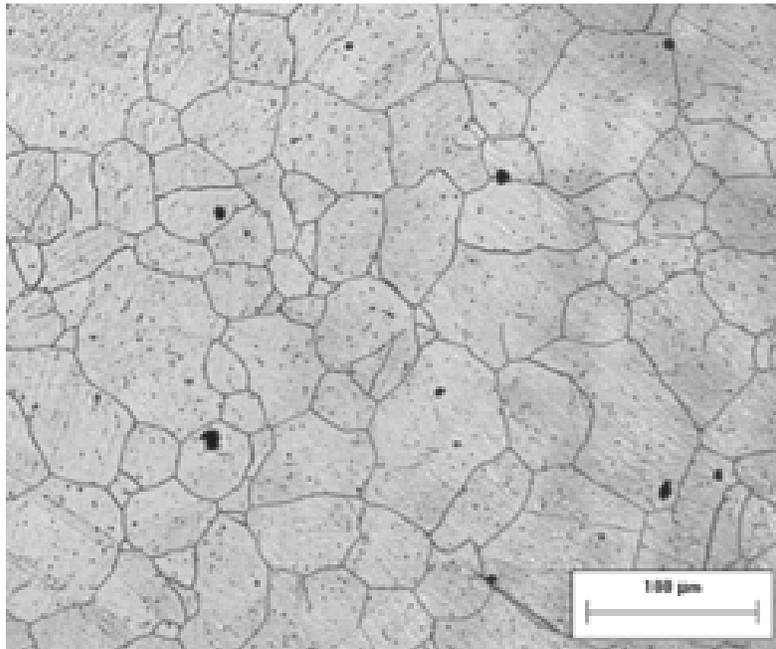


Figura 3.1 Microestructura del acero inoxidable UNS S30400 obtenida a 10X.

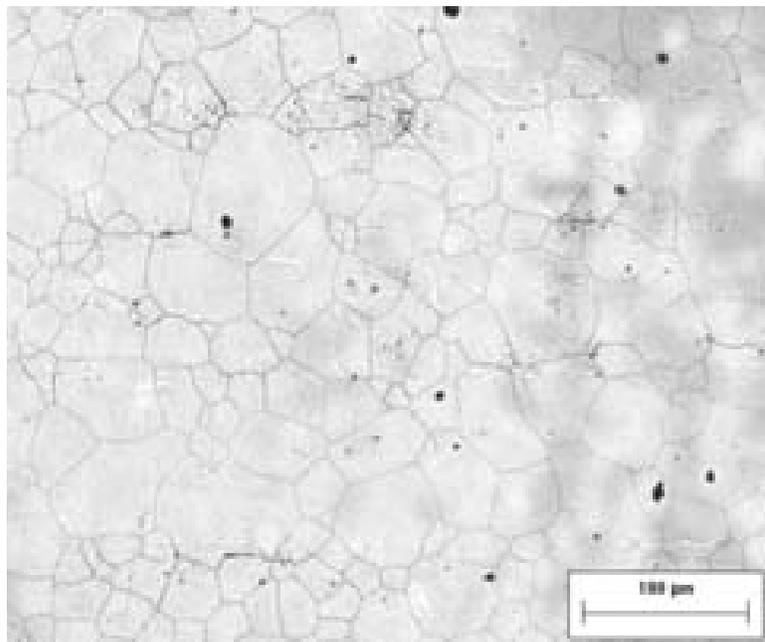


Figura 3.2 Microestructura del acero inoxidable UNS S31603 obtenida a 10X.

3.3 Determinación del efecto de las principales variables experimentales sobre la sensibilidad y resolución de las mediciones con SRET

3.3.1 Introducción

Cuantificar el grado de corrosión localizada en términos de densidad de corriente a diferencia de medir simplemente la amplitud del campo eléctrico adyacente a la fuente de actividad, es la meta principal del grupo de investigación del Centro de Investigación en Corrosión dedicado a la utilización de técnicas electroquímicas de alta sensibilidad para el estudio de las etapas iniciales de agrietamiento inducido por corrosión y esfuerzo; en el presente caso a través del uso de la técnica SRET. Para lograr esto, se utilizó una rutina experimental completamente confiable, la cual toma en cuenta las condiciones electroquímicas prevalecientes y otras variables que afectan la Magnitud de la máxima Señal Detectada (MSD) por el SRET. Esta calibración usa el principio de un “Punto-En-el Espacio” (PEE) activo, por el cual una corriente conocida es pasada a través de un electrodo de área de superficie muy pequeña conocida.

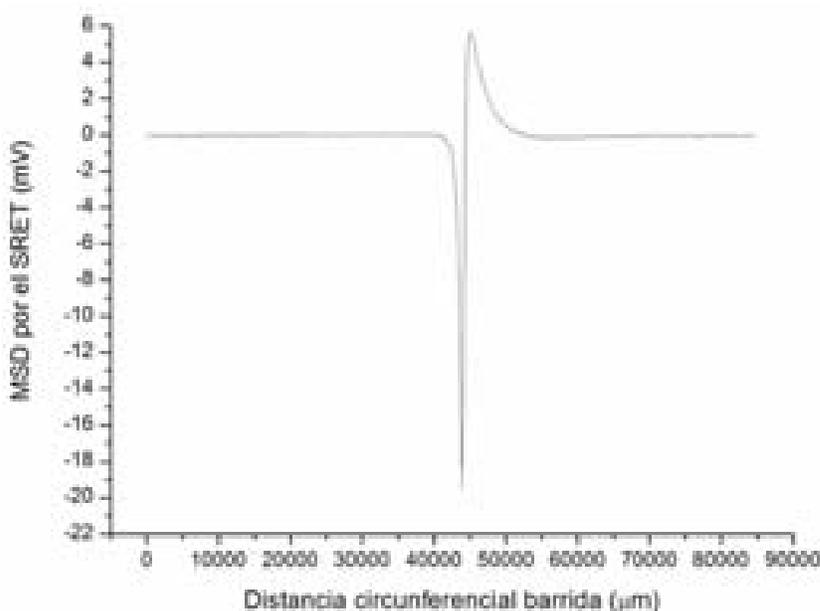
La señal medida en la probeta del SRET puede entonces ser usada como el factor de calibración para la densidad de corriente tasada en la solución siempre y cuando prevalezcan condiciones experimentales idénticas durante la medición. Dado que el proceso de calibración es fundamental para los aspectos cuantitativos de las mediciones realizadas con la técnica SRET, un espacio importante se dedicará en este trabajo de investigación a la discusión y validación de la mencionada técnica. Habiendo validado la técnica, el acto de calibración en cualquier experimento es comparativamente correcto [108].

3.3.2 Efecto de la conductividad sobre la sensibilidad y resolución de mediciones con SRET

Mediciones con el equipo SRET modelo SR100 se realizaron usando un microelectrodo de oro en forma de disco el cual actúa como una Fuente de Corriente Puntual (FCP). El espécimen de la FCP rotaba a una velocidad constante, y se hizo pasar una corriente anódica conocida a través del área de la sección transversal del microdisco de oro. La corriente aplicada induce un flujo iónico generando gradientes de potencial óhmico en el electrólito los cuales son tasados por la punta de platino de la probeta de señal del SRET. Así, la aplicación de diferentes corrientes al espécimen de la FCP dará origen a gradientes de potencial óhmico de diferente intensidad.

La experimentación inició con el electrolito de más baja conductividad, NaCl $\kappa = 14 \mu\text{S}/\text{cm}$. La probeta del SRET (punta de platino frontal) fue posicionada, bajo control de computadora, a $100 \mu\text{m}$ de la superficie del microdisco de oro con ayuda de un microscopio viajero y el espécimen de la FCP fue rotado a una velocidad constante, en rpm, correspondiente a una velocidad lineal de $5 \text{ cm}/\text{s}$. Una celda electroquímica de corrosión de tres electrodos fue usada para aplicar una densidad de corriente anódica constante de $5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ entre el espécimen de la FCP (electrodo de trabajo) y una barra de grafito (electrodo auxiliar) mediante un Potenciostato/Galvanostato Modelo 273A EG&G PAR, un electrodo de calomel saturado fue usado como electrodo de referencia.

En estas condiciones experimentales fue realizado un barrido de línea y la señal detectada por la probeta del SRET, en respuesta al estímulo externo, fue presentada en forma gráfica de la MSD por el SRET (mV) versus distancia circunferencial barrida (μm), a lo largo de toda la circunferencia recorrida por el espécimen de la FCP. En la Figura 3.3 se presenta un barrido de línea típico que se obtiene de la polarización anódica aplicada de manera constante a la FCP. En estos barridos de línea, una señal negativa corresponde a un proceso anódico y una señal positiva a un proceso catódico. Más específicamente, un pico negativo corresponde a un proceso localizado anódico y un pico positivo a un proceso localizado catódico. La señal máxima detectada por la probeta del equipo SRET, específicamente para estas condiciones experimentales, fue de -19.2428 mV .

**Figura 3.3**

Barrido de línea típico obtenido de la aplicación de una densidad de corriente anódica constante a la FCP.

De esta línea de barrido típico del SRET podemos observar las principales ventajas que ofrecen las mediciones de SRET sobre otras técnicas electroquímicas:

- 1) esta técnica permite ubicar la posición donde se está llevando a cabo un proceso electroquímico localizado,
- 2) el número de sitios que presentan actividad localizada,
- 3) la intensidad del proceso electroquímico localizado,
- 4) la información es obtenida en “tiempo real”, y
- 5) las mediciones del SRET “no perturban” al sistema bajo estudio.

Estas características permiten seguir la “historia de vida” de un proceso electroquímico localizado, por ejemplo, el nacimiento, crecimiento y repasivación de una picadura. Los resultados obtenidos de mediciones de SRET de un proceso electroquímico localizado real pueden ser analizados cuantitativamente en términos de corriente o de densidad de corriente siempre y cuando la relación entre gradiente de potencial óhmico medido y la corriente involucrada sea determinada claramente para las condiciones experimentales específicas. Aún cuando es posible detectar las señales provenientes de sitios con actividad localizada que no se encuentran ubicados sobre la línea de barrido, normalmente dicha actividad electroquímica localizada se presenta con menor intensidad que la real. Lo anterior se debe a que la medición de la intensidad de los gradientes de potencial óhmico en la solución es función de la distancia de separación y posición con respecto a la fuente de actividad localizada.

En la línea de barrido de la Figura 3.3, se puede observar un pico positivo a continuación del pico correspondiente a la máxima intensidad de la señal detectada por el SRET, indicando la presencia de un área catódica inmediatamente después de la fuente puntual anódica. Este fenómeno fue observado en todos los barridos de línea realizados con el espécimen de la FCP. Físicamente este fenómeno no es posible, ya que el espécimen de oro de la FCP no tiene ningún material conductor adyacente a este sobre el cual una reacción catódica pudiera tener lugar.

Este fenómeno de “compensación de la señal o apantallamiento” fue atribuido por Badger [109,110], para el caso de la versión plana del SRET, a la constante de retardo del filtro RC usado para el acoplamiento de CA el cual también reduce la magnitud de la señal. Debe ser enfatizado el hecho que el equipo SRET comercial usado en el presente trabajo

utiliza probetas gemelas de platino de pseudo-referencia. El método de detección involucra la carga farádica de la punta de platino de señal (punta de platino frontal) relativo a la punta de platino de referencia (punta de platino trasera). En la ausencia de un par redox estable por ejemplo $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, esto puede ocurrir lentamente. El proceso de descarga del pseudo-electrodo de Pt produce la sombra. Para evitar este efecto el uso de probetas de Ag/AgCl , las cuales se acercan más al comportamiento de un verdadero electrodo de referencia, podrían solucionar el problema.

A fin de confirmar que las mediciones realizadas por el SRET son constantes en respuesta a la aplicación de una densidad de corriente anódica constante a la FCP, se realizaron 20 barridos de línea con un intervalo de tiempo de 5 s entre cada línea. En la Figura 3.4 se puede observar que el comportamiento es muy similar, sino es que idéntico para las 20 mediciones, lo que indica una reproducibilidad de las mediciones realizadas. Los 20 barridos de línea fueron realizados bajo las mismas condiciones experimentales. Este mismo procedimiento fue realizado a diferentes densidades de corriente anódica aplicadas a la FCP, manteniendo las otras variables experimentales constantes.

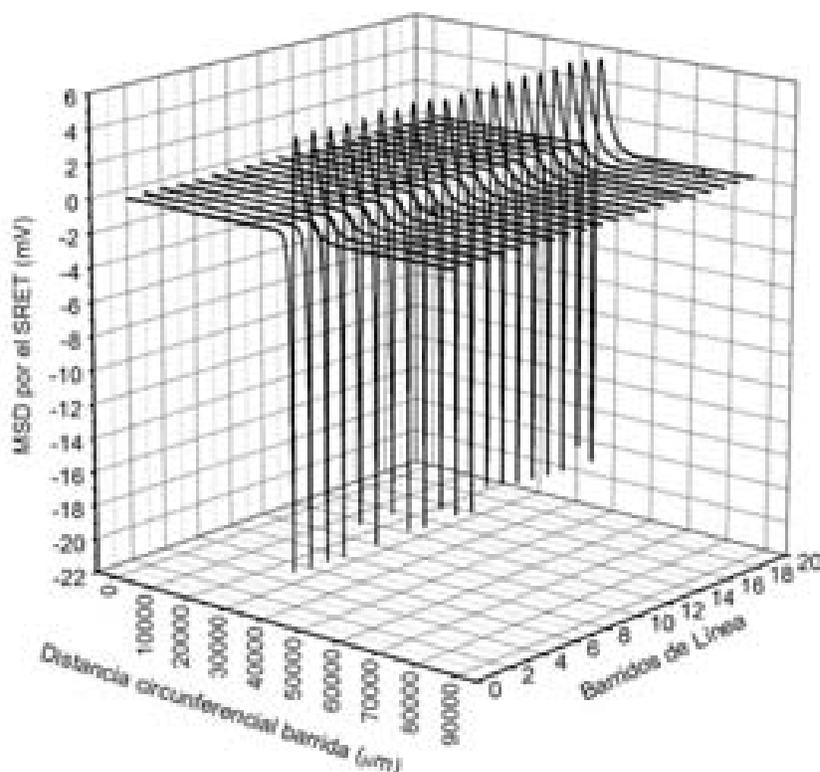


Figura 3.4 Barridos de línea (20) obtenidos durante la aplicación de una densidad de corriente anódica constante a la FCP.

En corrosión, durante un proceso anódico el potencial se desplaza hacia valores más positivos y durante un proceso catódico hacia valores más negativos. Sin embargo, en los barridos de línea obtenidos de mediciones realizadas por el SRET, un pico en la dirección negativa corresponde a un proceso anódico localizado y un pico en la dirección positiva a un proceso catódico localizado. Debido a lo anterior y para realizar el tratamiento matemático de la información obtenida de las mediciones de SRET utilizando valores positivos, los datos obtenidos de los barridos de línea fueron multiplicados por -1. Dado que el objetivo de la presente investigación es estudiar procesos anódicos de corrosión localizada, para el tratamiento de los datos obtenidos de las mediciones con SRET solo se tomarán en cuenta los picos correspondientes a dicha actividad.

De los barridos de línea fue determinada la magnitud de la señal detectada por el SRET, la cual corresponde al potencial en el pico máximo menos el potencial en la línea base. El pico máximo en potencial es obtenido cuando el centro del microdisco de oro de la FCP pasa exactamente enfrente de la punta de platino de la probeta del SRET. La Figura 3.5 presenta la MSD por el SRET en función de la densidad de corriente anódica aplicada a la fuente de corriente puntual.

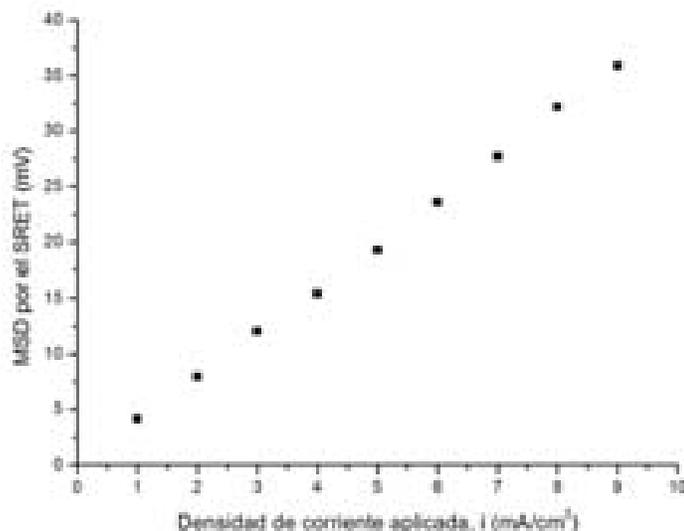


Figura 3.5 Gráfica de la magnitud de la señal del SRET vs densidad de corriente aplicada a la FCP en NaCl ($\kappa = 14 \mu\text{S}/\text{cm}$). Velocidad de rotación: 5 cm/s, distancia de separación: 100 μm .

Después de determinar el comportamiento de la señal medida por el SRET en función de la densidad de corriente aplicada, el espécimen de la FCP fue retirado de la celda de corrosión y observado en un Microscopio Metalográfico. Cuando la superficie del microdisco de oro presentó disolución, esta fue pulida, y se calculó el área de la nueva superficie.

Una nueva secuencia de medición fue realizada, incrementando ahora la velocidad de rotación a 10 cm/s y manteniendo constantes las otras variables experimentales: κ del electrólito y distancia de separación. Este procedimiento fue repetido para velocidades de 15, 20 y 25 cm/s cuyos resultados se presentan en forma gráfica en la Figura 3.6.

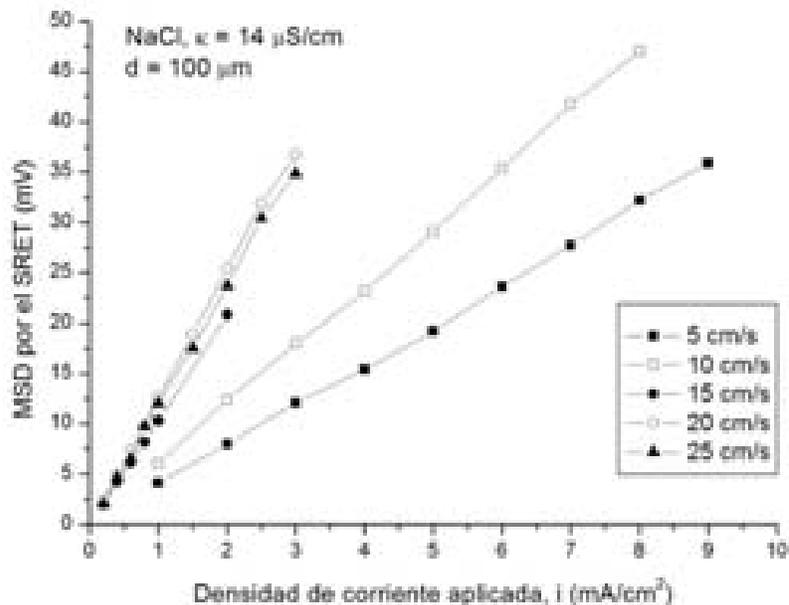
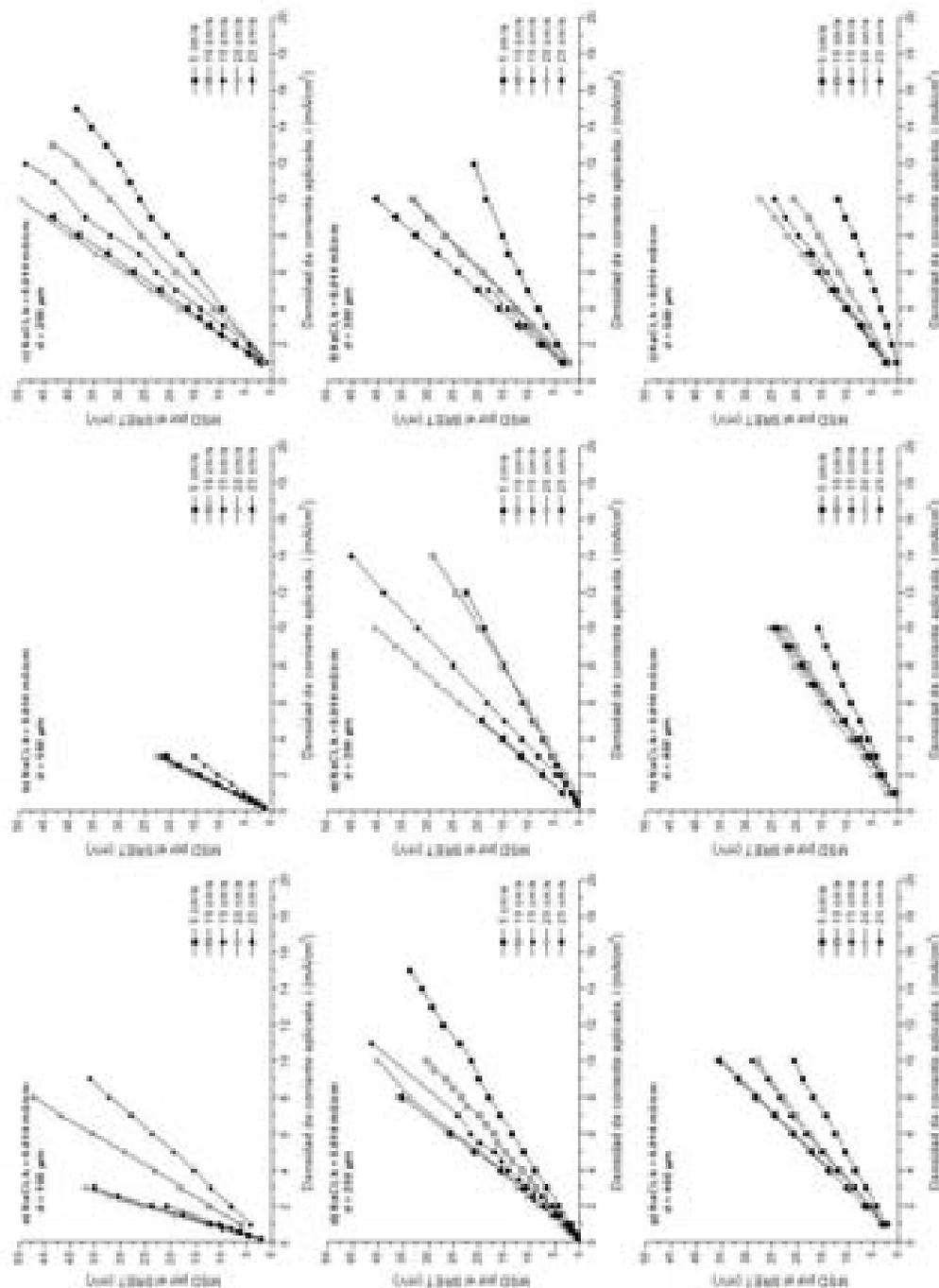


Figura 3.6 Intensidad de la señal detectada por el SRET en función de la densidad de corriente anódica aplicada para diferentes velocidades de rotación.

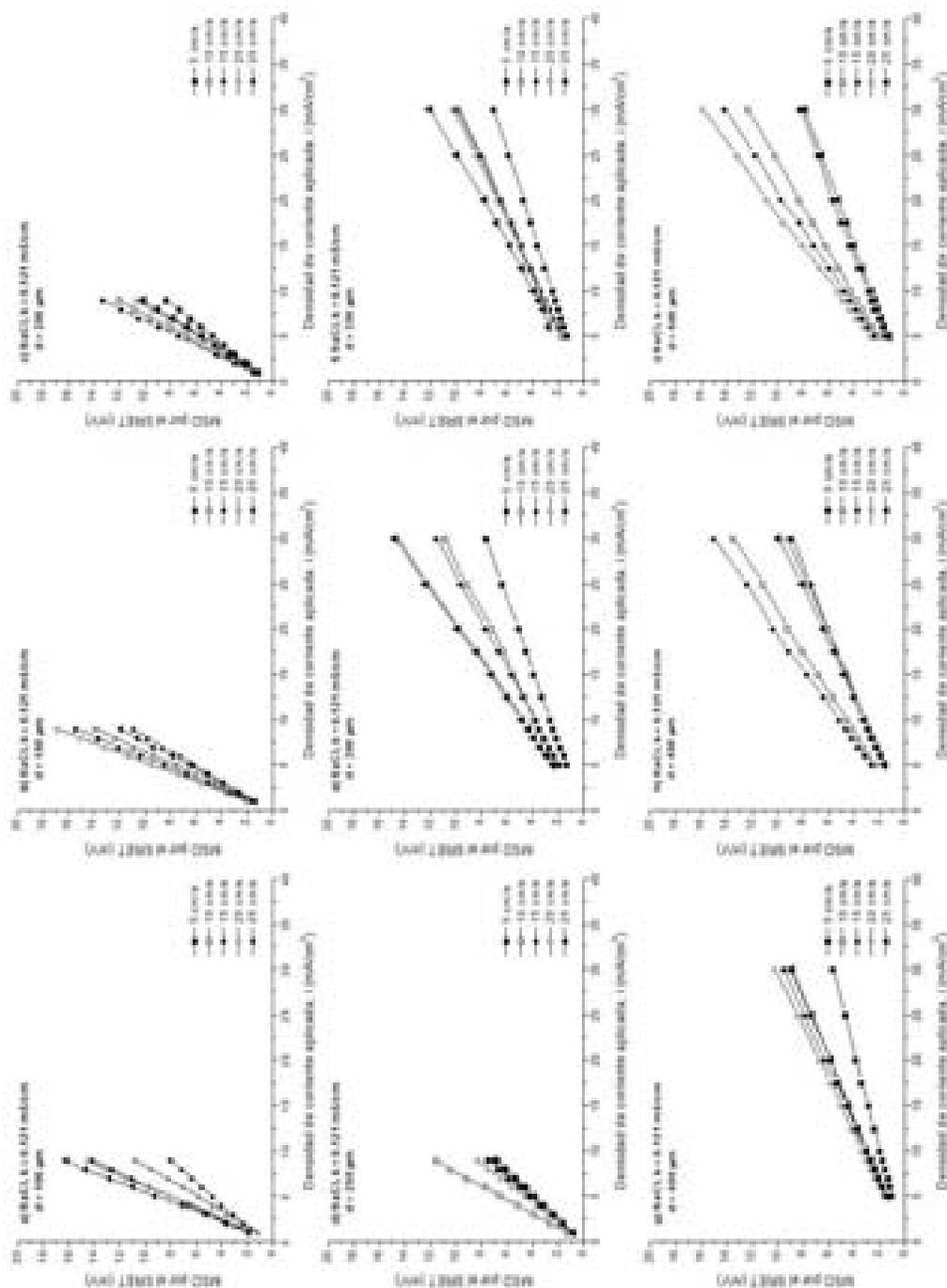
Después de esta secuencia de mediciones, la probeta del SRET fue alejada $50 \mu\text{m}$ de la superficie del microdisco de oro de la FCP y repetida la misma rutina de calibración. La probeta del SRET fue alejada hasta una distancia de $500 \mu\text{m}$ en incrementos de $50 \mu\text{m}$. En las Figuras 3.7a-i se presentan los resultados de la medición de la señal detectada por el SRET en función de la densidad de corriente aplicada en solución de NaCl con una $\kappa = 14 \mu\text{S/cm}$ a 5, 10, 15, 20 y 25 cm/s a diferentes distancias de separación de la probeta del SRET.

Experimentos similares fueron realizados en todos los restantes electrólitos de ensayo. Las Figuras 3.8a-i presentan los resultados obtenidos en NaCl $\kappa = 121 \mu\text{S/cm}$, las Figuras 3.9a-i los obtenidos en NaCl $\kappa = 1172 \mu\text{S/cm}$, las Figuras 3.10a-i en NaCl $\kappa = 10.51 \text{ mS/cm}$, las Figuras 3.11a-i en NaCl $\kappa = 85.5 \text{ mS/cm}$, las Figuras 3.12a-i en NaCl al 3.5% en peso $\kappa = 55.8 \text{ mS/cm}$, las Figuras 3.13a-i en Agua de Mar Natural $\kappa = 50.6 \text{ mS/cm}$, las Figuras 3.14a-i en Agua de Mar Natural Esterilizada y Filtrada $\kappa = 50.9 \text{ mS/cm}$, las Figuras 3.15a-i en FeCl_3 $\kappa = 15.55 \text{ mS/cm}$, y las Figuras 3.16a-i en FeCl_3 $\kappa = 93.2 \text{ mS/cm}$.

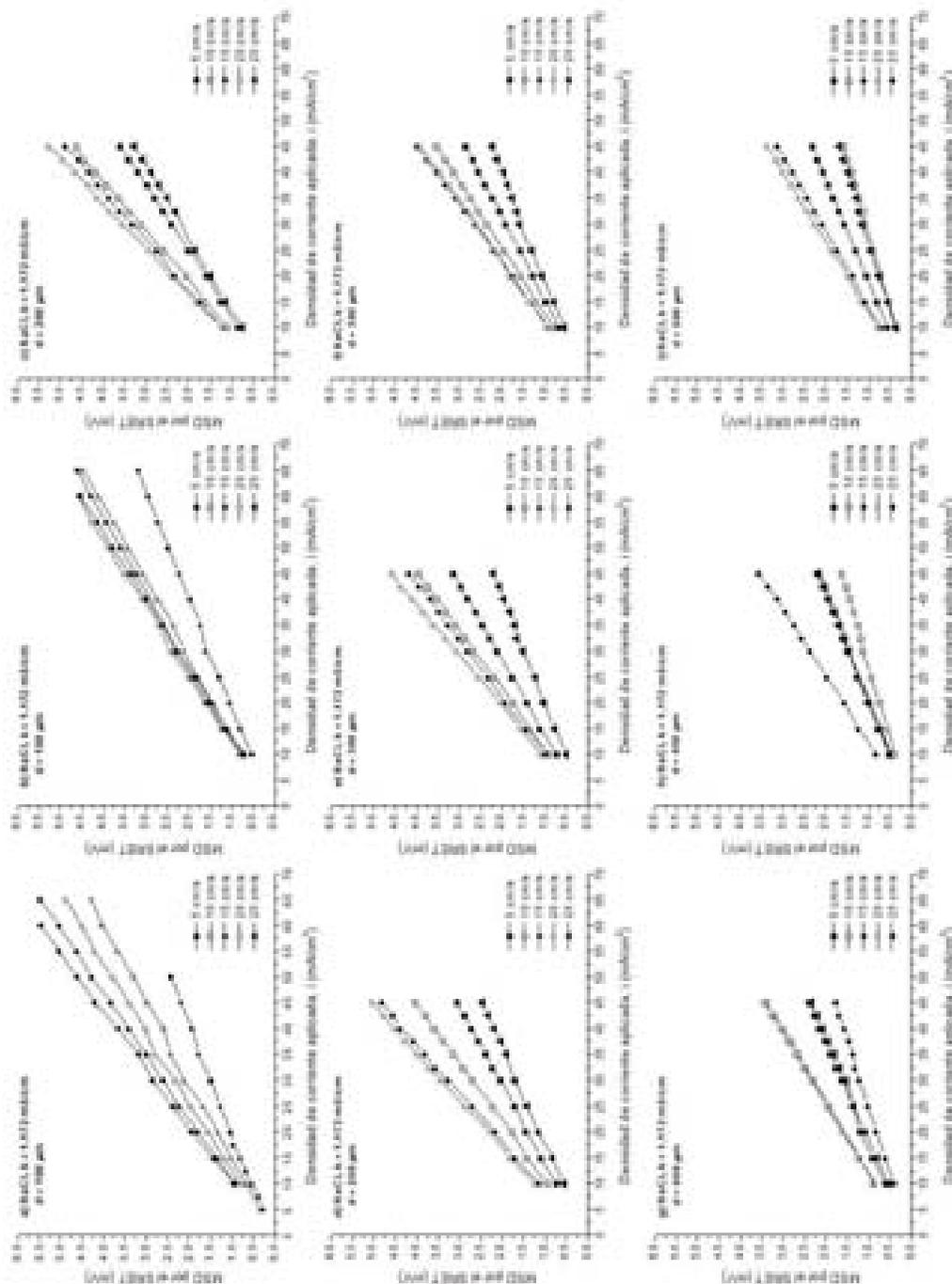
Figuras 3.7a-i. Resultados de mediciones con SRET en NaCl $\kappa = 14 \mu\text{S/cm}$ obtenidos a diferentes velocidades de rotación incrementando la distancia de separación de la probeta del SRET con respecto al microdisco de oro del espécimen de la FCP.



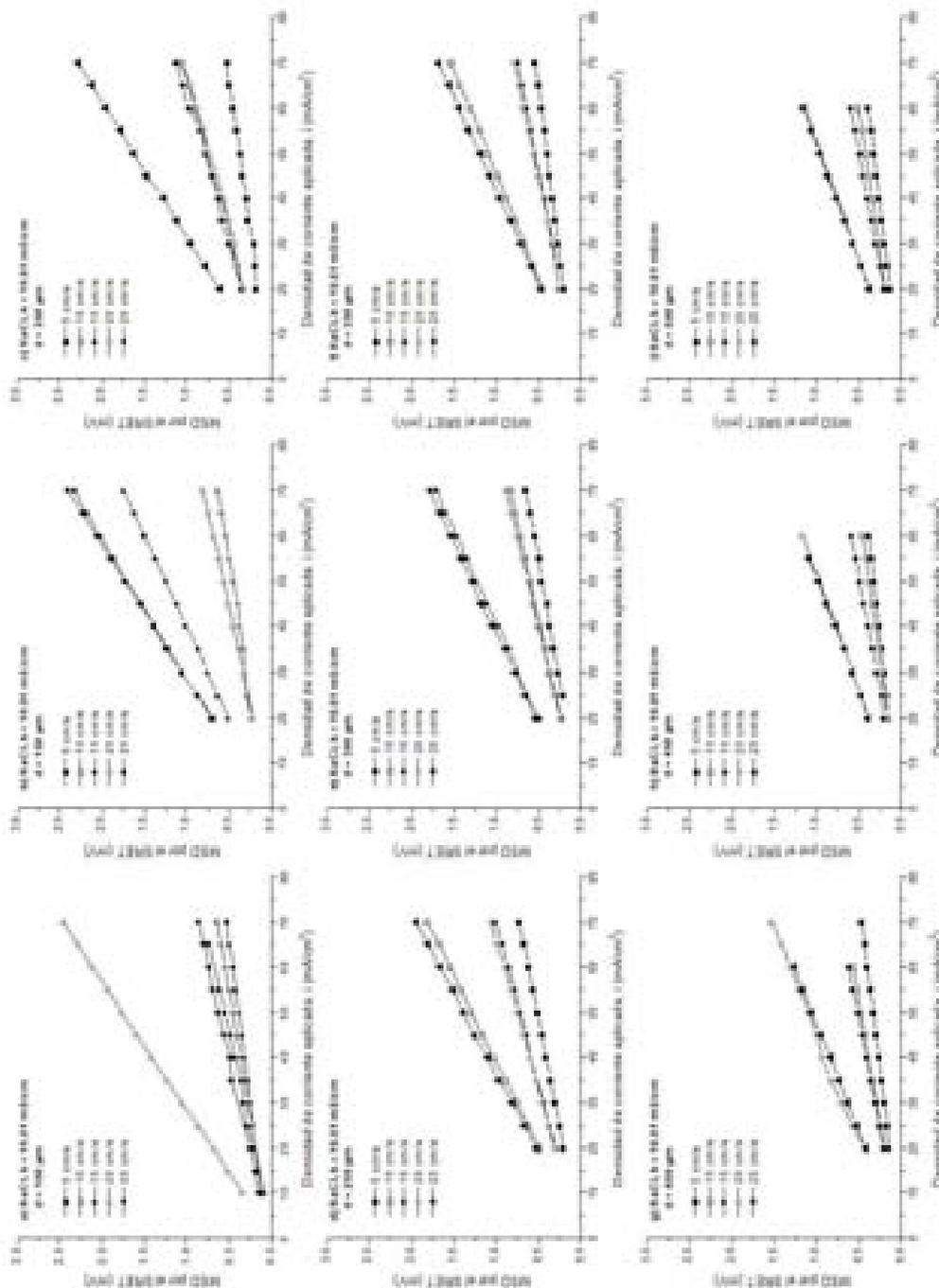
Figuras 3.8a-i. Resultados de mediciones con SRET en NaCl $\kappa = 121 \mu\text{S/cm}$ obtenidos a diferentes velocidades de rotación incrementando la distancia de separación de la probeta del SRET con respecto al microdisco de oro del espécimen de la FCP.



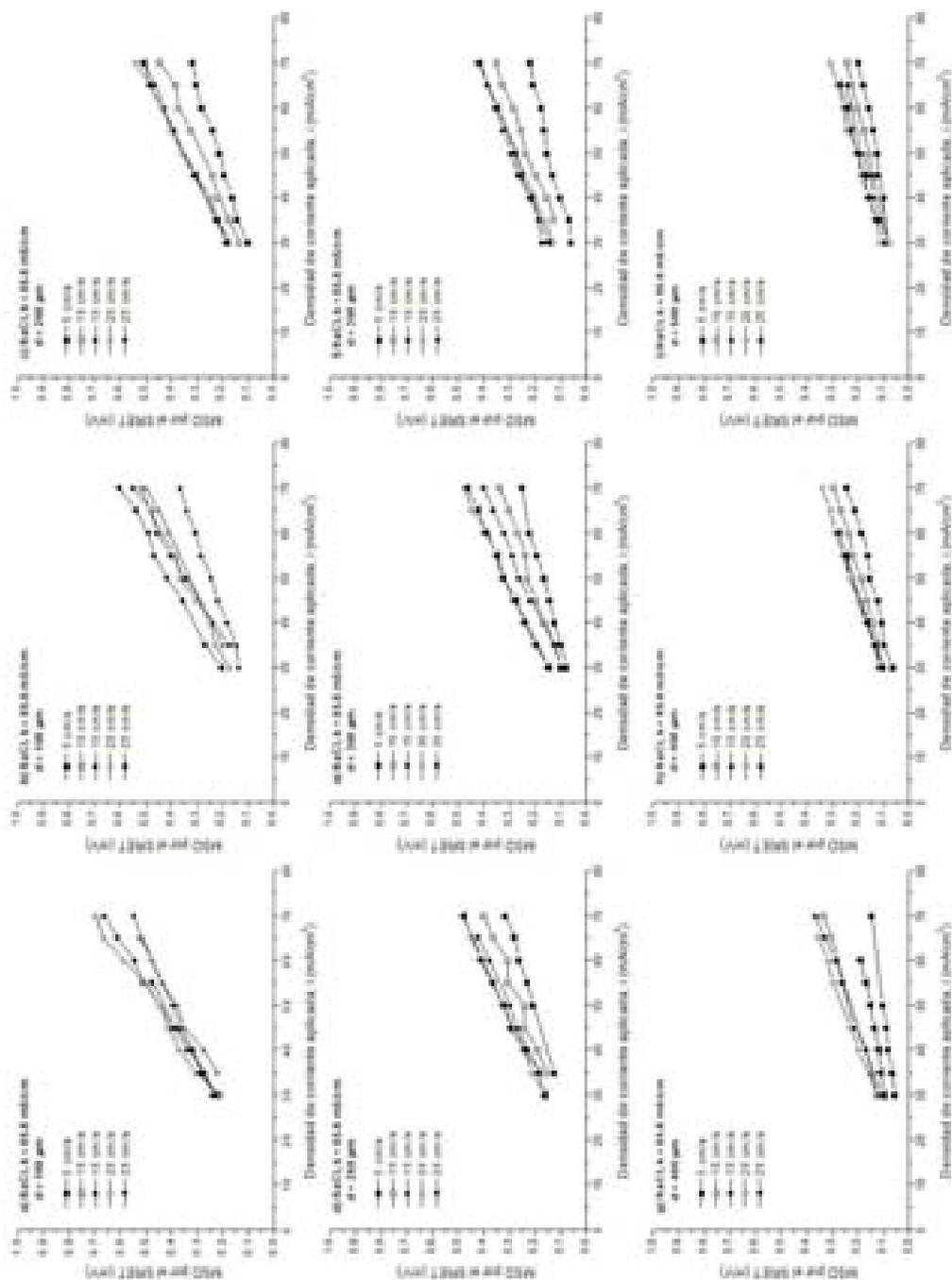
Figuras 3.9a-i. Resultados de mediciones con SRET en NaCl $\kappa = 1172$ $\mu\text{S}/\text{cm}$ obtenidos a diferentes velocidades de rotación incrementando la distancia de separación de la probeta del SRET con respecto al microdisco de oro del espécimen de la FCP.



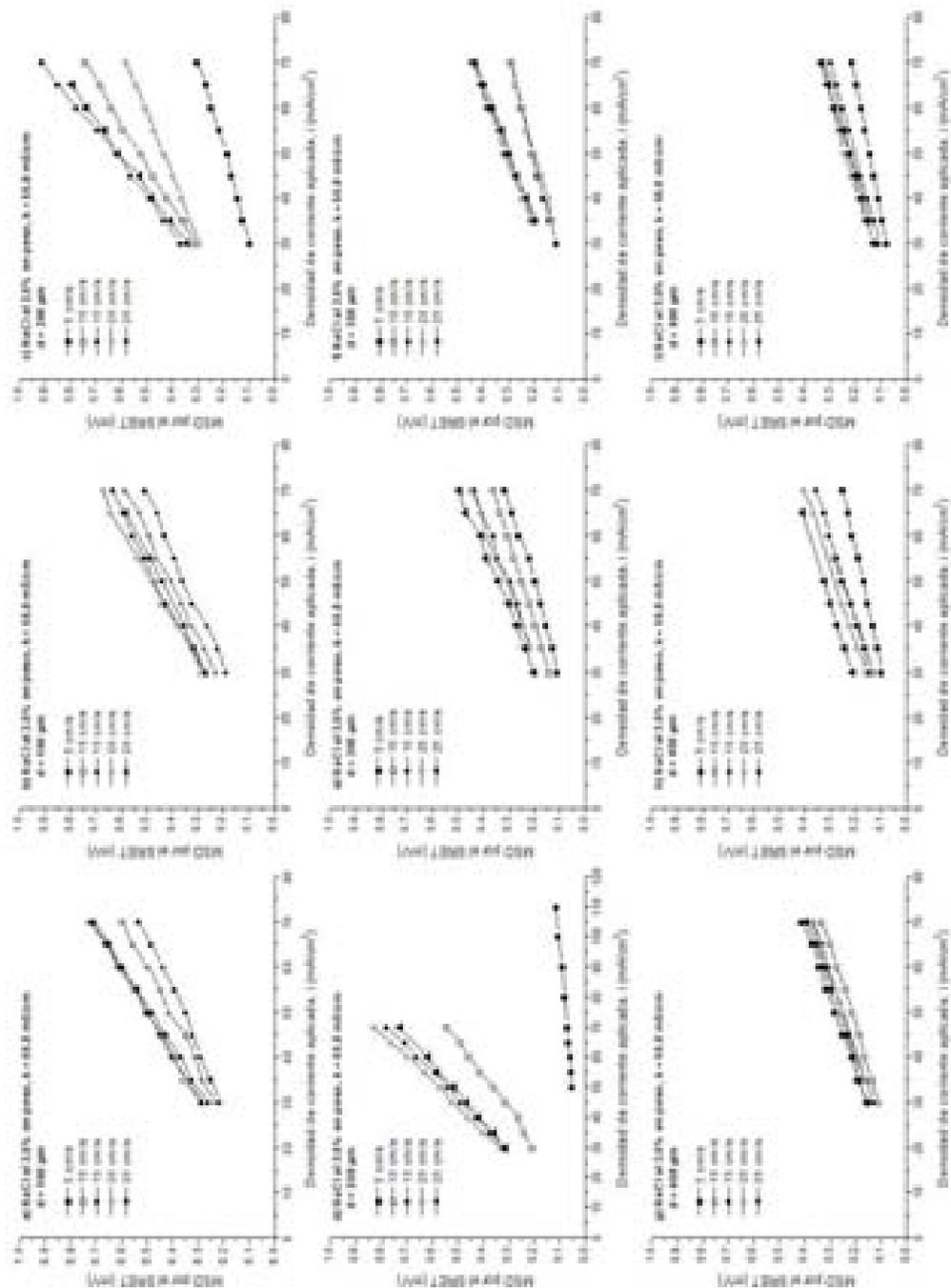
Figuras 3.10a-i. Resultados de mediciones con SRET en NaCl $\kappa = 10.51$ mS/cm obtenidos a diferentes velocidades de rotación incrementando la distancia de separación de la probeta del SRET con respecto al microdisco de oro del espécimen de la FCP.



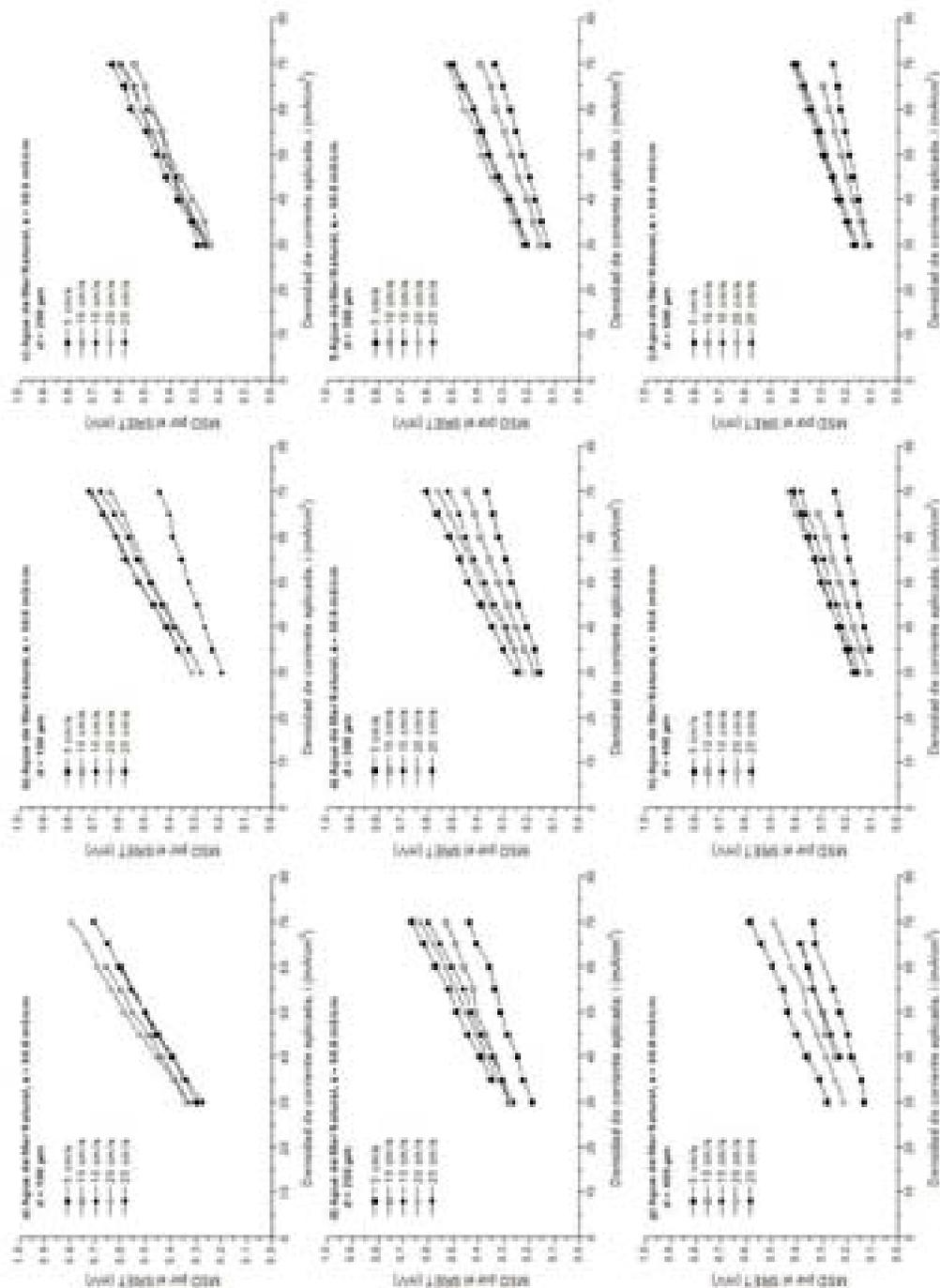
Figuras 3.11a-i. de Resultados de mediciones con SRET en NaCl $\kappa = 85.6$ mS/cm obtenidos a diferentes velocidades de rotación incrementando la distancia de separación de la probeta del SRET con respecto al microdisco de oro del espécimen de la FCP.



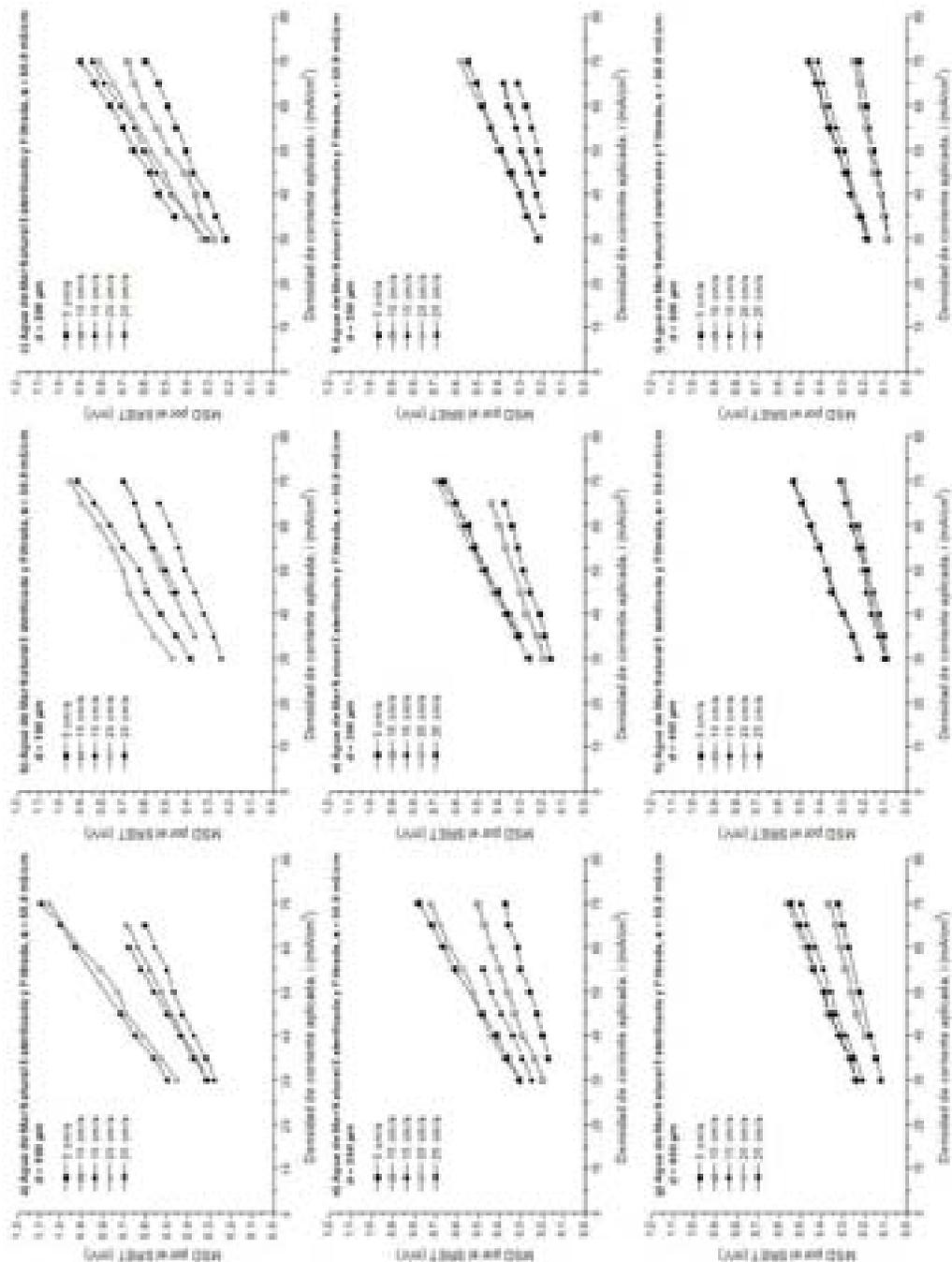
Figuras 3.12a-i. Resultados de mediciones con SRET en NaCl 3.5% en peso $\kappa = 55.8$ mS/cm obtenidos a diferentes velocidades de rotación incrementando la distancia de separación de la probeta del SRET con respecto al microdisco de oro del espécimen de la FCP.



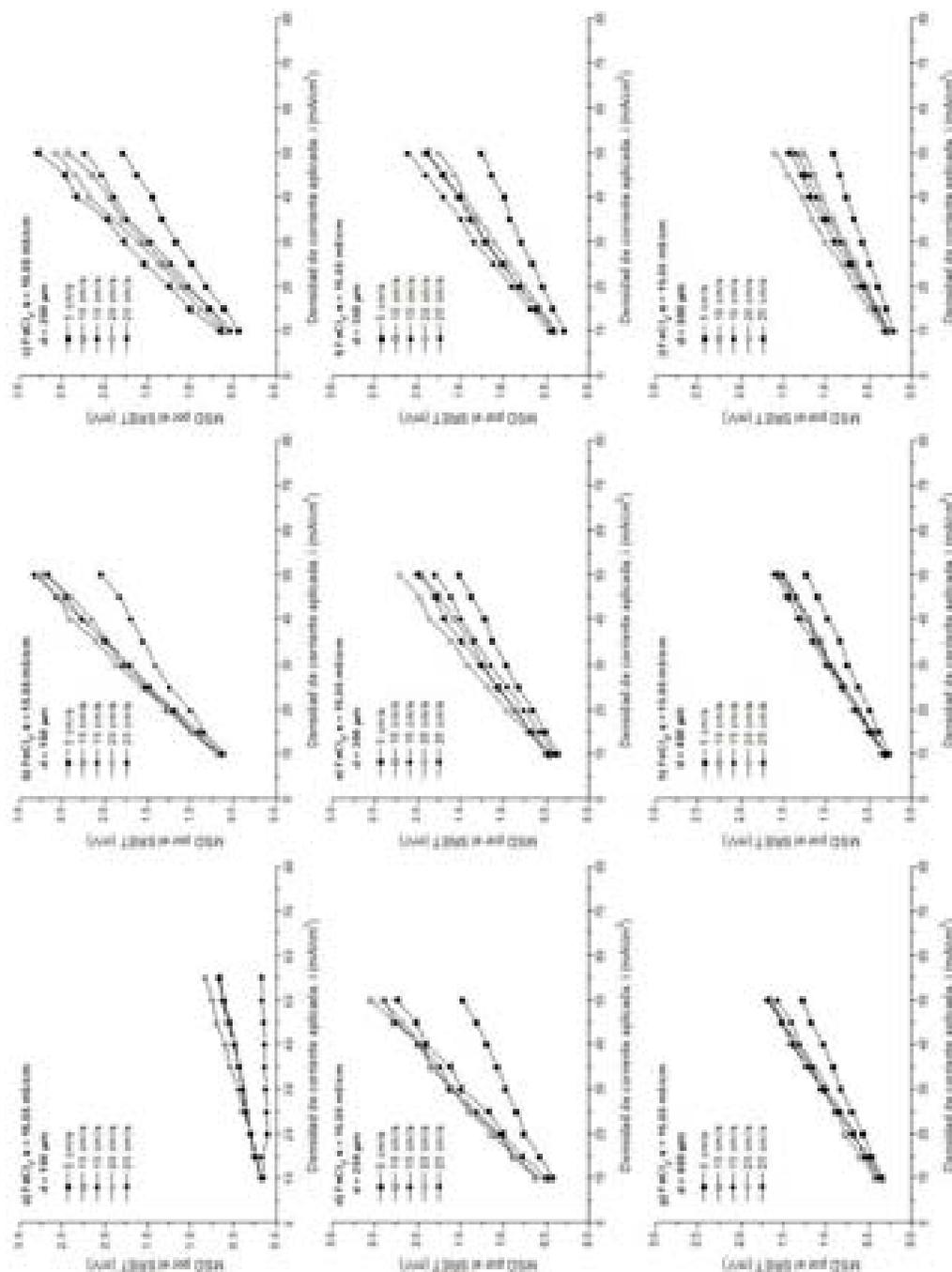
Figuras 3.13a-i. Resultados de mediciones con SRET en Agua de Mar Natural $\kappa = 50.6$ mS/cm obtenidos a diferentes velocidades de rotación incrementando la distancia de separación de la probeta del SRET con respecto al microdisco de oro del espécimen de la FCP.



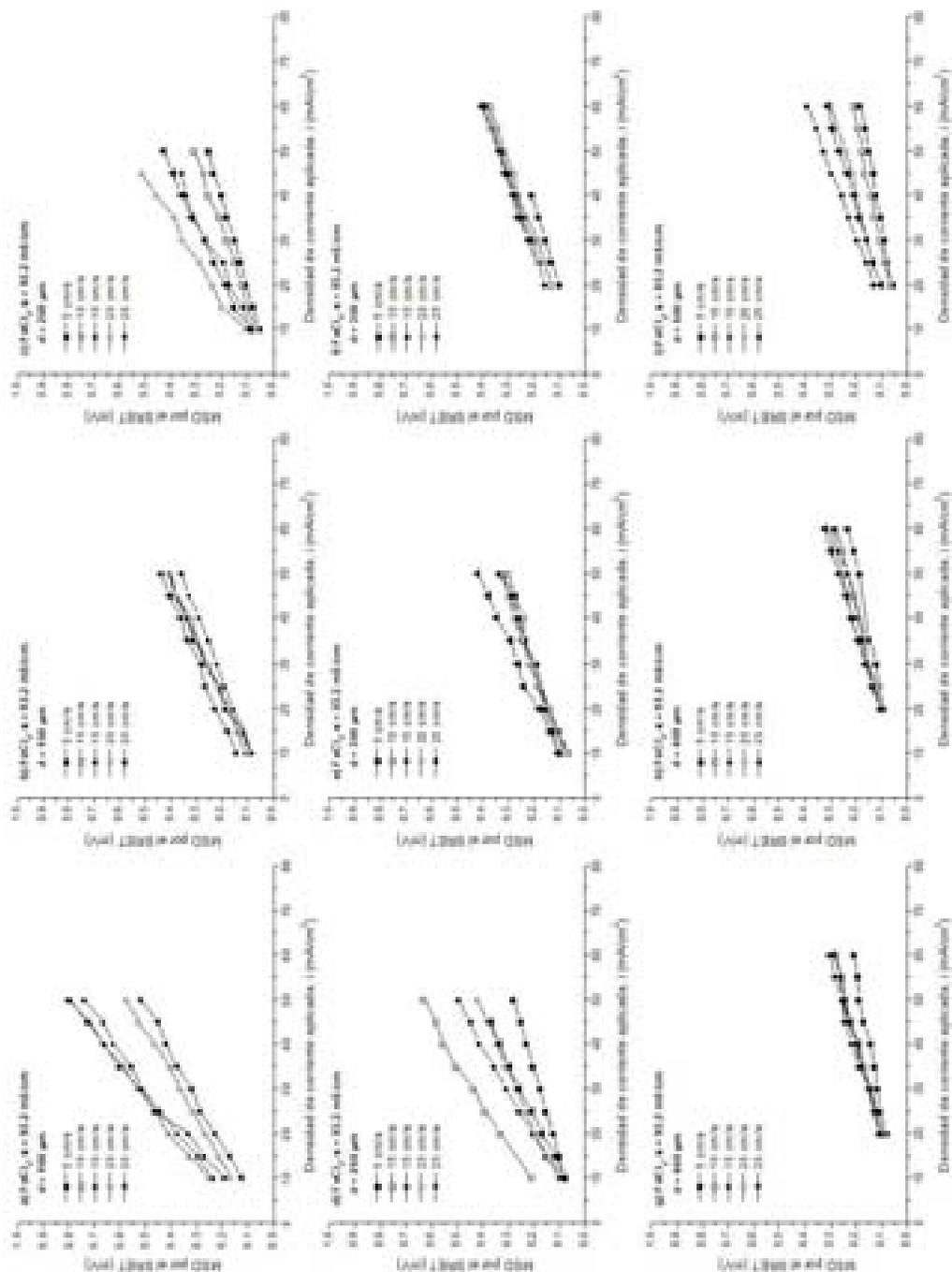
Figuras 3.14a-i. Resultados de mediciones con SRET en Agua de Mar Natural Esterilizada y Filtrada $\kappa = 50.9$ mS/cm obtenidos a diferentes velocidades de rotación incrementando la distancia de separación de la probeta del SRET con respecto al microdisco de oro del espécimen de la FCP.



Figuras 3.15a-i. Resultados de mediciones con SRET en FeCl_3 $\kappa = 15.55$ mS/cm obtenidos a diferentes velocidades de rotación incrementando la distancia de separación de la probeta del SRET con respecto al microdisco de oro del espécimen de la FCP.



Figuras 3.16a-i. Resultados de mediciones con SRET en $FeCl_3$ $\kappa = 93.2$ mS/cm obtenidos a diferentes velocidades de rotación incrementando la distancia de separación de la probeta del SRET con respecto al microdisco de oro del espécimen de la FCP.



En las Figuras 3.7 a 3.16 se muestra la MSD por el SRET en función de la densidad de corriente aplicada a la FCP. Los gráficos ilustran claramente la relación lineal entre la densidad de corriente aplicada y la señal del SRET en todas las condiciones experimentales, indicando que el SRET Modelo SR100, de hecho, responde directamente a las variaciones en la intensidad del flujo iónico localizadas en la solución. Se ha mostrado previamente por varios autores que la relación entre la señal detectada por el SRET y la densidad de corriente aplicada es lineal [9,16,111] y es usada como un método estándar para relacionar gradientes de potencial óhmico con densidades de corriente.

Los resultados de la calibración fueron evaluados a través de un análisis de regresión lineal, el cual da la ecuación que mejor describe la relación entre la densidad de corriente aplicada y la magnitud de la señal detectada por el SRET. La ecuación tiene la forma:

$$V_{MSD} = a * i + b \quad \text{Ecu. 3.1}$$

donde “ V_{MSD} ” es la magnitud de la máxima señal detectada por el SRET en mV, e “ i ” es la densidad de corriente aplicada en mA/cm², mientras que “ a ” y “ b ” son constantes que dependen de: la conductividad del electrólito, la distancia de separación entre la punta de platino de la probeta del SRET y la superficie del microdisco de oro, y la velocidad de rotación.

En la mayoría de los casos la línea de tendencia, de la relación entre la densidad de corriente aplicada y la MSD por el SRET, no pasa a través del origen, sino que corta el eje de la corriente en un valor que en teoría representa la Señal Detectable Mínima (SDM) para un sistema electroquímico específico. De la ecuación 3.1 fue obtenida la SDM para cada condición experimental de medición. En la figura 3.17a se pueden observar dichos valores en función de la conductividad, la figura 3.17b es una magnificación de la figura 3.17a en la cual se puede observar la SDM en electrólitos de baja conductividad.

De la figura 3.17 se puede observar que la línea de tendencia en unas ocasiones intercepta el eje-x en valores positivos y en otras en valores negativos en un gran intervalo de valores, independientemente de la condición experimental de medición. No se observa una relación directa entre la conductividad del electrólito y la SDM por el SRET.

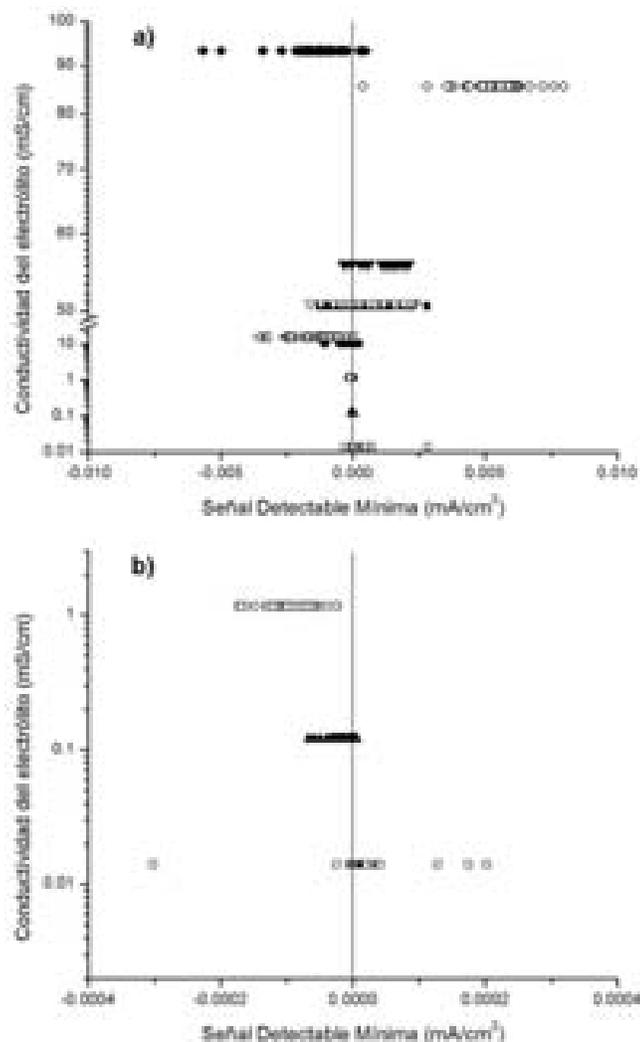


Figura 3.17 SDM en función de la conductividad del electrólito. La **Figura 3.17b** es una magnificación de la SDM en electrólitos de baja conductividad.

Sargeant *et al* [112] establecieron una SDM de 10^{-7} A/cm² utilizando la misma versión de cilindro giratorio del SRET que el usado en esta investigación. Una posible razón para la baja SDM es la distancia de separación probeta a muestra, la cual se ha mostrado que es inversamente proporcional a la señal detectada por del SRET [9,13,112-114]. La separación entre la punta de platino frontal de la probeta del SRET y la muestra usada en esta investigación fue desde 100 μ m hasta 500 μ m; la distancia real de la probeta del SRET a la muestra para la SDM de 10^{-7} A/cm² no fue declarada, aunque otros trabajos por los mismos autores han citado distancias de 20 μ m. Finalmente, Trethewey *et al* [69] declararon que 10^{-7} A/cm² sólo fue posible en electrólitos muy diluidos, mientras que el intervalo de conductividades de las soluciones utilizadas en este estudio fue desde 0.014 hasta 93.2 mS/cm.

La dependencia de la magnitud de la señal medida por el SRET con la conductividad de la solución es bien conocida [9], y está relacionada a una extensión de la ley de Ohm; esto es para una corriente constante, mientras más grande sea la resistencia en la solución, más grande será la caída de potencial (y por lo tanto la señal del SRET).

Trethewey *et al* [69] reportaron una SDM de aproximadamente 1.24×10^{-3} mA para mediciones en agua de mar natural. En el presente estudio la SDM obtenida tuvo valores de entre -1.26 a 1.28×10^{-3} mA. La inconsistencia de los valores de la SDM, obtenidas de la ecuación 3.1, indica que no se puede establecer categóricamente una SDM teórica para el SRET, sino como se explica a continuación el valor real de la SDM por el SRET depende principalmente de la conductividad de la solución.

La figura 3.18a presenta el intervalo de corrientes aplicadas a la FCP para los experimentos llevados a cabo en 10 diferentes electrolitos y la figura 3.18b presenta la MSD por el SRET (E_{max}) en función de la conductividad. En el electrolito con una $\kappa = 0.014$ mS/cm la corriente aplicada fue de 6.42×10^{-6} a 9.16×10^{-4} A detectando el SRET señales en el orden de 0.074 a 49.976 mV, como se muestra en la figura 3.18. Al incrementar la conductividad de 0.014 a 15.55 mS/cm fue necesario aumentar la corriente aplicada dos órdenes de magnitud (de 6.42×10^{-6} a 7.03×10^{-4} mA), a fin de inducir una señal detectable por el SRET. Los valores máximos detectados por el SRET para un electrolito con una conductividad de 15.55 mS/cm, fueron más pequeños (2.825 mV) que aquellos obtenidos en un electrolito con una $\kappa = 0.014$ mS/cm (49.976 mV). En electrolitos con conductividades de 50.6 mS/cm hasta 93.2 mS/cm fue necesario aplicar una corriente mínima de 3.54×10^{-3} mA a fin de que el SRET detectara una señal mínima, la intensidad de tal señal fue de 0.056 mV. En electrolitos con conductividades de 50.6 mS/cm a 93.2 mS/cm la MSD detectada por el SRET fue de 1.088 mV para una corriente aplicada de 3.94×10^{-2} mA.

Durante las mediciones con el equipo SRET, a medida que la conductividad del electrolito se incrementaba fue necesario aplicar una mayor corriente eléctrica a la FCP a fin de inducir una señal detectable por el SRET como se muestra en la Figura 3.18. En el presente estudio fue observado que en electrolitos muy diluidos (0.014 mS/cm), el SRET comenzó a detectar una señal a partir de una corriente de 6.42 nA. No obstante, en electrolitos con una conductividad de 55.8 mS/cm (NaCl al 3.5% en peso), el SRET solamente puede detectar gradientes de potencial óhmico generados por corrientes a partir de $3.73 \mu\text{A}$. Así, en una

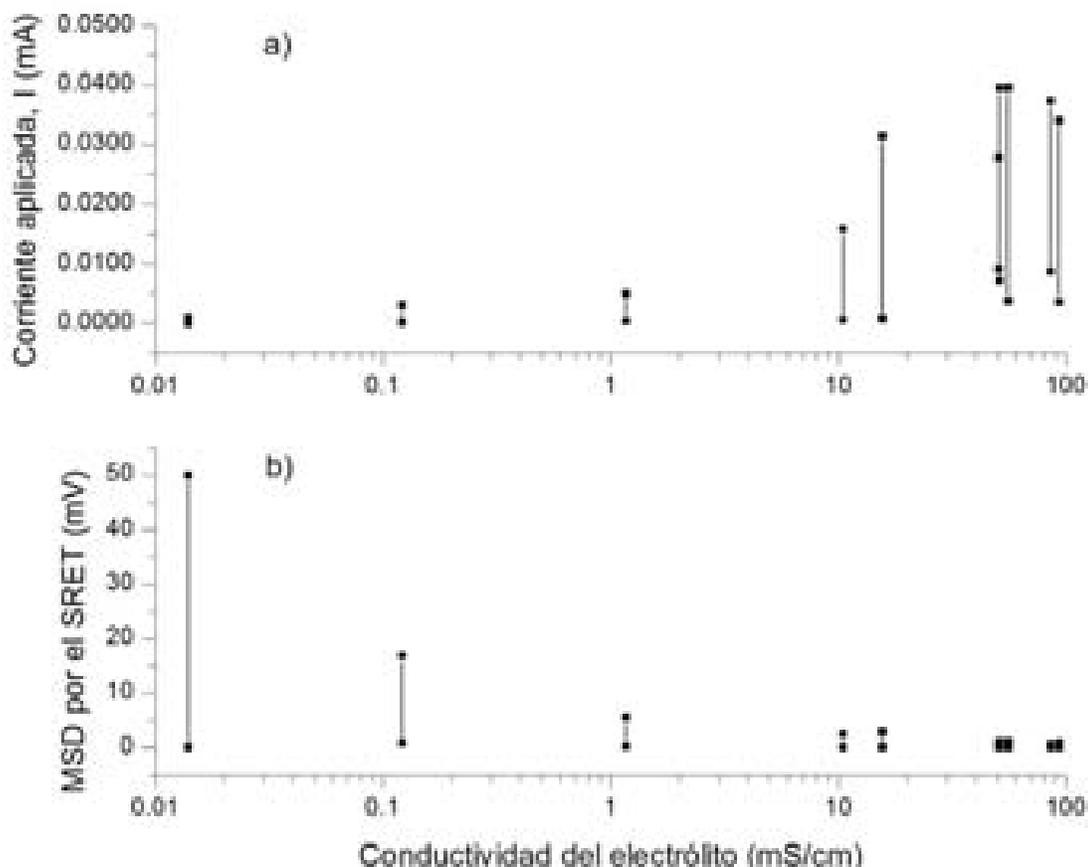


Figura 3.18 a) Intervalo de corriente aplicada a la FCP y **b)** su correspondiente intervalo de señales detectada por el SRET en función de la conductividad de los diferentes electrólitos utilizados.

solución con una conductividad de 55.8 mS/cm, un proceso electroquímico localizado debe generar una corriente 3 órdenes de magnitud mayor que en un electrólito muy diluido (0.014 mS/cm) a fin de generar gradientes de potencial óhmico que puedan ser detectados por el SRET. Por lo tanto, la corriente mínima que debe generar un proceso electroquímico localizado a fin de originar gradientes de potencial óhmico que puedan ser detectados por el SRET es función de la conductividad de la solución.

El equipo SRET utilizado en el presente trabajo puede detectar como máximo gradientes de potencial óhmico de 50 mV. La aplicación de una corriente de 3.73×10^{-3} mA a la FCP en una solución de NaCl con una conductividad de 0.014 mS/cm, a una distancia de separación de 100 μm entre la punta de la probeta del SRET y la FCP, y a una velocidad de rotación de 5 cm/s, debería ser detectada por el SRET como una señal con una intensidad de 462.315 mV, este valor es 9.24 veces más grande que la intensidad máxima de la señal detectable por el SRET.

Durante el análisis de los barridos de línea, obtenidos en las diferentes condiciones experimentales, se observó que la conductividad tiene un efecto benéfico en la estabilidad de la línea base. Este comportamiento se puede atribuir a una disminución de la resistividad de la solución.

Como ya se mencionó en la sección correspondiente a la metodología utilizada en el procedimiento de medición con el SRET, alambres de oro de diferente diámetro fueron utilizados en la fabricación de los especímenes para la FCP. De esta manera, los microdiscos de oro, expuestos a los electrolitos utilizados en este estudio, tenían diferente área superficial de sección transversal. Por tal motivo, para las mediciones preliminares con el equipo SRET fueron aplicadas corrientes de diferente magnitud a los especímenes de la FCP a fin de obtener valores similares de densidad de corriente en un mismo electrolito.

En un principio, el utilizar corriente o densidad de corriente en la rutina de medición con el SRET, no parecía jugar un rol importante en los resultados obtenidos, ya que la relación entre la densidad de corriente aplicada a una FCP y la señal detectada por el SRET fue lineal en todas las condiciones experimentales (figuras 3.7 a 3.16). Sin embargo, después del tratamiento matemático de las mediciones de SRET, no fue observada una tendencia clara de los resultados en función de la densidad de corriente aplicada a la FCP, de acuerdo a lo reportado por varios investigadores [9,13,108,112-114]. Estos autores reportan una disminución en la MSD por el SRET al aumentar la conductividad del electrolito y la distancia de separación a la FCP, y un aumento en la intensidad de la señal con el incremento de la velocidad de rotación. En la figura 3.19 se puede observar una tendencia más clara hacia un aumento en la pendiente con el incremento de la velocidad de rotación en las relaciones obtenidas en función de la corriente aplicada a la FCP. Así mismo, en la figura 3.20 se puede observar una tendencia más clara hacia una disminución de la pendiente en función de la corriente aplicada al aumentar la distancia de separación. La discrepancia de los resultados obtenidos en función de la densidad de corriente en este estudio con lo que reportan otros autores se debe a que en la presente investigación fueron usados especímenes de la FCP de diferente área de sección transversal y ellos realizaron sus experimentos de calibración utilizando una fuente de corriente puntual con un área de sección transversal constante.

Estos resultados indican que la MSD por el SRET depende de la *intensidad* del proceso localizado y es independiente del tamaño de la fuente puntual de corriente. Esto significa que el SRET puede cuantificar con mayor confiabilidad el grado de corrosión localizada en términos de corriente que de densidad de corriente. Por lo tanto, el análisis de los resultados fue realizado en base a la relación: corriente aplicada – MSD por el SRET.

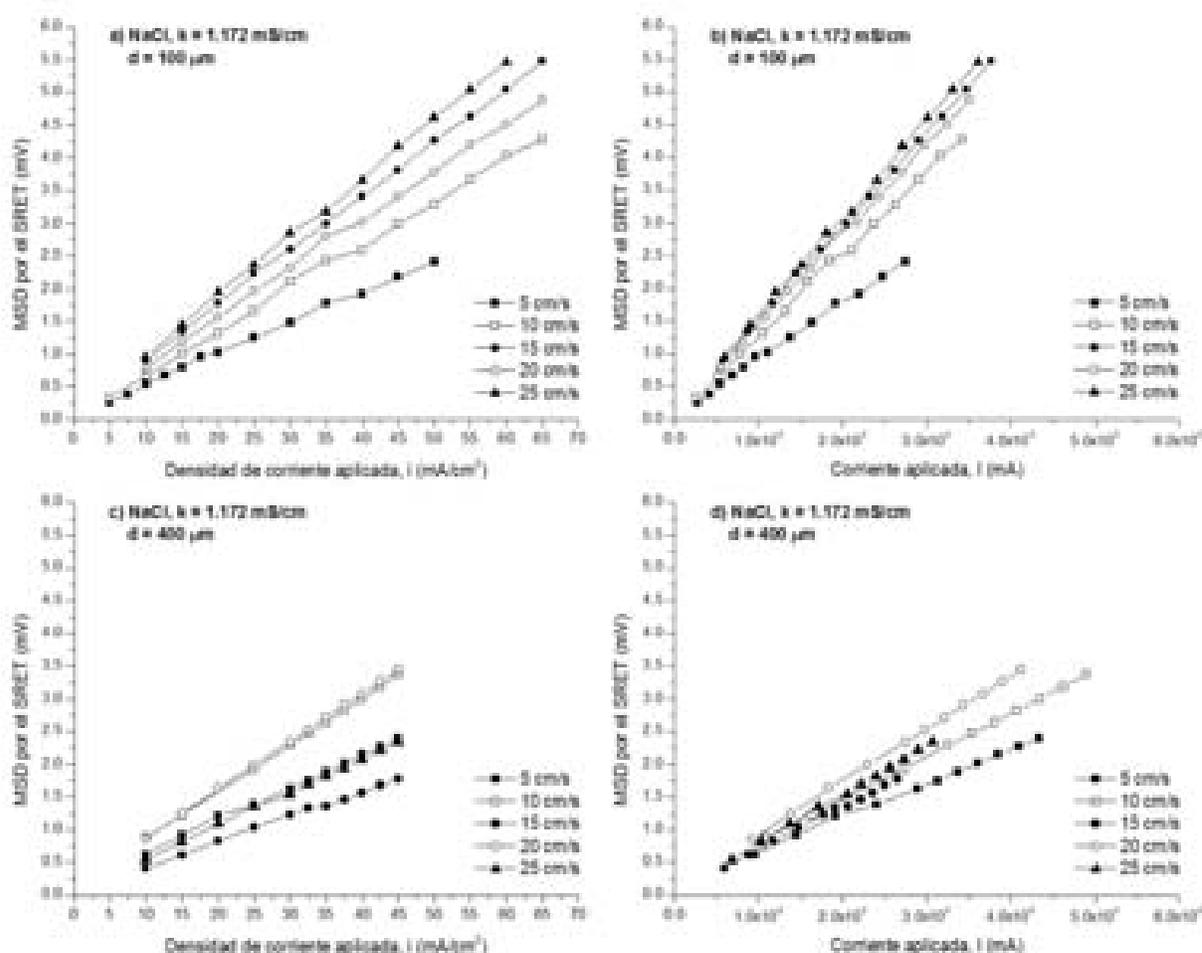


Figura 3.19 MSD por el SRET en función de la densidad de corriente aplicada (a) y c) y la corriente aplicada (b) y d) al espécimen de la FCP a 5 diferentes velocidades de rotación obtenidas a 2 distancias de separación FCP – probeta del SRET.

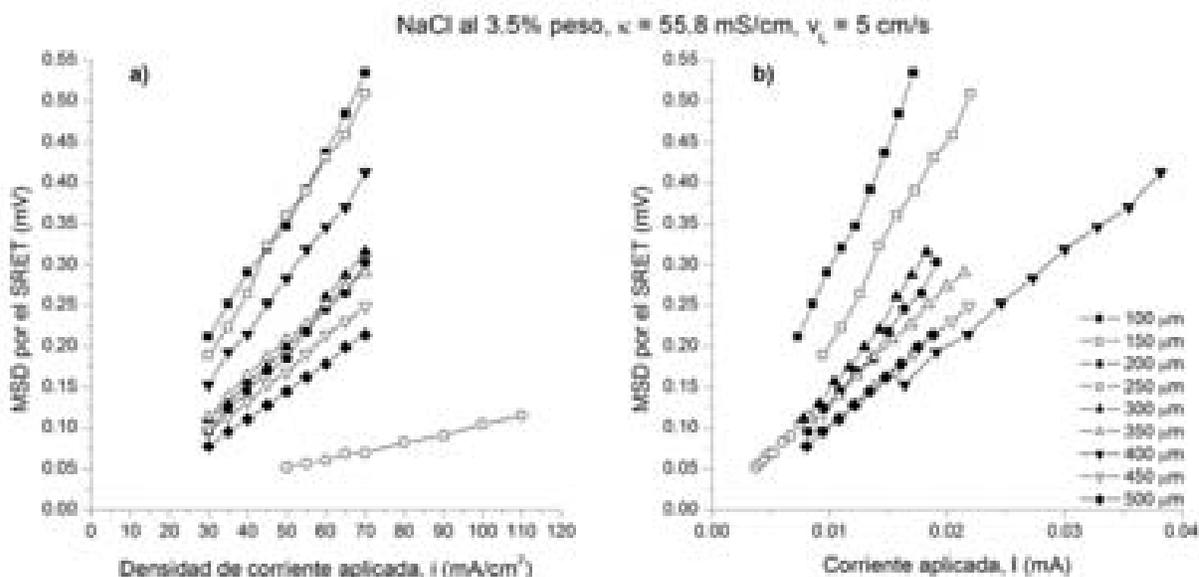


Figura 3.20 MSD por el SRET en función de **a)** la densidad de corriente aplicada y **b)** la corriente aplicada al espécimen de la FCP. Resultados obtenidos a 9 diferentes distancias de separación y una velocidad de rotación de 5 cm/s.

En la tabla 3.1 se presentan los valores de la *pendiente a* y de la *constante b* para la ecuación 3.1 para la relación entre la corriente aplicada y la MSD por el SRET en cada una de las condiciones experimentales y de operación usadas en las mediciones con el SRET. Estos valores serán utilizados para relacionar la magnitud de los gradientes de potencial detectados por el SRET con la actividad electroquímica localizada en condiciones reales de corrosión (picadura).

Tabla 3.1 Valores de la pendiente y de la constante b para la ecuación 3.1 para cada una de las relaciones entre la corriente aplicada y la MSD por el SRET en diferentes condiciones experimentales y de operación.

		NaCl 0.0001 M, $\kappa = 0.014$ mS/cm				
Distancia (μm)		5 cm/s	10 cm/s	15 cm/s	20 cm/s	25 cm/s
100	a	123122.56	707181.66	160620.49	175018.28	164213.24
	b	3.068	-143.881	0.400	-0.101	-0.327
150	a	73312.79	284937.98	104929.88	117326.74	113197.67
	b	0.463	-49.858	-1.064	-0.816	-0.735
200	a	50618.27	129167.79	77464.69	88309.45	86920.51
	b	-0.277	-16.554	-1.425	-0.997	-0.833
250	a	37926.57	56788.17	61172.05	70829.12	70810.58
	b	-0.528	-1.786	-1.494	-1.031	-0.846
300	a	29933.83	18527.12	50415.57	59140.73	59886.95
	b	-0.612	5.590	-1.469	-1.015	-0.828
350	a	24492.24	-3379.37	42797.65	50772.21	51974.47
	b	-0.629	9.519	-1.412	-0.981	-0.801
400	a	20577.11	-16579.41	37127.52	44483.74	45969.07
	b	-0.618	11.670	-1.345	-0.942	-0.770
450	a	17641.63	-24787.06	32747.63	39584.78	41249.59
	b	-0.596	12.835	-1.277	-0.901	-0.740
500	a	15369.12	-29970.44	29265.65	35660.17	37439.23
	b	-0.568	13.427	-1.212	-0.862	-0.711

		NaCl 0.001 M, $\kappa = 0.121$ mS/cm				
Distancia (μm)		5 cm/s	10 cm/s	15 cm/s	20 cm/s	25 cm/s
100	a	15136.69	16308.59	20330.67	20483.18	20909.96
	b	0.387	-0.079	0.331	-0.038	0.023
150	a	10375.25	12754.92	15115.26	15782.00	16632.07
	b	0.183	0.020	0.077	-0.043	-0.004
200	a	7430.67	10148.09	11531.43	12334.22	13330.03
	b	0.116	0.080	-0.018	-0.037	-0.018
250	a	5611.42	8235.96	9071.51	9805.72	10781.26
	b	0.110	0.115	-0.032	-0.026	-0.024
300	a	4488.44	6833.50	7384.81	7951.43	8813.95
	b	0.126	0.133	-0.009	-0.013	-0.024
350	a	3795.82	5804.94	6229.41	6591.60	7295.45
	b	0.147	0.141	0.027	0.001	-0.022
400	a	3368.98	5050.65	5438.69	5594.40	6123.40
	b	0.167	0.142	0.066	0.013	-0.018
450	a	3106.13	4497.55	4898.01	4863.13	5218.75
	b	0.184	0.141	0.101	0.024	-0.013
500	a	2944.38	4091.99	4528.61	4326.90	4520.50
	b	0.196	0.137	0.130	0.033	-0.008

Continuación de la Tabla 3.1NaCl 0.01 M, $\kappa = 1.172$ mS/cm

Distancia (μm)		5 cm/s	10 cm/s	15 cm/s	20 cm/s	25 cm/s
100	a	860.75	1242.02	1411.61	1373.65	1487.32
	b	0.068	0.031	0.139	0.079	0.089
150	a	778.65	1124.44	1232.37	1251.57	1239.09
	b	0.083	0.045	0.144	0.106	0.071
200	a	709.93	1015.57	1091.49	1142.72	1056.47
	b	0.092	0.055	0.137	0.121	0.062
250	a	652.43	914.77	980.87	1045.77	922.13
	b	0.097	0.062	0.122	0.127	0.058
300	a	604.35	821.45	894.08	959.52	823.31
	b	0.098	0.066	0.103	0.124	0.057
350	a	564.16	735.06	826.06	882.89	750.62
	b	0.096	0.067	0.082	0.114	0.058
400	a	530.58	655.11	772.81	814.90	697.15
	b	0.092	0.066	0.060	0.098	0.059
450	a	502.56	581.11	731.17	754.65	657.82
	b	0.087	0.063	0.038	0.077	0.061
500	a	479.17	512.64	698.64	701.36	628.90
	b	0.082	0.058	0.018	0.052	0.063

NaCl 0.1 M, $\kappa = 10.51$ mS/cm

Distancia (μm)		5 cm/s	10 cm/s	15 cm/s	20 cm/s	25 cm/s
100	a	119.68	127.77	172.63	193.56	187.62
	b	0.033	0.137	-0.012	-0.032	0.022
150	a	109.72	125.64	145.20	171.09	163.32
	b	0.028	0.059	0.016	-0.012	0.002
200	a	100.44	120.87	126.85	151.73	143.79
	b	0.026	0.011	0.027	0.002	-0.008
250	a	91.80	114.28	114.64	135.05	128.13
	b	0.024	-0.014	0.029	0.011	-0.013
300	a	83.75	106.50	106.58	120.71	115.60
	b	0.023	-0.023	0.026	0.017	-0.013
350	a	76.25	98.02	101.31	108.38	105.57
	b	0.023	-0.019	0.020	0.019	-0.011
400	a	69.28	89.19	97.89	97.80	97.56
	b	0.024	-0.006	0.014	0.018	-0.008
450	a	62.78	80.29	95.70	88.74	91.18
	b	0.026	0.013	0.008	0.016	-0.004
500	a	56.74	71.52	94.33	80.98	86.09
	b	0.027	0.037	0.002	0.012	0.000

Continuación de la Tabla 3.1NaCl 1 M, $\kappa = 85.6$ mS/cm

Distancia (μm)		5 cm/s	10 cm/s	15 cm/s	20 cm/s	25 cm/s
100	a	16.08	19.86	22.25	19.04	20.41
	b	-0.006	-0.112	-0.121	-0.082	-0.074
150	a	13.00	18.15	19.92	18.32	19.07
	b	-0.036	-0.106	-0.115	-0.091	-0.082
200	a	11.12	16.52	17.83	17.45	17.68
	b	-0.048	-0.100	-0.107	-0.096	-0.085
250	a	9.82	14.97	15.96	16.45	16.26
	b	-0.052	-0.092	-0.097	-0.096	-0.083
300	a	8.86	13.50	14.31	15.32	14.83
	b	-0.054	-0.084	-0.087	-0.091	-0.078
350	a	8.12	12.10	12.84	14.08	13.41
	b	-0.054	-0.076	-0.076	-0.083	-0.069
400	a	7.52	10.77	11.54	12.73	12.01
	b	-0.054	-0.068	-0.065	-0.071	-0.059
450	a	7.02	9.51	10.40	11.29	10.64
	b	-0.053	-0.059	-0.055	-0.055	-0.047
500	a	6.60	8.32	9.40	9.76	9.30
	b	-0.052	-0.050	-0.045	-0.037	-0.033

NaCl al 3.5% en peso, $\kappa = 55.8$ mS/cm

Distancia (μm)		5 cm/s	10 cm/s	15 cm/s	20 cm/s	25 cm/s
100	a	31.65	34.71	40.09	39.95	41.85
	b	-0.038	-0.038	-0.045	-0.009	-0.026
150	a	24.04	27.50	31.94	34.71	28.05
	b	-0.035	-0.034	-0.038	0.004	-0.009
200	a	19.77	23.31	27.18	30.37	24.47
	b	-0.032	-0.031	-0.033	0.010	-0.014
250	a	16.99	20.51	23.98	26.81	23.17
	b	-0.030	-0.028	-0.030	0.010	-0.024
300	a	15.01	18.47	21.65	23.89	22.27
	b	-0.028	-0.027	-0.028	0.007	-0.032
350	a	13.51	16.91	19.85	21.53	21.38
	b	-0.026	-0.025	-0.026	0.000	-0.036
400	a	12.34	15.66	18.42	19.62	20.44
	b	-0.025	-0.024	-0.025	-0.009	-0.036
450	a	11.39	14.63	17.24	18.11	19.48
	b	-0.024	-0.023	-0.023	-0.020	-0.033
500	a	10.60	13.77	16.25	16.92	18.52
	b	-0.023	-0.022	-0.022	-0.032	-0.028

Continuación de la Tabla 3.1Agua de mar natural, $\kappa = 50.6$ mS/cm

Distancia (μm)		5 cm/s	10 cm/s	15 cm/s	20 cm/s	25 cm/s
100	a	28.09	33.41	33.17	34.09	31.75
	b	0.016	-0.006	-0.037	0.008	0.000
150	a	23.41	27.19	28.45	29.82	28.42
	b	0.025	0.021	-0.015	0.006	0.000
200	a	20.05	23.07	24.71	26.37	25.54
	b	0.025	0.029	-0.002	0.004	0.000
250	a	17.67	20.45	21.77	23.58	23.03
	b	0.020	0.025	0.005	0.002	-0.001
300	a	16.01	18.88	19.49	21.32	20.85
	b	0.012	0.014	0.006	-0.001	-0.001
350	a	14.89	18.02	17.74	19.49	18.95
	b	0.002	0.000	0.003	-0.004	-0.002
400	a	14.16	17.64	16.42	18.01	17.31
	b	-0.009	-0.017	-0.002	-0.006	-0.002
450	a	13.71	17.58	15.46	16.82	15.88
	b	-0.019	-0.033	-0.010	-0.009	-0.003
500	a	13.45	17.72	14.77	15.85	14.63
	b	-0.030	-0.050	-0.019	-0.011	-0.003

Agua de mar natural esterilizada y filtrada, $\kappa = 50.9$ mS/cm

Distancia (μm)		5 cm/s	10 cm/s	15 cm/s	20 cm/s	25 cm/s
100	a	31.58	35.38	39.75	35.36	35.73
	b	0.004	0.012	-0.032	0.057	0.058
150	a	27.59	30.94	34.91	30.80	32.26
	b	-0.023	0.010	-0.028	0.037	0.015
200	a	24.37	27.37	30.74	27.29	28.98
	b	-0.037	0.006	-0.025	0.020	-0.009
250	a	21.79	24.51	27.15	24.59	26.00
	b	-0.043	0.000	-0.023	0.006	-0.019
300	a	19.75	22.21	24.07	22.51	23.36
	b	-0.044	-0.007	-0.021	-0.006	-0.020
350	a	18.15	20.38	21.43	20.91	21.07
	b	-0.042	-0.015	-0.020	-0.015	-0.017
400	a	16.90	18.92	19.15	19.67	19.10
	b	-0.040	-0.022	-0.019	-0.023	-0.011
450	a	15.94	17.77	17.19	18.73	17.44
	b	-0.037	-0.030	-0.018	-0.030	-0.004
500	a	15.19	16.85	15.51	18.00	16.04
	b	-0.034	-0.037	-0.018	-0.035	0.003

Continuación de la Tabla 3.1FeCl₃ 0.05 M, κ = 15.54 mS/cm

Distancia (μm)		5 cm/s	10 cm/s	15 cm/s	20 cm/s	25 cm/s
100	a	93.08	127.48	99.68	142.75	149.52
	b	0.126	0.034	0.234	0.107	0.074
150	a	70.42	96.98	91.97	116.91	122.64
	b	0.182	0.142	0.183	0.153	0.108
200	a	56.40	77.94	84.94	98.48	103.07
	b	0.190	0.177	0.142	0.165	0.117
250	a	48.00	66.35	78.52	85.47	88.88
	b	0.171	0.173	0.110	0.154	0.111
300	a	43.20	59.58	72.69	76.40	78.63
	b	0.139	0.147	0.086	0.130	0.096
350	a	40.65	55.84	67.40	70.17	71.26
	b	0.103	0.112	0.068	0.099	0.078
400	a	39.49	54.00	62.60	65.98	66.00
	b	0.067	0.074	0.055	0.065	0.057
450	a	39.15	53.28	58.26	63.24	62.27
	b	0.034	0.038	0.045	0.031	0.037
500	a	39.26	53.22	54.34	61.52	59.64
	b	0.005	0.006	0.039	-0.002	0.017

FeCl₃ 1 M, κ = 93.2 mS/cm

Distancia (μm)		5 cm/s	10 cm/s	15 cm/s	20 cm/s	25 cm/s
100	a	21.47	20.96	23.26	28.43	25.71
	b	0.122	0.105	0.038	0.061	0.042
150	a	19.17	20.43	21.24	22.79	22.55
	b	0.015	0.055	0.020	0.041	0.039
200	a	15.19	19.36	19.20	18.80	19.88
	b	0.016	0.023	0.010	0.029	0.034
250	a	12.53	17.90	17.20	15.97	17.63
	b	0.023	0.004	0.006	0.022	0.030
300	a	10.93	16.20	15.27	13.98	15.75
	b	0.023	-0.005	0.006	0.018	0.025
350	a	9.88	14.34	13.44	12.57	14.16
	b	0.020	-0.007	0.009	0.016	0.020
400	a	9.08	12.40	11.72	11.57	12.84
	b	0.015	-0.003	0.015	0.015	0.015
450	a	8.38	10.45	10.11	10.87	11.72
	b	0.011	0.006	0.022	0.014	0.010
500	a	7.74	8.52	8.63	10.37	10.79
	b	0.007	0.017	0.029	0.014	0.005

3.3.2.1 Resolución del equipo SRET: Ancho a la Mitad del Máximo (AMM).

Tuck [11] evaluó la utilidad de los microelectrodos de referencia en la identificación de los sitios anódicos y catódicos en aleaciones de aluminio a medida que fueron barridos mecánicamente sobre una superficie pulida. El electrólito en el cual los especímenes fueron sumergidos para el estudio demostró tener un efecto crítico en la detectabilidad de sitios que sufren de actividad localizada. Demostró que una solución de baja conductividad es indispensable si los electrodos tienen un tamaño microscópico. Esto es obviamente una limitación en la aplicación de los microelectrodos debido a que no pueden ser usados para sistemas reales que sufren de corrosión localizada en electrólitos de alta conductividad, por ejemplo, agua de mar.

Debido a que es una técnica de barrido, el SRET en la versión plana o rotatoria involucra el movimiento controlado de la probeta de detección la cual tiene un importante efecto sobre la sensibilidad de la técnica. Hay factores técnicos de gran influencia sobre la resolución y sensibilidad de la señal obtenida de las mediciones de SRET. Las modificaciones de los parámetros experimentales indudablemente aumentan la sensibilidad y resolución de los equipos SRET y SVET, no obstante, tal manipulación técnica no dice mucho respecto a la relación que las principales variables electroquímicas tienen en las mediciones de barrido [106].

Para tasar la resolución espacial teórica del instrumento SRET el concepto del ancho del pico de potencial a la mitad del máximo fue introducido [21, 113-115]. El ancho del pico de potencial a la mitad del máximo (AMM) esta dado por la ecuación 1.5:

$$AMM = 3.46z \quad \text{Ecu. 1.5}$$

donde z es la distancia de la probeta de barrido a la FCP.

La resolución máxima teórica del equipo SRET puede ser determinada de la ecuación 1.5. La resolución se asocia a la capacidad del SRET para poder detectar dos fuentes de corriente puntual en función de la distancia de separación entre ellas, siendo más fácil su identificación cuando la separación entre ellas es mayor al valor del AMM. La Figura 3.21 presenta los valores del AMM en función de la corriente aplicada en electrólitos de diferente conductividad a diferentes distancias de separación FCP – probeta del SRET, con el espécimen de la FCP rotando a una velocidad constante de 5 cm/s. Comportamientos similares fueron obtenidos a velocidades de 10, 15, 20 y 25 cm/s.

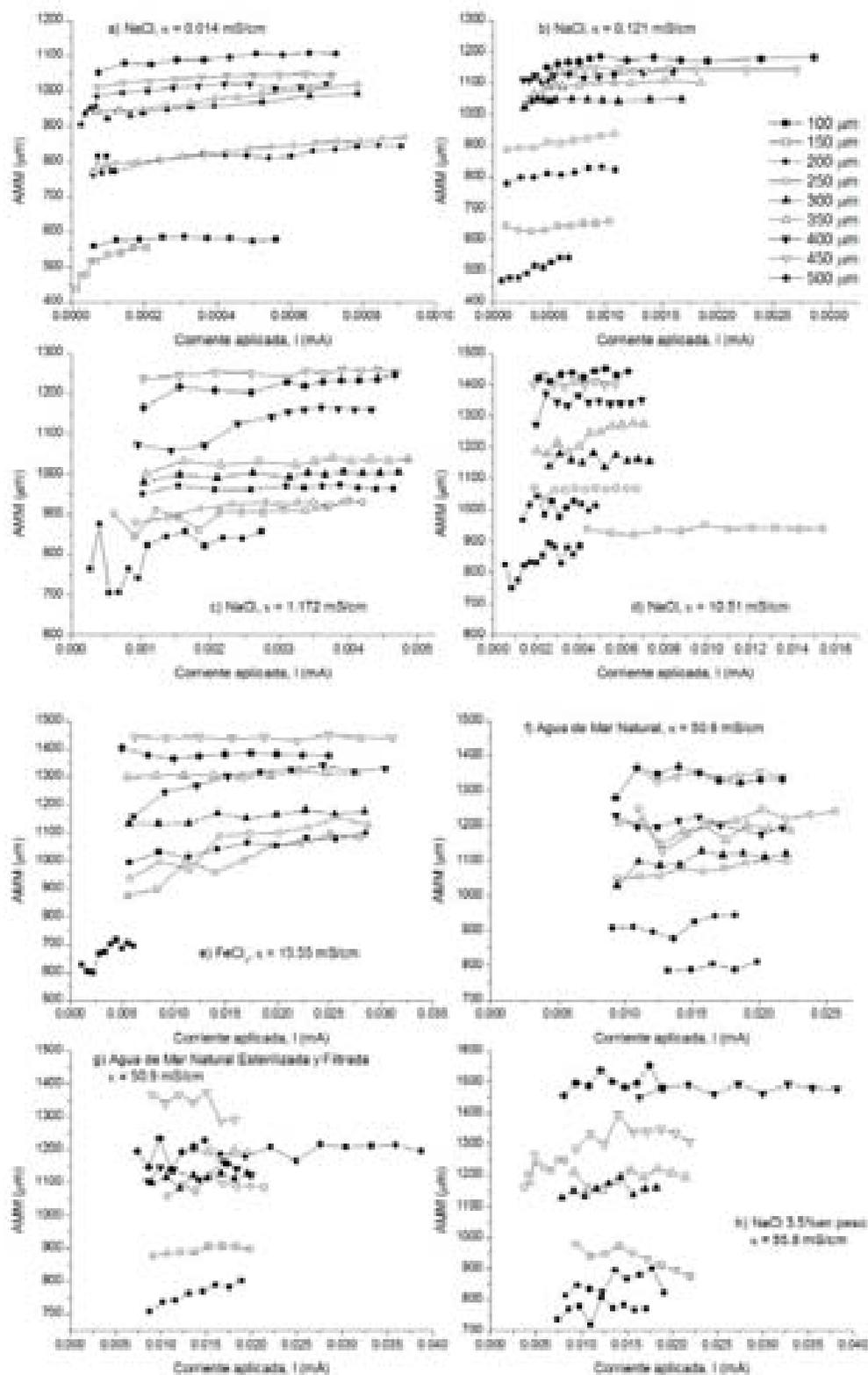
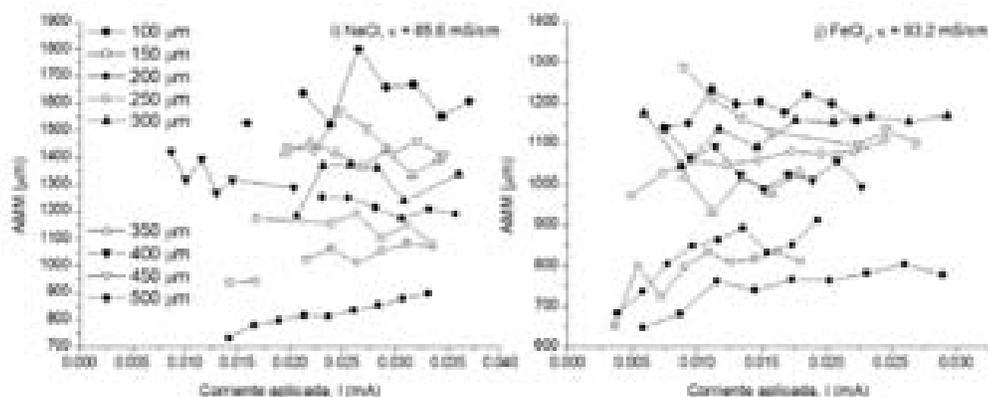


Figura 3.21a-h AMM en función de la corriente aplicada en electrolitos de diferente conductividad a diferentes distancias de separación PFC – probeta del SRET, velocidad de rotación de 5 cm/s.



Continuación de la Figura 3.21i-j AMM en función de la corriente aplicada en electrolitos de diferente conductividad a diferentes distancias de separación PFC – probeta del SRET, velocidad de rotación de 5 cm/s.

En estas figuras se puede observar que para una distancia de separación constante entre la FCP y la probeta del SRET, al incrementar la corriente aplicada al espécimen de la FCP, el AMM tiende hacia un valor constante. Presentándose a una distancia de 100 μm la mayor variación del AMM. Esto sugiere que la *resolución* del equipo SRET depende de la distancia de separación con respecto a la FCP y no es afectada por la intensidad de la FCP, como es establecido por la ecuación 2.1.

El promedio del AMM para cada condición de calibración fue obtenido y comparado con la resolución máxima teórica del equipo SRET (obtenida de la ecuación 2.1), en electrolitos de diferente conductividad en función de la distancia de separación FCP – probeta del SRET a diferentes velocidades de rotación, las gráficas resultantes se pueden observar en la Figura 3.22.

En electrolitos de baja conductividad el AMM determinado experimentalmente tiende a ajustarse a los valores teóricos, desviándose al incrementar la distancia de separación. A medida que la conductividad de las soluciones aumenta, hay un incremento en la desviación del AMM experimental con respecto al AMM teórico a menores distancias de separación. Esta desviación desaparece al aumentar la distancia de separación. El AMM experimental obtenido a una conductividad de 0.014 mS/cm sigue el comportamiento de una ecuación de potencia en función de la distancia de separación, no obstante, este comportamiento tiende hacia un comportamiento lineal al aumentar la conductividad de las soluciones.

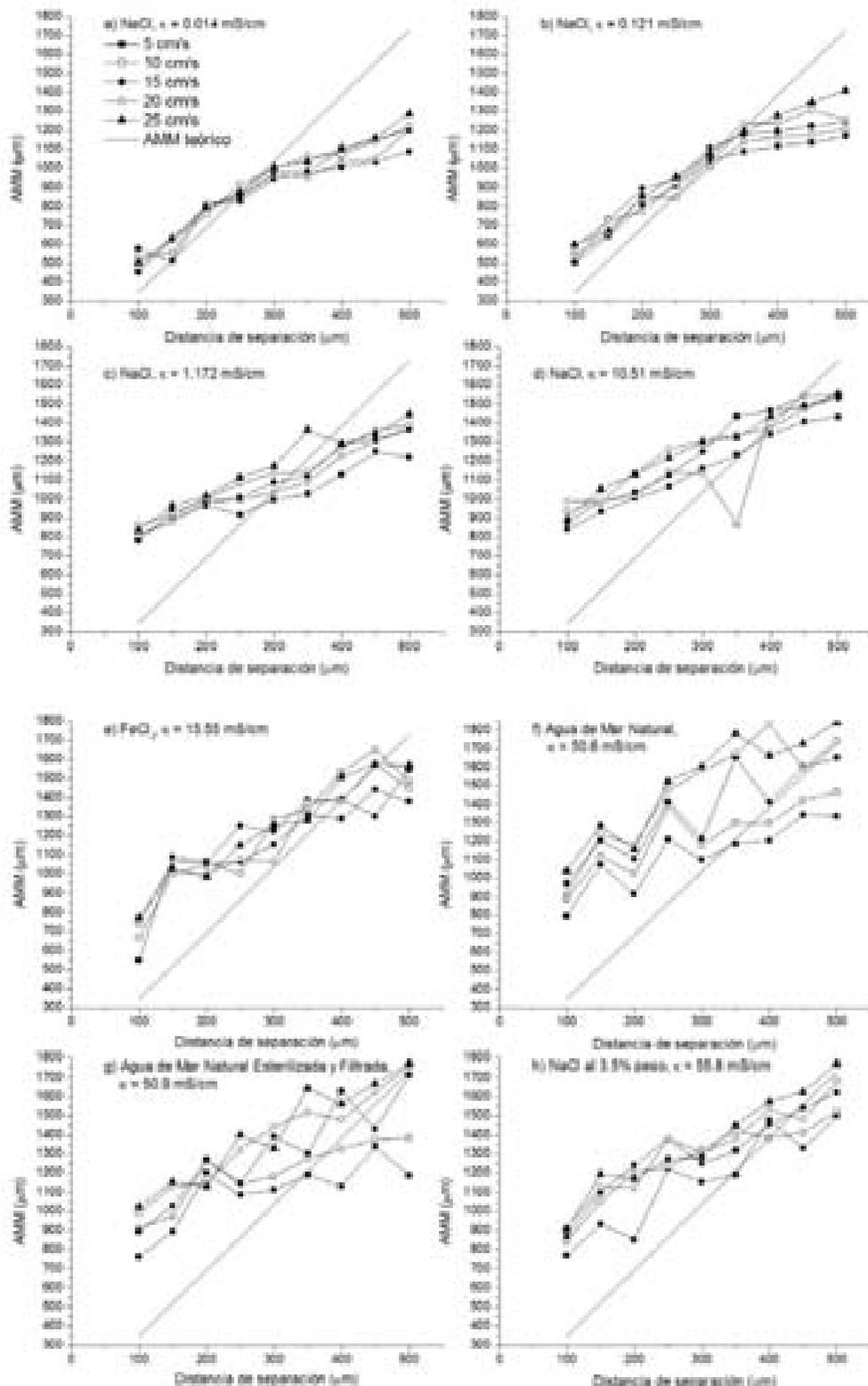
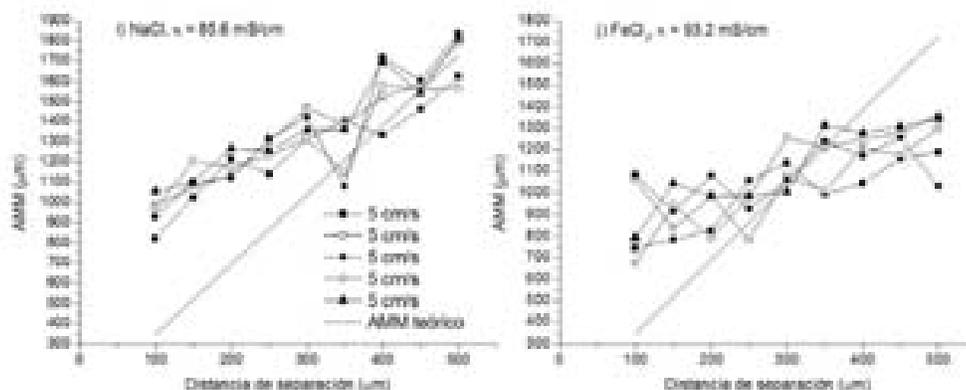


Figura 3.22a-h Promedio del AMM determinado experimentalmente y AMM teórico en electrolitos de diferente conductividad en función de la distancia de separación FCP – probeta del SRET a 5 diferentes velocidades de rotación.



Continuación de la Figura 3.22i-j Promedio del AMM determinado experimentalmente y AMM teórico en electrólitos de diferente conductividad en función de la distancia de separación FCP – probeta del SRET a 5 diferentes velocidades de rotación.

La ecuación que mejor ajusta los datos experimentales de la relación entre el AMM y la distancia de separación, obtenidas en electrólitos de 0.014 y 0.121 mS/cm, es de la forma:

$$AMM_{E1} = mx^n + b$$

Ecu. 3.2

Los resultados del ajuste de las relaciones utilizando la ecuación 3.2 se presentan en la tabla 3.2.

Tabla 3.2 Valores de las variables obtenidas utilizando la ecuación 3.2 en electrólitos con una conductividad de 0.014 y 0.121 mS/cm.

		5 cm/s	10 cm/s	15 cm/s	20 cm/s	25 cm/s
$\kappa = 0.014$ mS/cm	b	-895302	-221420	-98311	-12030	-587
	m	893539	219599	96630	10577	240
	n	0.00052	0.00217	0.00473	0.03623	0.32804
$\kappa = 0.121$ mS/cm	b	-485668	-148602	-63854	-826	-41
	m	484159	147120	61971	371	48
	n	0.00090	0.00294	0.00825	0.28815	0.5485

El valor del exponente n se incrementa de 0.00052 a 0.32804 y de 0.00090 a 0.5485 en función de la velocidad de rotación (de 5 a 25 cm/s) en las soluciones de NaCl con una conductividad de 0.014 y 0.121 mS/cm respectivamente. A medida que el exponente n tiende a 1, la gráfica resultante tiende hacia una recta. Las relaciones mostradas en la figura 3.22b ($\kappa = 0.121$ mS/cm) presentan una mayor tendencia hacia una recta que las mostradas en la figura 3.22a ($\kappa = 0.014$ mS/cm). Los resultados obtenidos del ajuste de las

relaciones entre el AMM y la distancia de separación indican que el valor de la pendiente disminuye y el valor de la constante **b** aumenta, ambas en función de la conductividad y de la velocidad de rotación.

A una conductividad de 1.172 mS/cm y mayores la relación entre el AMM y la distancia de separación fue lineal como se puede observar en las gráficas de la Figura 3.22c-j. Mediante el método de regresión lineal simple por mínimos cuadrados fue determinada la ecuación de la recta que mejor ajusta la relación entre el AMM determinado experimentalmente y la distancia de separación:

$$AMM_{E2} = mx + b$$

Ecu. 3.3

En la figura 3.23a se presentan los valores de la pendiente y en la figura 3.23b los valores de la constante **b** a diferentes conductividades obtenidas del ajuste lineal de las relaciones presentadas en las figuras 3.22c-j. Las pendientes obtenidas experimentalmente (de 1.0 a 2.4), figura 3.23a, fueron menores a la determinada teóricamente (3.46), indicando una menor tasa de cambio del AMM en función de la distancia de separación a la FCP. Las pendientes de las relaciones AMM vs distancia de separación obtenidas en una solución de NaCl con una conductividad de 1.172 mS/cm fueron las más bajas estando en un intervalo de 1.05 a 1.41.

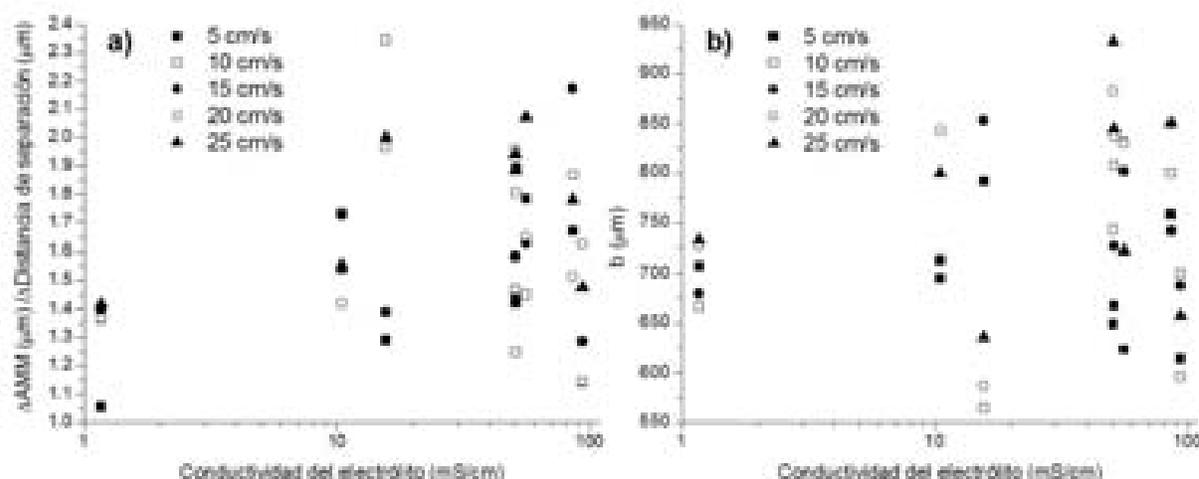


Figura 3.23 a) Valores de la pendiente y **b)** de la constante **b** a diferentes conductividades obtenidas del ajuste lineal por mínimos cuadrados del AMM en función de la distancia FCP – probeta del SRET (figura 3.22) a 5 diferentes velocidades de rotación.

La recta obtenida de la ecuación 1.5 pasa por el origen, no obstante, los valores de la constante b determinada de datos experimentales se encuentra en un intervalo de 550 a 950 μm . A semejanza de los valores obtenidos para la pendiente, los valores de la constante b obtenidos a una conductividad de 1.172 mS/cm presentaron la menor variación, estando en un intervalo de 667 a 732 μm . Se puede establecer que los valores de la pendiente y de la constante b de la ecuación 3.3 son:

$m = 1.612 \pm 0.297$
$b = 745 \pm 93 (\mu\text{m})$

Resumiendo, la resolución del equipo SRET en soluciones muy diluidas puede ser determinada mediante una ecuación de potencia (ecuación 3.2). El valor del exponente n tiende a 1 (comportamiento lineal), a medida que aumenta la conductividad de la solución y la velocidad de rotación. En soluciones con una conductividad de 1.172 y mayores, aunque la razón de cambio de la relación entre el AMM y la distancia de separación es lineal, esta es menor que la determinada teóricamente (ecuación 1.5) y no tiene por ordenada el origen. Estos resultados indican que la resolución del equipo SRET disminuye principalmente por el efecto de la distancia de separación entre la FCP y la punta de platino de señal de la probeta del SRET, comportamiento establecido por la ecuación 1.5. Así mismo, la conductividad del electrólito y la velocidad de rotación del espécimen de trabajo, factores no considerados en la ecuación 1.5, afectan de manera negativa la resolución del equipo SRET.

3.3.2.2 Efecto de la conductividad

Sargeant et al. [116] encontraron que la relación entre la señal detectada por el SRET y la conductividad del electrólito es lineal sobre una gráfica log-log, para experimentación en agua de mar natural. No obstante, la sensibilidad del equipo SRET es mejorada considerablemente en electrólitos más diluidos [108,116] como se puede observar en la figura 3.24.

Cuando estos resultados son convertidos en densidades de corriente, se encontró que densidades de corriente del orden de 10^{-7} A/cm^2 pueden ser detectadas en electrólitos de muy baja conductividad. También encontraron que a medida que la MSD por el SRET aumenta con la disminución de la conductividad, la resolución de la probeta no es afectada adversamente. Adicionalmente, la proporción señal-a-ruido para los diferentes electrólitos permanece constante.

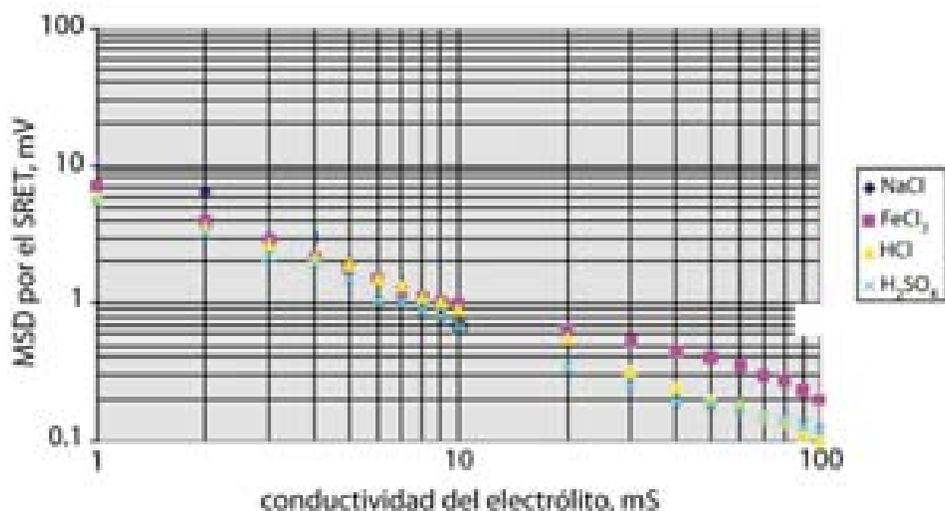


Figura 3.24 Gráfica log-log de la MSD por el SRET en función de la conductividad del electrólito en soluciones acuosas de ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, cloruro férrico y cloruro de sodio de diferente grado de concentración.

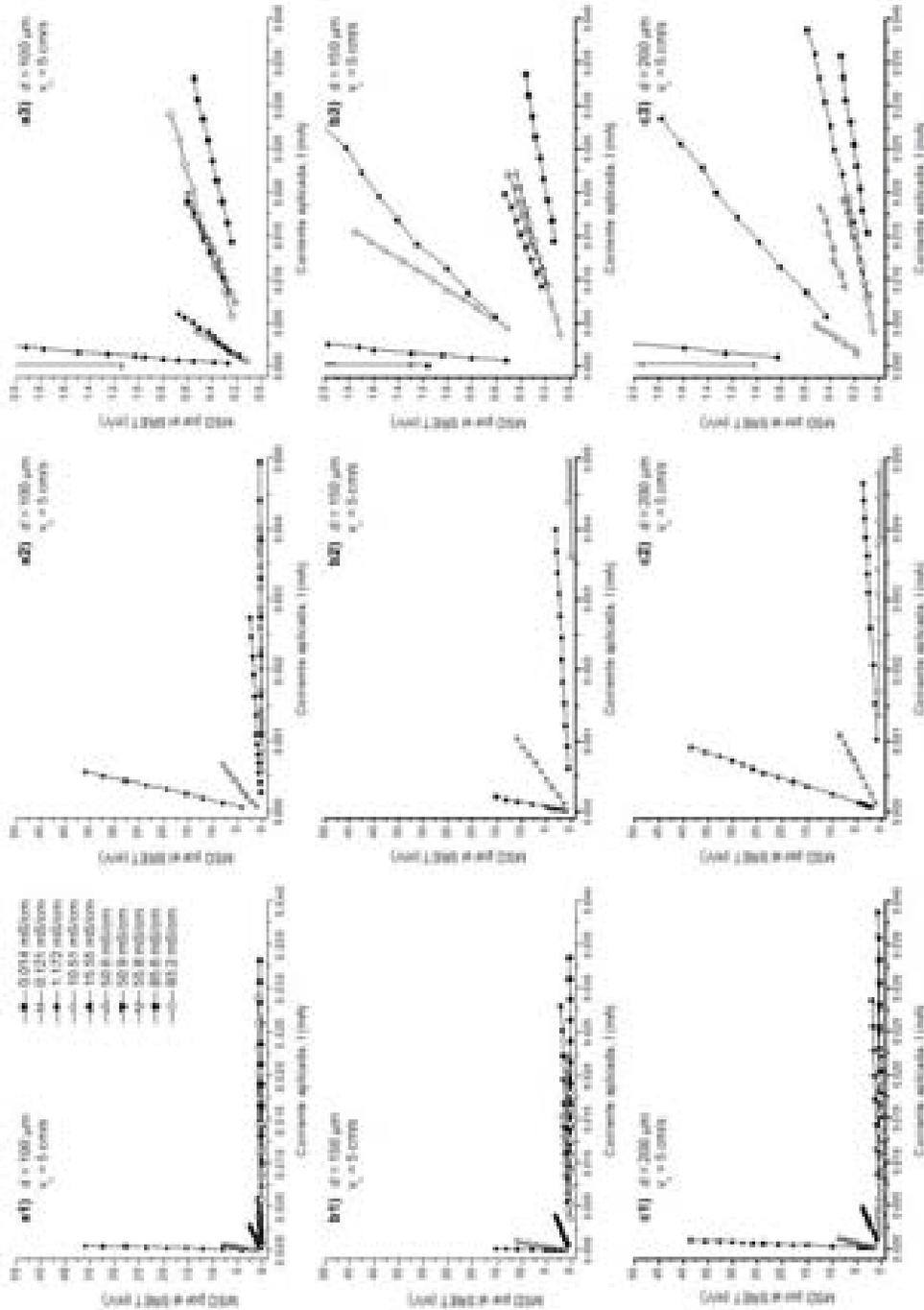
Las figuras 3.25 (No. 1) presentan la MSD por el SRET en función de la corriente aplicada para las mediciones realizadas en 10 electrólitos de diferente conductividad a diferentes distancias de separación. Las figuras 3.25 (No. 2) y 3.25(No. 3) son magnificaciones de las figuras 3.25(No. 1) de las relaciones obtenidas en electrólitos de baja y alta conductividad respectivamente. Todas las relaciones presentadas en las figuras 3.25 fueron obtenidas a una velocidad de rotación de 5 cm/s, similares comportamientos fueron obtenidos a velocidades de 10, 15, 20 y 25 cm/s. Más adelante se discute el efecto de la velocidad de rotación en la magnitud de la señal detectada por el SRET. En las figuras 3.25 se puede observar el efecto negativo que tienen la conductividad y la distancia de separación sobre la MSD por el SRET.

Sargeant *et al.* [116] no reportaron las variables de experimentación, tales como la distancia de separación y velocidad de rotación, para la relación lineal entre la señal detectada por el SRET y la conductividad del electrólito presentada en la gráfica log-log de la figura 3.24. Tampoco establecieron si la relación lineal fue obtenida aplicando la misma magnitud de corriente anódica a la FCP a diferentes conductividades de un mismo electrólito. El intervalo de conductividad de las soluciones que utilizaron fue de 1 a 100 mS/cm, el cual se encuentra comprendido dentro del intervalo de conductividades utilizadas en la presente investigación (de 0.014 a 93.2 mS/cm). Los resultados obtenidos por estos autores sugieren que la MSD por el SRET es independiente del tipo de electrólito en el que se realicen las mediciones.

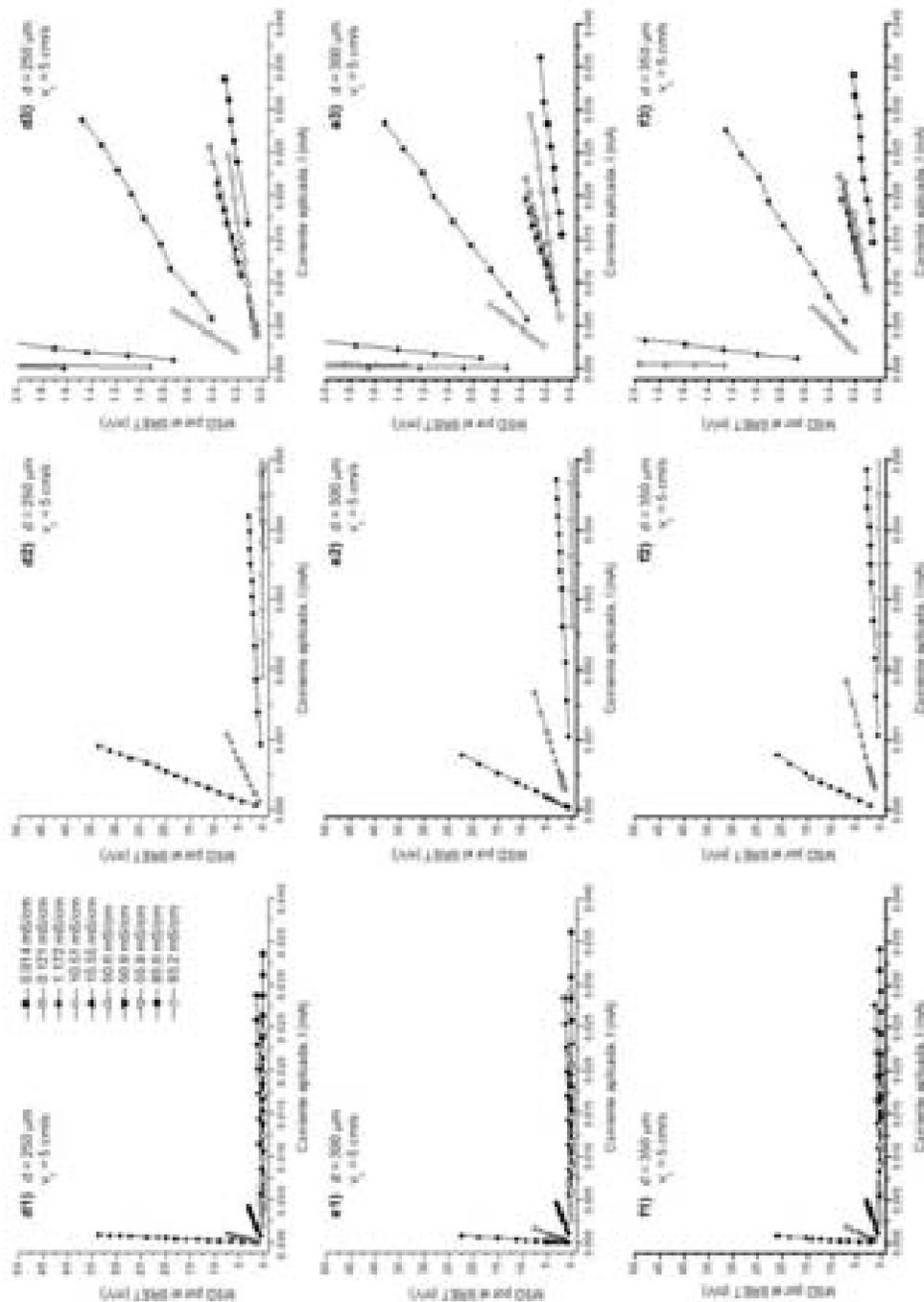
A fin de comparar los resultados obtenidos en el presente estudio con los obtenidos por Sargeant *et al.* [116], fue determinada la magnitud de la señal máxima teórica (E_{\max} teórico) en función de la conductividad mediante la ecuación 1.4, a una corriente anódica constante y una distancia de separación de 100 μm . También fue determinado el E_{\max} utilizando la ecuación 3.1, la cual fue calculada de las relaciones entre la corriente anódica aplicada a la FCP y la MSD por el SRET en electrólitos de diferente conductividad a diferentes distancias de separación y una velocidad de rotación de 5 cm/s. El potencial obtenido a través de la ecuación 3.1 será llamado el E_{\max} experimental.

Fueron realizadas operaciones de cálculo utilizando las ecuaciones 1.4 y 3.1, a diferentes valores de corriente, con la finalidad de obtener valores de E_{\max} similares a los reportados por Sargeant *et al.* [116] Resultando para el E_{\max} teórico una corriente de 0.01 mA en conductividades de 0.014 y 0.121 mS/cm y de 1 mA en el intervalo de conductividades de 1.172 a 93.2 mS/cm. Valores de E_{\max} experimental similares a los obtenidos por Sargeant *et al.* [116] fueron logrados mediante una corriente de 0.0001 mA a bajas conductividades (0.014 y 0.121 mS/cm) y de 0.01 mA a altas conductividades (1.172 a 93.2 mS/cm). En la figura 3.26 se presentan los valores de E_{\max} obtenidos de las ecuaciones 1.4 y 3.1. La corriente requerida utilizando la ecuación 1.4 (E_{\max} teórico) fue 100 veces mayor a la requerida por la ecuación 3.1 (E_{\max} experimental), es decir, el valor de E_{\max} calculado mediante la ecuación 1.4 (ecuación deducida sobre bases teóricas) es 100 veces menor al calculado de la ecuación 3.1 (ecuación deducida a partir de mediciones experimentales con el equipo SRET). La gráfica de la figura 3.26 fue dividida en dos secciones debido a que la máxima magnitud de potencial óhmico que puede medir el equipo SRET es de 50 mV. Por lo tanto, si los valores de corriente utilizados para determinar el E_{\max} en altas conductividades se usaban también en la determinación del E_{\max} a bajas conductividades se obtendrían valores de E_{\max} fuera de la escala de medición real del equipo SRET.

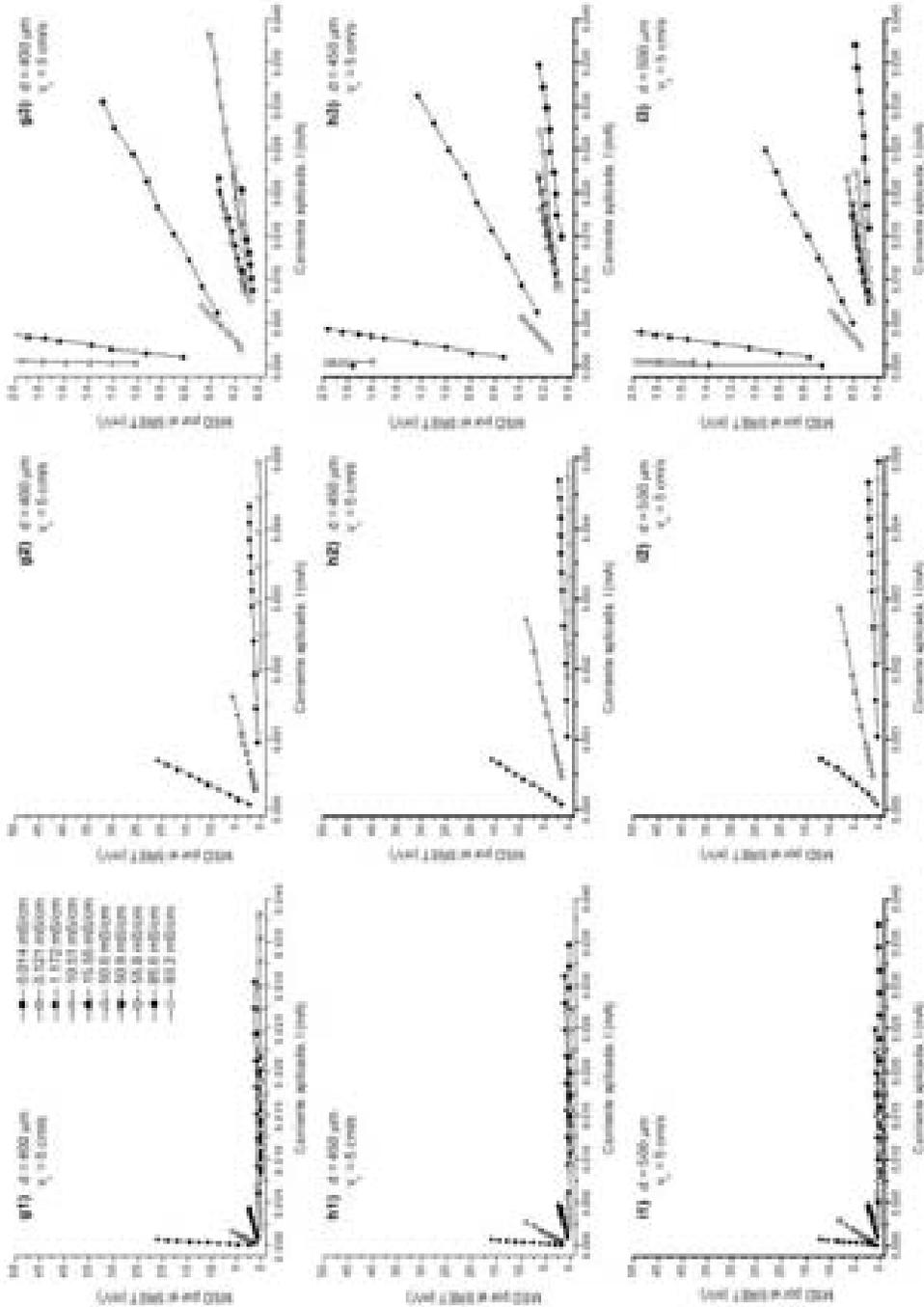
Figuras 3.25a-c(No. 1, 2 y 3)
 Efecto de la conductividad sobre la relación corriente aplicada – magnitud de la señal detectada por el SRET a: a) 100 μm , b) 150 μm y c) 200 μm de separación entre la FCP y la probeta del SRET. Mediciones realizadas a una velocidad de rotación de la FCP de 5 cm/s.



Figuras 3.25d-f(No. 1, 2 y 3)
 Efecto de la conductividad sobre la relación corriente aplicada – magnitud de la señal detectada por el SRET a: d) 250 μm , e) 300 μm y f) 350 μm de distancia de separación entre la FCP y la probeta del SRET. Mediciones realizadas a una velocidad de rotación de la FCP de 5 cm/s.



Figuras 3.25g-i(No. 1, 2 y 3)
 Efecto de la conductividad sobre la relación corriente aplicada – magnitud de la señal detectada por el SRET a: g) 400 μm , h) 450 μm y i) 500 μm de distancia de separación entre la FCP y la probeta del SRET. Mediciones realizadas a una velocidad de rotación de la FCP de 5 cm/s.



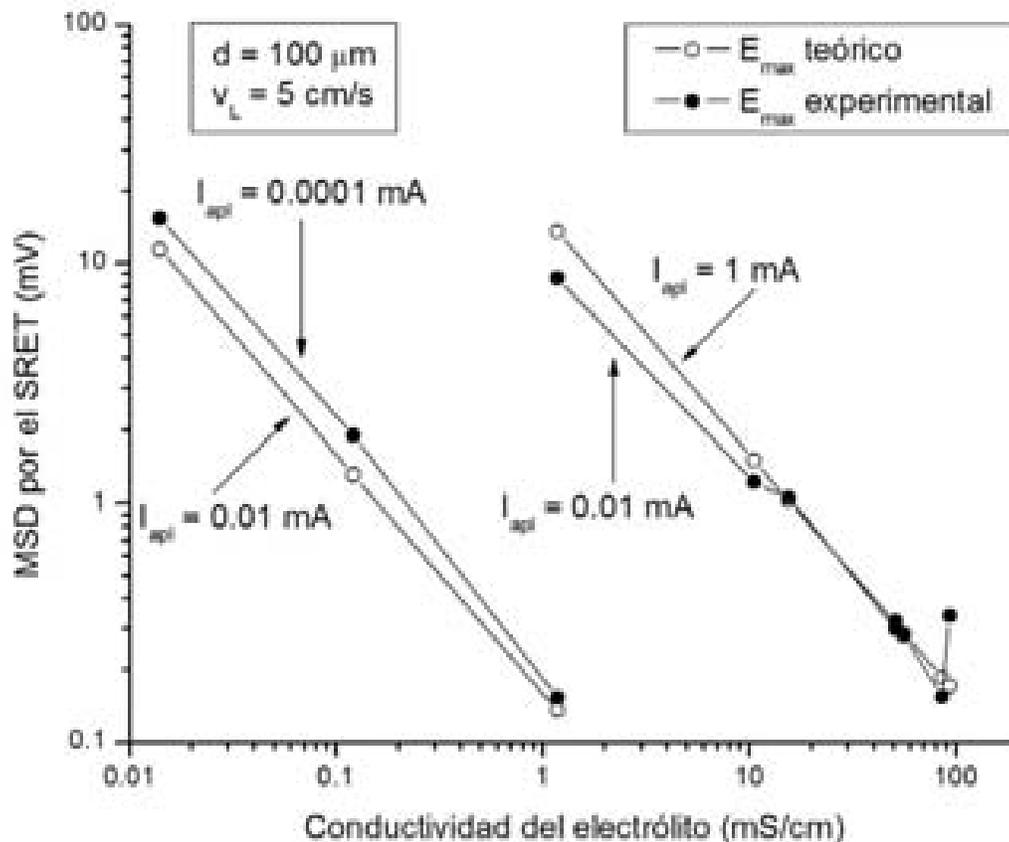


Figura 3.26. Valores de E_{max} obtenidos de las ecuaciones 1.4 y 3.1.

La figura 3.27 presenta el E_{max} experimental y el E_{max} teórico en función de la conductividad a diferentes distancias de separación. Los valores del E_{max} experimental fueron obtenidos a una corriente de 0.01 mA y los valores del E_{max} teórico a una corriente de 1 mA. Cabe mencionar que los valores de E_{max} en conductividades de 0.014 y 0.121 mS/cm están fuera de la escala de medición real del SRET. Sin embargo, fueron incluidos en las gráficas para mostrar la linealidad existente entre el E_{max} y la conductividad en electrolitos muy diluidos. También se incluye el ajuste lineal del E_{max} experimental. El ajuste lineal de los valores del E_{max} experimental dio como resultado la ecuación:

$$\log E_{max} = m * \log \kappa + b \quad \text{Ecu. 3.4}$$

En la tabla 3.3 se presentan los valores de la pendiente (m) y de la constante b , para la ecuación 3.4, para la relación entre el E_{max} teórico y experimental en función de la conductividad a diferentes distancias de separación.

Teniendo como referencia los valores del E_{\max} teórico, se puede observar de las gráficas de la figura 3.27 que el E_{\max} experimental tiende a desviarse de los valores teóricos, aumentando de pendiente al aumentar la conductividad. Este efecto se incrementa a medida que aumenta la distancia de separación. El E_{\max} teórico disminuye en función de la conductividad con una pendiente de -1.

La distancia de separación también tiene un efecto negativo en el E_{\max} teórico, no obstante la pendiente no cambia, manteniéndose en un valor de -1. Similar efecto se observa sobre el E_{\max} experimental por parte de la conductividad y de la distancia de separación.

Tabla 3.3 Valores de la pendiente (m) y de la constante b para la relación entre el E_{\max} y la conductividad a diferentes distancias de separación.

distancia (μm)	E_{\max} teórico		distancia (μm)	E_{\max} experimental	
	m	b		m	b
100	-1	1.20182	100	-0.99005	1.1951
150	-1	1.02573	150	-0.9627	1.06813
200	-1	0.90079	200	-0.94267	0.96599
250	-1	0.80388	250	-0.92588	0.88211
300	-1	0.7247	300	-0.91343	0.81175
350	-1	0.65775	350	-0.9049	0.75241
400	-1	0.59976	400	-0.89949	0.70214
450	-1	0.54861	450	-0.8964	0.65917
500	-1	0.50285	500	-0.89495	0.62193

A diferencia del E_{\max} teórico, la pendiente del E_{\max} experimental se incrementa gradualmente desde -0.99005 (a 100 μm de separación), hasta -0.89495 (a 500 μm de separación). El aumento en el valor de la pendiente indica una disminución en la razón de cambio de la magnitud de los gradientes de potencial óhmico detectados por el SRET en función de la conductividad a crecientes distancias de separación. En la Tabla 3.4 se presenta el porcentaje de aumento de la pendiente del E_{\max} experimental con respecto a la pendiente del E_{\max} teórico.

El comportamiento de los valores del E_{\max} experimental obtenidos en diferentes electrolitos y a diferentes conductividades están de acuerdo a los resultados obtenidos por Sargeant *et al.* [116], y confirman el hecho de que principalmente la conductividad, y no el tipo de electrolito, influye en la magnitud de la señal detectada por el SRET. En próximos estudios se analizará con más detalle el efecto del tipo de electrolito (carga, tamaño, etc.) sobre la magnitud de la señal detectada por el SRET.

Figura 3.27. E_{max} teórico y E_{max} experimental en la función de la conductividad a diferentes distancias de separación.

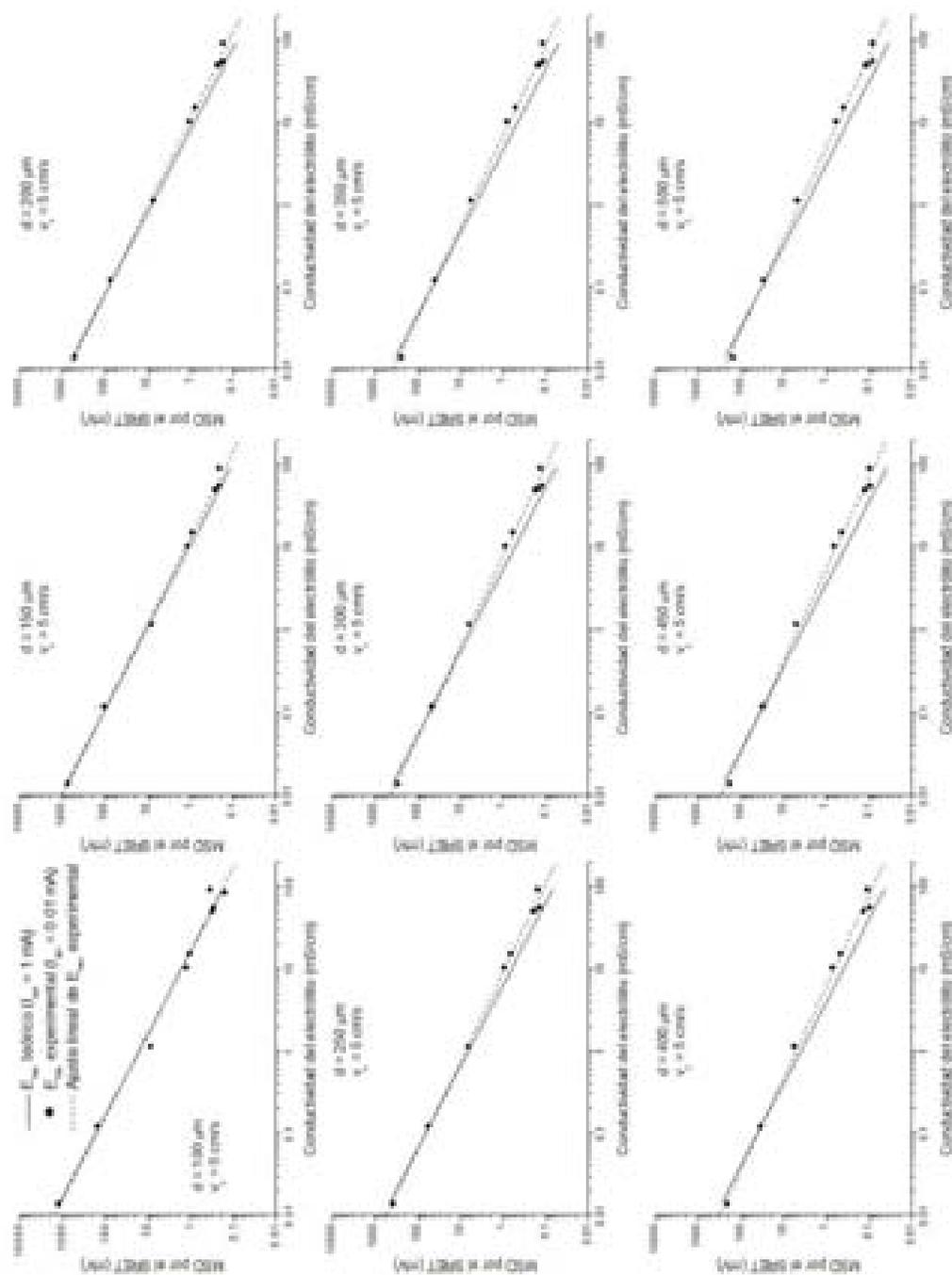


Tabla 3.4 Porcentaje de aumento de la pendiente del E_{\max} experimental con respecto al E_{\max} teórico.

distancia (μm)	%
100	0.995
150	3.730
200	5.733
250	7.412
300	8.657
350	9.510
400	10.051
450	10.360
500	10.505

3.3.2.3 Efecto de la distancia de separación

Teóricamente la ecuación 1.4 indica que a medida que se incrementa la distancia de separación (z) entre la FCP y la punta de platino de señal de la probeta del SRET y manteniendo constante la corriente anódica aplicada a la FCP, el E_{\max} disminuye (figura 3.28).

Los valores del E_{\max} en función de la distancia de separación calculados de la ecuación 1.4 fueron ajustados usando una ecuación de potencia de la forma:

$$y = ax^b \quad \text{Ecu. 3.5}$$

donde y es el E_{\max} obtenido de la ecuación 1.4 en mV, x es la distancia de separación entre la FCP y la punta de platino de la probeta del SRET en μm y a y b son constantes.

El efecto de la distancia de separación sobre la MSD por el SRET es presentado en las gráficas de la figura 3.29, la cual es el resultado del cálculo del E_{\max} (utilizando la ecuación 3.1) en función de la corriente aplicada al espécimen de la FCP a diferentes distancias de separación y diferentes conductividades. La magnitud de la corriente usada en estos cálculos depende de la conductividad de la solución, mayores corrientes fueron utilizadas en altas conductividades.

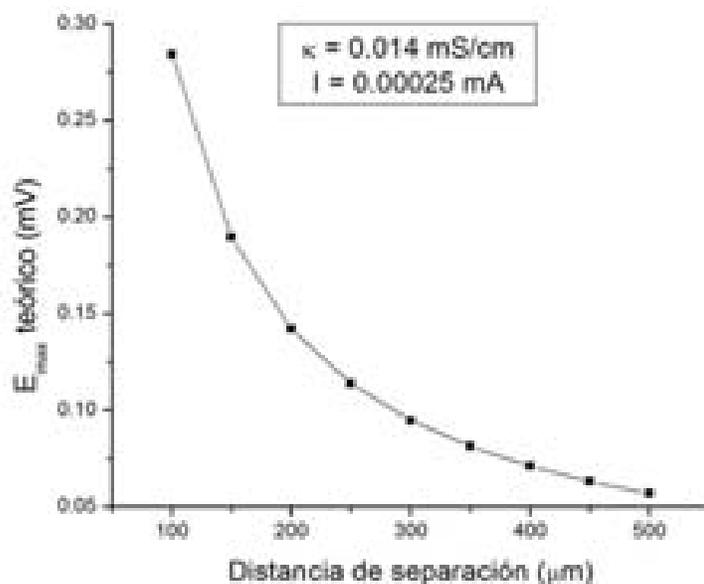


Figura 3.28 $E_{\text{máx}}$ teórico en función de la distancia de separación.

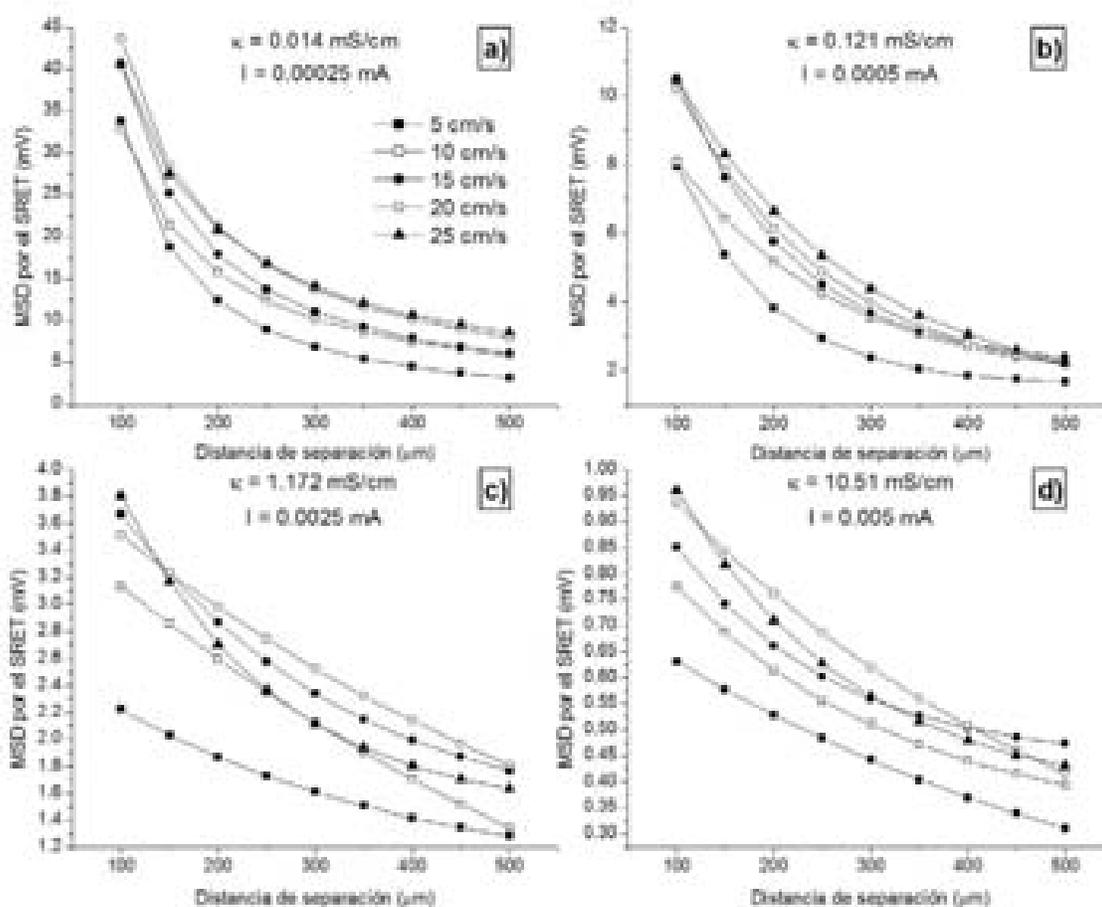
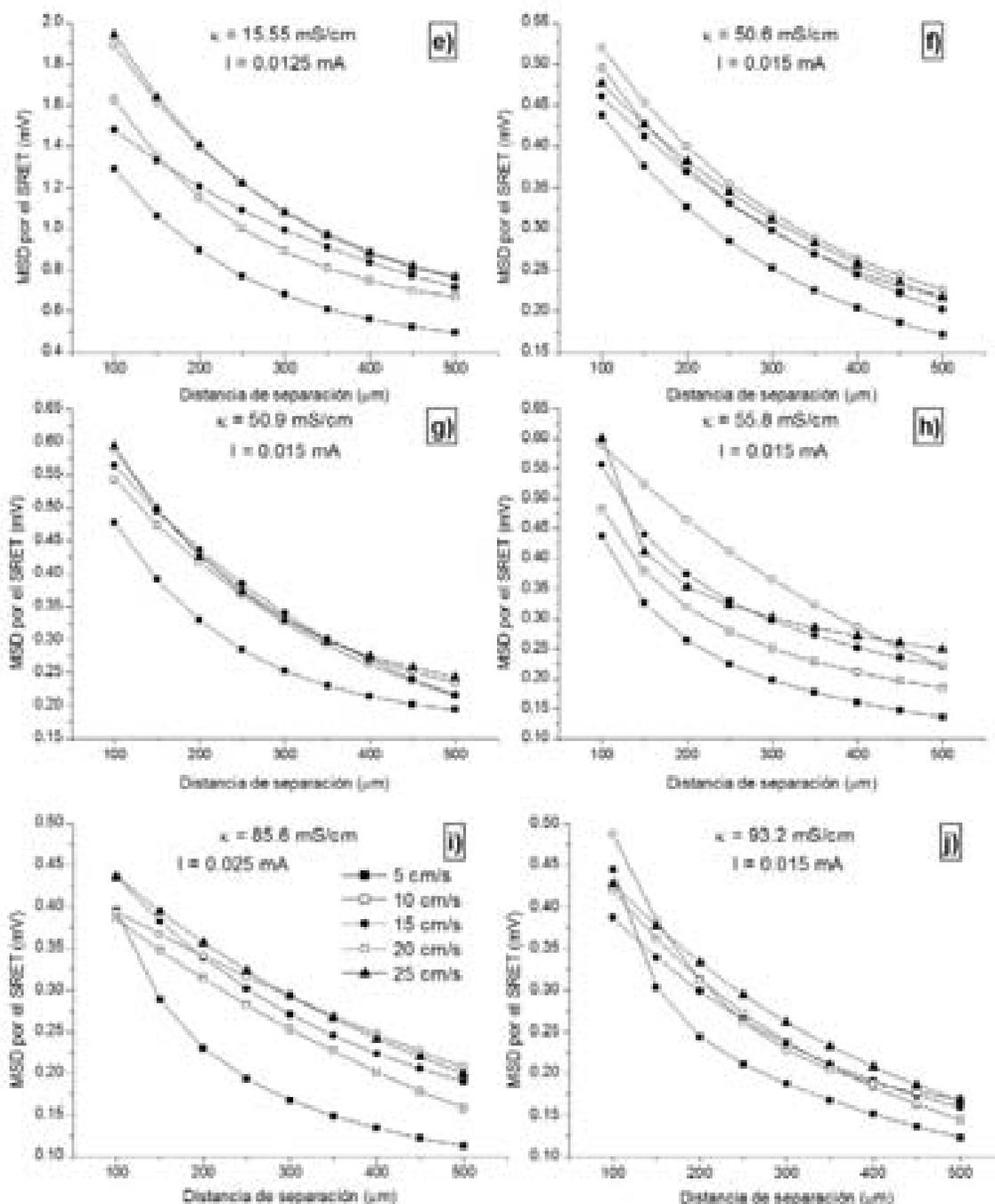


Figura 3.29 a-d MSD por el SRET en función de la distancia de separación en diferentes electrolitos a 5 diferentes velocidades de rotación. **a)** 0.014, **b)** 0.121, **c)** 1.172 y **d)** 10.51 mS/cm.



Continuación de la Figura 3.29 e-j MSD por el SRET en función de la distancia de separación en diferentes electrólitos a 5 diferentes velocidades de rotación. **e)** 15.55, **f)** 50.6, **g)** 50.9, **h)** 55.8, **i)** 85.6 y **j)** 93.2 mS/cm.

La MSD por el SRET, en función de la distancia de separación, sigue el comportamiento indicado por la ecuación 3.5, como es mostrado en la figura 3.29. No obstante, la mayoría de los resultados obtenidos experimentalmente se desvían ligeramente de los resultados teóricos, disminuyendo de manera exponencial (figura 3.30).

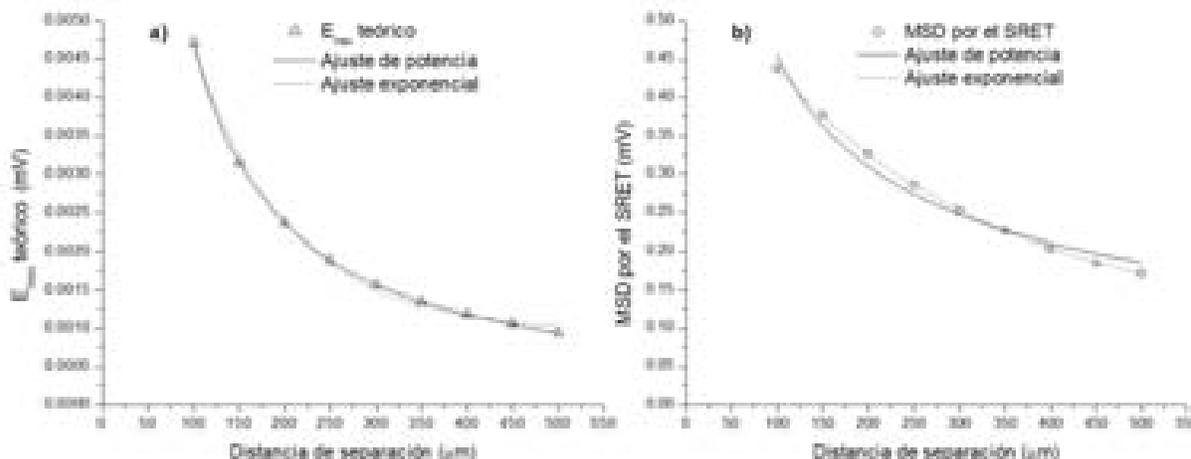


Figura 3.30 a) E_{\max} teórico y **b)** MSD por el SRET en función de la distancia de separación, y el ajuste que mejor describe este comportamiento, en agua de mar natural con una conductividad de 50.6 mS/cm.

La ecuación que mejor ajusta este comportamiento es la de disminución exponencial de primer orden de la forma:

$$y = y_0 + Ae^{-x/t} \quad \text{Ecu. 3.6}$$

donde y es la magnitud de la señal detectada por el SRET en mV, x es la distancia de separación entre la FCP y la punta de platino de señal de la probeta del SRET en μm , y y_0 , A y t son constantes.

De esta manera, los resultados obtenidos experimentalmente de las mediciones de calibración del SRET fueron ajustados usando una ecuación de potencia o una de disminución exponencial de primer orden, siendo la última la más usada para el ajuste de los datos en función de la distancia de separación.

La figura 3.31 muestra el porcentaje de pérdida de la MSD por el SRET en función de la distancia de separación en electrolitos de diferente conductividad y a 5 diferentes velocidades de rotación. El porcentaje de decaimiento de la intensidad de la señal fue evaluado con respecto al valor de la señal detectada por el SRET a una distancia de separación de 100 μm entre la FCP y la punta de platino de señal de la probeta del SRET para diferentes velocidades de rotación.

En el electrólito con una conductividad $\kappa = 0.014$ mS/cm, la magnitud de la señal máxima detectada por el SRET decrece rápidamente en función de la distancia de separación, como es observado en las figuras 3.29a y 3.31a, siendo el porcentaje de pérdida de la señal mayor al esperado. En electrólitos con conductividades desde 1.172 mS/cm hasta 93.2 mS/cm la disminución de la magnitud de la señal máxima detectada por el SRET fue menos marcada, teniendo una disminución en la intensidad de la señal detectada por el SRET mucho menor a la esperada. Un comportamiento intermedio fue obtenido a una conductividad de 0.121 mS/cm, estando de acuerdo la caída de la intensidad de la señal en función de la distancia de separación con el porcentaje de pérdida de señal esperada.

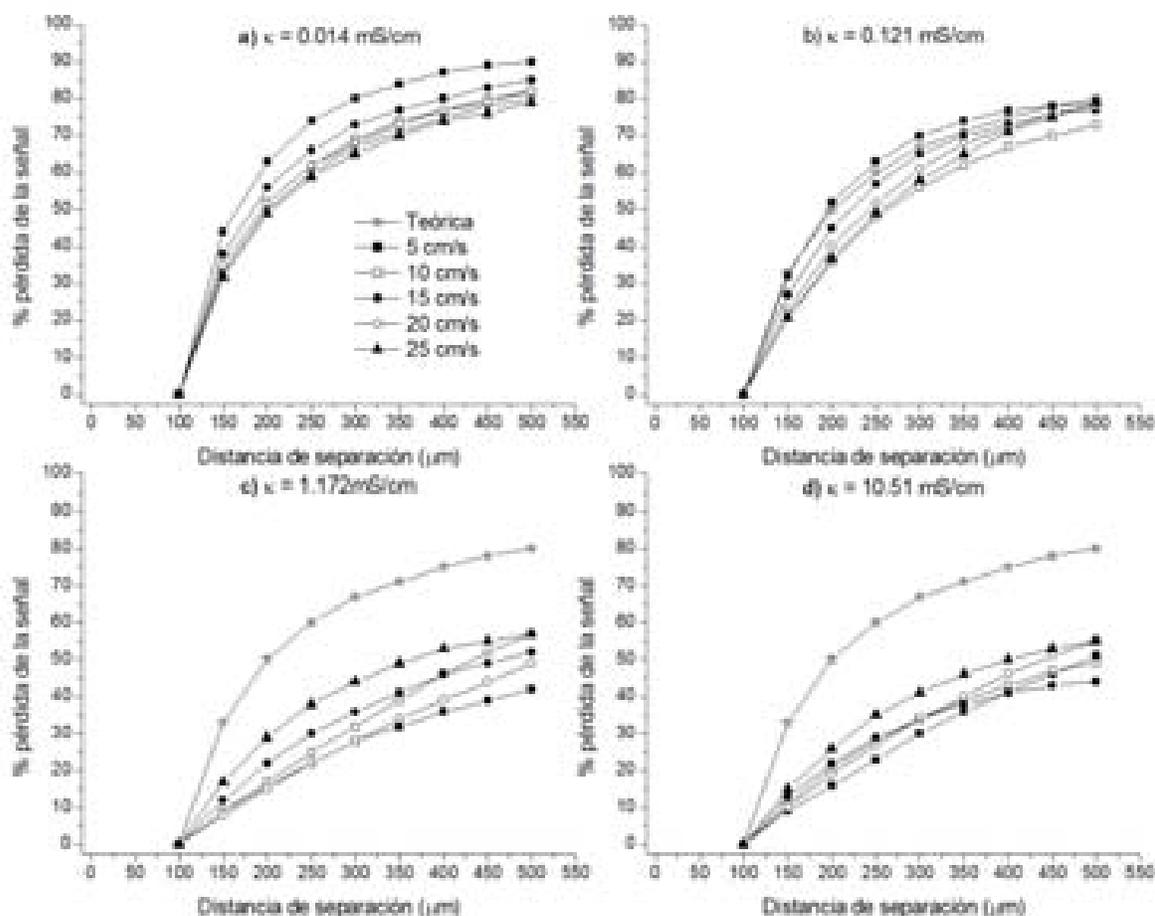
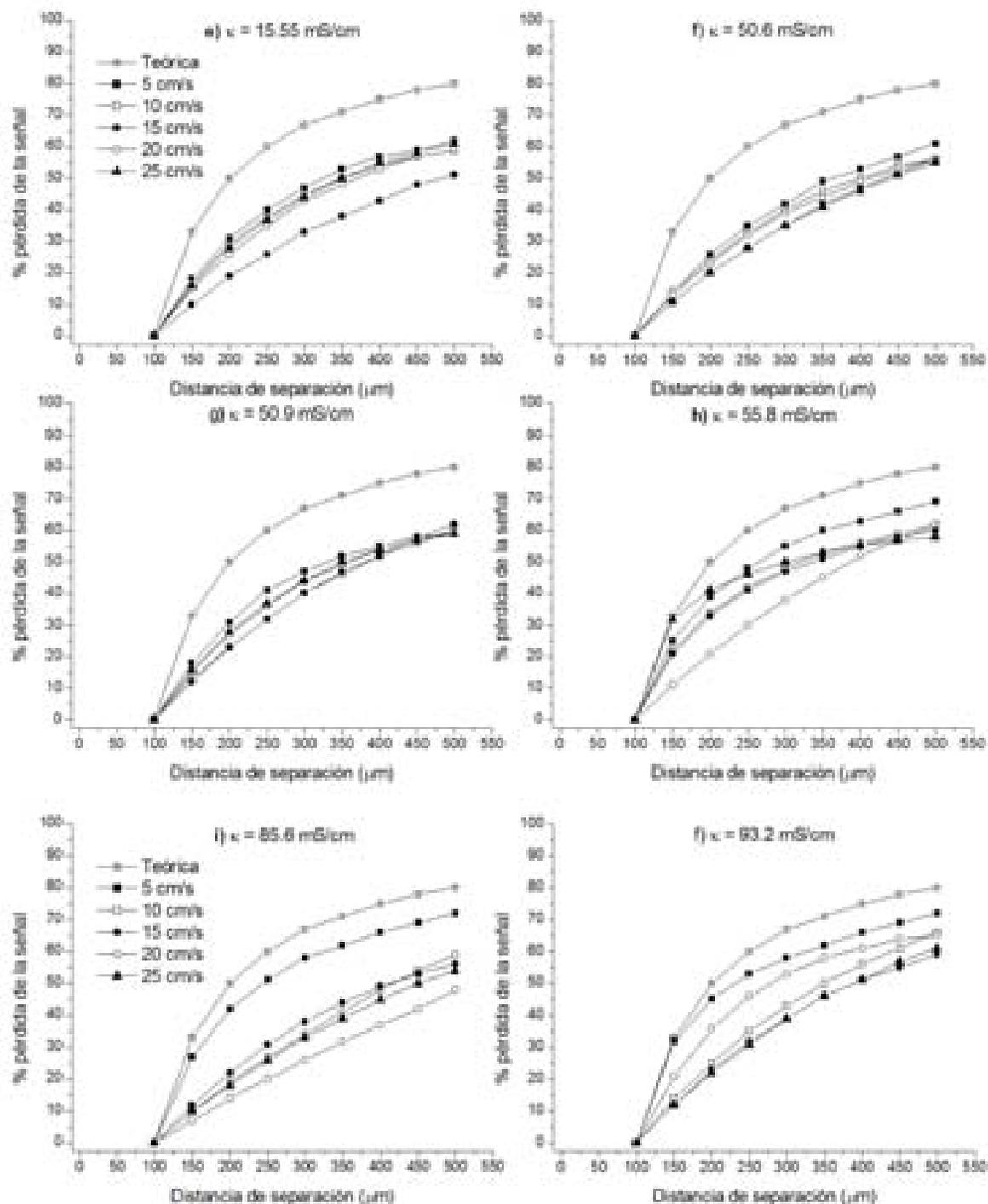


Figura 3.31 Porcentaje de pérdida de la intensidad de la señal detectada por el SRET en función de la distancia de separación en diferentes electrólitos a 5 velocidades de rotación. **a)** 0.014, **b)** 0.121, **c)** 1.172 y **d)** 10.51 mS/cm.



Continuación de la figura 3.31 Porcentaje de pérdida de la intensidad de la señal detectada por el SRET en función de la distancia de separación en diferentes electrolitos a 5 velocidades de rotación. **e)** 15.55, **f)** 50.6, **g)** 50.9, **h)** 55.8, **i)** 85.6 y **j)** 93.2 mS/cm.

Estos resultados sugieren que en una solución muy diluida, como la solución de NaCl 0.014 mS/cm, la migración iónica es favorecida. Lo cual es reflejado en magnitudes de

señales máximas más altas detectadas por el SRET en comparación a las detectadas en electrólitos de alta conductividad. No obstante, en soluciones muy diluidas hay un rápido decremento en la magnitud de la señal detectada por el SRET a medida que se incrementa la distancia de separación entre la FCP y la punta de platino de señal de la probeta del SRET debido a la alta resistencia del electrólito. A medida que la concentración de iones en una solución se incrementa, la migración iónica comienza a ser afectada por la interacción entre los iones, produciendo una disminución de la MSD por el SRET. Por otro lado, la mayor conductividad en estas soluciones origina que la disminución de la magnitud de la señal detectada por el SRET en función de la distancia de separación sea más pequeña que en electrólitos diluidos. En soluciones muy concentradas, hay una alta probabilidad de interacción de los iones que salen de una fuente de corriente localizada hacia el seno de la solución con los iones de la propia solución, dando como resultado señales detectadas por el SRET de baja intensidad.

3.3.2.4 Efecto de la velocidad de rotación

A fin de observar el efecto de la velocidad de rotación del electrodo de trabajo sobre la magnitud de la señal detectada, fueron realizadas mediciones de SRET en 10 electrólitos de diferente conductividad usando 5 diferentes velocidades de rotación (5, 10, 15, 20 y 25 cm/s) y nueve distancias de separación entre la FCP y la punta de platino de señal de la probeta del SRET (desde 100 μm hasta 500 μm , en incrementos de 50 μm). En las gráficas de la figura 3.32 se puede observar el efecto benéfico que tiene la velocidad de rotación del espécimen de trabajo (en este caso el espécimen de la FCP), sobre la magnitud de la señal detectada por el SRET, en diferentes electrólitos y a una distancia de separación de 100 μm . A medida que aumenta la velocidad de rotación se incrementa la pendiente de la MSD por el SRET en función de la corriente aplicada. La misma tendencia fue observada a mayores distancias de separación. Estos resultados sugieren que la velocidad de rotación mejora la sensibilidad del equipo SRET. No obstante, en las gráficas de la figura 3.22 se puede observar que a medida que aumenta la velocidad de rotación aumenta el AMM, lo cual sugiere una menor resolución del equipo SRET. Teniendo en cuenta estos resultados, fue decidido realizar las mediciones de SRET con electrodos de trabajo de los aceros inoxidable 304 y 316L a una velocidad de rotación de 5 cm/s (mejor resolución) y a una distancia de separación de 100 μm entre la punta de platino de señal de la probeta del SRET y la superficie de los especímenes cilíndrico de los aceros inoxidable.

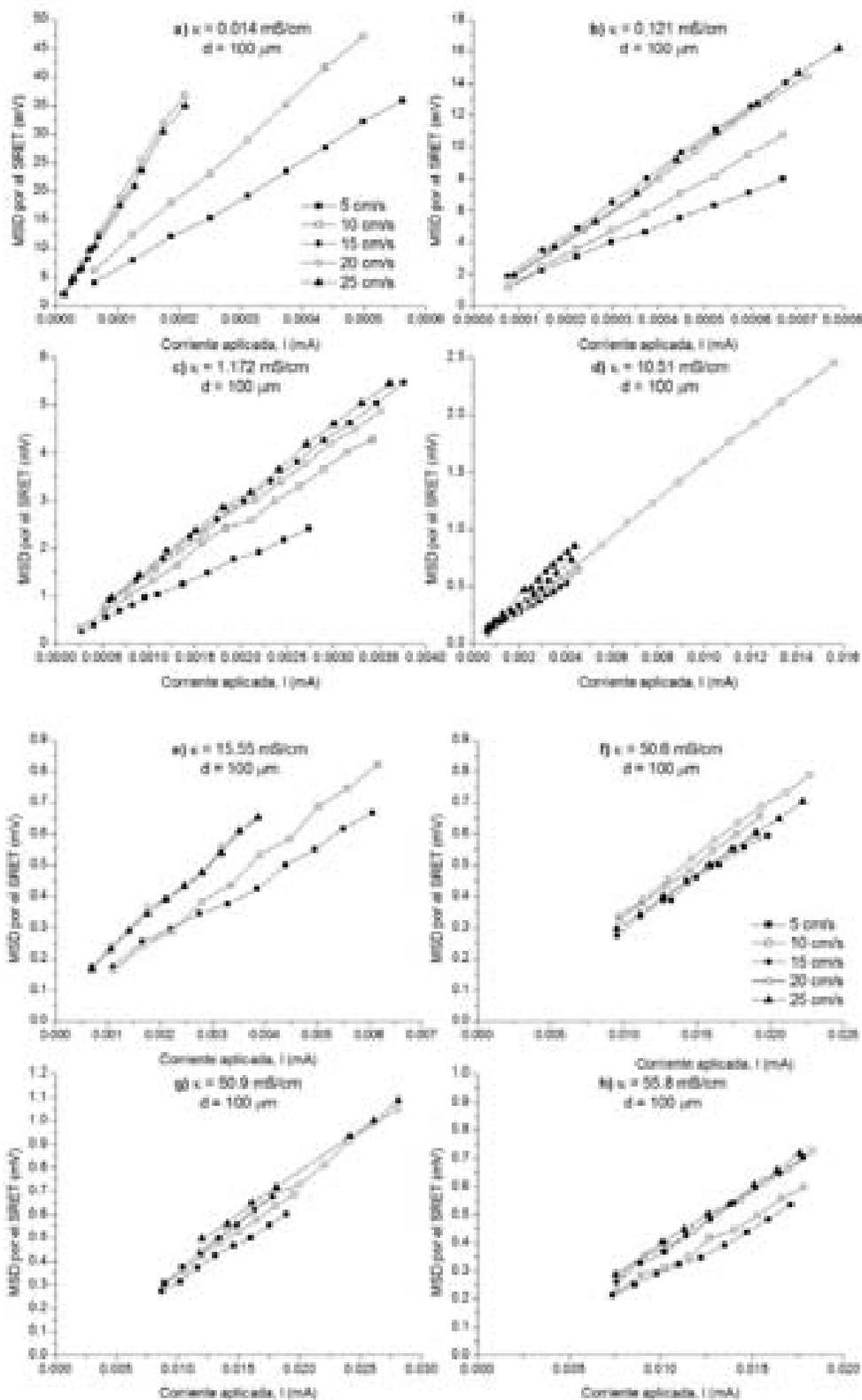
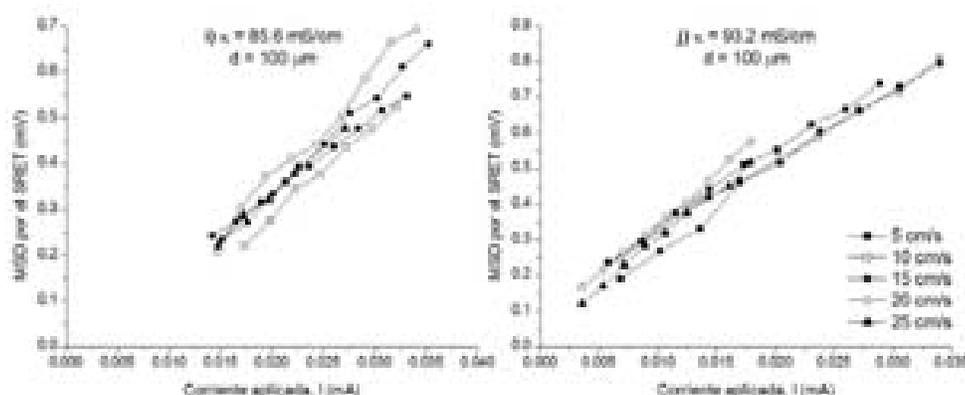


Figura 3.32a-h Efecto de la velocidad de rotación sobre la MSD por el SRET en función de la corriente aplicada en diferentes conductividades y a una distancia de separación de $100 \mu\text{m}$. a) 0.014, b) 0.121, c) 1.172, d) 10.51, e) 15.55, f) 50.6, g) 50.9 y h) 55.8 mS/cm.



Continuación de la figura 3.32i-j Efecto de la velocidad de rotación sobre la MSD SRET en función de la corriente aplicada en diferentes conductividades y a una distancia de separación de $100 \mu\text{m}$. **i)** 85.6 y **j)** 93.2 mS/cm.

3.4 Generación electroquímica de picaduras en condiciones estacionarias

3.4.1 Pruebas electroquímicas

Los experimentos de polarización potenciodinámicos fueron realizados con la finalidad de evaluar el comportamiento electroquímico de los dos aceros inoxidable en los diferentes electrólitos usados en este estudio, en condiciones estacionarias del electrodo de trabajo. Las curvas de polarización para los aceros UNS S30400 y S31603 son presentadas en las Figuras 3.33 y 3.34 respectivamente, las cuales representan el promedio de 5 polarizaciones potenciodinámicas llevadas a cabo sobre diferentes muestras de los dos aceros inoxidable bajo las mismas condiciones experimentales. El principal parámetro a determinar de estas curvas de polarización es el potencial de picado (E_p). Todas las polarizaciones potenciodinámicas fueron realizadas utilizando un electrodo de calomel saturado como electrodo de referencia y una barra de grafito como electrodo auxiliar. Los experimentos que presentaron corrosión por hendidura fueron descartados.

El acero UNS S30400 presentó un comportamiento muy similar en todos los electrólitos, como se puede observar en la figura 3.33. En la solución más diluida, $\kappa = 0.121$ mS/cm, se puede observar que este acero inoxidable sufre de disolución activa durante la polarización anódica hasta un potencial de alrededor de 150 mV vs SCE. Esto es seguido por una transición a un estado pasivo. La región pasiva del acero se encuentra en el intervalo de potencial de $E = 150$ a $E = 445$ mV vs SCE. Una vez que el potencial de picado fue

alcanzado la corriente anódica se incrementa rápidamente como consecuencia de la nucleación y crecimiento de picaduras por corrosión. La densidad de corriente en la región pasiva fue de alrededor de $1\text{E-}3 \text{ mA/cm}^2$. Las curvas de polarización obtenidas en soluciones con conductividades mayores a 0.121 mS/cm , muestran un comportamiento pasivo en un estrecho intervalo de potencial y en algunos casos no se observa dicho comportamiento. No obstante, la pendiente anódica de estas curvas de polarización está ligeramente desviada de la verticalidad (comportamiento pasivo). Por lo que se puede considerar que aunque el acero inoxidable UNS S30400 sufre de una disolución activa continua durante la polarización anódica, la velocidad de corrosión es muy baja. La densidad de corriente en el potencial de picado fue de $1\text{E-}2$ a $1\text{E-}4 \text{ mA/cm}^2$.

Las curvas de polarización del acero S31603 en electrólitos de diferente conductividad, presentadas en la figura 3.34, aunque muestran un comportamiento electroquímico similar al observado para el acero S30400, presentan un potencial de corrosión y de picado más elevado. Para este acero inoxidable, la densidad de corriente en el potencial de picado fue de $1\text{E-}2$ a $1\text{E-}3 \text{ mA/cm}^2$. El E_{corr} y E_p vs SCE, para ambos aceros inoxidables, en función de la conductividad del electrólito son presentados en la figura 3.35. El E_p fue determinado como el valor de potencial en el que la densidad de corriente aumentó repentinamente por un orden de magnitud o más. En esta figura tanto el E_{corr} como el E_p corresponden al promedio de 5 experimentos de polarización potenciodinámica realizadas a diferentes conductividades, y son graficados junto con sus correspondientes desviaciones estándar.

El E_{corr} y el E_p tienden a disminuir a medida que aumenta la conductividad de los electrólitos. El E_{corr} del acero S30400 en una conductividad de 0.121 mS/cm fue de -61 mV , el cual disminuyó hasta un potencial -249 mV en agua de mar natural con una conductividad de 50.6 mS/cm . El E_{corr} del acero S31603 también disminuyó en el intervalo de conductividades de 0.121 mS/cm ($E_{\text{corr}} = -4 \text{ mV vs SCE}$) a 50.6 mS/cm (-320 mV vs SCE). En este intervalo de conductividades (de 0.121 a 10.51 mS/cm), el E_{corr} del acero S31603 fue más positivo con respecto al E_{corr} del acero S30400, presentando ambos aceros la misma tendencia de disminución de su E_{corr} . En el intervalo de conductividades de 50.9 a 85.6 mS/cm , el E_{corr} de ambos aceros aumenta y posteriormente disminuye. A estas conductividades, el intervalo de E_{corr} del acero S30400 fue de -215 a -157 mV vs SCE y para el acero S31603 fue de -301 mV a -199 mV vs SCE .

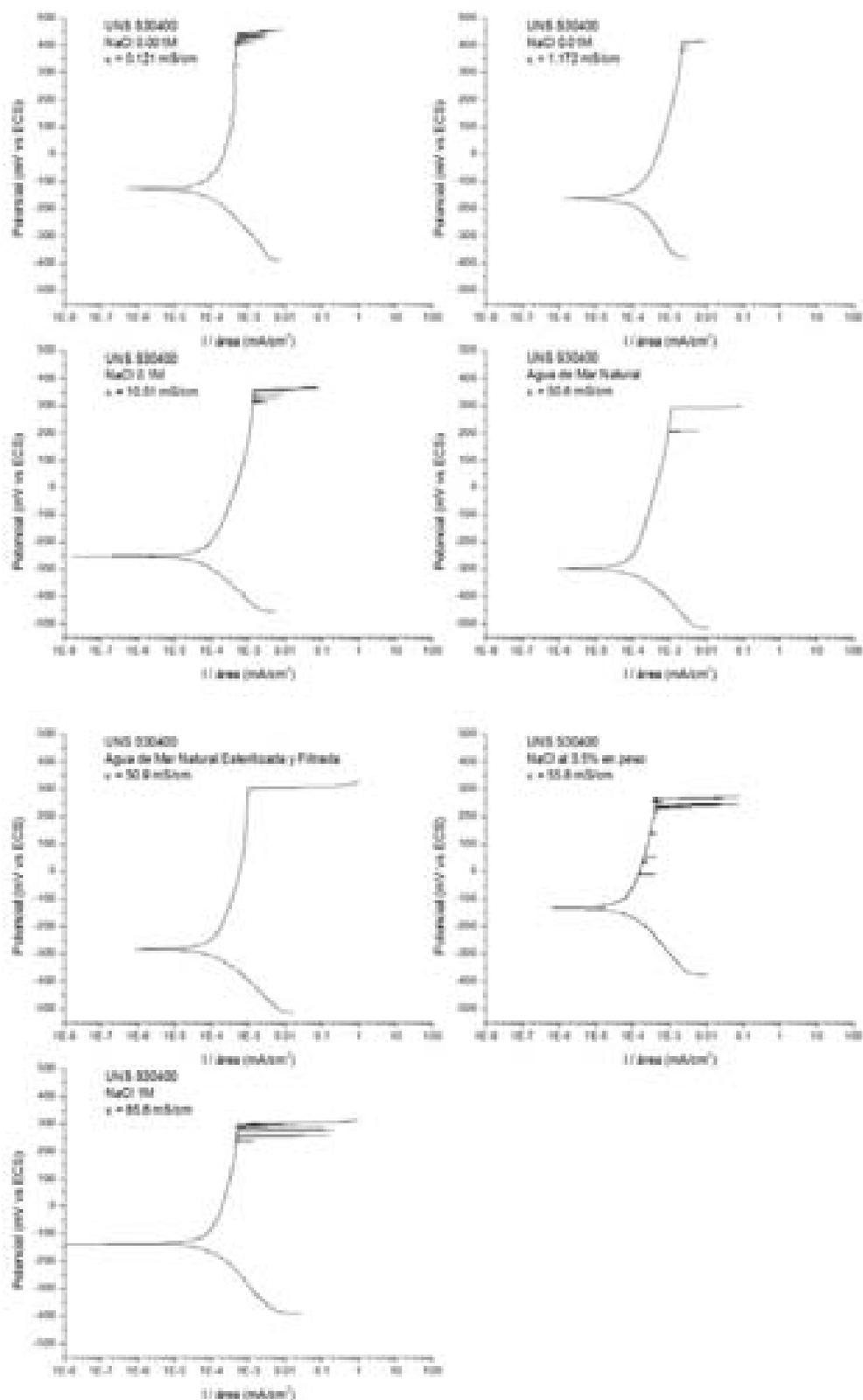


Figura 3.33 Curva de polarización para el acero inoxidable S30400 en electrolitos de diferente conductividad, velocidad de barrido 10 mV/min.

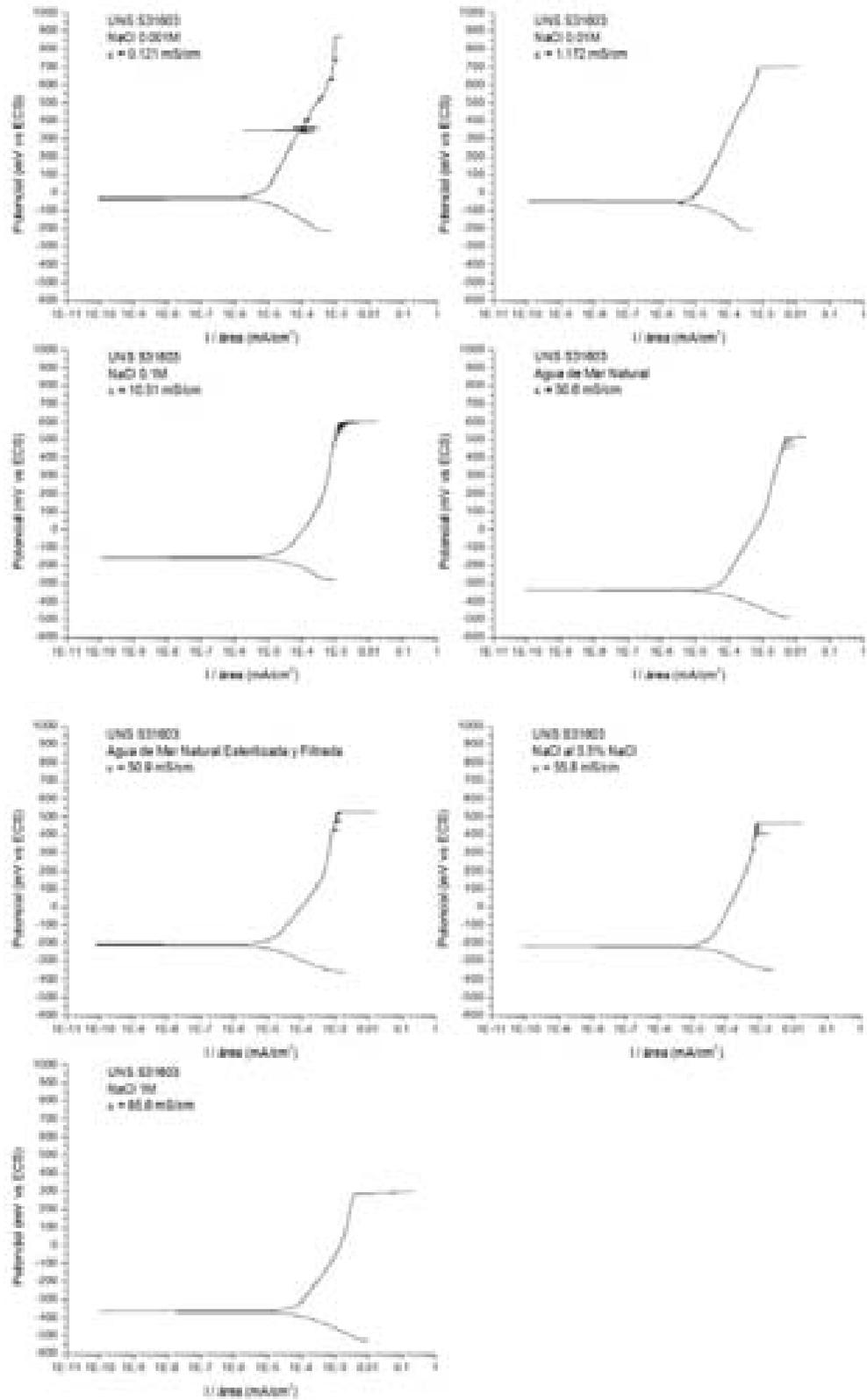
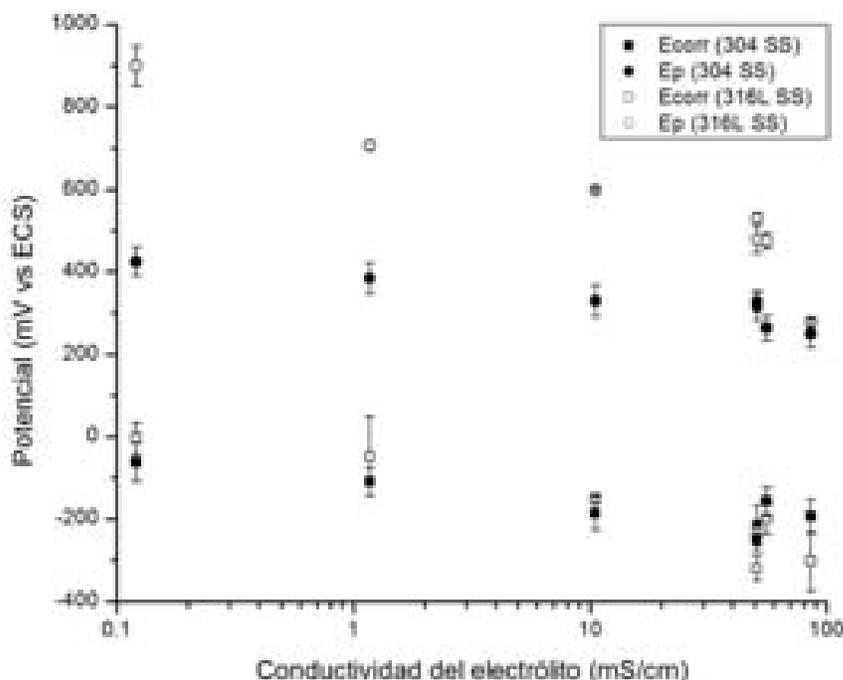


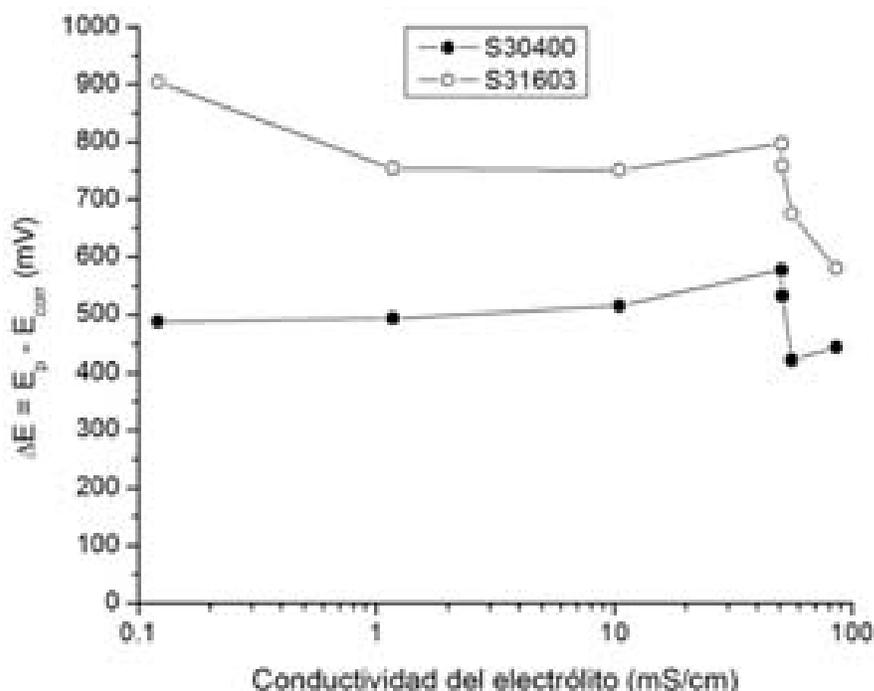
Figura 3.34 Curva de polarización para el acero inoxidable S31603 en electrolitos de diferente conductividad, velocidad de barrido 10 mV/min.

**Figura 3.35**

E_{corr} y E_p en función de la conductividad del electrolito para los aceros S30400 y S31603.

El acero S31603 presentó el más alto potencial de picado en todos los electrolitos como se puede observar de la figura 3.35. El E_p del acero S30400 disminuyó en función de la conductividad, desde un $E = 425$ mV, a una conductividad de 0.121 mS/cm, hasta un $E = 250$ mV, a una conductividad de 85.6 mS/cm. El acero S31603 presentó una disminución más notable del E_p , a una conductividad de 0.121 mS/cm el E_p fue de 900 mV disminuyendo en función de la conductividad hasta un E_p de 279 mV a una conductividad de 85.6 mS/cm.

El ΔE ($E_p - E_{corr}$), presentado en la figura 3.36, muestra que el acero S31603 es menos susceptible a corrosión por picadura que el acero S30400. Se observa que el ΔE varió muy poco para un gran intervalo de conductividades, desde 0.121 hasta 50.9 mS/cm. El ΔE en este intervalo de conductividades varió desde $\Delta E = 488$ mV hasta $\Delta E = 578$ mV para el acero S30400 y desde $\Delta E = 751$ mV hasta $\Delta E = 904$ mV para el acero S31603. A conductividades más altas, 55.8 y 85.6 mS/cm, el ΔE disminuye rápidamente en función de la conductividad. Estos resultados indican en primer lugar, como ya se mencionó, que el acero S31603 es más resistente a la corrosión por picadura que el acero S30400. Por otro lado, la poca variación del ΔE de ambos aceros, en el intervalo de conductividad de 0.121 hasta 50.9 mS/cm, sugiere que la susceptibilidad a la corrosión por picadura de estos aceros no es afectada por la conductividad del electrolito. La resistencia a la corrosión por picadura de ambos aceros decrece notablemente a partir de conductividades mayores a 50.9 mS/cm.

**Figura 3.36**

ΔE en función de la conductividad del electrolito para el acero S30400 y el acero S31603.

El comportamiento electroquímico y la resistencia a la corrosión por picadura de los aceros inoxidable UNS S30400 y S31603 en soluciones que contienen cloruros han sido estudiados y reportados exhaustivamente [3,12,23,25,26,31-37,42-46,59,102,117-121]. La mayoría de los aceros inoxidable alcanzan un potencial de picado en una región entre +100 y +300 mV vs ECS [122]. La susceptibilidad de los aceros a presentar picaduras se incrementa cuando el potencial de corrosión es muy próximo a los valores del potencial de picado. Suter *et al* [123] obtuvieron para el acero inoxidable 304 un E_p en el intervalo de potencial de +350 a +465 mV vs SCE en una solución de NaCl 0.1M, el cual está ligeramente por debajo del E_p promedio determinado en esta investigación (330 mV vs SCE).

J. González-Sánchez [102] obtuvo, para el acero S30400 en agua de mar sintética valores de E_p en un intervalo de 300 a 360 mV vs SCE y una i_{pasiva} de 0.3 a 0.4 $\mu A/cm^2$. Para el acero S31603, también en agua de mar sintética, obtuvo valores de E_p en un intervalo de 350 a 380 mV vs SCE y una i_{pasiva} de 0.01 a 0.03 $\mu A/cm^2$. N. Acuña [121] obtuvo para el acero S31603 en agua de mar natural un $E_p = 390$ mV vs SCE.

El valor del E_p del S30400 determinado experimentalmente en agua de mar natural ($E_p = 328$ mV vs SCE) esta de acuerdo a los valores obtenidos por J. González-Sánchez en agua de mar sintética. No obstante, el E_p obtenido para el acero S31603 en agua de mar

natural fue $E_p = 478$ mV vs SCE, valor que es 88 mV más positivo que el valor determinado por N. Acuña y 98 mV más positivo que el valor máximo del intervalo de picado determinado por J. González-Sánchez. El ennoblecimiento del potencial en los aceros inoxidable expuestos en agua de mar natural está directamente relacionado con la colonización de la superficie metálica por microorganismos. N. Acuña reportó la formación de biofilms en la superficie de probetas de acero S31603 desde los primeros días de prueba en aguas del Golfo de México, lo cual tuvo una relación directa con el comportamiento del potencial de corrosión, corroborando lo reportado por otros investigadores [124-126]. Compère [127] demostró que en condiciones naturales el potencial de corrosión del acero inoxidable UNS S31603 expuesto en agua de mar se sitúa en ~ 200 mV vs ECS a partir de la primera semana de estudio debido a la formación de una capa biológica sobre la superficie de las probetas, lo que no sucede con las probetas del mismo acero estudiadas en agua de mar artificial en ausencia de microorganismos (~ 0 a 10 mV vs SCE como máximo). Así mismo, las diferencias encontradas en el comportamiento electroquímico podrían depender de la calidad del biofilm y de la cantidad de su biomasa.

Desde un punto de vista de la corrosión, el agua de mar puede ser considerada como una solución de cloruro neutra. El agua de mar tiene una sorprendentemente composición relativamente homogénea alrededor del mundo con una salinidad alrededor de 3.5% en peso [128]. N. Acuña reportó que el agua de mar natural en el Golfo de México tiene una Temperatura de 26 – 30 °C, una salinidad de 3.5 – 3.9% y un pH de 8.0 a 8.3. Así, la solución de NaCl al 3.5% en peso se asemeja a la concentración de NaCl presente en el agua de mar natural, claro, sin la presencia de microorganismos y otros contaminantes. El valor del E_p para el acero S30400 en NaCl al 3.5% en peso fue 46 mV más negativo que el intervalo de potencial de picado reportado por J. González-Sánchez en agua de mar sintética. A diferencia del acero S30400, el acero S31603 presento un $E_p = 476$ mV vs SCE el cual fue 96 mV más positivo que el máximo potencial de picado reportado por este autor para este acero en agua de mar sintética.

El valor promedio del E_p de los aceros inoxidable austeníticos S30400 y S31603 determinados en agua de mar natural y en una solución de NaCl (preparada al 3.5% en peso) fueron usados como valores de referencia para la generación potencioestática de picaduras.

3.4.2 Generación electroquímica de picaduras

El crecimiento de picaduras ha recibido menos atención que su iniciación, pero ha sido estudiado esporádicamente por muchos años. Las cinéticas de crecimiento de picaduras son generalmente medidas por métodos electroquímicos o metalográficos. Sin embargo, una combinación de los dos métodos es preferida usualmente. Una amplia variedad de leyes de crecimiento de picadura se han reportado para diferentes sistemas metal - electrólito, pero la teoría de crecimiento de picaduras permanece confusa [129,130].

Aunque los aceros inoxidable 304 y 316L son aleaciones muy ampliamente usadas, no ha sido posible realizar mediciones de crecimiento de picaduras reproducibles en soluciones de NaCl neutras a potencial de circuito abierto. Esto es esencialmente debido a la tendencia para repasivación espontánea de las picaduras cuando los aceros están en condiciones de potencial de circuito abierto [4]. Ésta es la razón para el estudio de la cinética de crecimiento de picaduras controladas potencioestáticamente en diversos sistemas metal - electrólito.

En esta sección de la tesis se presentan los resultados obtenidos de la generación electroquímica de picaduras en especímenes de los dos aceros inoxidable, UNS S30400 y UNS S31603, realizada en condiciones estacionarias (electrodo sin rotación), en dos electrólitos: una solución de NaCl al 3.5% en peso ($\kappa = 55.8 \text{ mS/cm}$) y en agua de mar natural ($\kappa = 50.6 \text{ mS/cm}$).

Pruebas preliminares de polarización potencioestática fueron realizadas en ambos aceros inoxidable con la finalidad de obtener la mejor relación *potencial anódico aplicado – tiempo* para la generación y crecimiento de picaduras bajo control potencioestático.

Las probetas del acero inoxidable S30400, en NaCl al 3.5% en peso, fueron inicialmente polarizados potencioestáticamente durante 35 s a un potencial de 400 mV vs ECS (para inducir la formación de picaduras) e inmediatamente cambiada la polarización potencioestática a un valor de potencial de 200 mV vs ECS (para el crecimiento de las picaduras formadas inicialmente y evitar la formación de nuevas picaduras) a diferentes periodos de tiempo de crecimiento de picaduras (5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 y 60 min). En agua de mar natural, el acero S30400, fue polarizado primero a un potencial de 365 mV vs ECS durante 115s, y posteriormente a un potencial de 300 mV vs ECS para los diferentes tiempos de crecimiento de las picaduras.

Especímenes del acero inoxidable S31603, en NaCl 3.5% en peso, primero fueron polarizados a un potencial de 675 mV vs ECS durante 20s y a continuación polarizados a un potencial de 400 mV vs ECS a diferentes tiempos de crecimiento de picaduras. Este mismo acero inoxidable fue polarizado inicialmente, durante 20s, a un potencial de 700 mV vs ECS en agua de mar natural y posteriormente polarizado a 425 mV a diferentes periodos de tiempo.

La corriente generada por la polarización anódica de las probetas para diferentes periodos de tiempo, durante la formación electroquímica de picaduras, fueron registradas en forma de cronoamperometrías.

Las cronoamperometrías obtenidas para el acero S30400 en una solución de NaCl al 3.5% en peso y en agua de mar natural, en condiciones estacionarias, se muestran en las Figuras 3.37 y 3.38 respectivamente. Las Figuras 3.39 y 3.40 presentan resultados para el acero S31603 en los mismos electrolitos y condiciones experimentales. En estas figuras solo se presenta una gráfica de cronoamperometría para los diferentes tiempos de polarización anódica aunque fueron realizadas como mínimo 3 polarizaciones potencioestáticas en diferentes muestras de los dos aceros inoxidables bajo las mismas condiciones experimentales.

En todas las cronoamperometrías obtenidas se presentó un rápido incremento de corriente durante el tiempo en que la muestra de acero inoxidable fue polarizada potencioestáticamente por arriba del potencial de picado. Durante este periodo de polarización se induce la nucleación y crecimiento acelerado de picaduras.

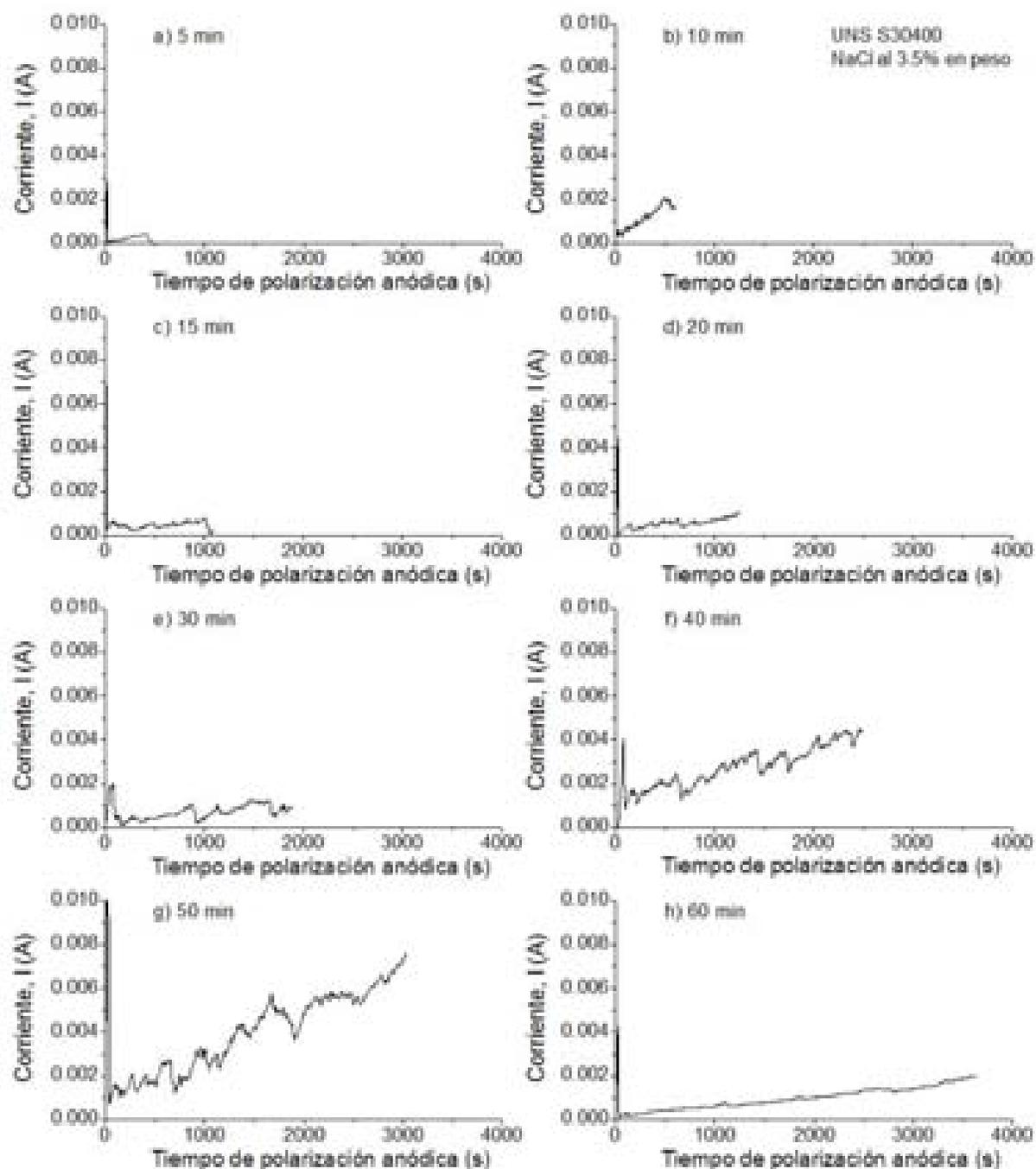


Figura 3.37a-h Gráficas de las cronoamperometrías obtenidas durante la generación potencioestática de picaduras en especímenes del acero inoxidable S30400 en una solución de NaCl al 3.5% en peso ($\kappa = 55.8$ mS/cm) en condiciones estacionarias. Especímenes polarizados: **a)** 5, **b)** 10, **c)** 15, **d)** 20, **e)** 30, **f)** 40, **g)** 50 y **h)** 60 minutos a 200 mV vs ECS.

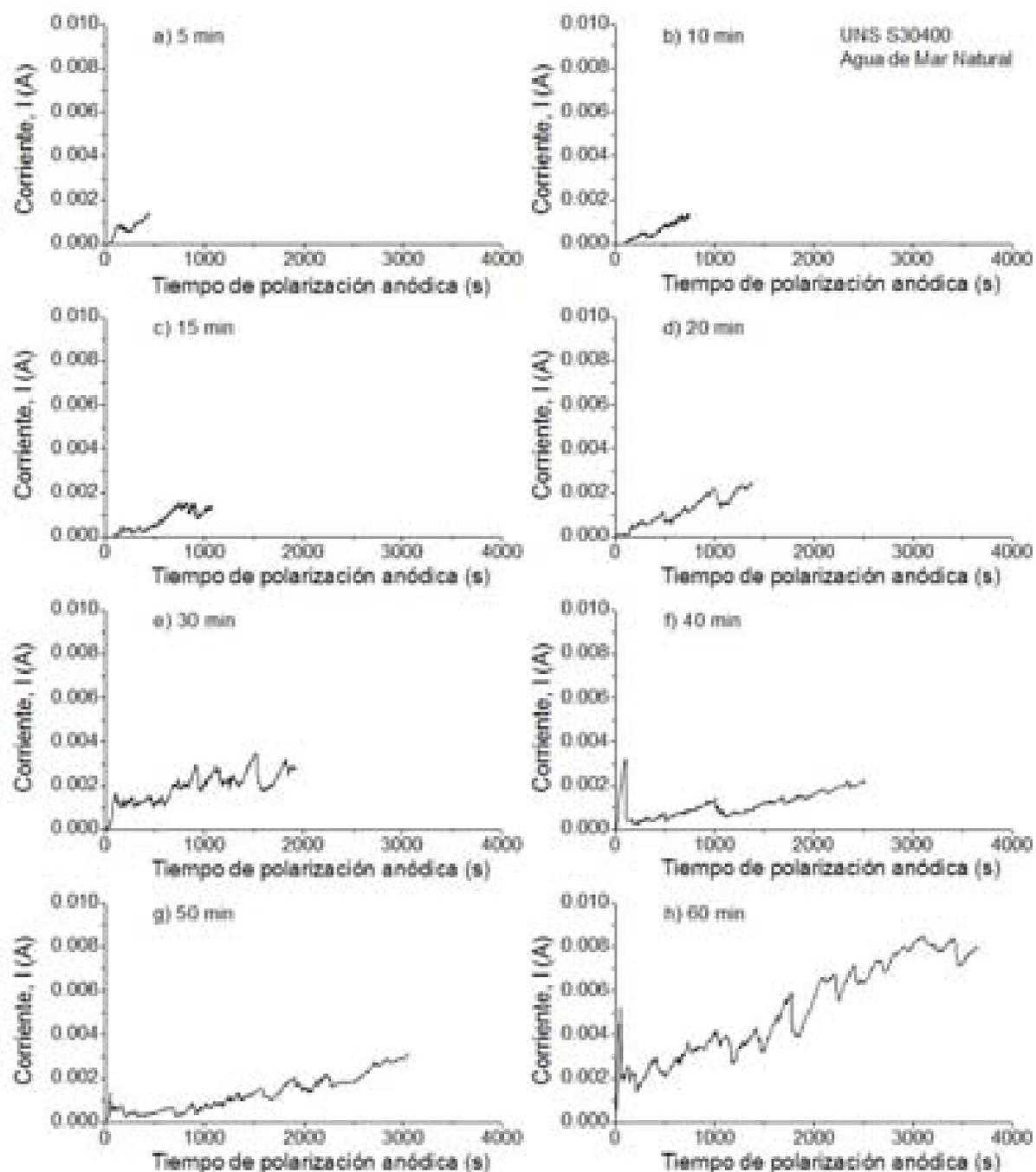


Figura 3.38a-h Gráficas de las cronoamperometrías obtenidas durante la generación potencioestática de picaduras en especímenes del acero inoxidable S30400 en agua de mar natural ($\kappa = 50.6$ mS/cm) en condiciones estacionarias. Especímenes polarizados: **a)** 5, **b)** 10, **c)** 15, **d)** 20, **e)** 30, **f)** 40, **g)** 50 y **h)** minutos a 300 mV vs ECS.

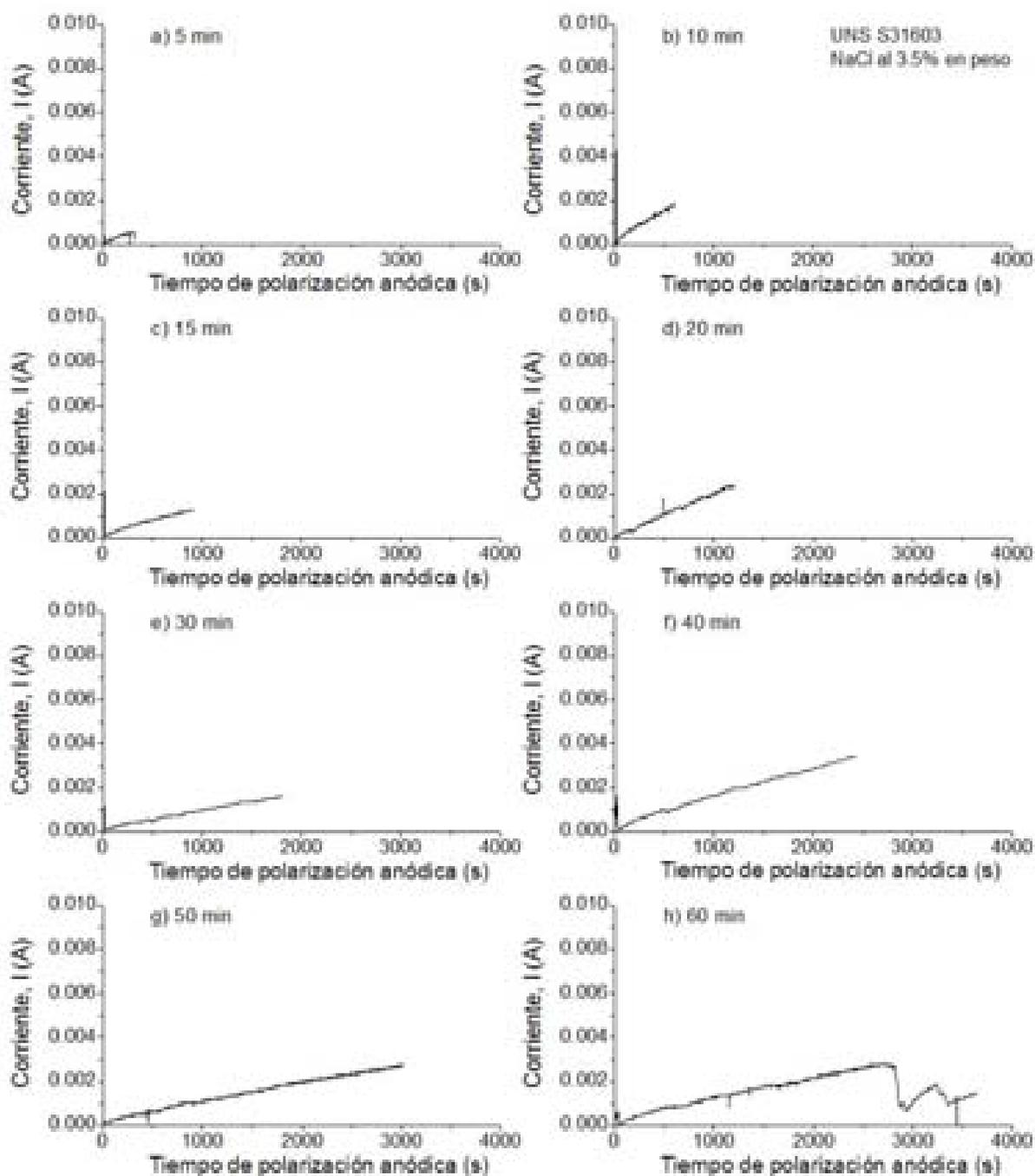


Figura 3.39a-h Gráficas de las cronoamperometrías obtenidas durante la generación potencioestática de picaduras en especímenes del acero inoxidable S31603 en una solución de NaCl al 3.5% en peso ($\kappa = 55.8$ mS/cm) en condiciones estacionarias. Especímenes polarizados: **a)** 5, **b)** 10, **c)** 15, **d)** 20, **e)** 30, **f)** 40, **g)** 50 y **h)** minutos a 400 mV vs ECS.

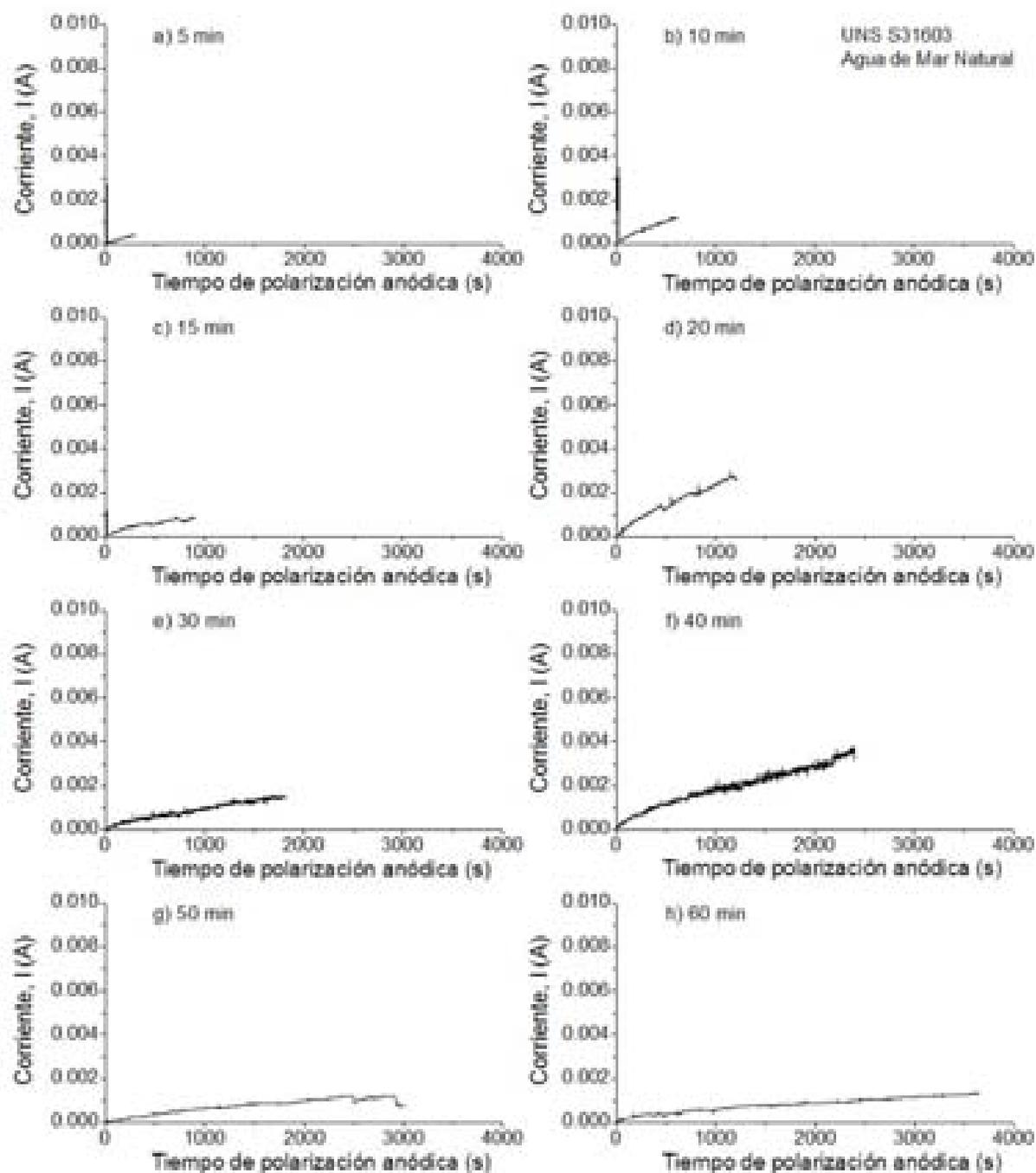


Figura 3.40a-h Gráficas de las cronoamperometrías obtenidas durante la generación potencioestática de picaduras en especímenes del acero inoxidable S31603 en agua de mar natural ($\kappa = 50.6$ mS/cm) en condiciones estacionarias. Especímenes polarizados: **a)** 5, **b)** 10, **c)** 15, **d)** 20, **e)** 30, **f)** 40, **g)** 50 y **h)** minutos a 425 mV vs ECS.

J. González-Sánchez [102] reportó valores de corriente similares a los obtenidos en este trabajo, utilizando muestras de los mismos tipos de acero inoxidable (UNS S30400 y S31603) en agua de mar artificial en similares condiciones experimentales. Él reportó valores de corriente en un intervalo de 10 a 50 μA , a tiempos iniciales de crecimiento de las picaduras, hasta unos pocos miliamperes al final de las pruebas de polarización. Éste autor aplicó un potencial anódico de 500 mV vs ECS durante 30s para inducir la nucleación de las picaduras, y un potencial anódico de 280 mV vs ECS (en especímenes del acero S31603) y de 290 mV vs ECS (en especímenes del acero S30400) para el crecimiento de las mismas.

En el presente estudio, la mayor corriente registrada al inicio del crecimiento de las picaduras generadas potencioestáticamente, un orden de magnitud mayor con respecto a los valores de corriente obtenidos por J. González-Sánchez, se puede atribuir a la diferente relación potencial-tiempo utilizada en la generación y crecimiento de las picaduras.

Así, la mayor corriente obtenida a tiempos iniciales de polarización, por arriba del potencial de picado, se debe tanto al nivel de polarización anódica aplicado para la generación de picaduras como a la duración de este periodo de polarización. De hecho, durante la etapa de generación de picaduras se observó la formación de un número considerable de picaduras, la mayoría de las cuales se repasivaron rápidamente al cambiar el potencial aplicado a un potencial por debajo del potencial de picado, creciendo de manera estable de 1 a 3 picaduras.

El crecimiento de un número similar de picaduras estables fue reportado por J. González-Sánchez utilizando este mismo método potencioestático de generación de picaduras, obteniendo para periodos de polarización mayores a 12 minutos solo una o dos picaduras disolviéndose activamente.

El incremento de la corriente en función del tiempo de polarización, por debajo del potencial de picado, puede ser asociado con dos procesos que toman lugar bajo la polarización potencioestática, principalmente la disolución activa de las picaduras nucleadas (de una a tres picaduras) y la disolución simultánea de la superficie metálica en el estado pasivo.

En algunos experimentos de polarización, tanto en el acero S30400 como en el acero S31603, no se logró inducir la nucleación de picaduras, o cuando nuclearon estas se repasivaron rápidamente al modificar el potencial aplicado a un valor por debajo del potencial de picado. Los resultados obtenidos de estos experimentos corresponden a la corriente anódica para el metal en el estado pasivo. Las cronoamperometrías para estos experimentos se presentan en la Figura 3.41. Las curvas a) y b) de corriente vs tiempo corresponden a la corriente generada en estado pasivo por el acero S30400, bajo polarización potencioestática, en una solución de NaCl al 3.5% en peso y en agua de mar natural respectivamente. Las curvas c) y d) de esta misma figura corresponden a la corriente generada en estado pasivo por el acero S31603 en los mismos electrolitos. Las corrientes anódicas fueron inicialmente del orden de 10^{-6} A, decreciendo a valores de corriente del orden de 10^{-7} A al incrementarse el tiempo de polarización.

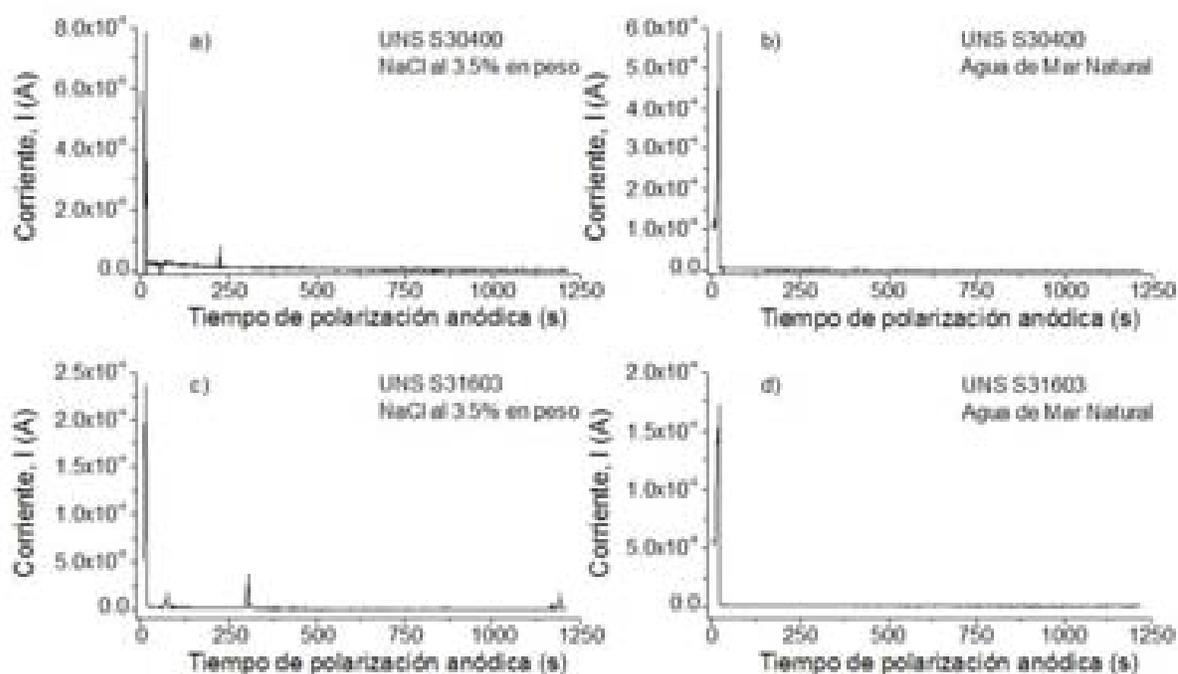


Figura 3.41a-d Gráficas de las cronoamperometrías de especímenes bajo polarización anódica que no desarrollaron picaduras. Tiempo de polarización a potenciales por debajo del potencial de picado: 20 min.

Con este método potencioestático de generación de picaduras se obtuvo generalmente el crecimiento de 1 a 3 picaduras activas, aunque en algunas ocasiones se obtuvo un número mayor, lo que se ve reflejado en la menor o mayor pendiente de las cronoamperometrías obtenidas.

De la integración de las curvas corriente vs tiempo, fue obtenida la cantidad de carga generada durante la polarización potencioestática anódica. Las curvas corriente vs tiempo fueron integradas después del periodo de nucleación de las picaduras, es decir, a partir de cuando el potencial aplicado fue cambiado a un valor de potencial por debajo del potencial de picado, obteniendo así la carga total generada durante el periodo de crecimiento de las picaduras. La carga eléctrica total fue dividida entre el número de picaduras que crecieron de manera activa durante todo el periodo de polarización, obteniendo así la carga eléctrica promedio para una sola picadura. La figura 3.42a presenta la carga eléctrica (en Coulombs) en función del tiempo de polarización (en minutos) para el acero S30400 en una solución de NaCl al 3.5% en peso y en agua de mar natural. La figura 3.42b presenta la misma información obtenida de muestras del acero S31603 en los mismos electrolitos. El ajuste de los datos se presenta en forma de línea continua o discontinua.

La carga generada durante el periodo de nucleación de picaduras, como ya fue mencionado, es asociada con la disolución del metal debido a la nucleación de varias picaduras, la mayoría de las cuales se repasivan. Por otro lado, la carga asociada con la corriente anódica generada en el estado pasivo es prácticamente insignificante con respecto a la generada por la disolución activa de las picaduras. Por ejemplo, la integración de las curvas corriente vs tiempo presentadas en la figura 3.41, dan valores de carga 4 órdenes de magnitud más pequeños que la carga generada por una picadura creciendo de manera estable para el mismo tiempo de polarización. Ambas cargas, la generada durante el periodo de nucleación de las picaduras y la generada de la disolución del acero inoxidable en estado pasivo, no fueron tomadas en cuenta para el cálculo de la carga eléctrica generada durante el crecimiento activo de una picadura bajo control potencioestático. Los valores de carga por picadura en función del tiempo de crecimiento de picaduras fueron ajustados usando una ecuación de potencia de la forma:

$$Q_{CA} = at^b$$

Ecu. 3.7

donde Q_{CA} es la carga por picadura en Coulomb (C) obtenida de las gráficas de cronoamperometría, t es el tiempo de crecimiento de la picadura (o el tiempo de polarización anódica) en minutos y a , y b son constantes. Los valores de las constantes a , y b son presentados en la tabla 3.5.

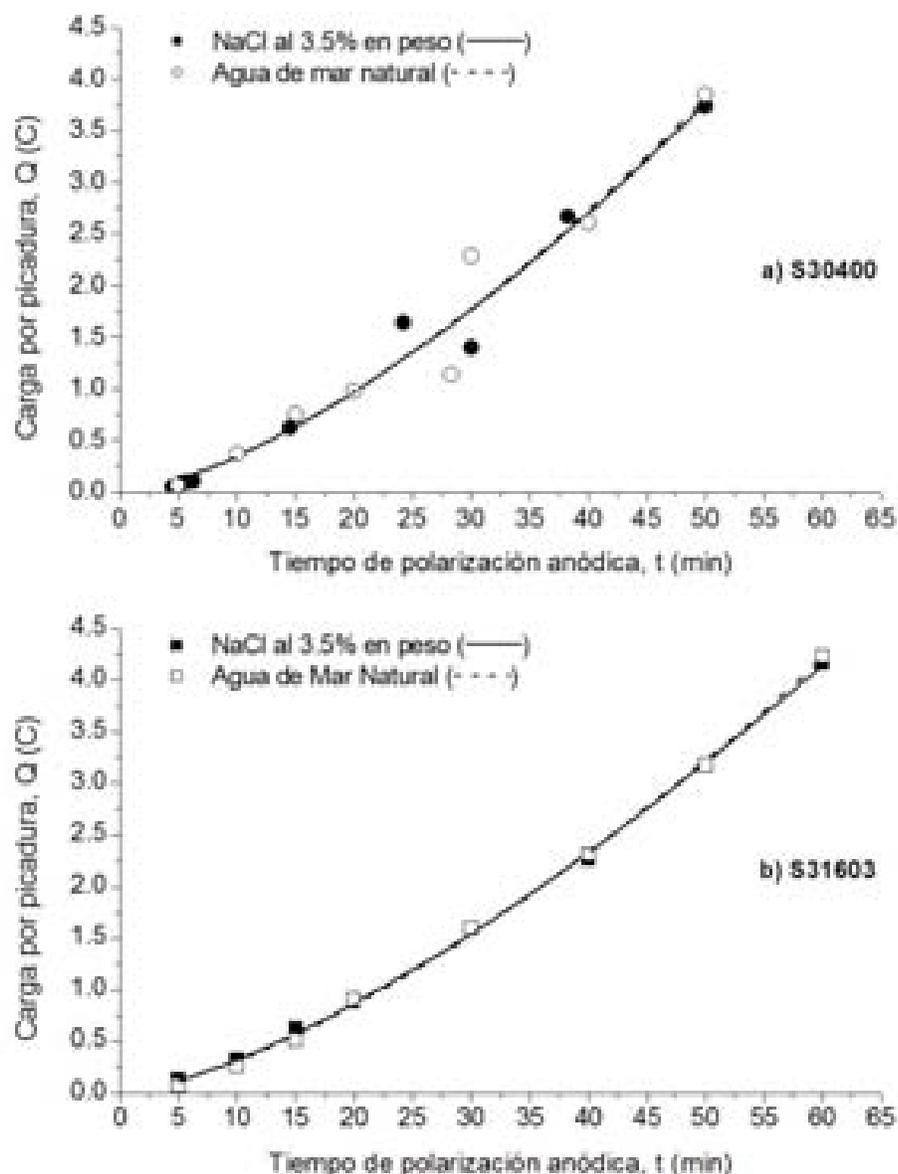


Figura 3.42 Cantidad de carga por picadura en función del tiempo de polarización anódica **a)** para el acero S30400 y **b)** para el acero S31603 en una solución de NaCl al 3.5% en peso ($\kappa = 55.8$ mS/cm) y en agua de mar natural ($\kappa = 50.6$ mS/cm).

Tabla 3.5 Valores de las constantes a , y b para la ecuación 3.7.				
Material	Electrolito	Conductividad (mS/cm)	Constantes	
			a	b
S30400	NaCl al 3.5% en peso	55.8	0.01137	1.48317
	Agua de mar natural	50.6	0.01129	1.48758
S31603	NaCl al 3.5% en peso	55.8	0.0122	1.42359
	Agua de mar natural	50.6	0.01091	1.45426

De la carga eléctrica por picadura, obtenida de la integración de las curvas corriente vs tiempo, fue calculada la correspondiente cantidad de metal disuelto de las picaduras utilizando la Ley de Faraday. Los cálculos fueron realizados tomando en base la composición química, en porcentaje en peso, reportada en la Tabla 2.1 para cada acero inoxidable. La figura 3.43 presenta la cantidad de material disuelto (en μg) en función del tiempo de polarización anódica (en minutos) para el acero S30400 y S31603 en una solución de NaCl al 3.5% en peso y en agua de mar natural. Los valores de la cantidad de material disuelto para diferentes tiempos de polarización anódica, fueron ajustados usando la siguiente ecuación de potencia:

$$MD_{CA} = ct^d \quad \text{Ecu. 3.8}$$

donde MD_{CA} es la cantidad de material disuelto por picadura en μg obtenida a partir de las gráficas de cronoamperometría, t es el tiempo de crecimiento de la picadura (o el tiempo de polarización anódica) en minutos y c , y d son constantes. En la figura 3.43 también se incluye el ajuste realizado a través de la ecuación 3.8 mediante líneas sólidas y punteadas.

En la figura 3.43a se puede observar que la línea de ajuste de los datos de la cantidad de material disuelto por picadura en el acero S30400 obtenidos en una solución de NaCl al 3.5% en peso es muy similar a la línea de ajuste de los datos obtenidos en agua de mar natural. Así mismo, el ajuste de la cantidad de material disuelto por picadura en el acero S31603, en las mismas soluciones utilizadas para el acero S30400, son también muy similares. Estos resultados indican que las picaduras que crecen bajo control potencioestático tanto en el acero S30400 como en el acero S31603 se disuelven a la misma velocidad en ambos electrolitos. El acero S30400 presentó la mayor cantidad de material disuelto por picadura en función del tiempo de polarización anódica.

En la Tabla 3.6 se presentan los valores de las constantes c , y d de la ecuación 3.8 para las relaciones entre la cantidad de material disuelto y el tiempo de polarización anódica presentadas en la figura 3.43.

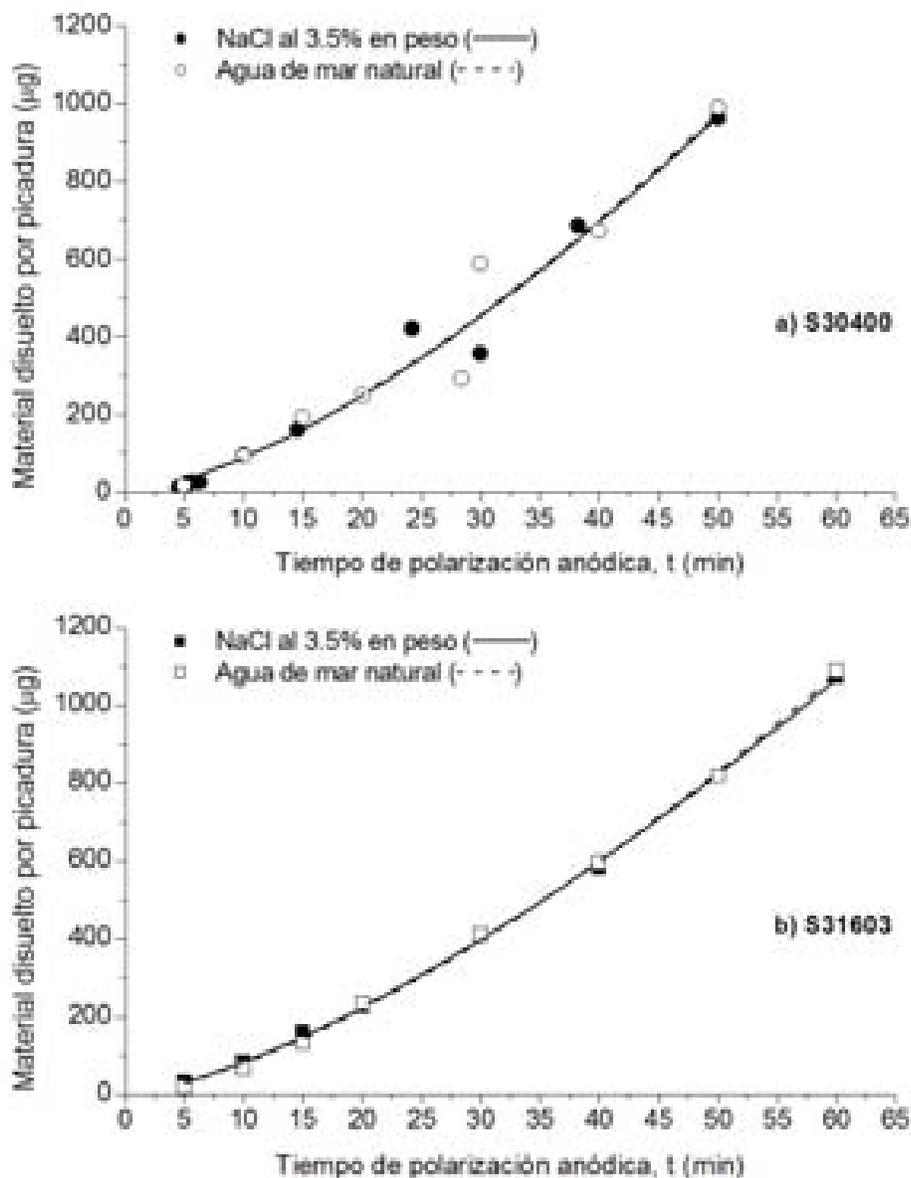


Figura 3.43 Cantidad de material disuelto por picadura en función del tiempo de polarización **a)** para el acero S30400 y **b)** para el acero S31603 en una solución de NaCl al 3.5% en peso ($\kappa = 55.8 \text{ mS/cm}$) y en agua de mar natural ($\kappa = 50.6 \text{ mS/cm}$).

Tabla 3.6 Valores de las constantes c y d para la ecuación 3.8.				
Material	Electrolito	Conductividad (mS/cm)	Constantes	
			c	d
S30400	NaCl al 3.5% en peso	55.8	2.92085	1.48317
	Agua de mar natural	50.6	2.89996	1.48758
S31603	NaCl al 3.5% en peso	55.8	3.14314	1.42358
	Agua de mar natural	50.6	2.81221	1.45426

Estos resultados indican que la realización de pruebas electroquímicas en una solución de NaCl al 3.5% en peso es una muy buena aproximación al comportamiento de ambos aceros en agua de mar natural para periodos cortos de exposición (1-3 horas) en ambos medios.

La pendiente de la curva de ajuste, de la relación entre la cantidad de material disuelto por picadura en función del tiempo de crecimiento de las mismas, para el acero S30400 es ligeramente mayor que la pendiente de la curva de ajuste para el acero S31603, tanto en NaCl como en agua de mar natural. Lo cual indica una mayor velocidad de corrosión en el acero S30400 con respecto a la que presenta el acero S31603 en los mismos medios de exposición.

Una vez conocida la cantidad de material disuelto para una picadura en función del tiempo de polarización anódica y conociendo la densidad (ρ) de cada acero inoxidable, se determinó el volumen de las picaduras generadas potencioestáticamente (figura 3.44). Para el acero S30400 fue utilizado un valor de densidad $\rho = 8.03 \text{ g/cm}^3$ y para el acero S31603 un valor de $\rho = 7.99 \text{ g/cm}^3$.

Los valores del volumen de la cantidad de material disuelto para diferentes tiempos de polarización anódica, fueron ajustados usando la siguiente ecuación de potencia:

$$V_{CA} = et^f$$

Ecu. 3.9

donde V_{CA} es el volumen de material disuelto por picadura en mm^3 obtenido a partir de las gráficas de cronoamperometría, t es el tiempo de crecimiento de la picadura (o el tiempo de polarización anódica) en minutos y e , y f son constantes. Los valores de las constantes e y f para la ecuación 3.9 se presentan en la Tabla 3.7. En las gráficas de la figura 3.44 también se incluye el ajuste realizado a través de la ecuación 3.9 mediante líneas sólidas y punteadas.

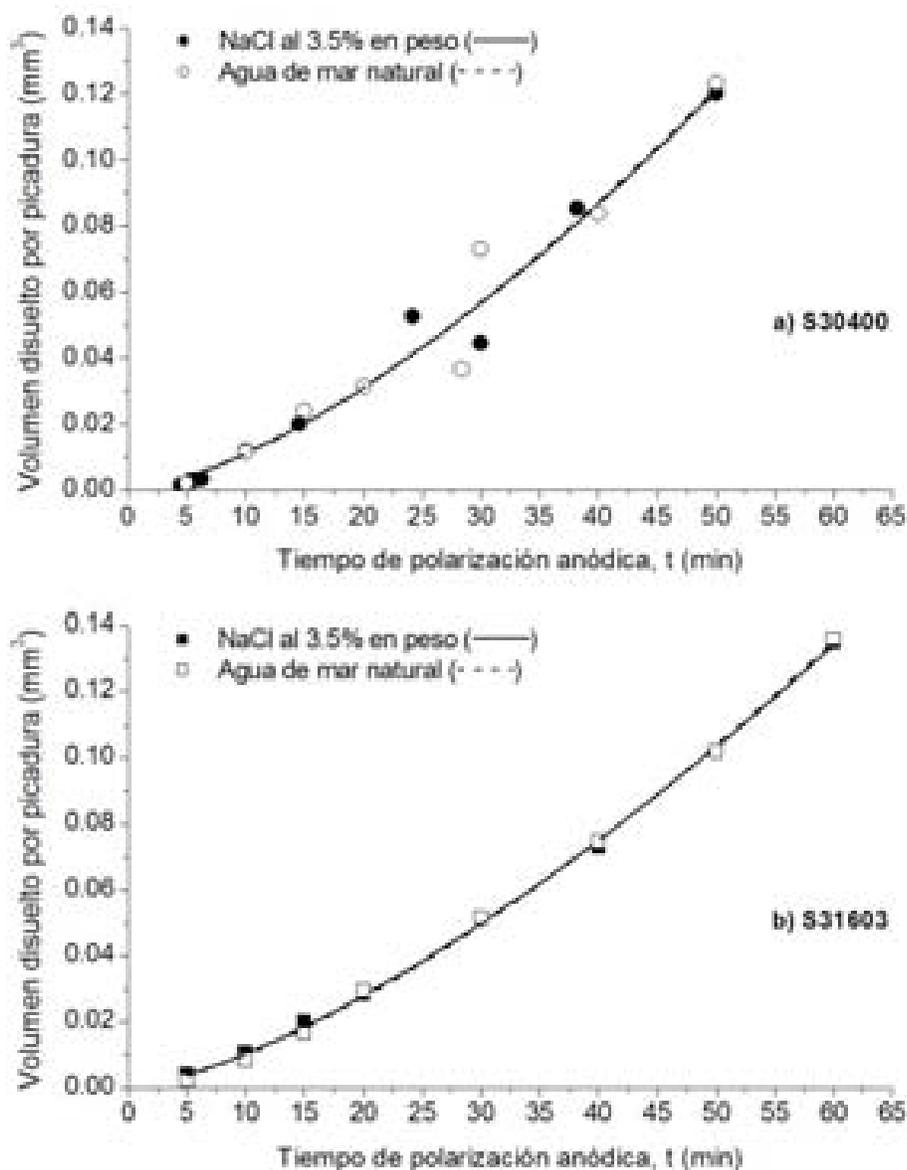


Figura 3.44 Volumen de material disuelto de una picadura en función del tiempo de polarización **a)** para el acero S30400 y **b)** para el acero S31603 en una solución de NaCl al 3.5% en peso y en agua de mar natural.

Tabla 3.7 Valores de las constantes e y f para la ecuación 3.9.				
Material	Electrolito	Conductividad (mS/cm)	Constantes	
			e	f
S30400	NaCl al 3.5% en peso	55.8	0.00036	1.48686
	Agua de mar natural	50.6	0.00036	1.48628
S31603	NaCl al 3.5% en peso	55.8	0.00039	1.42792
	Agua de mar natural	50.6	0.00036	1.45117

3.4.3 Ley empírica de crecimiento de picaduras

La profundidad de las picaduras formadas bajo control potencioestático en condiciones estacionarias en NaCl al 3.5% en peso y en agua de mar natural, así como las picaduras formadas a potencial de circuito abierto en FeCl_3 1M, fue determinada usando el mismo método de remoción de material. En la determinación de la profundidad de las picaduras fue utilizado un Microscopio Metalográfico acoplado a un sistema de captura y análisis de imagen, y un medidor de dureza Vickers HV-50A. El medidor de dureza fue utilizado para realizar indentaciones en la superficie de la probeta del acero inoxidable, las cuales fueron utilizadas como referencia para conocer la profundidad del material removido. Las indentaciones fueron realizadas con un penetrador de diamante en forma de pirámide tetragonal regular con un ángulo entre planos prismáticos opuestos de 136° .

Al aplicar una carga el medidor de dureza al penetrador de diamante, éste fue introducido en la probeta metálica, retenido durante 10 segundos y después removido. La indentación fue realizada en una posición cercana a la picadura de interés. A continuación fueron tomadas microfotografías de la superficie de la picadura y de la indentación realizada. Mediante un software de análisis de imagen fue realizada la medición de las diagonales de la base cuadrada de la indentación formada por el penetrador piramidal, así como de la diagonal mayor y diagonal menor (perpendicular a la diagonal mayor) de la picadura, además del área de la superficie de la picadura. Una vez realizadas las mediciones de interés en la superficie de la picadura e indentación, la superficie de la probeta fue lijada y repetido el procedimiento anterior. La magnitud de la carga aplicada a través del penetrador, así como el número de lija y tiempo de lijado dependió del tamaño de la picadura de interés. Para picaduras poco profundas, periodos cortos de tiempo de polarización anódica, una indentación fue suficiente para determinar la máxima profundidad de la picadura formada. A medida que aumentó el tiempo de polarización anódica la profundidad de las picaduras se incrementó y fueron requeridas 2 o más indentaciones. Cuando fue necesario realizar más de una indentación, estas fueron realizadas antes de que la indentación de referencia fuese removida completamente. El promedio de la medición de las dos diagonales que forman la base cuadrada de la indentación y el ángulo entre los planos prismáticos opuestos fueron utilizados para determinar mediante trigonometría la profundidad del material removido.

La relación entre la profundidad de la indentación (P_i) en μm y el promedio de las diagonales (d) de la base cuadrada de la indentación en μm es:

$$P_i = 0.1428448d$$

Ecu. 3.10

Así, midiendo las diagonales antes y después de la remoción del material fue determinada la profundidad del material removido. En la figura 3.45 se puede observar la secuencia de microfotografías tomadas durante la determinación de la profundidad de una picadura generada bajo control potencioestático en un espécimen del acero inoxidable S31603 en una solución de NaCl al 3.5% en peso en condiciones estacionarias. Las primeras nueve microfotografías fueron tomadas utilizando un objetivo de 5X, debido al tamaño de la picadura, y las últimas microfotografías con un objetivo de 10X.

Adicional a la generación electroquímica de picaduras, fueron generadas picaduras de manera natural en ambos aceros inoxidables en condiciones de potencial de circuito abierto en una solución de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1M ($\kappa = 93.2 \text{ mS/cm}$) para los mismos periodos de tiempo que aquellos para las condiciones potencioestáticas.

La Profundidad Máxima de una Picadura (PMP) en función del tiempo se presenta en la figura 3.46 en tres diferentes electrolitos para los aceros S30400 y S31603. Así mismo se presenta el respectivo ajuste de los resultados obtenidos mediante una ecuación exponencial, en forma de línea sólida o punteada. En ambos aceros inoxidables, las picaduras generadas bajo control potencioestático, en NaCl y en agua de mar natural, presentaron una mayor profundidad que las picaduras generadas a potencial de circuito abierto en FeCl_3 . No obstante, presentan la misma tendencia de aumento de profundidad en función del tiempo de crecimiento de las picaduras. En esta misma figura se pudo apreciar que las picaduras generadas en el acero S30400 son más profundas que las generadas en el acero S31603 en cada uno de los respectivos electrolitos.

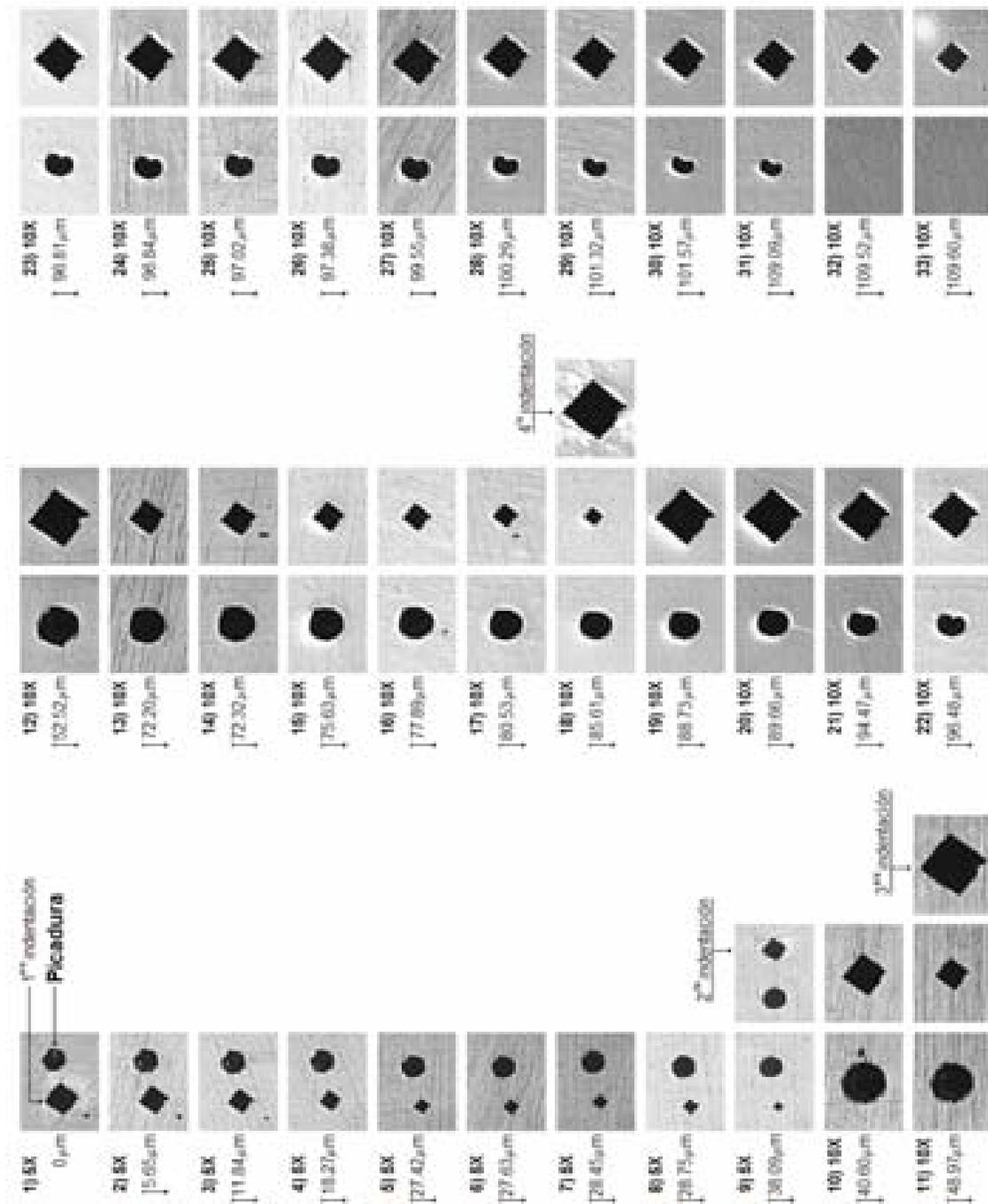
Del ajuste de los valores de las relaciones presentadas en la figura 3.46 fue obtenida la siguiente ecuación empírica para la ley de crecimiento de picaduras para cada condición experimental, la cual tiene la forma de una ecuación exponencial:

$$P_p = a - bc^t$$

Ecu. 3.11

donde P_p representa la profundidad de una picadura en μm , y t es el tiempo de crecimiento de las picaduras en minutos. Los valores de las constantes para la ecuación 3.11 son presentados en la Tabla 3.8.

Figura 3.45 Secuencia de microfotografías tomadas con objetivos de 5X y 10X para determinar el perfil de profundidad de una picadura generada bajo control potencioestático en acero inoxidable S31603 en una solución de NaCl al 3.5% en peso.



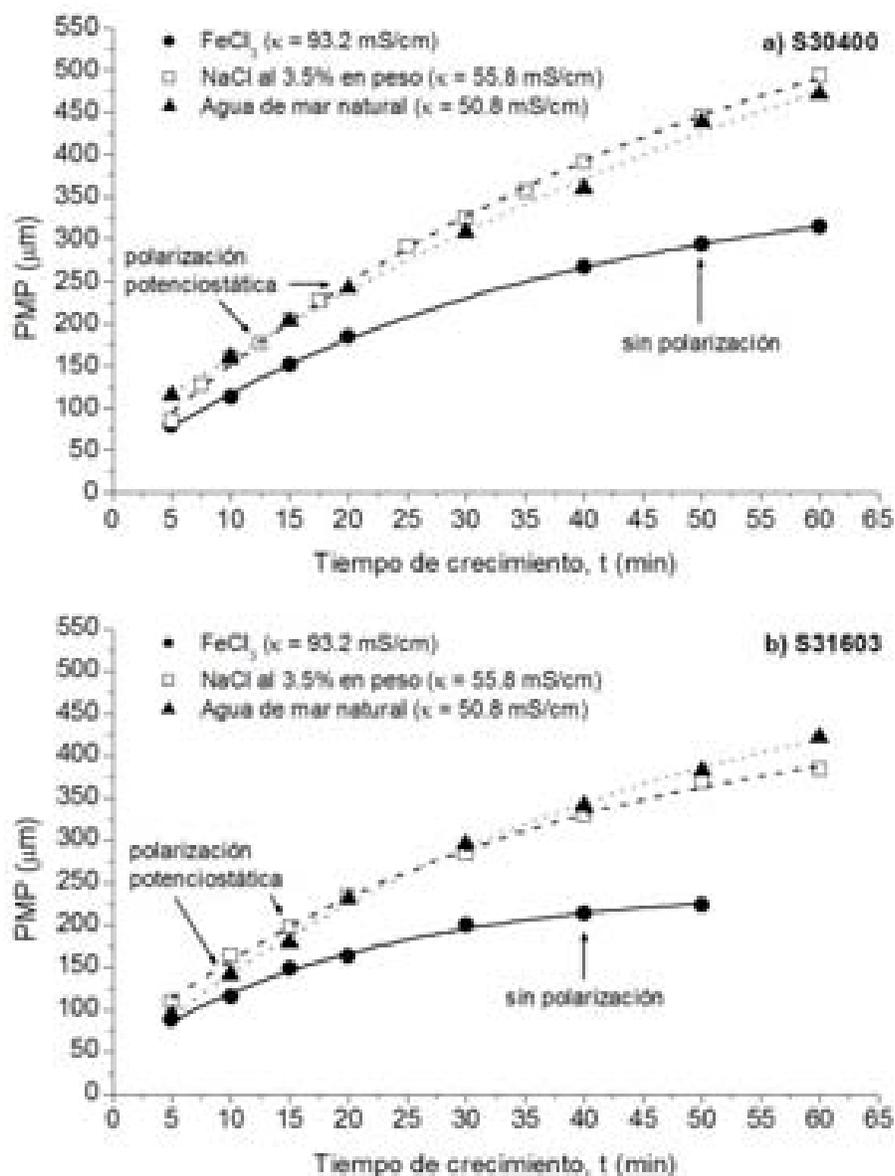


Figura 3.46 Profundidad Máxima de una Picadura en función del tiempo de crecimiento **a)** para el acero S30400 y **b)** para el acero S31603 en electrólitos de diferente conductividad.

Tabla 3.8 Valores de las constantes *a*, *b* y *c* para la ecuación 3.11.

Material	Electrólito	Conductividad (mS/cm)	Parámetro		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
S30400	Agua de mar natural	50.6	852.99687	782.72174	0.98796
	NaCl al 3.5% en peso	55.8	692.82813	659.34217	0.98054
	FeCl ₃	93.2	378.94312	347.10403	0.97224
S31603	Agua de mar natural	50.6	544.96973	507.99441	0.97706
	NaCl al 3.5% en peso	55.8	461.48322	401.62178	0.97224
	FeCl ₃	93.2	243.51722	200.24591	0.95340

Se ha reportado que la velocidad de crecimiento de la picadura es caracterizada por un aumento gradual en la corriente a potencial constante, el cual es proporcional a t^2 o a t^3 [156]. J. González-Sánchez [102] generó picaduras en acero inoxidable 304 y 316L aplicando el mismo procedimiento electroquímico usado en el presente estudio. Este autor reportó una ecuación empírica para la ley de crecimiento de picaduras generadas bajo control potencioestático en el acero S31603 en agua de mar artificial de la forma:

$$P_d = 26t^{0.6} \quad \text{Ecu. 3.12}$$

y para el acero S30400, también en agua de mar artificial, la siguiente ecuación:

$$P_d = 27.9t^{0.67} \quad \text{Ecu. 3.13}$$

donde P_d es la PMP en μm y t es el tiempo de polarización en minutos.

La profundidad máxima de las picaduras generadas en el acero S30400 en agua de mar artificial, calculada de la ecu. 3.13, presentó un comportamiento similar al obtenido en el presente estudio para este mismo tipo de acero pero en agua de mar natural y en una solución de NaCl como se puede observar en la figura 3.47a. La profundidad máxima de las picaduras generadas en el acero S31603 en agua de mar artificial, calculada de la ecu. 3.12 y presentada en la figura 3.47b, se desvía gradualmente, al aumentar el tiempo de polarización anódica, de la profundidad obtenida en agua de mar natural y ligeramente de la obtenida en NaCl.

Las profundidades reportadas por J. González-Sánchez son menores a las obtenidas en este estudio para ambos aceros inoxidables como se puede observar en la figura 3.47. Este autor reportó una conductividad de 80.1 mS/cm para el electrolito usado en su investigación, agua de mar artificial. Los electrolitos usados en este estudio en la generación potencioestática de picaduras fueron NaCl al 3.5% en peso y agua de mar natural (de la bahía de San Francisco de Campeche, Campeche, México), con una conductividad de 55.8 mS/cm y de 50.6 mS/cm respectivamente. La similitud de las profundidades de las picaduras generadas tanto en NaCl como en agua de mar natural se puede atribuir a la pequeña diferencia de conductividad entre estas soluciones de ensayo. Es conocido que al aumentar la conductividad de una

solución, aumenta su agresividad. La conductividad del agua de mar natural, a 25°C y una salinidad de 3.5%, es de 53.2 mS/cm [132]. Por lo tanto, la conductividad del agua de mar artificial debe de estar alrededor de este valor, lo cual explicaría los resultados obtenidos por J. González-Sánchez.

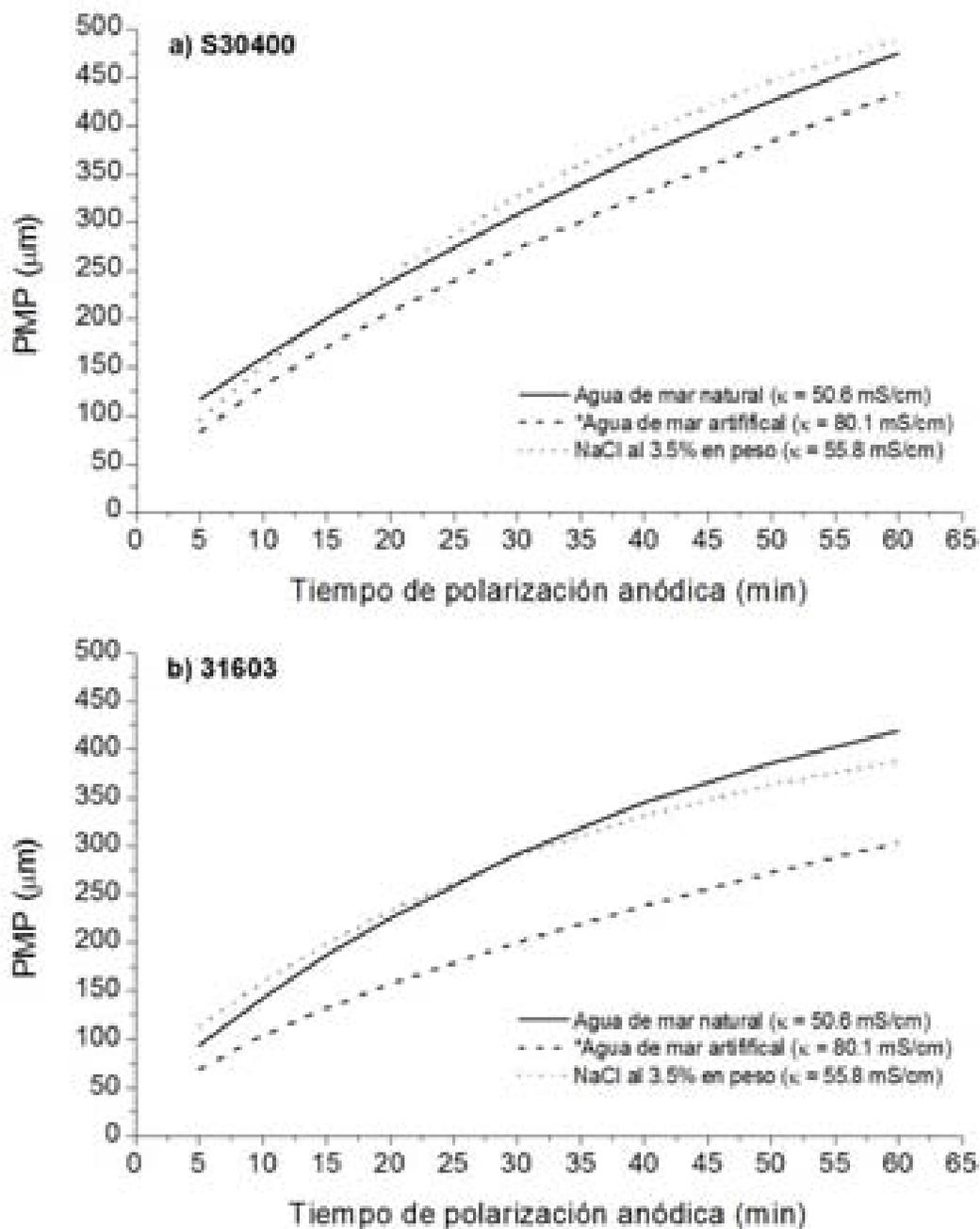


Figura 3.47 Profundidad Máxima de una Picadura en función del tiempo de polarización anódica, calculada de la ecuaciones 3.11, 3.12 y 3.13, **a)** para el acero S30400 y **b)** para el acero S31603 en tres diferentes electrolitos.

3.4.4 Volumen determinado de la remoción de material

Newman y Franz [130] reportaron el crecimiento de picaduras bajo polarización potencioestática en acero inoxidable S30400 en una solución de NaCl 1M conteniendo $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.04M. Las picaduras generadas presentaron una morfología hemiesférica. Estos autores encontraron buena concordancia entre los resultados obtenidos vía la Ley de Faraday y los obtenidos a través de un microscopio binocular.

J. González-Sánchez reportó el crecimiento de picaduras bajo polarización potencioestática en aceros inoxidables S30400 y S31603 en agua de mar artificial. La forma de las picaduras generadas en ambos aceros inoxidables fue semielíptica [102]. Este autor reportó una buena concordancia entre los resultados obtenidos de mediciones de SRET con los obtenidos de un método de remoción de material.

En el presente estudio fueron generadas picaduras bajo polarización potencioestática en aceros inoxidables S30400 y S31603 en NaCl al 3.5% en peso y en agua de mar natural y a potencial de circuito abierto en una solución de FeCl_3 1M. Las picaduras generadas presentaron aproximadamente una morfología hemiesférica como se puede observar en la figura 3.45.

A fin de determinar la morfología correcta (semielíptica o hemiesférica) de las picaduras generadas en esta investigación y poder relacionar de manera fiable los resultados obtenidos mediante la remoción de material con los resultados obtenidos de las técnicas electroquímicas (cronoamperometría y SRET) fue calculado el volúmen de cada picadura en base a la geometría de una elipse y de una esfera como se describe a continuación y comparados entre si más adelante.

La mitad de la diagonal mayor (radio mayor), la mitad de la diagonal menor (perpendicular a la diagonal mayor, radio menor) y el espesor del material eliminado por abrasión fueron utilizadas para calcular el volumen de la picadura, asumiendo que la picadura tiene una forma geométrica de elipse. No obstante, en el presente estudio la mayoría de las picaduras generadas potencioestáticamente tienen una forma irregular con tendencia a una semiesfera, como se puede observar en la figura 3.45. Debido a esto, el área de la superficie de la picadura fue considerada como el área de un círculo y calculado su correspondiente radio. Los valores de los radios antes y después de la remoción del material y la profundidad del

material removido fueron utilizados en el cálculo del volumen de la picadura en base a una geometría de esfera. El volumen total de la picadura fue obtenido sumando los volúmenes calculados para cada sección removida del material. Los parámetros y ecuaciones utilizadas para determinar el volumen de una picadura se presentan en la figura 3.48.

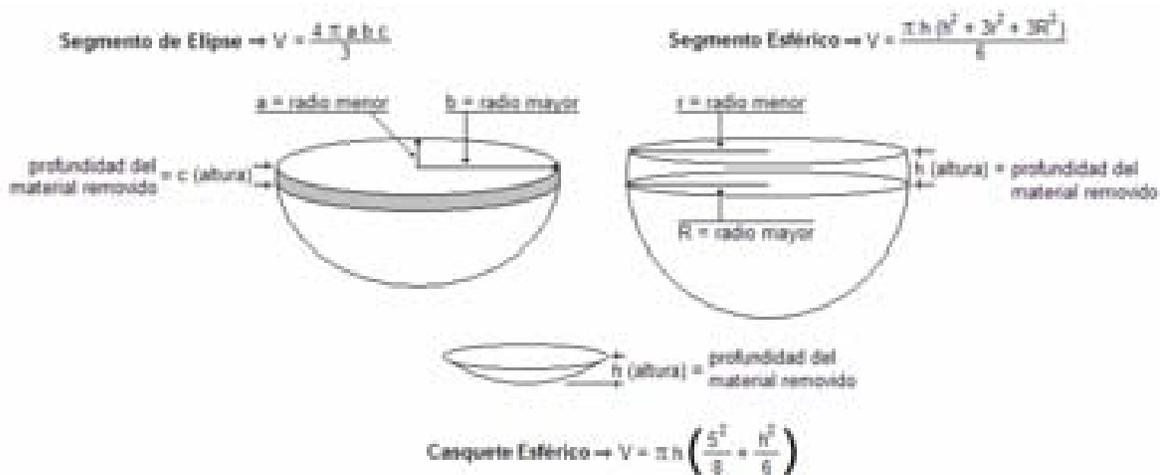


Figura 3.48 Determinación del volumen de una picadura.

El volumen de las picaduras en función del tiempo de crecimiento se presenta en las figuras 3.49 y 3.50 para el acero S30400 y el acero S31603 respectivamente. Las gráficas a1, b1 y c1 de ambas figuras, corresponden a los volúmenes calculados en base a una geometría de elipse y las gráficas a2, b2 y c2 corresponden a los volúmenes calculados en base a una geometría esférica. En estas figuras también se presenta el ajuste de estas relaciones, usando una ecuación de potencia, en forma de una línea discontinua. Se puede observar que los volúmenes de las picaduras calculados en base a una geometría de elipse son mayores a los obtenidos con una geometría de esfera. Los volúmenes calculados en base a una geometría esférica se asemejan más a los volúmenes calculados a partir de las gráficas de cronoamperometría (figura 3.44), como se puede observar en la figura 3.51. Por lo tanto, el volumen de una picadura, obtenido de la remoción de material, calculado de acuerdo a una geometría esférica fue utilizado para comparación y análisis con los resultados obtenidos mediante las técnicas electroquímicas.

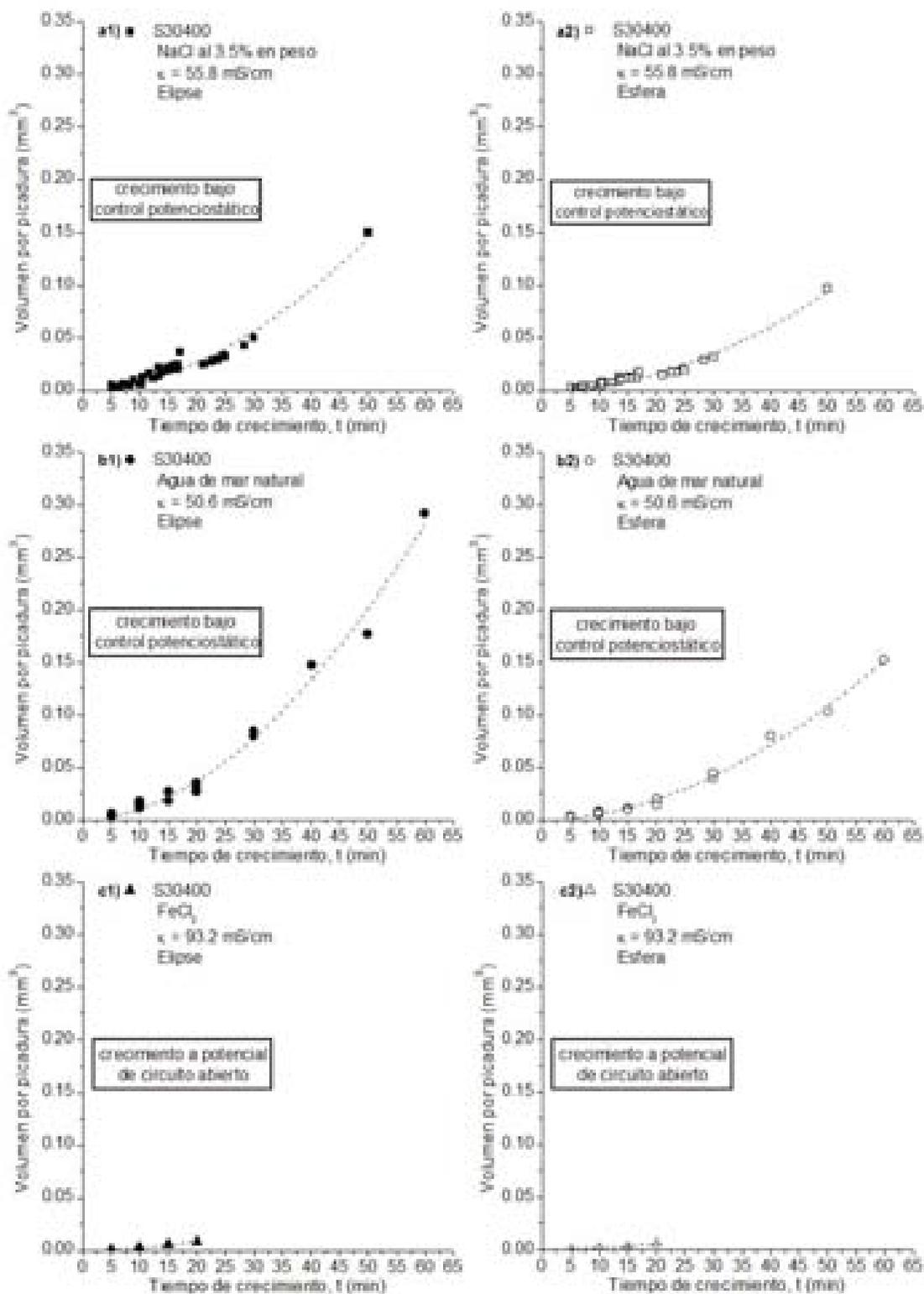


Figura 3.49 Volumen por picadura, obtenido de la remoción de material, en función del tiempo de crecimiento para el acero inoxidable S30400 en tres diferentes electrolitos. **a1)**, **b1)** y **c1)**: volumen de una picadura calculado en base a la geometría de una elipse y **a2)**, **b2)** y **c2)** en base a la geometría de una esfera.

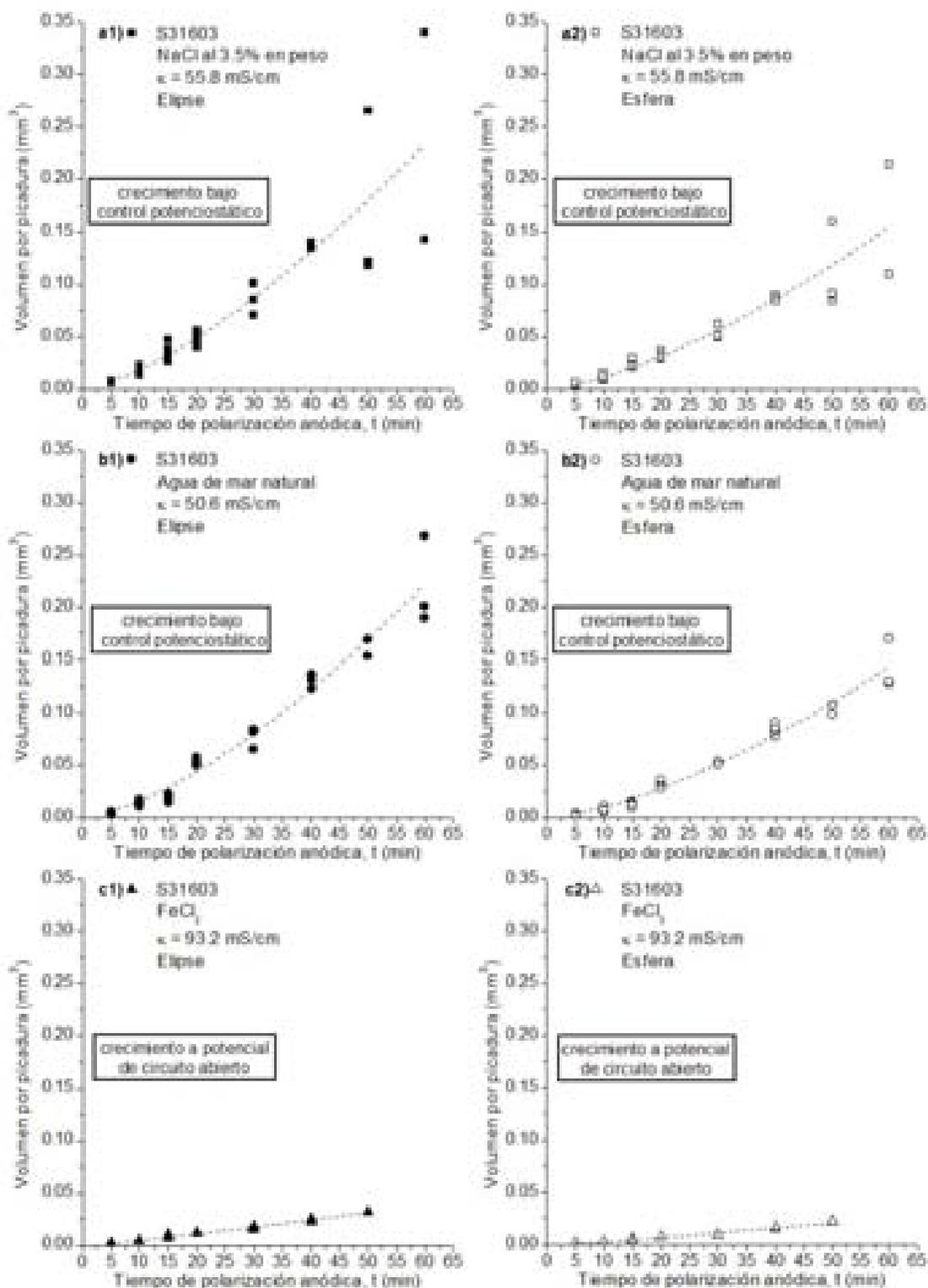


Figura 3.50 Volumen por picadura, obtenido de la remoción de material, en función del tiempo de crecimiento para el acero inoxidable S31603 en tres diferentes electrolitos. **a1)**, **b1)** y **c1)**: volumen de una picadura calculado en base a la geometría de una elipse y **a2)**, **b2)** y **c2)** en base a la geometría de una esfera.

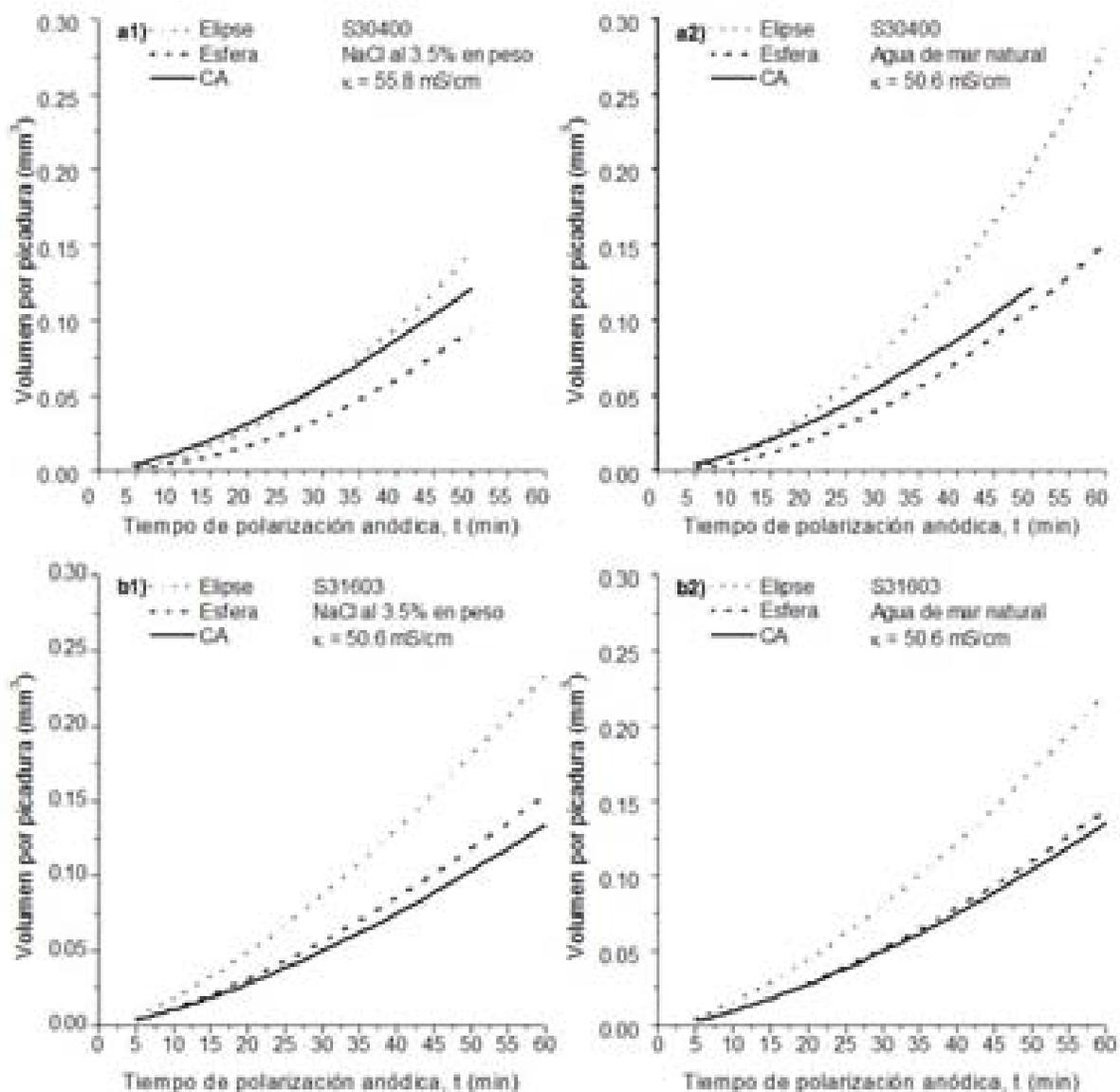


Figura 3.51 Comparación del volumen de las picaduras obtenidos a partir de datos de la remoción de material (Elipse y Esfera) y de las gráficas de cronoamperometría (CA) para el acero S30400 (**a1** y **a2**) y para el acero S3163 (**b1** y **b2**).

Los valores del volumen de las picaduras en función del tiempo de crecimiento para ambos aceros inoxidable, obtenidos utilizando un procedimiento de remoción de material (figuras 3.49 y 3.50), fueron ajustados usando una ecuación de potencia de la forma:

$$V_p = at^b \quad \text{Ecu. 3.14}$$

donde V_p es el volumen de una picadura (en mm^3) determinado mediante un proceso de remoción de material, t el tiempo de crecimiento (en minutos) y a y b son constantes. Los valores de las constantes para la ecuación 3.14 se presentan en la tabla 3.9.

Material	Electrólito	Conductividad (mS/cm)	Parámetro	
			a	b
S30400	Agua de mar natural	50.6	7.58E-05	1.85676
	NaCl al 3.5% en peso	55.8	4.82E-05	1.93489
	FeCl ₃	93.2	4.94E-05	1.57929
S31603	Agua de mar natural	50.6	3.26E-04	1.48749
	NaCl al 3.5% en peso	55.8	4.01E-04	1.45409
	FeCl ₃	93.2	1.43E-04	1.27682

3.4.5 Cantidad de material disuelto por picadura

Los valores del volumen por picadura en función del tiempo de crecimiento ajustados mediante la ecuación de potencia 3.14 fueron usados para calcular la correspondiente cantidad de material disuelto para una picadura que crece bajo control potencioestático en los aceros inoxidables S30400 y S31603 en una solución de NaCl al 3.5% en peso y en agua de mar natural, y en condiciones de potencial de circuito abierto en una solución de FeCl₃. La cantidad de material disuelto de una picadura, calculada de esta manera, en función del tiempo de crecimiento se presenta en la figura 3.52.

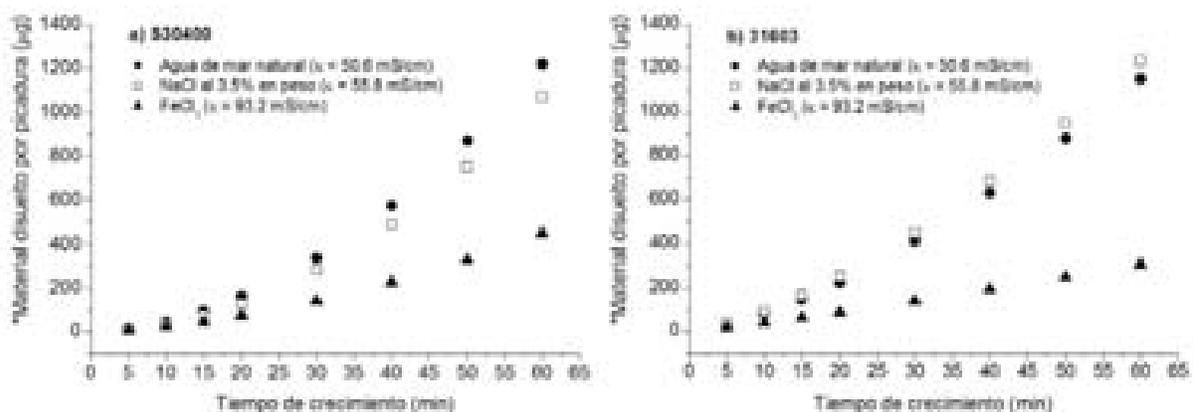


Figura 3.52 Cantidad de material disuelto en función del tiempo de crecimiento de las picaduras **a)** para el acero S30400 y **b)** para el acero S31603 en diferentes electrolitos. *Relaciones obtenidas a partir de la ley de crecimiento de las picaduras.

En la figura 3.53 se presenta la cantidad de material disuelto, determinada mediante una técnica electroquímica (cronoamperometría) y mediante un método de remoción de material, en función del tiempo de crecimiento de las picaduras en los aceros inoxidables S30400 y S31603 en NaCl y en agua de mar natural. En esta figura, las gráficas a) y b) corresponden

al acero S30400 en agua de mar natural y en NaCl respectivamente. Las gráficas c) y d) corresponden al acero S31603 en agua de mar natural y en NaCl respectivamente.

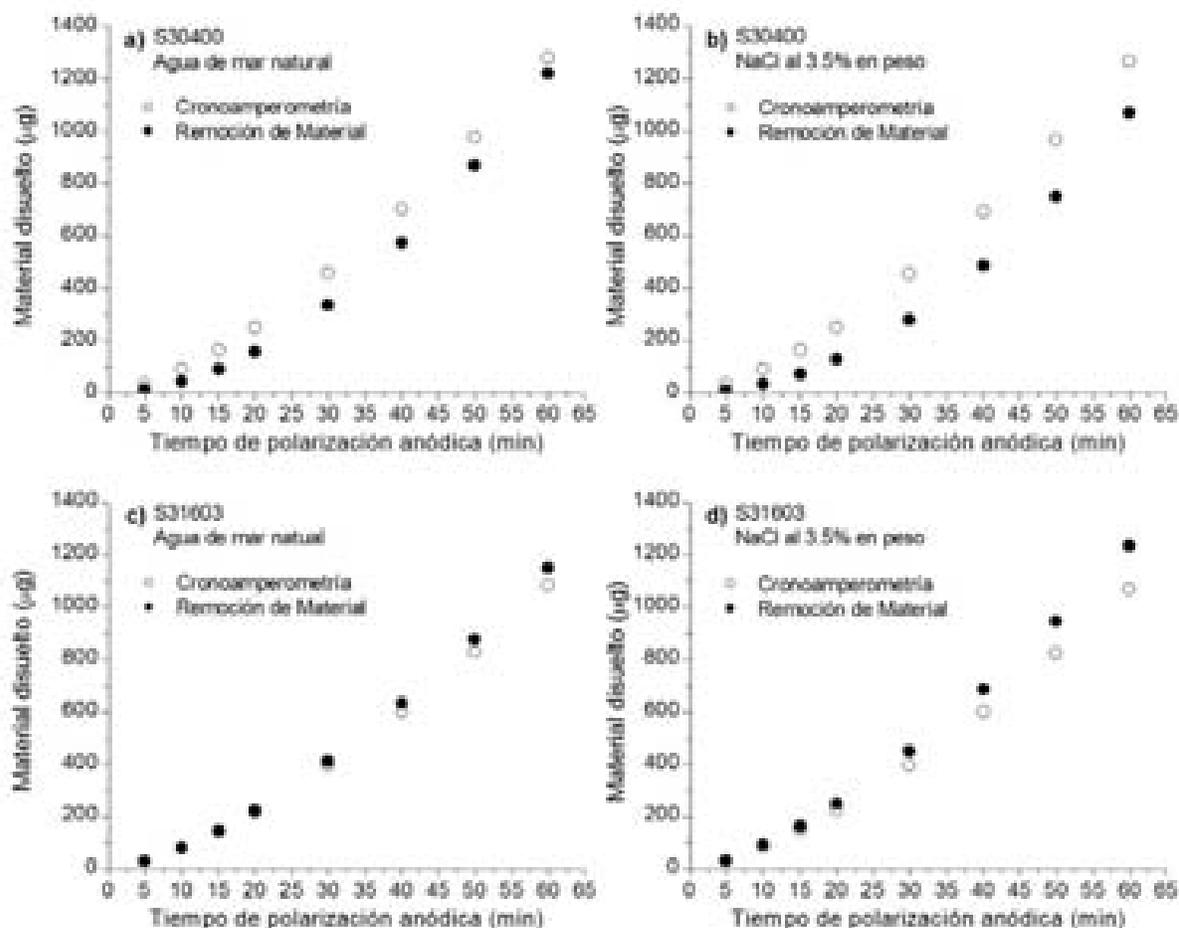


Figura 3.53 Cantidad de material disuelto por picadura, determinada mediante una técnica electroquímica (cronoamperometría) y mediante un método de remoción de material, en función del tiempo de polarización anódica para el acero S30400 (a) y b)) y el acero S31603 (c) y d)) en NaCl y en agua de mar natural.

Estos resultados indican que el método de remoción de material es un método confiable en la determinación de la profundidad, morfología de picaduras y cantidad de material disuelto por picadura siempre y cuando sea realizado meticulosamente. Así mismo, estos resultados indican que existe una buena concordancia entre los resultados obtenidos mediante una técnica electroquímica (cronoamperometría) y un método mecánico (remoción de material), obteniendo de ambos información cuantitativa de la cinética de crecimiento de las picaduras.

3.5 Generación electroquímica de picaduras en condiciones hidrodinámicas

Hasta este punto el trabajo reportado en esta tesis ha estado enfocado primera y fundamentalmente en determinar el efecto de las principales variables experimentales, tanto electroquímicas como de operación, en la sensibilidad y resolución de la señal detectada por el SRET a través de una rutina de calibración del equipo SRET. Posteriormente, fueron realizados ensayos electroquímicos y un método de remoción de material en especímenes de dos diferentes aceros inoxidable, UNS S30400 y UNS S31603, en condiciones estacionarias (no rotación). La buena concordancia entre los resultados obtenidos mediante el método de remoción de material y los ensayos electroquímicos indican que a través de ambos métodos se pueden obtener resultados confiables y reproducibles. En esta sección de la tesis se describe cómo el mejor conocimiento del equipo SRET fue utilizado en la aplicación del SRET a un sistema de corrosión real.

Los resultados obtenidos en secciones anteriores indican una mayor susceptibilidad y velocidad de corrosión en condiciones estacionarias por parte del acero inoxidable UNS S30400 con respecto al acero inoxidable UNS S31603, por lo que en esta etapa del desarrollo experimental en condiciones hidrodinámicas fue decidido trabajar solamente con el acero inoxidable S30400. La primera parte de esta sección se enfocará al potencial de corrosión (E_{corr}) y al potencial de picado (E_p) del acero S30400 en NaCl y en agua de mar natural, y a continuación se analizará con más detalle la curva de polarización potenciodinámica cíclica en combinación con mediciones de SRET, las cuales fueron realizadas de manera simultánea a la polarización potenciodinámica cíclica.

3.5.1 Pruebas electroquímicas

El comportamiento activo-pasivo del acero S30400 en condiciones hidrodinámicas, a una velocidad de rotación de 5 cm/s, fue evaluado mediante polarización cíclica en una solución de NaCl al 3.5% en peso y en agua de mar natural. Las resultantes curvas de polarización se presentan en la figura 3.54. Estas curvas de polarización representan el promedio de 5 a 8 polarizaciones cíclicas realizadas a diferentes muestras del acero S30400 bajo las mismas condiciones experimentales. Si se comparan estas curvas con las obtenidas para el mismo acero en los mismos electrolitos, NaCl y agua de mar natural, en condiciones estacionarias, se puede observar una mayor inestabilidad en las curvas de polarización obtenidas en condiciones hidrodinámicas.

La estabilidad de la picadura se ha estudiado ampliamente en los aceros inoxidables convencionales AISI 301, 302 y 304 en diferentes ambientes de cloruro usando varias técnicas electroquímicas [12,45,63,133-138]. Las primeras observaciones de metaestabilidad fueron hechas por Hisamatsu et al en 1971 [133]. Estos autores encontraron pequeños transitorios de corriente ($<20\mu\text{Acm}^{-2}$) en ensayos potencioestáticos a potenciales bajos, los cuales atribuyeron a la disolución y repasivación en sitios de ruptura a través de la película (llamaron a esta región de potencial la “región de repasivación”). Diez años después, Sato [134] afirmó que la ruptura de la película pasiva y el picado no son lo mismo, y sugirió que la ruptura de la película pasiva provee los sitios de iniciación para el picado y otras formas de corrosión localizada. Sato [135] describe los transitorios de corriente observados antes del Potencial de Iniciación de la Picadura (E_{ip}) como *embriones de picaduras inestables* o *picaduras inestables*. Frankel et al. [63] fueron los primeros en llamar a los transitorios de corriente, causados por la ruptura pasiva sobre aceros inoxidables, *picadura metaestable*. Observaron que tales eventos pueden ocurrir en potenciales muy por debajo del potencial de picado, o por arriba del potencial de picado antes del inicio de picaduras estables.

La corrosión por hendidura es más fácil que la corrosión por picadura debido a que la longitud de difusión es más larga y las densidades de corriente anódica requeridas son más pequeñas. La picadura no puede comenzar hasta que una cavidad en forma de hendidura haya sido creada para permitir la acumulación de un ambiente local especial. En este sentido, toda picadura es corrosión por hendidura. Mientras tanto, toda corrosión por hendidura o corrosión bajo depósito parece iniciar por picadura, la cual debería ser “metaestable” si ocurriera sobre una superficie libre pero es estabilizada por la geometría de la hendidura o depósito en la superficie [139,140].

La corrosión por hendiduras es una de las formas más comunes de corrosión de los aceros inoxidables. La corrosión por hendiduras de aceros inoxidables comparte muchas semejanzas con la corrosión por picadura de aceros inoxidables [141]. Ambos fenómenos son influenciados por el pH, concentración de cloruro y temperatura, y en muchas veces de la misma manera. La corrosión por hendiduras es inducida por condiciones menos severas que la corrosión por picadura [142].

El método de polarización potenciodinámica cíclica es usado para determinar la susceptibilidad a corrosión localizada. Dos potenciales críticos de importancia significativa

son el potencial de picado (E_p) y el potencial de protección (E_{prot}) o de repasivación. El primero es el potencial en el cual las picaduras o hendiduras se desarrollan o se estabilizan. El último es a menudo definido como el potencial menos noble en el cual las picaduras, una vez formadas, se propagarán. Debajo de este potencial, los picaduras se repasivarán. En una curva de polarización potenciodinámica cíclica el primero es el potencial en el cual la corriente anódica aumenta significativamente con el potencial aplicado (el potencial de picado, E_p). En general, mientras más noble es este potencial, obtenido a una velocidad de barrido fija, menos susceptible la aleación es a la iniciación del ataque localizado. La segunda característica de gran interés es el potencial en el cual el bucle de histéresis es completado durante el barrido de polarización reverso después de la propagación de corrosión localizada. Este potencial es a menudo tomado como el potencial de repasivación o potencial de protección, E_{prot} . En general, una vez iniciada, los sitios de corrosión localizada pueden propagarse solamente en algún potencial más positivo que el potencial en el cual el bucle de histéresis es completado (cuando es determinado a una velocidad de barrido fija). En otras palabras, la repasivación ocurrirá en potenciales más negativos incluso después de la iniciación de la corrosión localizada. Por lo tanto, mientras más positivo sea el potencial en el cual el bucle de histéresis es completado, menos probable es que la corrosión localizada se propague [143].

Así, en principio el potencial de picado (E_p) es el potencial por arriba del cual las aleaciones pasivas son susceptibles a corrosión por picadura en soluciones de haluros, pero por debajo del cual las picaduras no pueden ser formadas, aunque las picaduras existentes pueden crecer si el potencial es mayor que el potencial de protección. El potencial de protección (E_{prot}) es el valor de potencial tal que a un potencial mayor o igual a este potencial, las picaduras pueden propagarse, pero si el potencial está por debajo, el metal permanecerá pasivo. El potencial de picado depende de la composición del seno de la solución, y de la composición de la superficie del metal, mientras que el potencial de protección depende de la composición de la solución contenida en la picadura [144].

En la solución de NaCl, el acero S30400 sufre de disolución activa durante toda la polarización anódica, con una pendiente de Tafel anódica constante ($\beta_a = 466$ mV/Década) desde un potencial de -45 mV hasta un potencial de 261 mV vs ECS, lo cual indica que el metal se disolvió a una velocidad constante en este intervalo de potencial. En esta curva de polarización no se observa una zona de pasividad. A un potencial de 185 mV vs ECS

comenzaron a presentarse transitorios de corriente, los cuales están asociados a picaduras metaestables. El intervalo de potencial en el cual fueron observados estos repentinos incrementos en la corriente fue desde 185 mV hasta 396 mV vs ECS. En esta curva de polarización el valor del potencial de picado del acero S30400 en NaCl fue de 396 mV vs ECS y la densidad de corriente en este potencial de picado fue alrededor de 0.01 mA/cm².

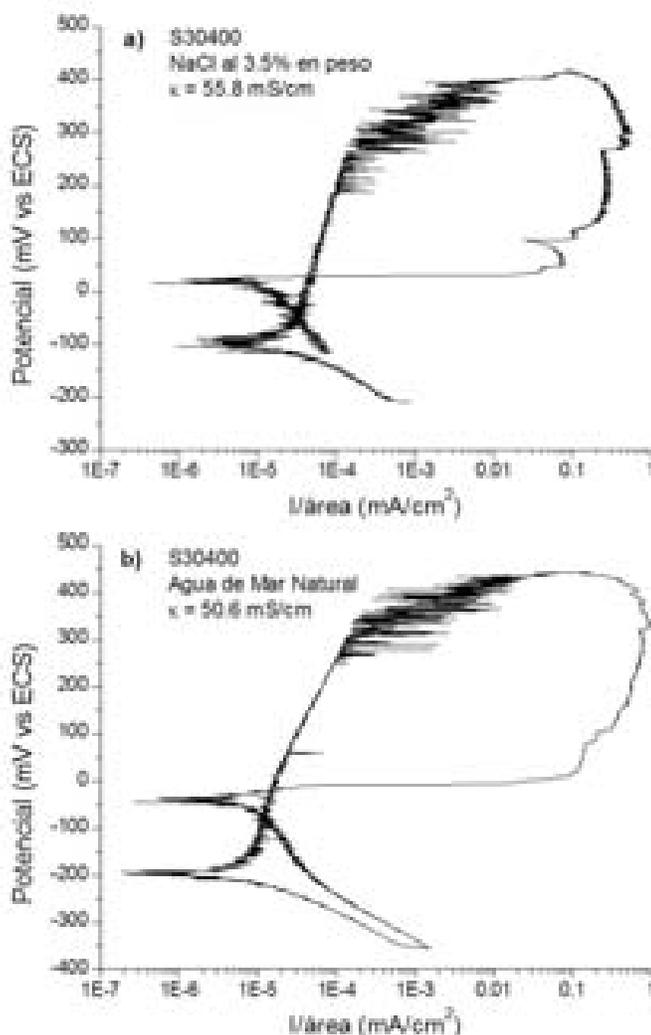


Figura 3.54 Curvas de polarización cíclica para el acero S30400 en **a)** agua de mar natural y **b)** en NaCl al 3.5% en peso en condiciones hidrodinámicas (5 cm/s). Velocidad de barrido: 10 mV/min.

A diferencia del comportamiento observado en la solución de NaCl, en agua de mar natural el acero S30400 experimentó disolución activa durante la polarización anódica, con tendencia hacia una condición pasiva hasta un potencial de -15 mV vs ECS ($\beta_a = 585$ mV/Década). Después de este potencial se presentó una disminución en la

pendiente de la curva potencial vs densidad de corriente ($\beta_a = 325$ mV/Década), lo cual indica un aumento de la actividad anódica. Así mismo, se puede observar que a partir de un potencial de 262 mV vs ECS comenzaron a presentarse transitorios de corriente los cuales, como ya se mencionó, están asociados a picaduras metaestables. En este medio el intervalo de potencial en el cual se presentaron estos transitorios de corriente fue desde 262 hasta 433 mV vs ECS. En esta curva de polarización el valor del potencial de picado del acero S30400 en agua de mar natural fue de 433 mV vs ECS y la densidad de corriente para este potencial de picado también fue de alrededor de 0.01 mA/cm².

El valor promedio del potencial de corrosión (E_{corr}) del acero S30400, en condiciones hidrodinámicas, en agua de mar natural ($\kappa = 50.6$ mS/cm) fue de -121 mV vs ECS y en NaCl al 3.5% en peso ($\kappa = 55.8$ mS/cm) fue de -92 mV vs ECS. El valor promedio del potencial de picado (E_p) en agua de mar natural fue de 374 mV vs ECS y en NaCl fue de 358 mV vs ECS. La figura 3.55 presenta el E_{corr} , el E_p y el ΔE ($E_p - E_{corr}$), con sus respectivas desviaciones estándar, para el acero inoxidable S30400 en condiciones hidrodinámicas en dos electrolitos diferentes. En esta figura también se presenta el E_{corr} y el E_p para este mismo acero pero en condiciones estacionarias.

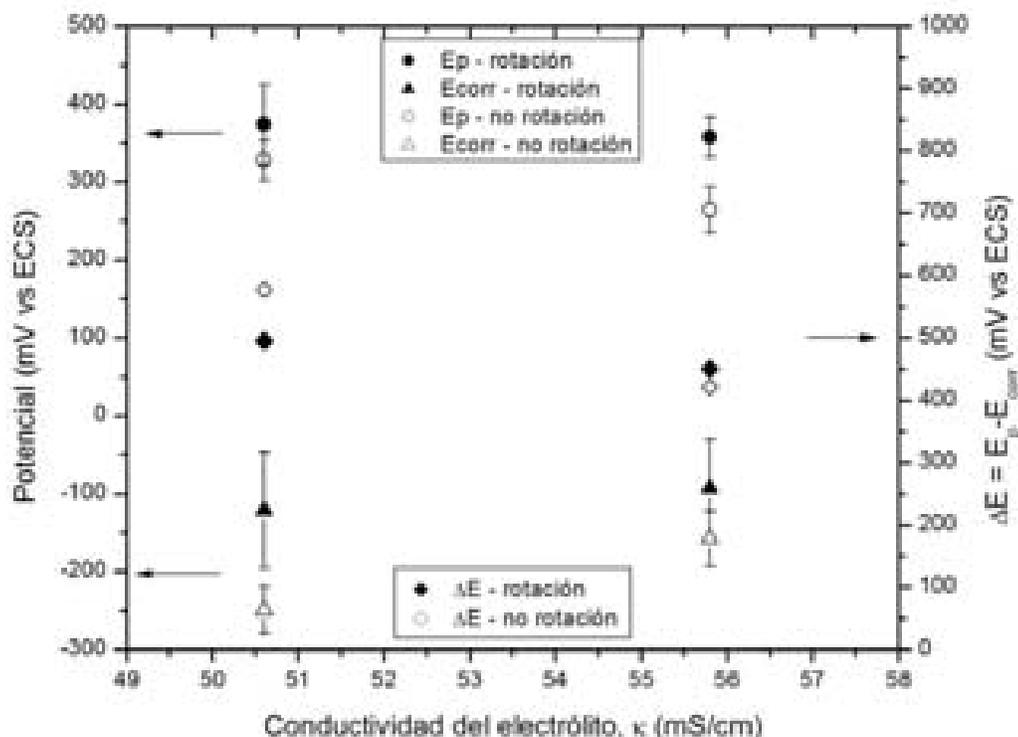


Figura 3.55 Valores de E_{corr} , E_p y ΔE para el acero S30400 en función de la conductividad del electrolito en condiciones estacionarias y de rotación (5 cm/s).

Bajo condiciones hidrodinámicas tanto del E_{corr} como el E_p del acero S30400, en ambos electrolitos, se desplazan hacia valores más positivos con respecto a los valores obtenidos en condiciones estacionarias, como se puede observar en la figura 3.55. Lo anterior indica un ennoblecimiento del acero, es decir, el picado del acero S30400 ocurre a potenciales más altos en condiciones de rotación que en condiciones estacionarias. La desviación estándar del E_{corr} así como del E_p , es mayor en condiciones de rotación, lo cual sugiere una mayor estabilidad de los productos de corrosión formados en condiciones estacionarias. En agua de mar, la diferencia entre el valor del ΔE obtenido en condiciones estacionarias y el obtenido en condiciones de rotación es de 82 mV. En NaCl esta diferencia de ΔE es de 30 mV. Por otro lado, los valores de ΔE en agua de mar natural son ligeramente mayores a los obtenidos en la solución de NaCl al 3.5% en peso. En condiciones de rotación la diferencia en los valores de ΔE obtenidos en ambos electrolitos fue de 45 mV, en contraste con los obtenidos en condiciones estacionarias donde la diferencia entre los ΔE fue de 156 mV. Estos resultados indican que para generar picaduras en el acero S30400 en condiciones hidrodinámicas se debe aplicar un potencial anódico más alto que en condiciones estacionarias, presentando una menor susceptibilidad al ataque por picaduras en el electrolito de menor conductividad (agua de mar natural, $\kappa = 50.6 \text{ mS/cm}$).

3.5.2 Polarización cíclica – mediciones de SRET en NaCl al 3.5% en peso

A la par de la realización de experimentos de polarización cíclica fueron realizadas mediciones de SRET, en el modo de barrido de línea, con la finalidad de seguir el comportamiento electroquímico del acero S30400 con una técnica electroquímica no perturbadora del sistema bajo estudio en ambientes con cloruros. El objetivo de la realización de mediciones simultáneas de polarización cíclica y de SRET fue comparar y evaluar la información aportada por una técnica electroquímica que mide de manera directa el comportamiento electroquímico del material bajo estudio (polarización cíclica) con una técnica que mide los gradientes de potencial óhmico en la solución originados por el flujo iónico generado como consecuencia de un proceso localizado en el material estudiado (SRET, medición indirecta). Las mediciones de SRET se realizaron sobre probetas cilíndricas, barra sólida, del acero S30400, las cuales fueron rotadas a una velocidad constante de 5 cm/s. Una distancia de separación de 100 μm , entre la punta de platino frontal de la probeta del SRET y la superficie de la probeta cilíndrica, fue utilizada en todas las mediciones de SRET. El área de estudio fue una franja de 2 – 4 mm de ancho a lo largo

de la circunferencia de la probeta cilíndrica, posicionando la punta de platino frontal de la probeta del SRET a la mitad de dicha franja con ayuda de un microscopio óptico de viajero.

A continuación se presentan las mediciones de SRET realizadas durante un barrido cíclico de potencial en probetas cilíndricas del acero S30400, en condiciones de rotación, primero en una solución de NaCl al 3.5% en peso y posteriormente los resultados obtenidos en agua de mar natural, figuras 3.56 y 3.61 respectivamente. Las curvas de polarización cíclica presentadas en estas figuras son las mismas que se presentan en la figura 3.54. Las letras minúsculas indican el inicio de una corrida del SRET (20 barridos de línea).

Las mediciones realizadas por el SRET se presentan en forma de gráficas de la Magnitud de la Señal Detectada (MSD) por el SRET (en mV) en función de la distancia circunferencial barrida (en μm). Cada gráfica corresponde a una corrida realizada por el SRET. En el presente estudio, en cada corrida fueron realizados 20 barridos de línea, con una diferencia de tiempo de 5 segundos entre cada barrido de línea. El SRET puede realizar como máximo 10 corridas, con un tiempo mínimo entre cada corrida de 1 minuto. Conociendo las condiciones de operación del SRET, fueron realizadas las mediciones de SRET, en el modo de barrido de línea, tal que la información fuese obtenida de la manera más continua posible. Así mismo, el conocer las condiciones de operación del SRET permitió ubicar el tiempo en el cual fue realizado cada barrido de línea. En esta investigación cada barrido de línea corresponde a la actividad electroquímica monitoreada a lo largo de toda la longitud de la circunferencia de la probeta cilíndrica de trabajo.

La velocidad de barrido (10 mV/min) a la que fue realizada la polarización cíclica fue usada para ubicar en la curva de polarización las mediciones realizadas por el SRET. Las mediciones de SRET en la solución de NaCl fueron realizadas a partir de un potencial de 200 mV vs ECS, mientras que en agua de mar natural fueron realizadas a partir de un potencial de 147 mV vs ECS.

Es importante mencionar antes de comenzar a analizar las mediciones de SRET que en base a experimentos previos se llegó a establecer que una picadura es observada en los barridos de línea como un pico puntiagudo y estrecho y una hendidura es observada como un pico chato y ancho. Esto es debido a que la mayoría de las picaduras generadas potencioestáticamente y a potencial de circuito abierto tienen una forma semi-circular,

creciendo de manera expansiva (hacia todos lados) y hacia el interior de la picadura y las hendiduras aunque inician como picaduras, crecen por debajo y/o a lo largo de un depósito en la superficie, sendo así mayor su área de disolución.

En las mediciones de SRET que se presentan a continuación, para las dos curvas de polarización potenciodinámica del acero S30400 en NaCl y en agua de mar, las picaduras fueron generadas durante la polarización exactamente a lo largo de la línea de barrido de la probeta del SRET, es decir, la punta de platino de la probeta del SRET paso exactamente enfrente de la picadura. Esto es fundamental para determinar si las mediciones realizadas por el SRET para un proceso de corrosión localizada (picaduras) son cuantitativas o no, ya que la calibración del equipo SRET fue realizada posicionando la Fuente Puntual de Corriente exactamente enfrente de la punta de platino frontal de la probeta del SRET.

Las primeras mediciones de SRET, en NaCl (figura 3.56), comenzaron a realizarse a un potencial en el cual ya existe la presencia de transitorios de corriente. En esta figura se puede observar desde la gráfica a) hasta la gráfica g) un incremento más o menos uniforme en la magnitud de las señales detectadas por el SRET tanto en el sentido positivo como en el negativo a lo largo de toda la distancia circunferencial barrida, más sin embargo no se observa la presencia de un pico en el sentido positivo que indique la presencia de actividad localizada. La ausencia de un pico en estas gráficas, a) hasta la g), se puede asociar a cuatro situaciones:

- a) ausencia de actividad localizada,
- b) la magnitud de la actividad localizada no es de suficiente intensidad para ser detectada por el SRET,
- c) el sitio de actividad localizada se encuentra lo suficientemente lejos de la línea de barrido de la probeta del SRET por lo que no es detectado y
- d) si el sitio de actividad localizada se encuentra a lo largo de la línea de barrido o a una distancia lo suficientemente cerca para ser detectado por el SRET, el tiempo de vida del fenómeno localizado es tan efímero que el SRET no es capaz de detectarlo o el fenómeno localizado ocurre cuando la probeta del SRET se encuentra lejos del sitio donde se está llevando a cabo la actividad localizada.

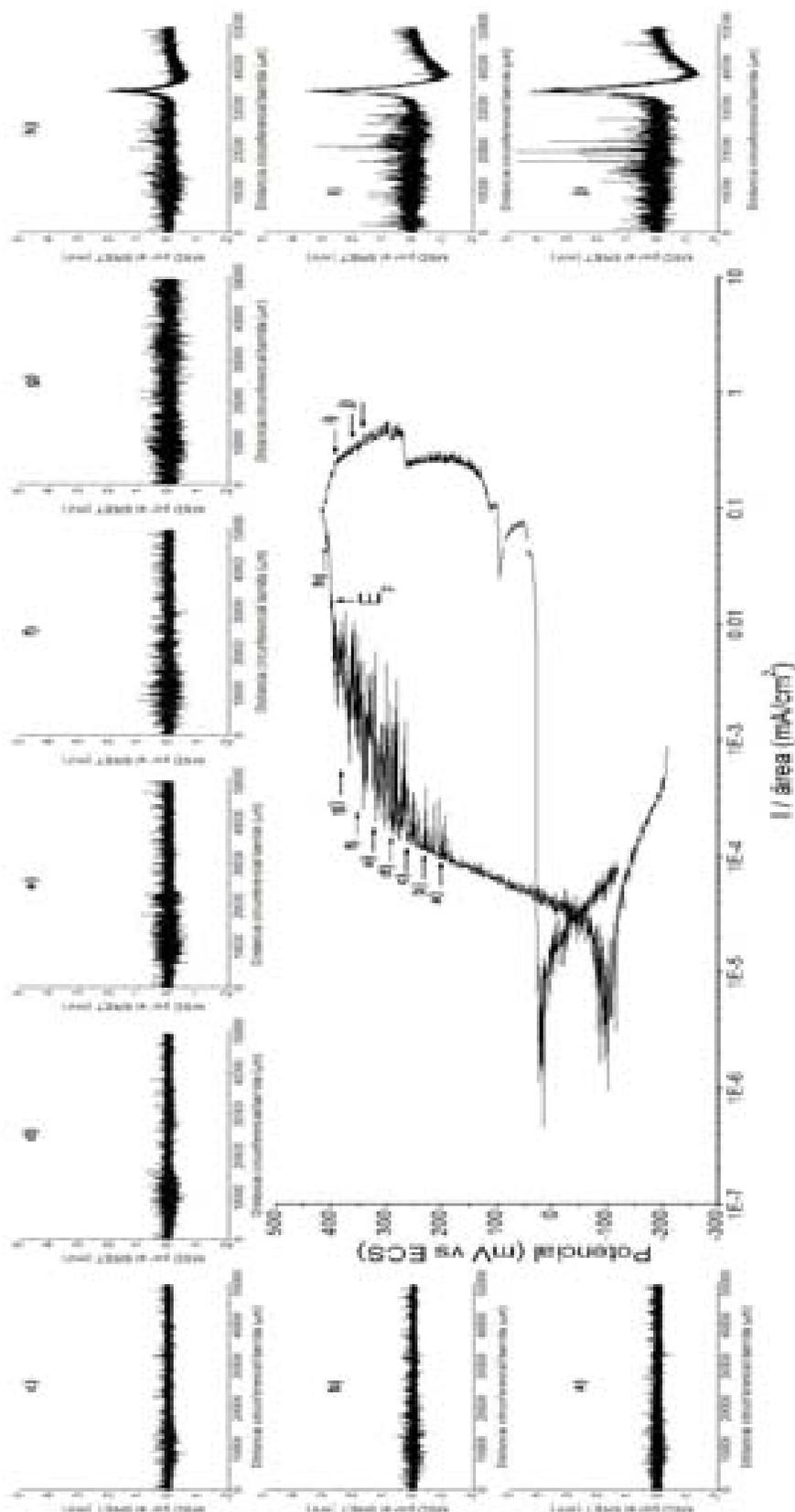
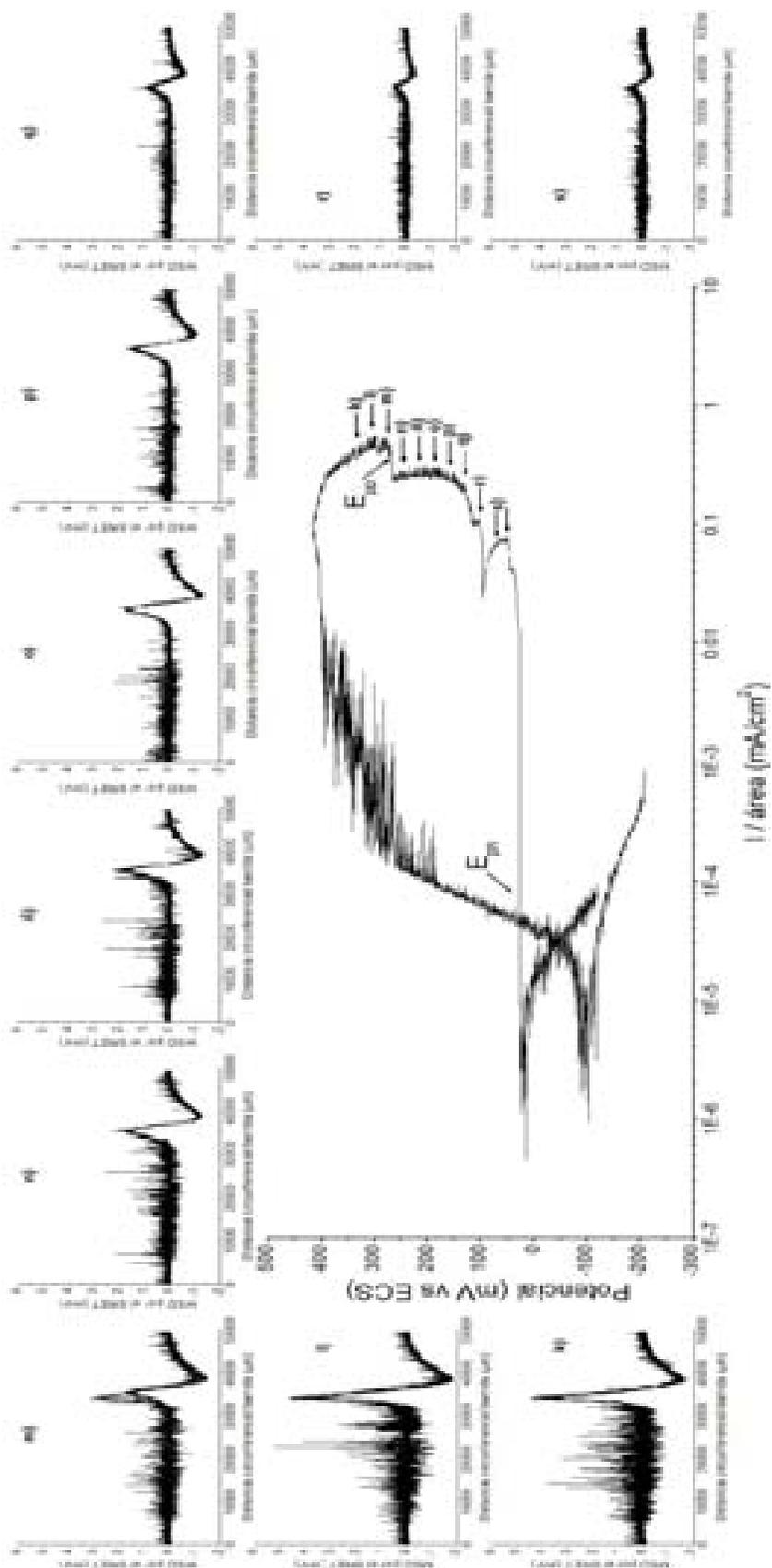


Figura 3.56 Seguimiento del comportamiento activo-pasivo del acero S30400 mediante mediciones de SRET durante un barrido cíclico de potencial en NaCl al 3.5% en peso. Velocidad de rotación: 5 cm/s, distancia de separación electrodo de trabajo - probeta del SRET: 100 μm , velocidad de barrido: 10 mV/min. Inicio de las mediciones de SRET (en la curva de polarización): 200 mV vs ECS.



Continuación de la Figura 3.56 Seguimiento del comportamiento activo-pasivo del acero S30400 mediante mediciones de SRET durante un barrido cíclico de potencial en NaCl al 3.5% en peso. Velocidad de rotación: 5 cm/s, distancia de separación electrodo de trabajo - probeta del SRET: 100 μm , velocidad de barrido: 10 mV/min. Inicio de las mediciones de SRET (en la curva de polarización): 200 mV vs ECS.

La curva de polarización indica que se está llevando a cabo un proceso de corrosión localizada inestable a partir de un potencial de 185 mV vs ECS, el cual no es registrado por el SRET (gráficas a) hasta la g)).

En la gráfica h) de la figura 3.56 se puede observar un solo pico en la dirección positiva en cada barrido de línea, asociado a un proceso de corrosión localizada (picadura), ubicado a una distancia de 34169 μm a lo largo de la línea de barrido. El valor máximo de este pico, durante los 20 barridos de línea, varió desde un valor de 1.01 mV hasta un valor de 2.05 mV. Por otra parte, en la gráfica g) no se observó la presencia de un pico en la misma posición del pico observado en la gráfica h). Estos resultados indican que el “nacimiento” de la picadura ocurrió después del último barrido de línea de las mediciones de SRET presentadas en la gráfica g) pero antes del primer barrido de línea de las mediciones del SRET presentadas en la gráfica h). El tiempo entre cada corrida del SRET (representadas por cada una de las gráficas) es de 60 segundos. El potencial en el cual fue realizado el último barrido de línea de la gráfica g) fue 402 mV vs ECS y el potencial en el cual fue realizado el primer barrido de línea de la gráfica h) fue 412 mV vs ECS, por lo que el potencial de picado se encuentra entre estos potenciales. Este valor de E_p es ligeramente mayor al reportado previamente considerando el E_p como el valor de potencial en el que la densidad de corriente aumenta repentinamente por un orden de magnitud o más ($E_p = 396$ mV vs ECS).

Los barridos de línea presentados en la gráfica h) iniciaron antes del potencial de reversa de la polarización cíclica y terminaron después de este potencial. El valor máximo del pico (E_{max}) fue incrementándose desde un valor de $E_{\text{max}} = 1.01318359$ mV, obtenido durante los primeros barridos de línea en la gráfica h), alcanzando un máximo durante los barridos presentados en la gráfica l) ($E_{\text{max}} = 4.60205078$ mV), como se puede observar en la figura 3.57. El valor máximo del pico comenzó a disminuir durante las mediciones de SRET presentadas en la gráfica l), a partir del 6^{to} barrido de línea, desapareciendo la presencia del pico en el 7^{mo} barrido de línea de las mediciones de SRET presentadas en la gráfica m).

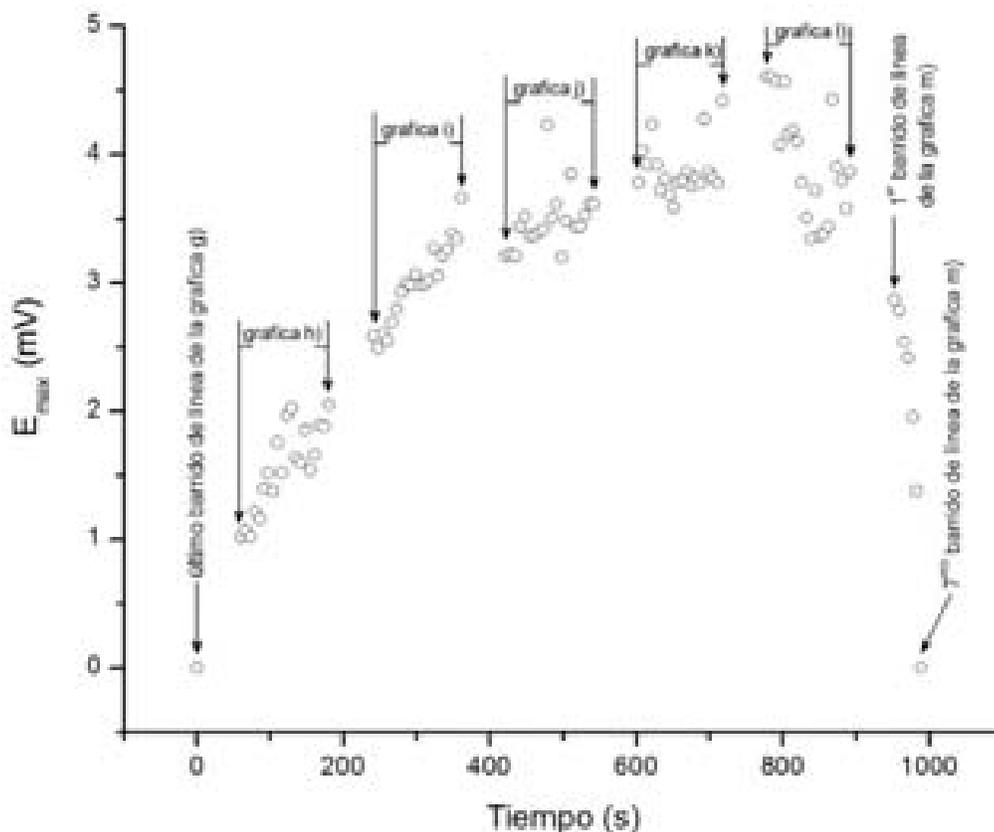


Figura 3.57 Valor máximo del pico (E_{\max}) en función del tiempo durante un barrido de potencial cíclico.

En la figura 3.58 se presenta una magnificación de la gráfica h), l) y m) alrededor de la ubicación del pico. La gráfica h) corresponde a las etapas iniciales del crecimiento de una picadura. Como ya se mencionó, las mediciones de SRET presentadas en la gráfica h) iniciaron a un $E = 412$ mV vs ECS, antes del potencial de reversa $E = 418$ mV vs ECS. La gráfica l) corresponde a mediciones de SRET realizadas cuando la actividad de la picadura alcanza su máxima intensidad. También durante estas mediciones de SRET, la actividad de la picadura comenzó a decrecer. En la gráfica m) se puede observar la disminución de la intensidad del pico correspondiente a la picadura, ubicado a una distancia de $34169 \mu\text{m}$ a lo largo de la línea de barrido, desapareciendo en el 7^{mo} barrido de línea de la gráfica m). No obstante, en esta misma gráfica se puede observar la presencia de un segundo pico, ubicado a una distancia de $35519 \mu\text{m}$ a lo largo de la línea de barrido. Este pico fue de menor magnitud y más ancho que el primero, comportamiento característico de la señal detectada por el SRET para otro tipo de corrosión localizada: corrosión por hendiduras. Antes de comenzar a analizar la presencia del segundo pico se terminará de analizar el pico correspondiente a la picadura.

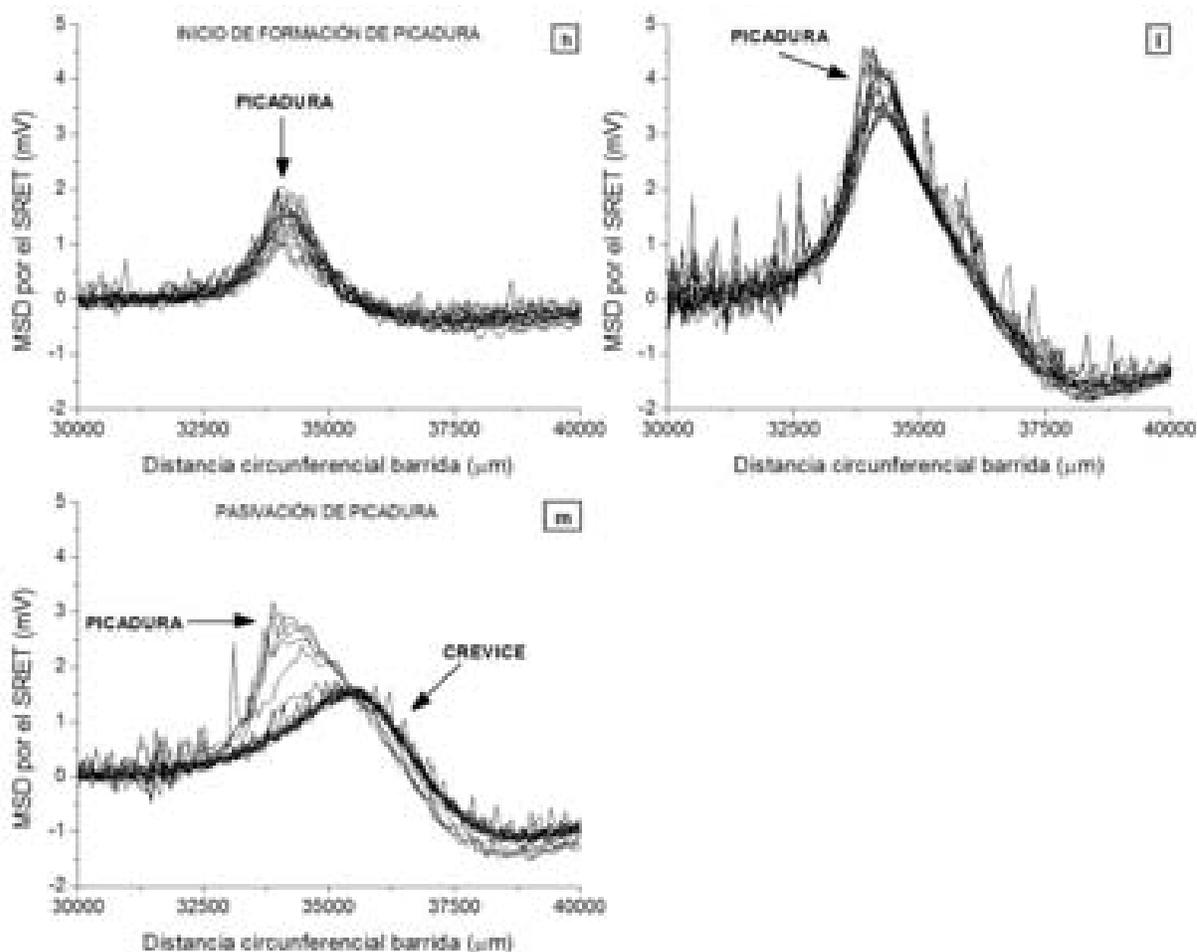


Figura 3.58 Inicio y repasivación de una picadura mediante mediciones de SRET durante un barrido cíclico de potencial en acero S30400 en NaCl al 3.5% en peso en condiciones de rotación.

Se puede observar, en la curva de polarización cíclica, un aumento repentino en la densidad de corriente cuando se alcanza el potencial de nucleación de picaduras estables. Después de este repentino incremento de corriente, se observa una disminución en la velocidad de cambio de la densidad de corriente en función del potencial aplicado. Cuando comienza el barrido de potencial en la dirección contraria, la densidad de corriente no disminuye abruptamente sino que continúa aumentando hasta alcanzar un valor máximo de $i = 0.5563269 \text{ mA/cm}^2$. A un potencial de 269 mV vs ECS, la densidad de corriente disminuye repentinamente hasta un valor de $i = 0.224774 \text{ mA/cm}^2$. A este potencial en la curva de polarización cíclica, fue realizado el 6^{to} barrido de línea de la gráfica m) en las mediciones de SRET, un barrido antes de que desaparezca el pico correspondiente a la picadura. Por lo tanto, este potencial (269 mV vs ECS) corresponde al Potencial de Protección de Corrosión por Picaduras (E_{pp}) bajo estas condiciones experimentales.

En la figura 3.59 se presenta la corriente obtenida durante la polarización cíclica desde el E_p hasta el E_{pp} , representada por una línea continua. En esta misma figura se presenta la corriente calculada mediante la ecuación 3.1 (línea discontinúa), la cual relaciona la magnitud de los gradientes de potencial óhmico detectados por el SRET (en mV), generados por el flujo iónico resultado de la actividad electroquímica localizada, con la corriente generada por dicho proceso localizado.

Los valores de las constantes a y b para la ecuación 3.1 para experimentos de SRET realizados en una solución de NaCl al 3.5% en peso, a una velocidad de rotación de 5 cm/s del electrodo de trabajo y a una distancia de separación de 100 μm entre el electrodo de trabajo y la punta de platino frontal de la probeta del SRET son:

$$a = 31.65$$

$$b = -0.038$$

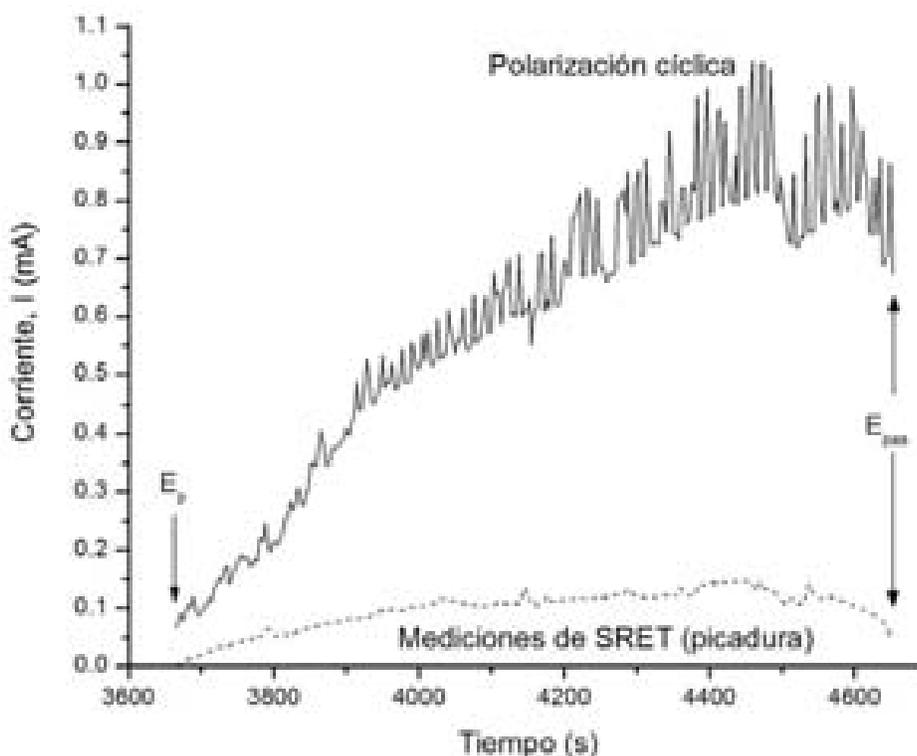


Figura 3.59 Corriente, obtenida de la polarización cíclica y de mediciones de SRET, en función del tiempo desde el E_p hasta el E_{pp} para el acero S30400 en NaCl al 3.5% en peso en condiciones de rotación (5 cm/s). Distancia electrodo de trabajo-probeta del SRET: 100 μm , Velocidad de barrido: 10 mV/min.

La corriente obtenida de la polarización cíclica es mayor que la obtenida de las mediciones de SRET. Este resultado es esperado ya que la corriente calculada a partir de las mediciones de SRET solo considera a la generada por la picadura bajo estudio, mientras que la obtenida de la polarización cíclica es resultado de todos los procesos de corrosión que se están llevando a cabo en la superficie metálica. La integración de la curva corriente vs tiempo obtenida de la polarización cíclica da una carga $Q = 0.58560 \text{ C}$, la cual es igual a $150.444 \mu\text{g}$ de material disuelto. La integración de la curva corriente vs tiempo obtenida de las mediciones de SRET da una carga $Q = 0.09685 \text{ C}$, esta carga es igual a $24.881 \mu\text{g}$ de material disuelto en una picadura. La diferencia de carga obtenida mediante estas dos técnicas electroquímicas corresponde a la carga generada por el proceso de corrosión por hendidura, en el intervalo de potencial analizado.

Ahora se analizará al segundo pico observado en las figuras 3.56 m) y 3.58 m). En la figura 3.56 solo se observa un pico en la dirección positiva a una distancia de $34169 \mu\text{m}$ a lo largo de toda la línea de barrido (gráficas a) hasta la l)). Esto indica que solamente existe un sitio que presenta actividad localizada en toda la superficie bajo estudio, cuya intensidad puede ser detectada por la probeta de señal del SRET. La presencia del segundo pico (gráfica m)) ubicado a una distancia de $35519 \mu\text{m}$, a $1350 \mu\text{m}$ del primer pico, indica la presencia de un segundo sitio de actividad localizada. La ausencia de este segundo pico en mediciones previas de SRET puede ser atribuida a:

- a) formación reciente de este segundo sitio de actividad localizada a lo largo o cerca de la línea de barrido.
- b) la intensidad de la actividad localizada del segundo sitio es inferior a la del primer sitio.
- c) la ubicación del segundo sitio de actividad localizada aunque muy cerca del primer pico con respecto a la ubicación a lo largo de la línea de barrido, se encuentra verticalmente lejos de la línea de barrido, es decir, está ubicado por arriba o por debajo de la línea de barrido.

La curva corriente vs tiempo de la figura 3.59 no presenta un incremento repentino en la corriente que indique la formación de un nuevo sitio de actividad localizada. Por lo tanto, ambos sitios de actividad localizada, observados en las mediciones de SRET, fueron originados al mismo tiempo o con pocos segundos de diferencia en un estrecho intervalo de potencial (402 a 412 mV vs ECS).

A excepción de los primeros 16 segundos de la curva corriente vs tiempo, obtenida de la polarización cíclica, la corriente fue obtenida durante el barrido de potencial en la dirección negativa. Desde el E_p hasta el E_{pp} no fue observada la presencia de otro pico en las mediciones de SRET que indiquen un tercer sitio de actividad localizada. Lo cual sugiere que el aumento de corriente en función del tiempo en la figura 3.59, es consecuencia del crecimiento de los dos sitios de actividad localizada que están presentes en la superficie metálica. Por lo tanto, la diferencia de corriente entre la obtenida de la polarización cíclica y la obtenida de las mediciones de SRET, corresponde al segundo sitio de actividad localizada. Este resultado indicaría que el segundo sitio de actividad localizada debería ser detectado en los barridos de línea realizados por el SRET como un pico de una magnitud mucho mayor que el observado para la picadura. No obstante, lo contrario fue observado. La única posibilidad de relacionar y explicar los resultados observados en las figuras 3.56 m) y 3.58 m) con los presentados en la figura 3.59, es que el segundo sitio de actividad localizada se encuentre ubicado muy cerca del primer sitio de actividad localizada, con respecto a la ubicación a lo largo de la línea de barrido de la probeta del SRET, pero desfasado verticalmente con respecto a la línea de barrido de la probeta del SRET, es decir ubicado por arriba o por debajo de la línea de barrido. Se debe recordar que el gradiente de potencial óhmico en el electrólito detectado por el SRET alcanza su valor máximo (E_{max}) cuando la punta de platino frontal de la probeta del SRET se encuentra ubicada exactamente enfrente del sitio que presenta actividad localizada. Lo cual explica la mayor corriente generada por el segundo sitio de actividad localizada, pero menor altura del pico en las mediciones de SRET.

La resolución del equipo (Ancho a la Mitad del Máximo, AMM) fue en promedio de $1275 \mu\text{m}$ (figura 3.60). La distancia de separación entre los dos sitios de actividad localizada a lo largo de la línea de barrido del SRET fue de $1350 \mu\text{m}$, mayor al valor del AMM. Lo cual indica que si el segundo sitio de actividad localizada hubiese estado ubicado sobre o muy cerca de la línea de barrido, debido a la cantidad de corriente generada por este sitio, se hubiese registrado claramente la presencia de un pico mucho mayor que el correspondiente para la picadura.

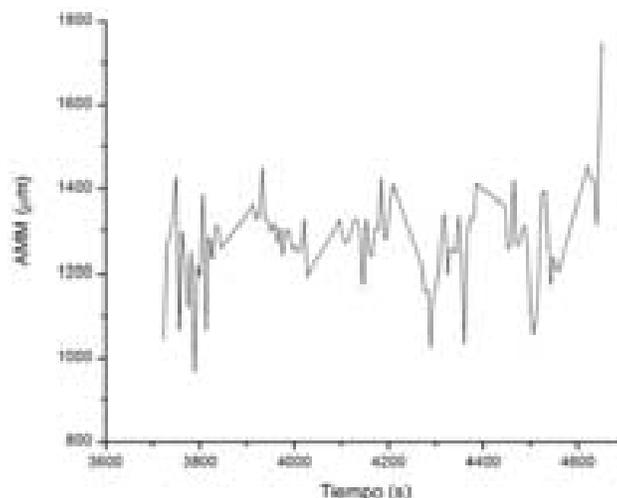


Figura 3.60 AMM en función del tiempo para el pico correspondiente a la picadura detectada por el SRET durante polarización cíclica en el acero S30400 en NaCl.

La magnitud del segundo pico prácticamente se mantiene constante alrededor de 1.65 mV, comenzando a decrecer a partir de la gráfica p). Desafortunadamente la última medición de SRET fue realizada antes de que el segundo pico desapareciera de los barridos de línea. No obstante, se esperaría que este segundo pico desapareciera de las mediciones de SRET a un potencial en el cual la densidad de corriente disminuya drásticamente y repentinamente durante el barrido de potencial inverso. Este potencial por lo tanto correspondería al Potencial de Protección de Corrosión por Hendiduras (E_{ph}). El valor de este potencial fue $E_{ph} = 27.79$ mV vs ECS. El comportamiento de las mediciones de SRET están de acuerdo con el comportamiento observado durante la polarización cíclica. Esto es, cuando se presentó un aumento de la densidad de corriente en la curva de polarización (aumento de la actividad localizada), también aumentó la magnitud de los picos en los barridos de línea y viceversa. Así mismo, cuando la densidad de corriente permaneció constante, la magnitud máxima de los picos también permaneció constante.

La presencia de corrosión por picadura y corrosión por hendidura fue corroborada visualmente después de terminada la polarización cíclica y las mediciones de SRET con ayuda de un microscopio de viajero. La picadura fue ubicada a una distancia de 34169 μm a lo largo de la línea de barrido del SRET. La presencia de corrosión por hendidura fue ubicada, con respecto a la picadura, a una distancia horizontal de 1350 μm y una distancia vertical hacia arriba de 2000 μm . No fue determinada la profundidad de las picaduras generadas mediante estos experimentos.

3.5.3 Polarización cíclica – mediciones de SRET en agua de mar natural

Experimentos simultáneos de polarización cíclica – mediciones de SRET, bajo las mismas condiciones experimentales que los realizados en NaCl al 3.5% en peso, fueron realizados en agua de mar natural. Comportamientos similares fueron obtenidos en ambos electrólitos. La figura 3.61 presenta las mediciones de SRET en forma de gráficas durante un barrido cíclico de potencial. La correspondiente ubicación del inicio de cada una de las corridas del SRET, 20 barridos de línea, es indicada por letras en la curva de polarización cíclica.

En las primeras nueve mediciones de SRET, gráfica a) hasta la gráfica i), no se observó la presencia de actividad localizada, aunque en la curva de polarización a partir de un potencial de 262 mV vs ECS fueron observados transitorios de corriente. Estos resultados son similares a los obtenidos en NaCl para el mismo comportamiento E-i antes del E_p . En la gráfica j) se observa la presencia de un pico en la dirección positiva. Una magnificación de la gráfica j) se presenta en la figura 3.62, donde se puede observar la aparición de un pico (nacimiento de una picadura) en la posición 34179 μm (con una magnitud de $E_{\text{max}} = 0.842285156$ mV) a partir del barrido de línea número 18. Este pico apareció a un potencial de 427 mV vs ECS, el cual corresponde al potencial de picado (E_p).

En la siguiente medición del SRET, gráfica k), se puede observar la presencia de otros tres picos, el primero ubicado a una distancia de 3873 μm , el segundo a una distancia de 11716 μm y el tercero a una distancia de 21301 μm a lo largo del barrido de línea. Estos últimos tres picos se formaron después del primero, después de terminada la medición del SRET presentada en la gráfica j) pero antes del inicio de las mediciones presentadas en la gráfica k). En base a la forma de los picos, los picos ubicados a 3873, 11716 y 21301 μm son indicativos de corrosión por hendidura (picos chatos y anchos) y el pico ubicado a 34179 μm es indicativo de corrosión por picadura (pico puntiagudo y estrecho). El pico correspondiente a picadura desaparece en la gráfica n) de la figura 3.61, en la figura 3.62 se presenta una magnificación de la desaparición de este pico. Este pico desaparece en el tercer barrido de línea, a un potencial de 318 mV vs ECS, el potencial de protección de corrosión por picaduras (E_{pp}).

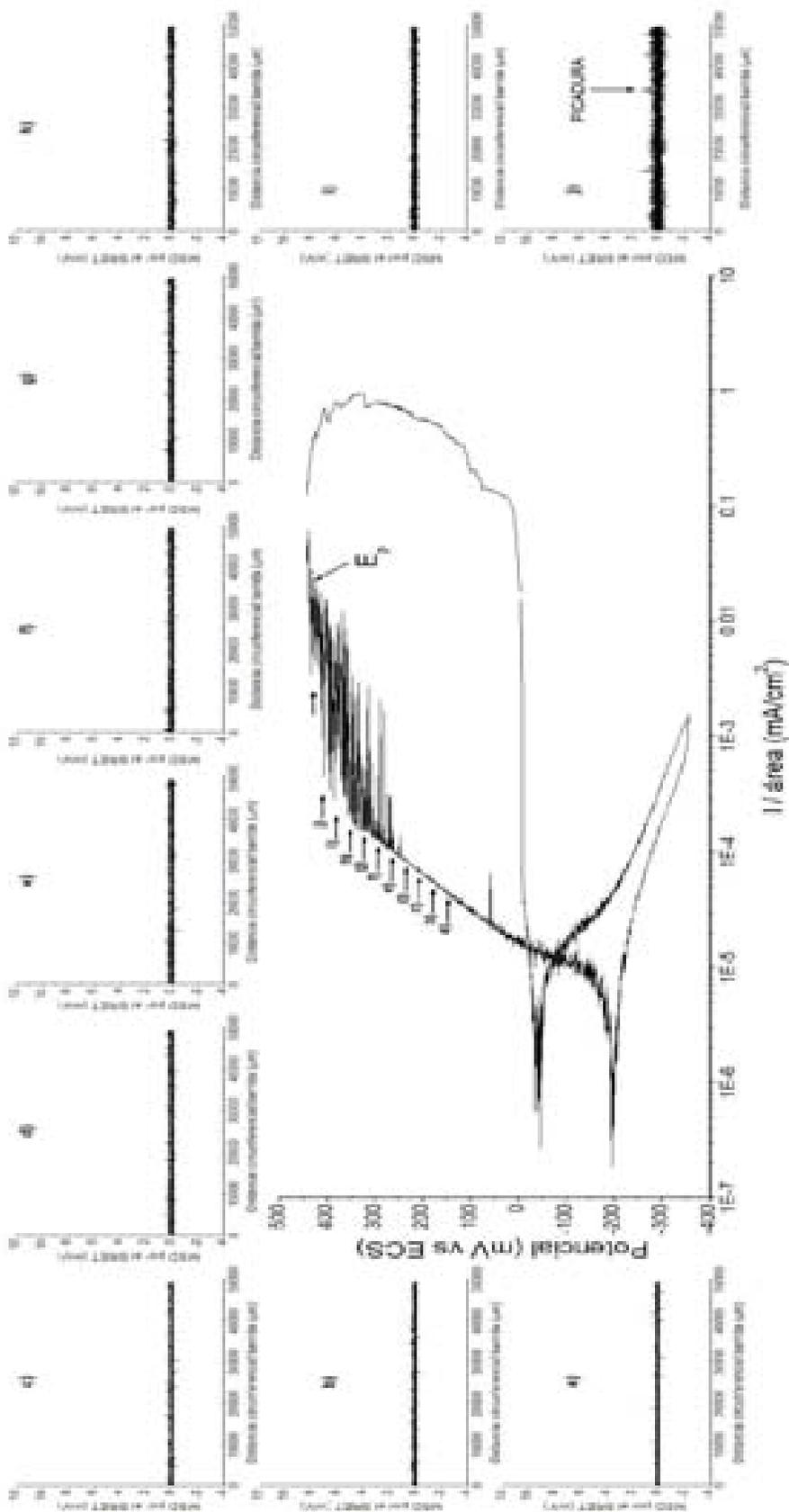
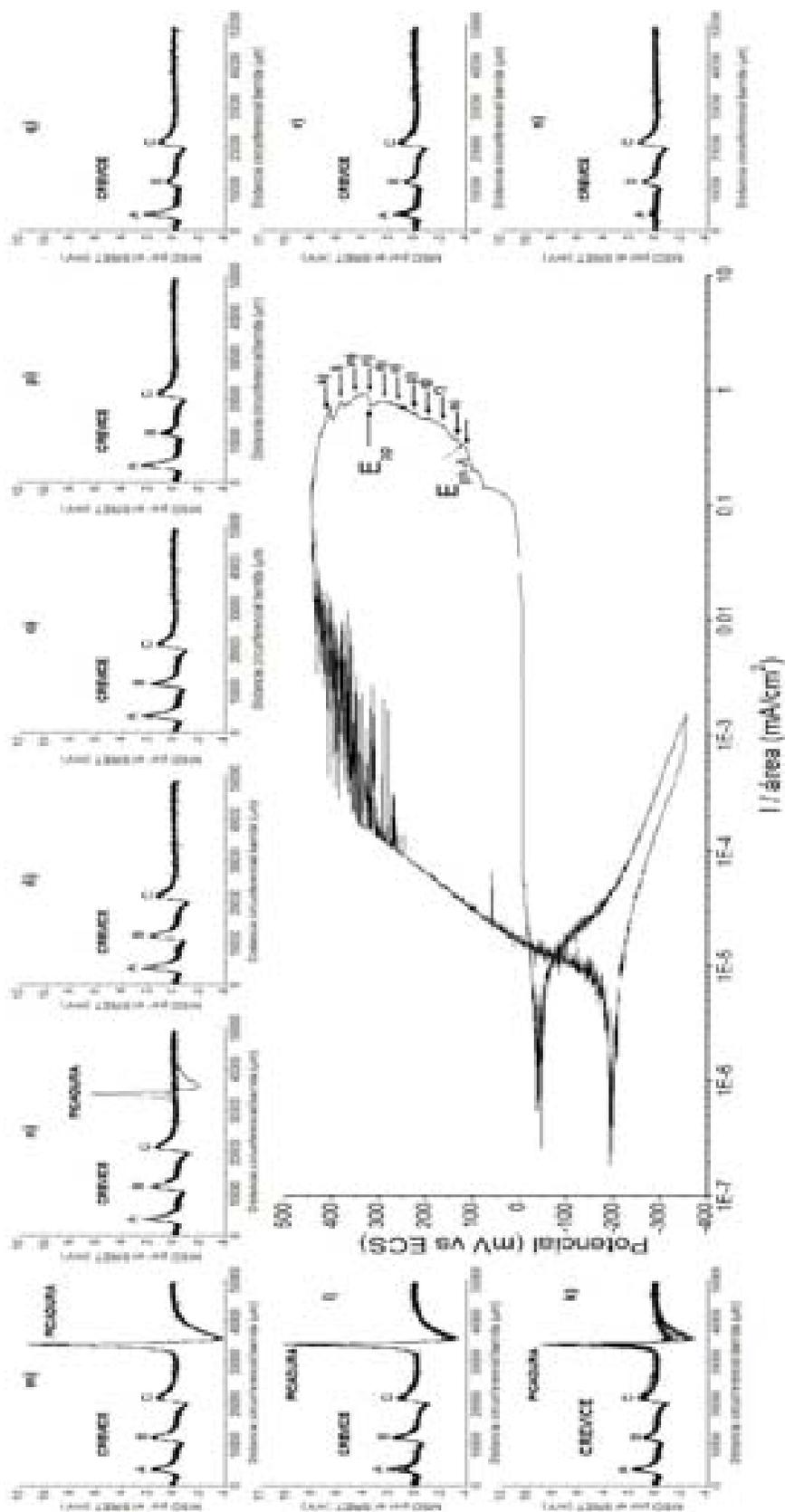
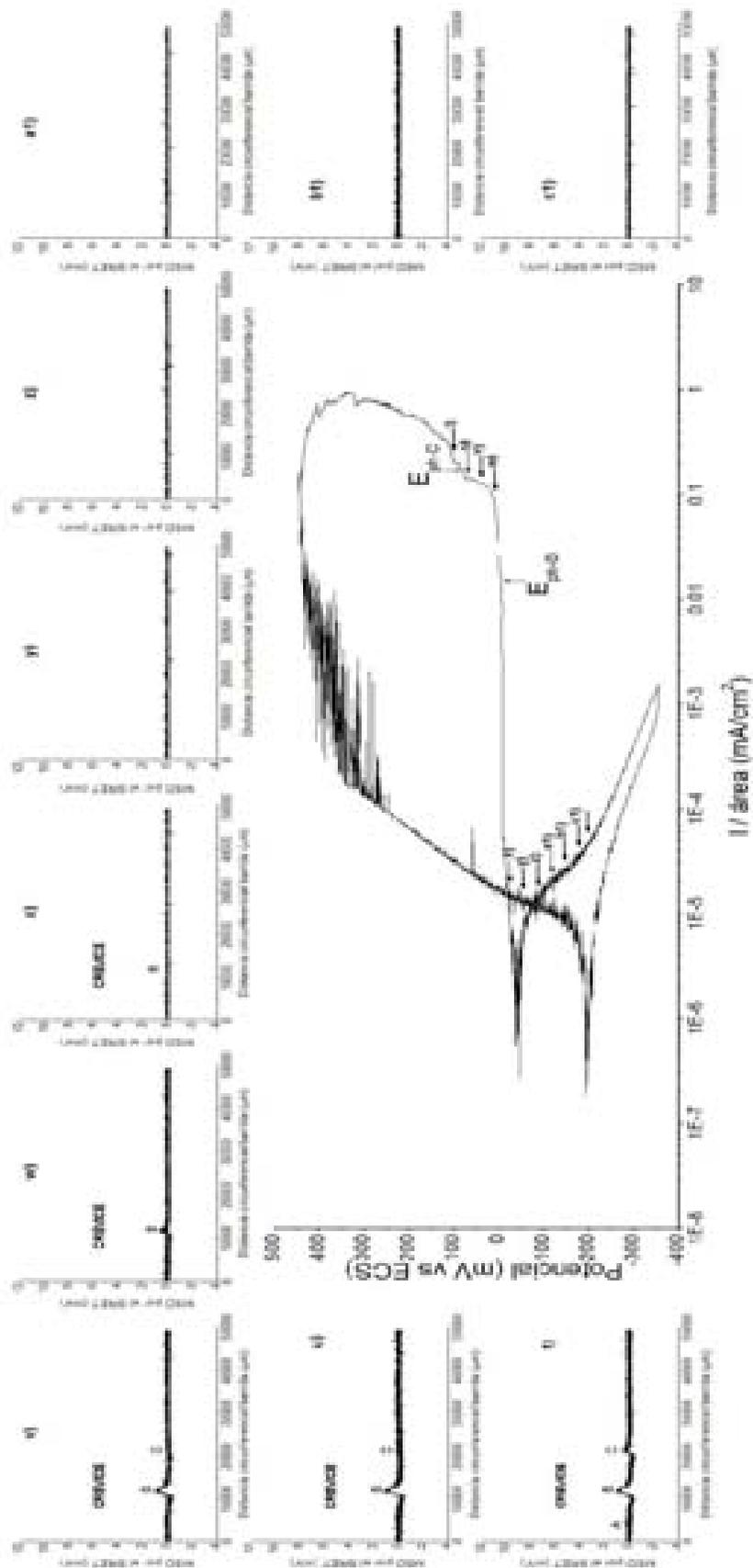


Figura 3.61 Seguimiento del comportamiento activo-pasivo del acero S30400 mediante mediciones de SRET durante un barrido cíclico de potencial en Agua de Mar Natural. Velocidad de rotación: 5 cm/s, distancia de separación electrodo de trabajo - probeta del SRET: 100 μm , velocidad de barrido: 10 mV/min. Inicio de las mediciones de SRET (en la curva de polarización): 147 mV vs ECS.



Continuación de la Figura 3.61 Seguimiento del comportamiento activo-pasivo del acero S30400 mediante mediciones de SRET durante un barrido cíclico de potencial en Agua de Mar Natural. Velocidad de rotación: 5 cm/s, distancia de separación electrodo de trabajo - probeta del SRET: 100 μm , velocidad de barrido: 10 mV/min. Inicio de las mediciones de SRET (en la curva de polarización): 147 mV vs ECS.



Continuación de la Figura 3.61 Seguimiento del comportamiento activo-pasivo del acero S30400 mediante mediciones de SRET durante un barrido cíclico de potencial en Agua de Mar Natural. Velocidad de rotación: 5 cm/s, distancia de separación electrodo de trabajo - probeta del SRET: 100 μm , velocidad de barrido: 10 mV/min. Inicio de las mediciones de SRET (en la curva de polarización): 147 mV vs ECS.

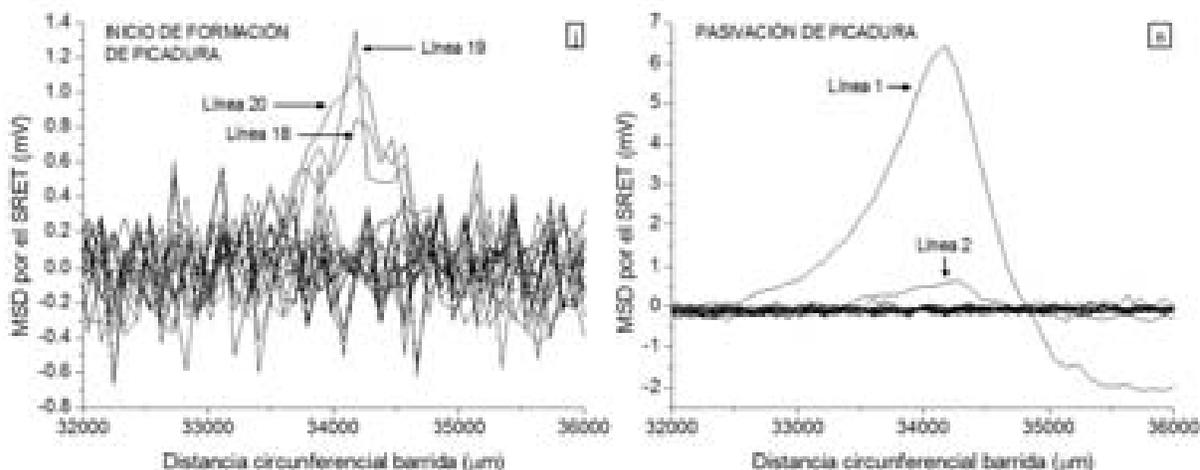


Figura 3.62 Inicio y repasivación de una picadura mediante mediciones de SRET durante un barrido cíclico de potencial en acero S30400 en agua de mar natural en condiciones hidrodinámicas.

La corriente obtenida durante la polarización cíclica desde el E_p hasta el E_{pp} es representada por una línea continua en la figura 3.63. En esta misma figura se presenta la corriente calculada usando la ecuación 3.1 para los valores de E_{max} determinados de las mediciones de SRET. Los valores de las constantes a y b para experimentos de SRET realizados en agua de mar natural, a una velocidad de rotación de 5 cm/s del electrodo de trabajo y a una distancia de separación de 100 μm entre el electrodo de trabajo y la punta de platino frontal de la probeta del SRET son:

$$a = 28.09$$

$$b = 0.016$$

La integración de la curva corriente vs tiempo obtenida de la polarización cíclica da una carga $Q = 0.50102$ C, la cual es igual a 128.714872 μg de material disuelto. La integración de la curva corriente vs tiempo obtenida de las mediciones de SRET da una carga $Q = 0.20894$ C, esta carga es igual a 53.677868 μg de material disuelto en una picadura. La diferencia de carga obtenida mediante estas dos técnicas electroquímicas corresponde a la carga generada por el proceso de corrosión por hendidura, en el intervalo de potencial analizado.

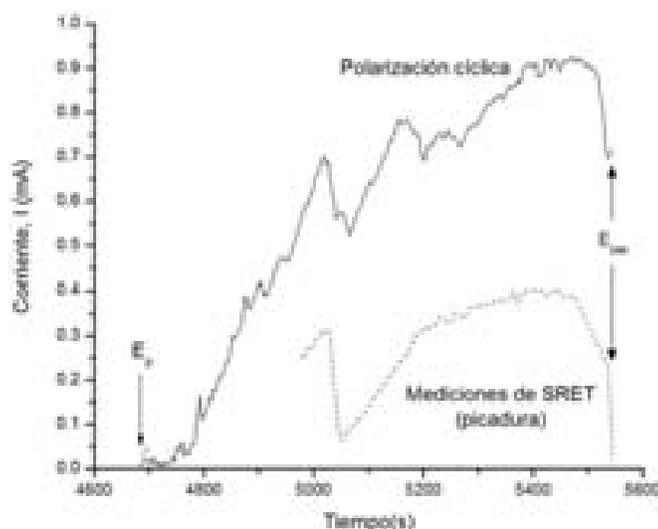


Figura 3.63 Corriente, obtenida de la polarización cíclica y de mediciones de SRET, en función del tiempo desde el E_p hasta el E_{pp} para el acero S30400 en agua de mar natural en condiciones de rotación 5 cm/s). Distancia electrodo de trabajo-probeta del SRET: 100 μm , Velocidad de barrido: 10 mV/min.

El pico ubicado a una distancia de 3873 μm (hendidura A) desaparece de las mediciones de SRET a un potencial $E = 120$ mV vs ECS. El siguiente pico en desaparecer de los barridos de línea fue el ubicado a una distancia de 21301 μm (hendidura C) a un potencial $E = 79$ mV vs ECS y el último en desaparecer fue el pico ubicado a una distancia de 11716 μm (hendidura B) a un potencial $E = -5$ mV vs ECS. Por lo tanto el intervalo de potencial de protección de corrosión por hendiduras (E_{ph}) fue de -5 a 120 mV vs ECS. Finalmente, la resolución del equipo SRET (AMM) en agua de mar natural fue de 798 μm (figura 3.64).

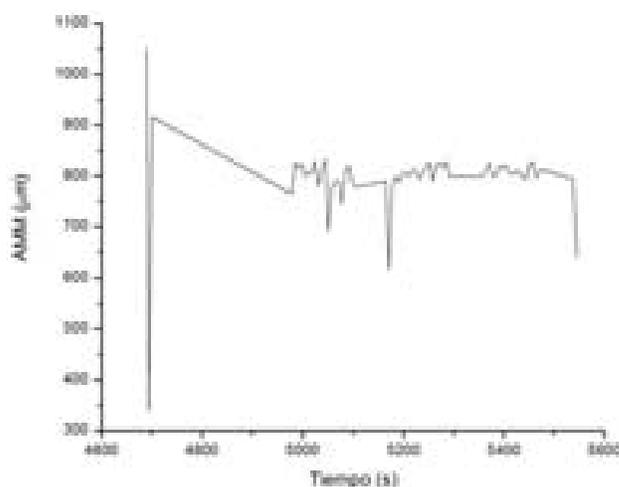


Figura 3.64

AMM en función del tiempo para el pico correspondiente a la picadura detectada por el SRET durante polarización cíclica en el acero S30400 en agua de mar natural.

Estos resultados indican que tanto la corrosión por picaduras como la corrosión por hendiduras ocurren a potencial similares (E_p). El mecanismo de iniciación de ambas sino es el mismo, es muy similar. No obstante la corrosión por picaduras es más fácil de detener.

Las mediciones simultáneas de polarización cíclica y mediciones de SRET, en forma de barridos de línea, permiten determinar con precisión el momento en el cual “nace” una picadura (E_p), su crecimiento estable y el potencial en el cual “muere” (E_{pp}). Sin embargo, el SRET no es capaz de detectar la presencia de picaduras metaestables. Por otro lado, el SRET es capaz de diferenciar entre corrosión por picadura y corrosión por hendidura. Por lo que el SRET es una herramienta muy poderosa para determinar con precisión e inequívocamente, cuando está presente la corrosión por hendidura, el E_p y el E_{pp} .

El seguimiento de la evolución de una picadura desde el E_p hasta el E_{pp} , durante una polarización cíclica, mediante mediciones de barrido de línea del SRET validan la metodología utilizada en este estudio para la generación potencioestática de picaduras: a) polarización potencioestática por arriba del E_p para la formación de picaduras y b) inmediato cambio a una polarización potencioestática por debajo del E_p favoreciendo solamente el crecimiento de los sitios que presentan actividad localizada (picaduras o hendiduras) y evitando la formación de nuevos sitios de actividad localizada.

En las mediciones de SRET, la intensidad de dos o más procesos de corrosión localizada, ubicados muy cerca o en la misma posición, no se suman, prevalece la señal (pico) del que presente mayor intensidad.

Es importante mencionar que la presencia y ubicación de las picaduras y hendiduras fue corroborada visualmente con la ayuda de un microscopio óptico de viajero. Así mismo, solamente fueron consideradas para su análisis las picaduras que se formaron exactamente a lo largo de la línea de barrido de la punta de platino de la probeta del SRET.

Trethewey *et al* [19] realizaron un barrido potenciodinámico cíclico (a una velocidad de 6 mV/min) y mediciones de SRET (barridos de línea) en una probeta cilíndrica de acero inoxidable martensítico en agua de mar natural ($\kappa = 50$ mS/cm). La velocidad de rotación utilizada fue de 9.42 cm/s, y el área de estudio fue una banda circunferencial de 2 mm de altura. Realizaron un barrido de línea de toda la circunferencia de la probeta cilíndrica

observando la presencia de 4 picaduras. Reportaron un factor de calibración, determinado de la magnitud de la señal detectada por el SRET por medio de la técnica de Punto En el Espacio, de $1 \text{ mV} \cong 41.6 \text{ mA/cm}^2$, utilizando como FCP un microdisco de oro de $200 \mu\text{m}$ de diámetro. Así mismo, realizaron un seguimiento de la historia de la vida de una picadura mantenida potencioestáticamente a 0 mV vs ECS de 1 a 12 minutos, mediante barridos de línea. Estos autores reportaron que las densidades de corriente obtenidas fueron comparables a aquellas del seno de la solución utilizada. Ellos sugieren que esto es probablemente debido a que la circunferencia elegida para el experimento no pasa sobre los sitios donde la densidad de corriente es más grande. Estos mismos autores reportaron [145] densidades de corriente en picaduras localizadas $>250 \text{ mA/cm}^2$ en acero inoxidable tipo 304, y densidades de corriente en el seno de la solución de 0.85 mA/cm^2 .

En el presente estudio, el factor de calibración para una velocidad de rotación de 5 cm/s y una distancia de separación de $100 \mu\text{m}$ es de $1 \text{ mV} = 0.035 \text{ mA}$. La calibración del equipo fue realizada usando un microdisco de oro con un diámetro de alrededor de $200 \mu\text{m}$, por lo que el factor de calibración sería de $1 \text{ mV} \sim 111.44 \text{ mA/cm}^2$, casi tres veces mayor al reportado por Trethewey [19]. La sensibilidad y por lo tanto el factor de calibración varía de equipo a equipo de ahí la importancia de realizar de manera individual una rutina de calibración para cada equipo, por lo tanto es de esperar diferentes valores de factores de calibración reportados en la literatura [19,102,113,115]. Así mismo, los resultados obtenidos por este autor confirman la importancia de considerar para su análisis solamente a las picaduras generadas a lo largo de la línea de barrido de la punta de platino de la probeta del SRET con la finalidad de obtener resultados fiables.

3.6 Generación electroquímica de picaduras en condiciones hidrodinámicas – mediciones de SRET

En esta última sección de la tesis se presentan los resultados obtenidos de experimentos simultáneos de “cronoamperometría y SRET” y “Ruido Electroquímico y SRET”. En los primeros experimentos fueron generadas picaduras bajo control potencioestático, en NaCl y en agua de mar natural, y en los últimos fueron generadas a potencial de circuito abierto en FeCl_3 . La generación de picaduras tanto potencioestáticamente como a potencial de circuito abierto fue realizada sobre probetas cilíndricas, barra sólida, del acero S30400 rotando a una velocidad de 5 cm/s . Una distancia de separación de $100 \mu\text{m}$, entre la punta de platino frontal

de la probeta del SRET y la superficie de la probeta cilíndrica, fue utilizada en todas las mediciones de SRET. El área de estudio fue una franja de 2 – 4 mm de ancho a lo largo de la circunferencia de la probeta cilíndrica, posicionando la punta de platino frontal de la probeta del SRET a la mitad de dicha franja con ayuda de un microscopio óptico de viajero. Los resultados obtenidos de estas mediciones permitirán dilucidar si las mediciones realizadas por el SRET proporcionan información cuantitativa de un proceso localizado (picadura).

Las mediciones realizadas por el SRET, en el modo de barrido de línea, serán presentadas en forma de gráficas de la Magnitud de la Señal Detectada (MSD) por el SRET (en mV) en función de la distancia circunferencial barrida (en μm). Cada una de estas gráficas corresponde a una corrida realizada por el SRET, las cuales serán presentadas de forma secuencial. En cada una de las corridas fueron realizados 20 barridos de línea, con un tiempo de espera de 5 segundos entre cada barrido de línea. El tiempo de espera entre cada corrida el equipo fue de 1 minuto. En base a los parámetros de operación del equipo, las mediciones de SRET fueron realizadas de modo tal que la información de los procesos localizados que están ocurriendo en la superficie del acero S30400 fuese obtenida de la manera más continua posible. Los barridos de línea fueron realizados a partir de la etapa de crecimiento de las picaduras. El conocimiento de todas las variables de operación del equipo permitió ubicar en función del tiempo cada uno de los barridos realizados por este.

Solamente los picos correspondientes a picaduras generadas a lo largo de la línea de barrido, indicados por letras mayúsculas, fueron considerados para su análisis. Los restantes picos observados en los barridos de línea corresponden a picaduras generadas por arriba o por debajo de la línea de barrido o a hendiduras. La posición, con respecto a la línea de barrido del SRET, de las picaduras fue determinada una vez concluidas las pruebas electroquímicas con la ayuda de un microscopio de viajero.

La información obtenida en la sección anterior fue usada para determinar la mejor relación potencial aplicado vs tiempo para la generación y crecimiento de picaduras bajo control potencioestático. Especímenes cilíndricos del acero S30400, rotando en una solución de NaCl, fueron inicialmente polarizados potencioestáticamente a un potencial de 600 mV vs ECS durante 25s e inmediatamente cambiada la polarización potencioestática a un valor de potencial de 400 mV vs ECS a diferentes periodos de tiempo de crecimiento de picaduras.

En agua de mar natural, probetas cilíndricas de este mismo acero fueron polarizadas inicialmente a un potencial de 600 mV vs ECS durante 30s y posteriormente a un potencial de 400 mV vs ECS a diferentes periodos de tiempo. La polarización potencioestática fue detenida cuando en los barridos de línea ya no fueron observados picos asociados a picaduras.

Primero serán presentados los resultados obtenidos en NaCl, a continuación los obtenidos en agua de mar y finalmente los obtenidos en FeCl₃ 1M.

Numerosos experimentos de generación de picaduras potencioestáticamente en el acero S30400 en NaCl fueron realizados, sin embargo, solo en tres de estos experimentos fueron generadas picaduras exactamente a lo largo de la línea de barrido de la punta de platino frontal de la probeta del SRET. Las corrientes eléctricas generadas por la polarización anódica fueron registradas en forma de gráficas de cronoamperometría, figura 3.65. Al igual que en la generación potencioestática de picaduras en condiciones estacionarias, se observó un rápido incremento de corriente durante el periodo de polarización por arriba del E_p en todas las curvas de corriente vs tiempo. Este comportamiento se debe a la nucleación y crecimiento acelerado de las picaduras.

Posteriormente, durante el periodo de crecimiento fueron observados comportamientos diferentes a los observados en condiciones estacionarias. Durante todos los experimentos se observó que la inducción de picaduras en condiciones de rotación fue más difícil que en condiciones estacionarias. Fontana y Greene observaron que el picado es más fácil que ocurra generalmente en condiciones estancadas que en electrolitos fluyendo [29]. En el presente estudio, durante los experimentos de polarización potencioestática fueron generadas en un mismo experimento hasta 10 picaduras y en ocasiones más de 10 hendiduras, dando como resultado la elevada cantidad de corriente observada en las cronoamperometrías.

Sin embargo, lo anterior no es un impedimento para evaluar si las mediciones de SRET son cuantitativas o no. Ya que como se demostró anteriormente, se puede determinar de manera fiable la cantidad de material disuelto en una picadura mediante la remoción de material por lijado y así relacionarla con la cantidad de material disuelto determinada de las mediciones de SRET. Siempre y cuando las picaduras a analizar fuesen generadas exactamente a lo largo de la línea de barrido.

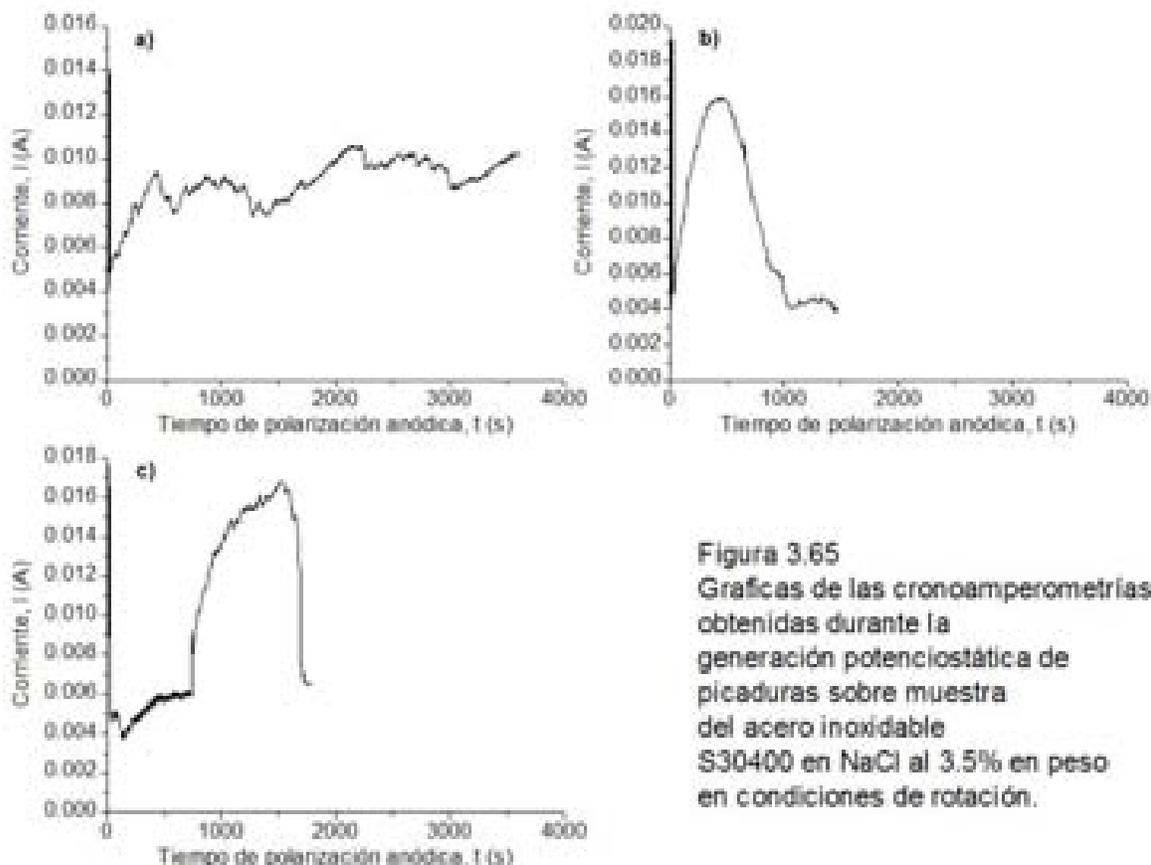


Figura 3.65
 Graficas de las cronocamperometrías
 obtenidas durante la
 generación potencioestática de
 picaduras sobre muestra
 del acero inoxidable
 S30400 en NaCl al 3.5% en peso
 en condiciones de rotación.

La integración de la curva corriente vs tiempo proporciona la carga total de los procesos electroquímicos que toman lugar en la superficie metálica: crecimiento de picaduras y hendiduras y la disolución simultánea de la superficie metálica en el estado pasivo. Debido a que algunas picaduras se repasivan antes de terminar la polarización potencioestática, como se verá en los barridos de línea, y a la presencia de hendiduras, no es válido obtener la carga generada por una picadura dividiendo la carga total entre el número de picaduras observadas al final de la polarización anódica (como en condiciones estacionarias). En la figura 3.66 se presenta la carga eléctrica en función del tiempo de polarización para el acero S30400 en NaCl, la cual es mucho mayor a la obtenida en condiciones estacionarias por lo anteriormente expuesto.

En las polarizaciones potencioestáticas, representadas por las curvas corriente vs tiempo de la figura 3.65, fueron generadas picaduras a lo largo de la línea de barrido de la probeta del SRET durante diferentes tiempos de crecimiento. En la tabla 3.10 se presenta el número y nombre dado, para su análisis, a las picaduras generadas a lo largo de la línea de barrido.

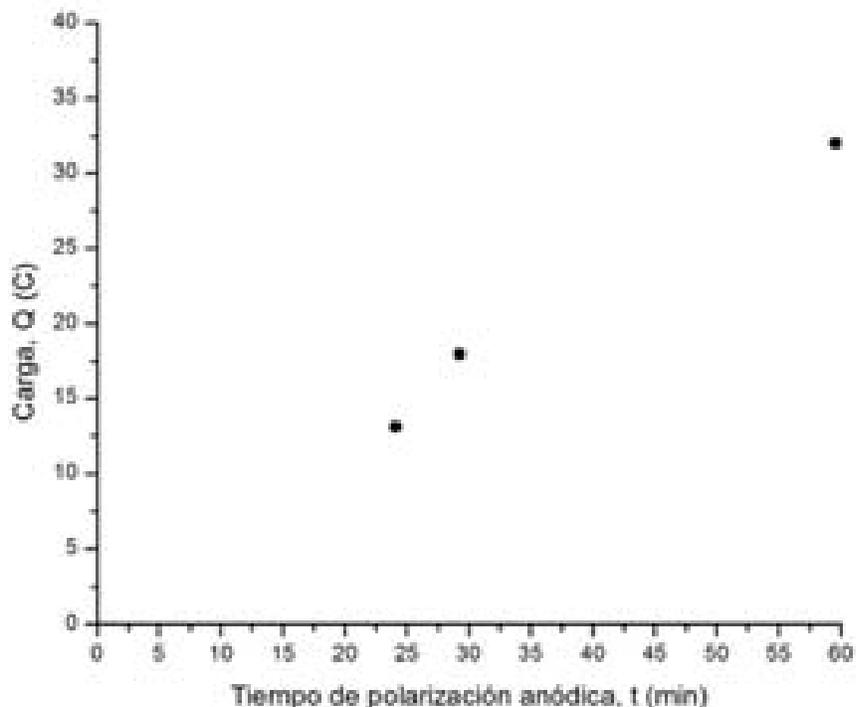


Figura 3.66 Carga total en función del tiempo de polarización anódica para el acero S30400 en NaCl al 3.5% en peso ($\kappa = 55.8$ mS/cm) bajo condiciones hidrodinámicas.

Tabla 3.10 Picaduras generadas potencioestáticamente ubicadas a la largo de la línea de barrido del SRET en muestras del acero S30400 en NaCl al 3.5% en peso en condiciones de rotación.

gráfica	Número de picaduras	Nombre dado a las picaduras
a)	6	A, B, C, D, E, F
b)	4	G, H, I, J
c)	1	K

Las mediciones de SRET realizadas para tasar cuantitativamente el crecimiento de picaduras generadas bajo control potencioestático en probetas cilíndricas del acero S30400 en una solución de NaCl al 3.5% en peso en condiciones de rotación, serán ejemplificadas por los barridos de línea que fueron realizados simultáneamente a la polarización potencioestática representada por la gráfica a) de la curva corriente vs tiempo en la figura 3.65. Los barridos de línea se presentan en forma de gráficas de la MSD por el SRET (en mV) en función de la distancia circunferencial barrida (en μm), figura 3.67. Los barridos de línea se presentan de manera secuencial desde la gráfica a) hasta la gráfica s), donde cada una de las gráficas corresponde a una corrida realizada por el SRET.

Como se puede observar en los barridos de línea, presentados en la figura 3.67, seis picaduras fueron generadas a lo largo de la línea de barrido: picadura A, B, C, D, E y F. La picadura A, ubicada a una distancia de 625 μm a lo largo de la línea de barrido, permaneció activa durante las 12 primeras corridas del SRET con un tiempo de crecimiento de 2122s. La picadura B, ubicada a una distancia de 3038 μm a lo largo de la línea de barrido, permaneció activa durante las 2 primeras corridas del SRET, desde la gráfica a) hasta el 7^{mo} barrido de línea de la gráfica b), con un tiempo de crecimiento de 227s. La picadura C, ubicada a una distancia de 12239 μm a lo largo de la línea de barrido, permaneció activa solamente durante los primeros 20 barridos de línea, con un tiempo de crecimiento de 121s. La picadura D, ubicada a una distancia de 27874 μm a lo largo de la línea de barrido, permaneció activa durante las primeras 7 corridas del SRET, desde la gráfica a) hasta el 17^{mo} barrido de línea de la gráfica g), con un tiempo de crecimiento de 1206s. La picadura E, ubicada a una distancia de 42972 μm a lo largo de la línea de barrido, permaneció activa durante las primeras 6 corridas del SRET, con un tiempo de crecimiento de 1092s. La picadura F, ubicada a una distancia de 45295 μm a lo largo de la línea de barrido, permaneció activa durante las 2 primeras corridas del SRET, desde la gráfica a) hasta la 5^{to} barrido de línea de la gráfica b), con un tiempo de crecimiento de 214s. En la última gráfica se puede observar que cuando la polarización potencioestática anódica es detenida, cesa toda actividad electroquímica localizada.

Un hecho importante observado en los barridos de línea fue que una vez que las picaduras se repasivan estas no se vuelven a activar, es decir, cuando el pico correspondiente a una picadura desaparece en los barridos de línea este no es observado de nuevo. Esto viene a colación por que se podría cuestionar si es válido considerar para su análisis a las picaduras que se repasivaron antes de concluir la polarización potencioestática anódica. La respuesta es: sí, sí son válidas y confiables debido a lo anteriormente expuesto, aunque el experimento continúe, ellas ya no continúan corroyéndose (no están activas). Adicionalmente, como ya se mencionó, conociendo los parámetros de operación del SRET es posible conocer el tiempo de vida de una picadura.

Aunque las mediciones de SRET en forma de barridos de línea, o en su defecto en forma de mapas, proporcionan información muy importante de los procesos electroquímicos localizados que están teniendo lugar en la superficie metálica, esta información es *cualitativa*. En los barridos de línea se puede observar el número de sitios que presentan

actividad localizada de intensidad suficiente para ser detectada por el SRET, la ubicación de estos sitios a lo largo de la línea de barrido, y la historia de vida de los procesos electroquímicos localizados (aparición, evolución y desaparición de picos). Recordando que la información obtenida por el SRET es de manera indirecta, sin perturbar al sistema bajo estudio. Las mediciones de SRET son convertidas en *cuantitativas* a través de las relaciones determinadas entre la corriente generada por un sitio de actividad localizada y la magnitud de los gradientes de potencial detectados por el SRET: calibración del sistema SRET. De ahí la importancia primordial de la calibración del sistema.

El valor máximo del pico (E_{max}) correspondiente a las picaduras generadas a lo largo de la línea de barrido fue determinado de cada uno de los barridos de línea y graficado como la magnitud de la señal detectada por el SRET (en mV) en función del tiempo de polarización anódica (en segundos), figura 3.68A-K. En algunas picaduras se puede observar que la MSD por el SRET aumenta durante un cierto tiempo después del cual disminuye, para posteriormente aumentar de nuevo, generalmente con la misma pendiente que tenía antes de que disminuyese, como se puede observar claramente en las figuras 3.68A y E. Otras picaduras se repasivaron rápidamente, figuras 3.68B, C y F. La intensidad de los gradientes de potencial Óhmico detectados por el SRET es diferente para cada picadura. También se puede observar que independientemente de la intensidad del proceso localizado y del tiempo de vida de la picadura, todas terminan por repasivarse.

Los valores de la MSD por el SRET (E_{max}) fueron convertidos en la corriente generada por picadura utilizando la ecu. 3.1 (determinada de la calibración del SRET), usando los respectivos valores de la pendiente (31.6483) y de la constante b (-0.03772) para estas condiciones de operación y experimentales. La corriente así obtenida fue graficada en función del tiempo de crecimiento para cada picadura y la integración de cada una de las curvas da la carga por picadura (C), la cual es presentada en la figura 3.69A. Los valores de la relación entre la carga por picadura y el tiempo de polarización anódica fueron ajustados en base a una ecuación de potencia, obteniendo la siguiente ecuación:

$$Q_{S-NaCl} = 0.01448t^{1.19564} \quad \text{Ecu. 3.15}$$

donde Q_{S-NaCl} es la carga (en C) obtenida de las mediciones de SRET, utilizando como electrodo de trabajo probetas cilíndricas del acero S30400 rotando a 5cm/s en NaCl al 3.5% en peso y t es el tiempo de polarización anódica en min.

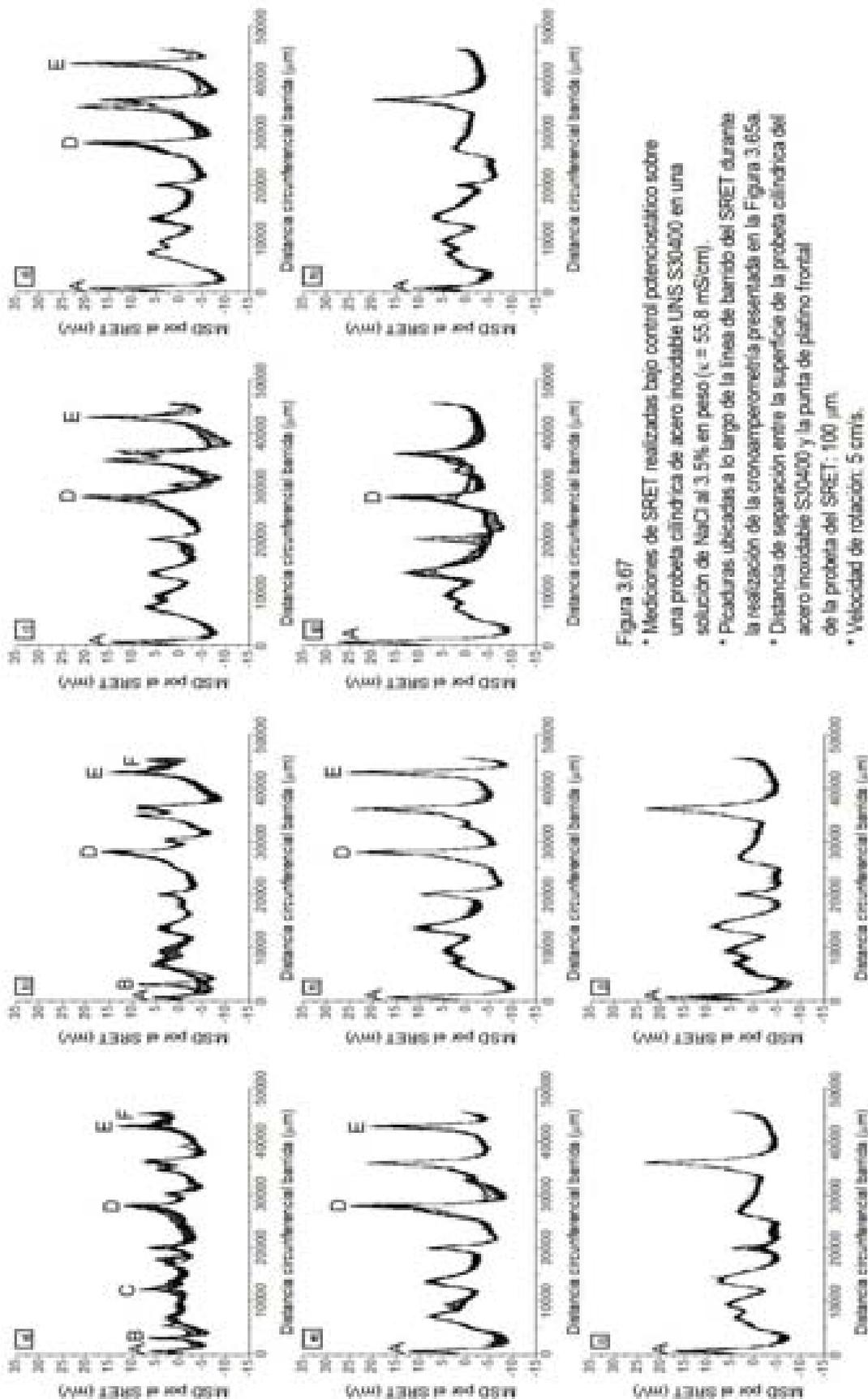
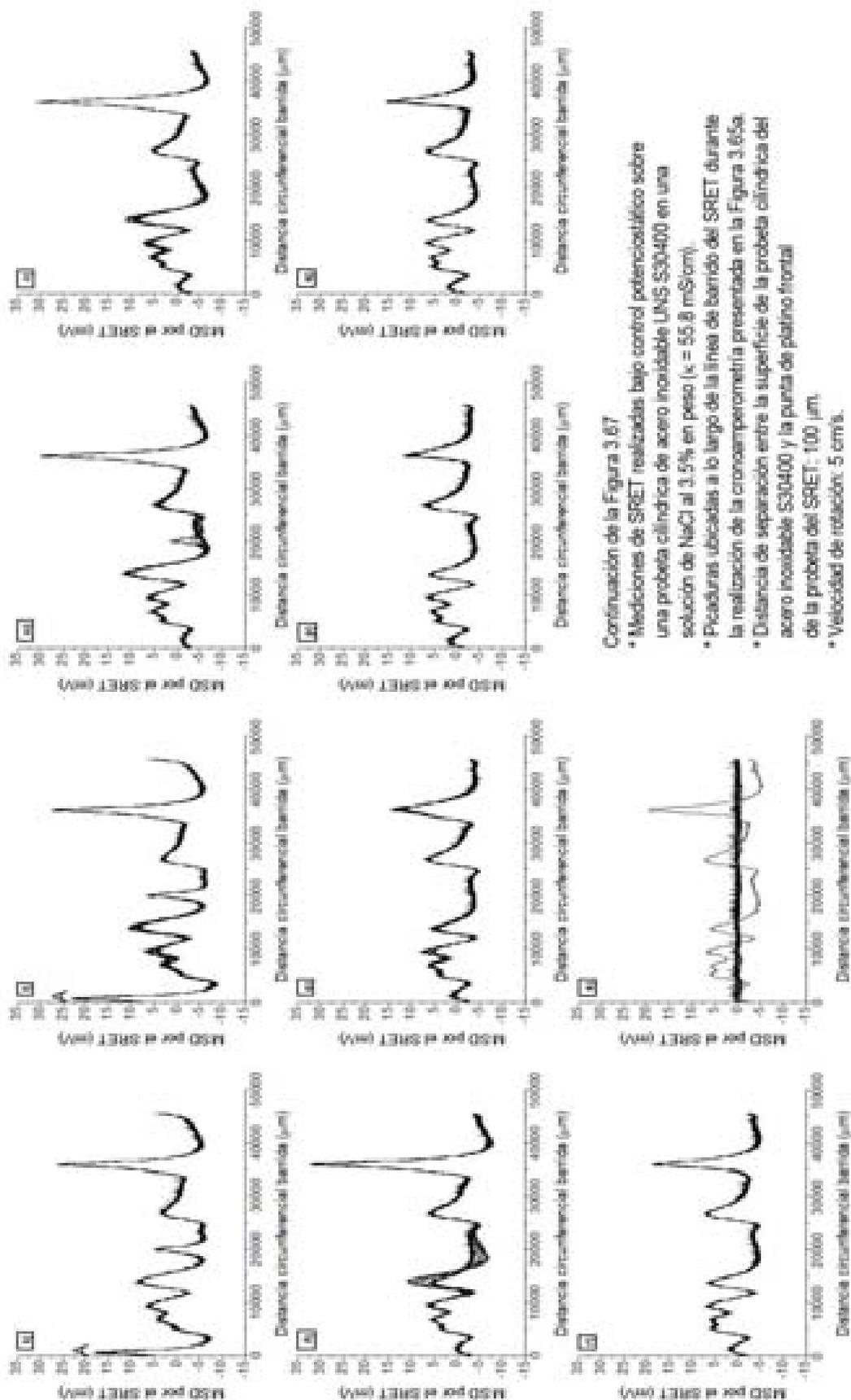


Figura 3.67

- Mediciones de SRET realizadas bajo control potencióstático sobre una probeta cilíndrica de acero inoxidable UNS S30400 en una solución de NaCl al 3.5% en peso ($\nu = 55.8 \text{ mS/cm}$).
- Picaduras ubicadas a lo largo de la línea de barrido del SRET durante la realización de la cronoperimetría presentada en la Figura 3.65a.
- Distancia de separación entre la superficie de la probeta cilíndrica del acero inoxidable S30400 y la punta de platino frontal de la probeta del SRET: 100 μm .
- Velocidad de rotación: 5 cm/s .



Continuación de la Figura 3.67

- Mediciones de SRET realizadas bajo control potencióstático sobre una probeta cilíndrica de acero inoxidable UNS S30400 en una solución de NaCl al 3.5% en peso ($\kappa = 55.8 \text{ mS/cm}$)
- Picaduras ubicadas a lo largo de la línea de barrido del SRET durante la realización de la cronoperimetría presentada en la Figura 3.65a
- Distancia de separación entre la superficie de la probeta cilíndrica del acero inoxidable S30400 y la punta de platino frontal de la probeta del SRET: $100 \mu\text{m}$
- Velocidad de rotación: 5 cm/s

La PMP generada potencioestáticamente, determinada por el procedimiento de remoción de material ya descrito, es presentada en la figura 3.69B en función del tiempo de polarización. Los valores de esta relación fueron ajustados mediante la siguiente ecuación exponencial:

$$PMP_{RMR-NaCl} = 234.1543 - [(202.17477) * (0.89923)^t] \quad \text{Ecu. 3.16}$$

donde $PMP_{RMR-NaCl}$ es la profundidad máxima de la picadura generada potencioestáticamente en condiciones hidrodinámicas para el acero S30400 en NaCl al 3.5% en peso y t es el tiempo de crecimiento de las picaduras.

El volumen de las picaduras fue determinado en base a una geometría de elipse y de esfera a partir de parámetros obtenidos de la remoción de material como se describe en la sección de “generación de picaduras en condiciones estacionarias”. Por otro lado, la carga generada por cada una de las picaduras (obtenida de las mediciones de SRET), fue convertida en cantidad de material disuelto, vía la ley de Faraday, y utilizando la densidad del acero S30400 fue calculado el volumen. Los volúmenes así calculados para cada picadura se presentan en la en la figura 3.69C. Al igual que los resultados obtenidos en condiciones estacionarias, se puede observar que el volumen calculado de las mediciones de SRET se asemeja más a los calculados de acuerdo a una geometría de esfera.

En la figura 3.69D se presenta la cantidad de material disuelto calculado de la remoción de material y su respectivo ajuste (línea discontinua) mediante la siguiente ecuación de potencia:

$$MD_{RMR-NaCl} = 0.68319t^{1.71238} \quad \text{Ecu. 3.17}$$

donde MD_{Q-NaCl} es la cantidad de material disuelto de una picadura generada potencioestáticamente en condiciones hidrodinámicas en el acero S30400 en NaCl al 3.5% en peso calculada de la remoción de material y t es el tiempo de crecimiento de las picaduras.

Como se puede observar en la figura 3.69D, la cantidad de material disuelto calculada de las mediciones de SRET se encuentra alrededor de la línea de ajuste de los datos obtenidos de la remoción de material. La resolución del equipo en estos experimentos presentó una gran dispersión de valores, como se puede observar en la figura 3.69E, F y G.

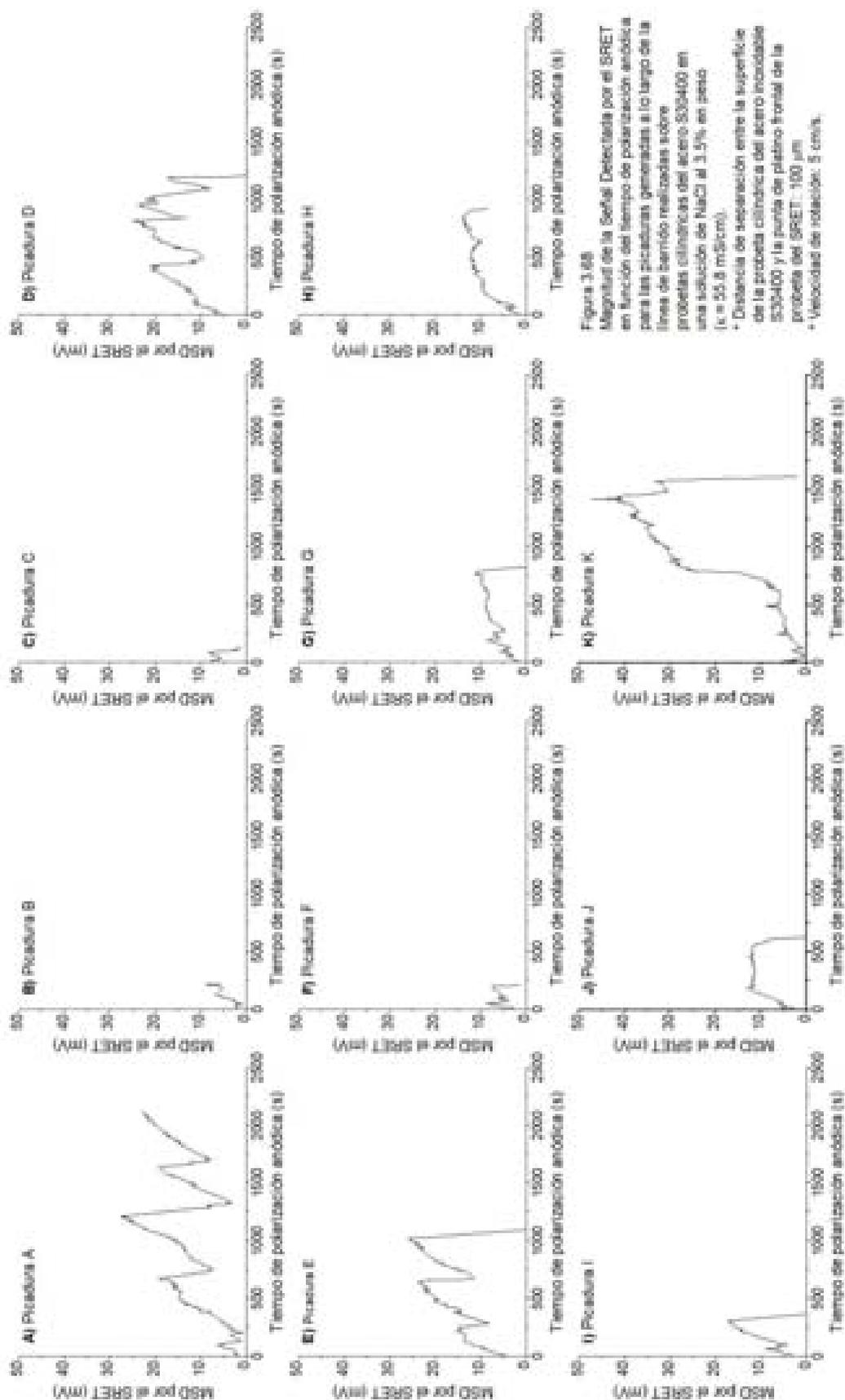


Figura 3.68
 Magnitud de la Señal Detectada por el SRET en función del tiempo de polarización anódica para las picaduras generadas a lo largo de la línea de herrido realizadas sobre probetas cilíndricas del acero S35400 en una solución de NaCl al 3.5% en peso ($\epsilon = 55.8$ mS/cm).
 - Distancia de separación entre la superficie de la probeta cilíndrica del acero inoxidable S35400 y la punta de platino frontal de la probeta del SRET: 100 μ m.
 - Velocidad de rotación: 5 cm/s.

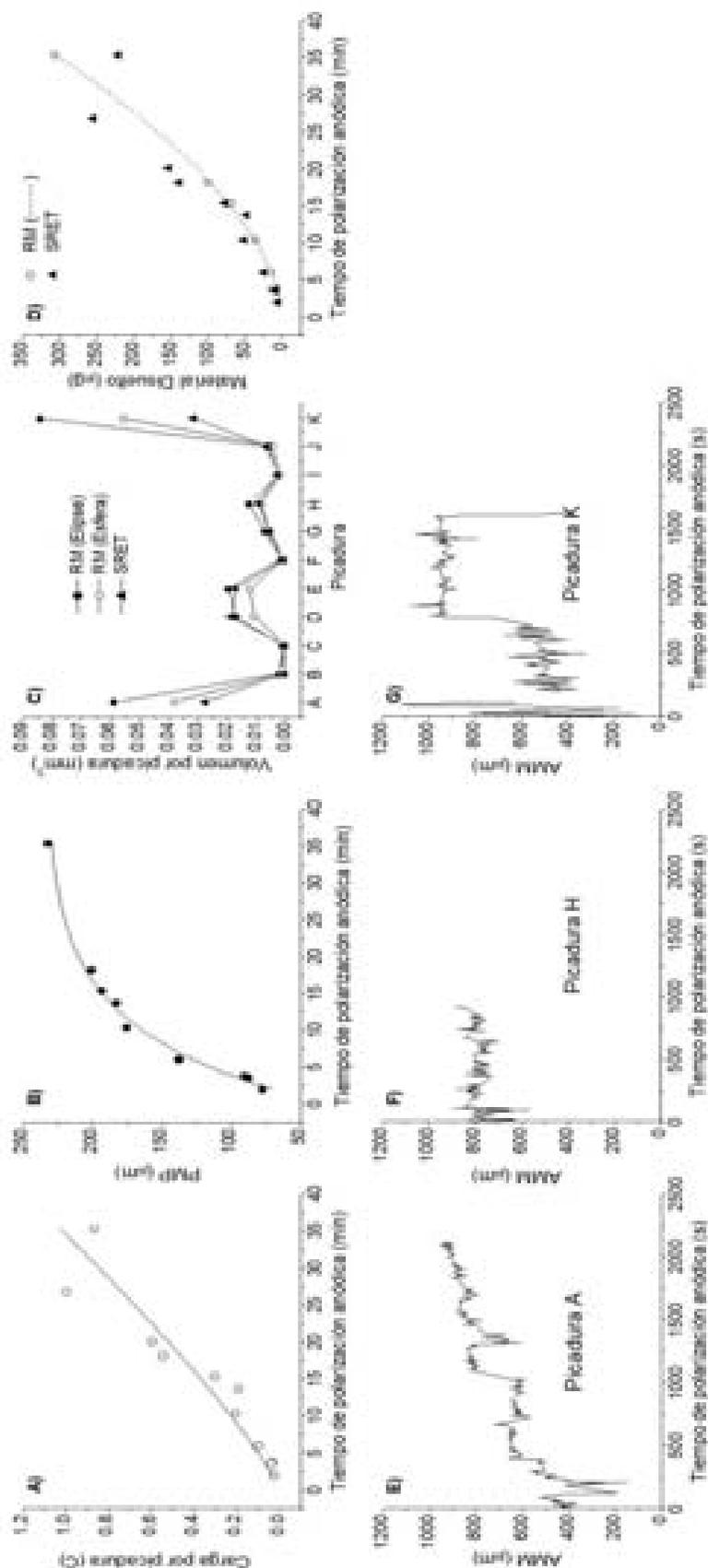


Figura 3.08

A: Cantidad de carga por picadura (mediciones de SRET) en función del tiempo de polarización anódica para las picaduras A-K.
 B: Profundidad máxima de la picadura (remoción de material) en función del tiempo de polarización anódica para las picaduras A-K.
 C: Volumen de cada picadura en base a una geometría de Elipse y de Esfera (remoción de material), y el volumen obtenido del tratamiento matemático de las mediciones de SRET.
 D: Cantidad de material disuuelto en función del tiempo de polarización anódica en base a los volúmenes determinados previamente.
 E, F y G: Ancho a la Medid del Máximo en función del tiempo de polarización anódica para las picaduras A, H y K respectivamente.

* Mediciones de SRET realizadas sobre probetas cilíndricas del acero S30400 en una solución de NaCl al 3.5% en peso (s = 55.8 miligramos).
 * Distancia de separación entre la superficie de la probeta cilíndrica del acero inoxidable S30400 y la punta de platino frontal de la probeta del SRET: 100 µm.
 * Velocidad de rotación: 5 cm/s.
 * RM: Remoción de Material

A continuación se presentan los resultados obtenidos de las mediciones simultáneas de cronoamperometría y de SRET durante la generación potencioestática de picaduras en el acero S30400 en agua de mar natural en condiciones hidrodinámicas. Las condiciones de operación y experimentales para la realización de estos experimentos fueron similares a las usadas en NaCl.

Al igual que en la polarización potencioestática del acero S30400 en NaCl, fueron realizados numerosos intentos de generar solamente picaduras. No obstante, en todos los experimentos fue observada la presencia de corrosión por picaduras y de corrosión por hendiduras. Como ya fue mencionado, la presencia de hendiduras y de un gran número de picaduras (las cuales se repasivan a diferentes tiempos), imposibilitó obtener a partir de las gráficas de cronoamperometría la corriente generada por cada picadura. Debido a estos resultados y a las características de calibración del SRET, solo fueron considerados para su análisis los experimentos simultáneos en los cuales fueron generadas picaduras exactamente a lo largo de la línea de barrido de la punta de platino frontal del SRET.

La corriente generada durante la polarización potencioestática de picaduras fue registrada y graficada, las resultantes curvas de corriente vs tiempo se presentan en la figura 3.70a-h. En dos de estas curvas, la curva a) y la e), durante todo el tiempo de polarización anódica fue observada la presencia de transitorios de corriente, asociados a picaduras metaestables. Se observó que las cronoamperometrías presentan diferentes niveles de corriente, así como diferentes comportamientos. La carga total, resultado de la integración de cada una de las curvas corriente vs tiempo, es presentada en la figura 3.71. Como es de esperar de las cronoamperometrías, la carga total no proporciona información de la cinética de crecimiento de las picaduras.

En las polarizaciones potencioestáticas, representadas por las curvas corriente vs tiempo de la figura 3.70, fueron generadas picaduras a lo largo de la línea de barrido durante diferentes tiempos de crecimiento. En la tabla 3.11 se presenta el número y nombre dado, para su análisis, a las picaduras generadas a lo largo de la línea de barrido.

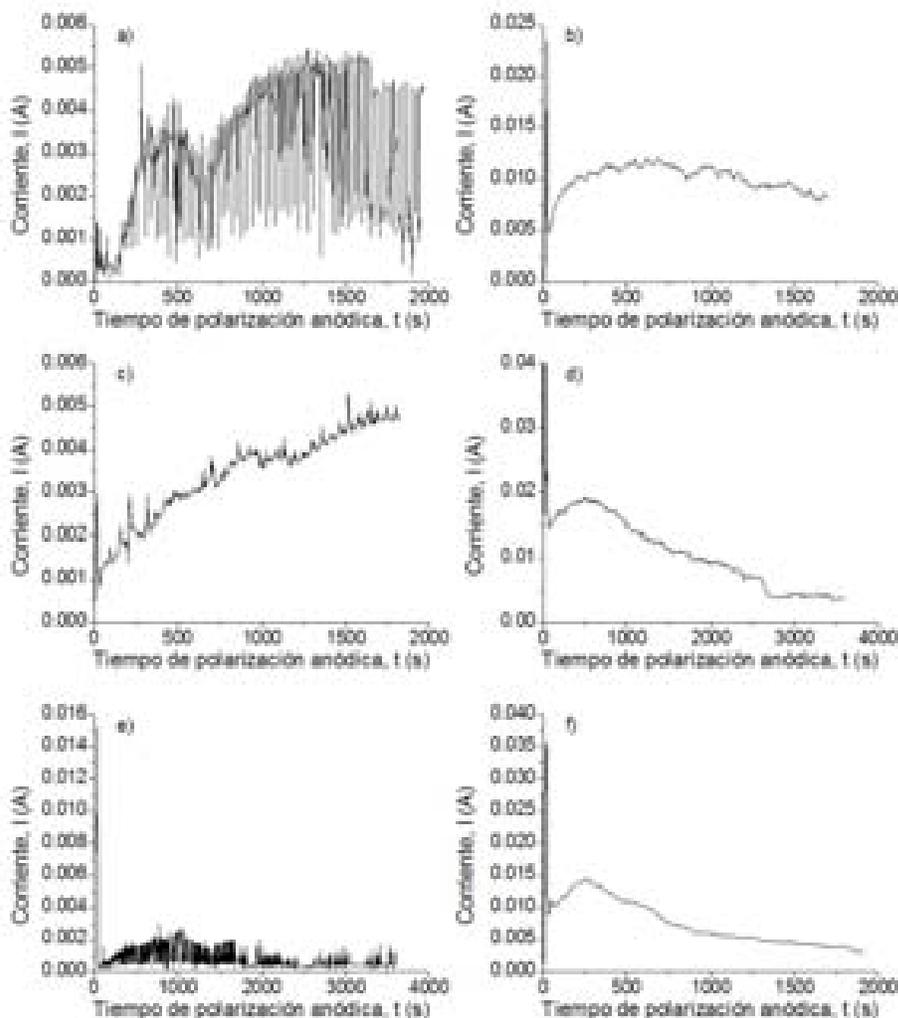


Figura 3.70a-h

Gráficas de las cronoamperometrías obtenidas durante la generación potencioestática de picaduras sobre muestras del acero inoxidable S30400 en agua de mar natural en condiciones de rotación.

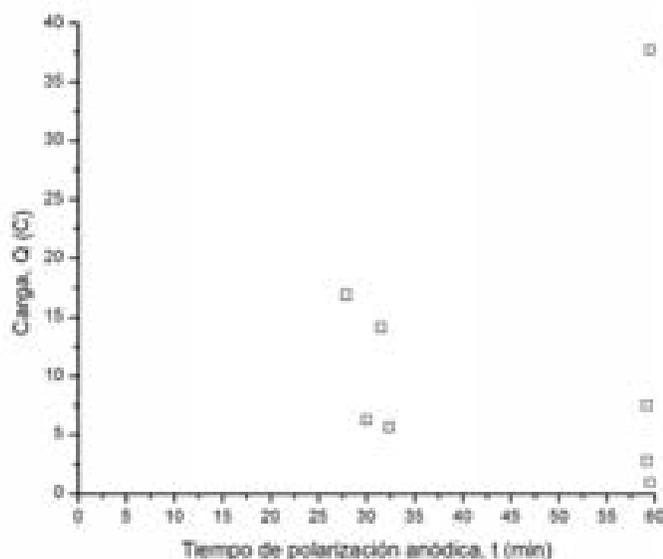


Figura 3.71

Carga total en función del tiempo de polarización anódica para el acero S30400 en agua de mar natural ($\kappa = 50.6$ mS/cm) bajo condiciones hidrodinámicas.

Tabla 3.11 Picaduras generadas potencioestáticamente ubicadas a la largo de la línea de barrido del SRET en muestras del acero S30400 en agua de mar natural en condiciones de rotación.

gráfica	Número de picaduras	Nombre dado a las picaduras
a)	1	A
b)	5	B, C, D, E, F
c)	3	G, H, I
d)	2	J, K
e)	1	L
f)	7	M, N, Ñ, O, P, Q, R

Las mediciones de SRET realizadas en agua de mar natural, serán ejemplificadas por los barridos de línea que fueron realizados simultáneamente a la polarización potencioestática representada por la gráfica d) de la curva corriente vs tiempo en la figura 3.70. Estos barridos de línea fueron realizados en la etapa de crecimiento de las picaduras y se presentan en la figura 3.72 en forma de gráficas de la MSD por el SRET (en mV) en función de la distancia circunferencial barrida (en μm). En la primera corrida del SRET fueron observados 8 picos, los cuales representan a 8 sitios con actividad localizada de suficiente intensidad para ser detectados por el SRET. El primero ubicado una distancia de 1524 μm a lo largo de la línea de barrido, el segundo a 6689 μm , el tercero a 9653 μm , el cuarto a 18459 μm , el quinto a 23032 μm , el sexto a 27858 μm , el séptimo a 32007 μm y el octavo a 34632 μm .

Aunque sería muy aventurado afirmar si un pico corresponde a corrosión por picadura o a corrosión por hendidura en etapas iniciales de crecimiento en ambos procesos, por comparación de la evolución de ambos procesos en corridas posteriores del SRET y la forma de los picos se puede decir que los picos ubicados a 1524 μm (primero), a 9653 μm (tercero), a 23032 μm (quinto) y a 34632 μm (octavo) corresponden a un proceso de corrosión por hendidura, y los restantes picos a corrosión por picadura. De hecho solo dos de estos picos, corresponden a picaduras generadas a lo largo de la línea de barrido del SRET: el ubicado a una posición de 27858 μm (sexto) y a 32007 μm (séptimo). La posición de estos dos últimos picos fue determinada usando un microscopio de viajero después del experimento.

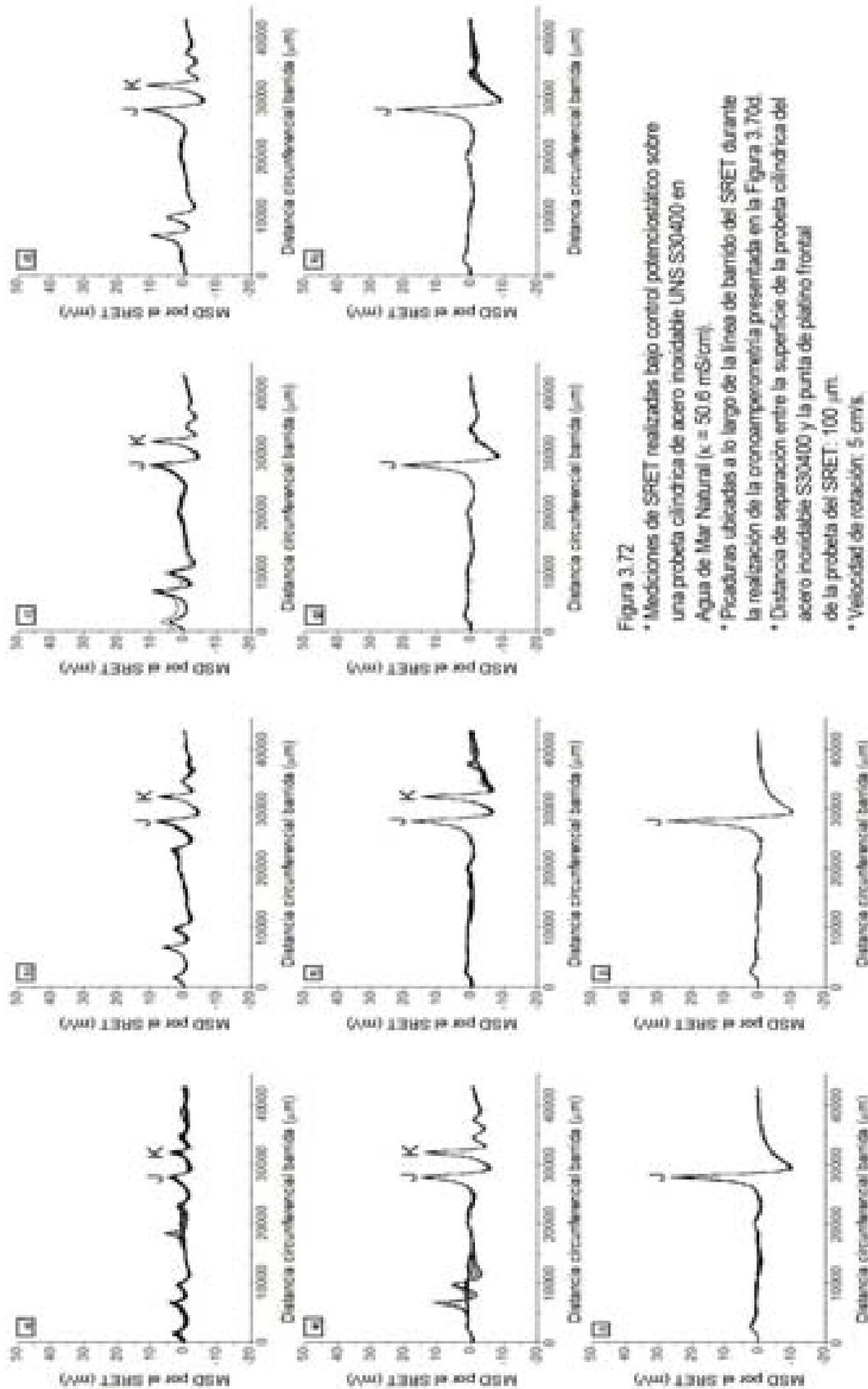
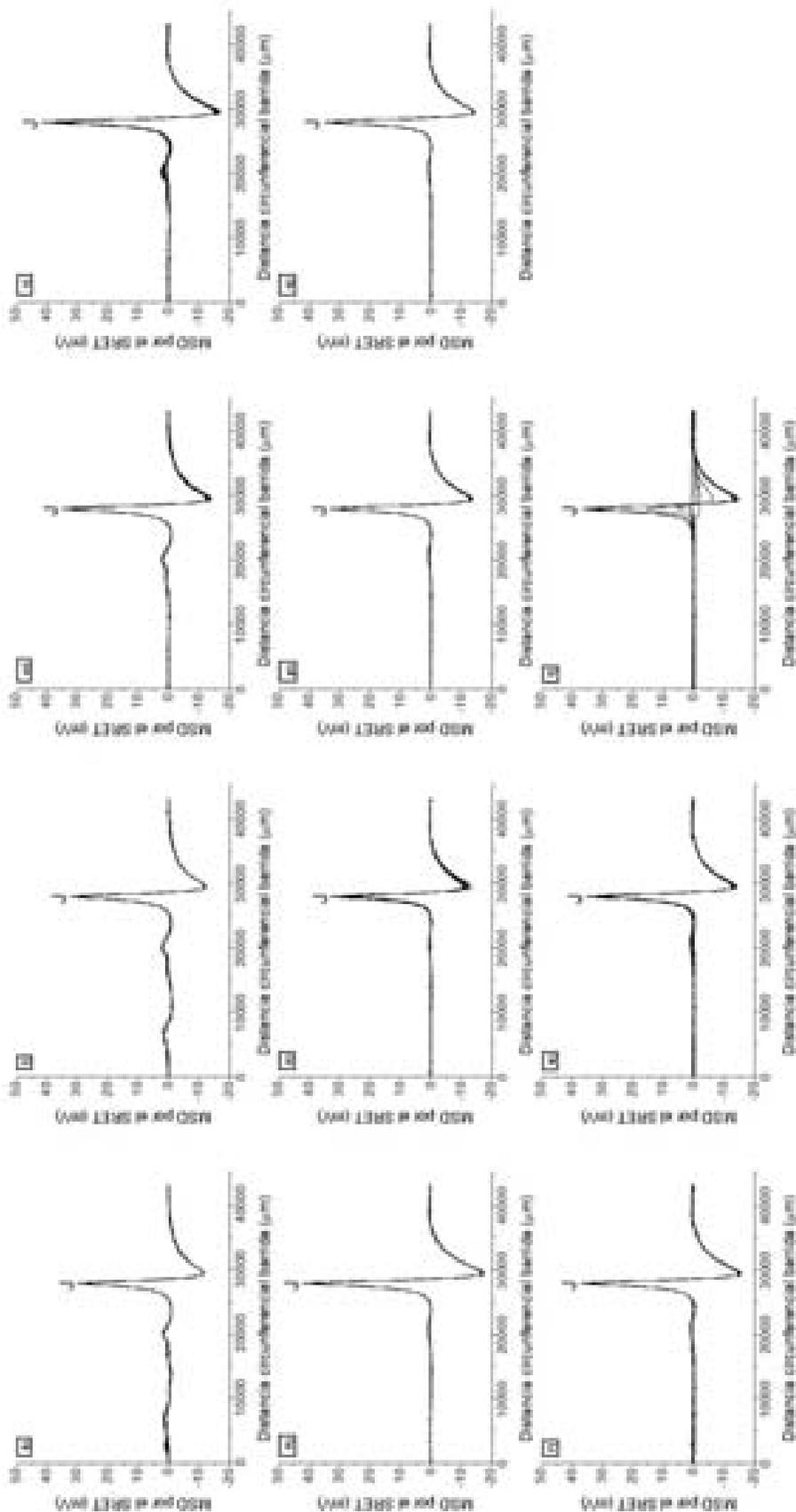


Figura 3.72

- Mediciones de SRET realizadas bajo control potencióstatático sobre una probeta cilíndrica de acero inoxidable UNS S30400 en Agua de Mar Natural ($\kappa = 50.6 \text{ mS/cm}$).
- Pícarunas ubicadas a lo largo de la línea de barrido del SRET durante la realización de la cronoperformencia presentada en la Figura 3.76d.
- Distancia de separación entre la superficie de la probeta cilíndrica del acero inoxidable S30400 y la punta de platino frontal de la probeta del SRET: $100 \text{ }\mu\text{m}$.
- Velocidad de rotación: 5 cm/s .



Continuación de la Figura 3.72

- Mediciones de SRET realizadas bajo control potencióstático sobre una probeta cilíndrica de acero inoxidable UNS S30400 en Agua de Mar Natural ($\kappa = 50.8 \text{ mS/cm}$).
- Picturas ubicadas a lo largo de la línea de barrido del SRET durante la realización de la cronometría presentada en la Figura 3.70d.
- Distancia de separación entre la superficie de la probeta cilíndrica del acero inoxidable S30400 y la punta de platino frontal de la probeta del SRET: 100 µm.
- Velocidad de rotación: 5 cm^3/s .

El primer pico (hendidura) disminuye de intensidad después de finalizar la tercera corrida del SRET, permaneciendo como un pequeño montículo hasta la décimo segunda corrida del SRET. El segundo pico (picadura) desaparece en el 5^{to} barrido de línea de la quinta corrida realizada por el SRET. El tercer pico (hendidura) desaparece en el 7^{mo} barrido de línea de la quinta corrida del SRET. El cuarto pico (picadura) tiene una vida muy corta, desapareciendo de las mediciones de SRET en el 7^{mo} barrido de línea de la primera corrida del SRET. El quinto pico (hendidura) disminuye de intensidad después de finalizar la segunda corrida del SRET, permaneciendo como un pequeño montículo hasta el fin del experimento. El octavo pico (hendidura) desaparece en el 10^{mo} barrido de línea de la octava corrida del SRET.

La MSD por el SRET para la picadura J, en el primer barrido de línea, fue de 2.636718 mV, la cual aumentó en función del tiempo de polarización hasta un valor máximo de 42.23633 mV en el 3^{er} barrido de línea de la décimo quinta corrida realizada por el SRET. Esta picadura se repasivó en el 20^{mo} barrido de línea durante la vigésimo primera corrida del SRET. El tiempo de vida de la picadura J fue de 3663s. La MSD por el SRET para la picadura K, en el primer barrido de línea, fue 0.854492188 mV, el cual aumentó en función del tiempo de polarización hasta un valor máximo de 15.23438 mV en el 18^{vo} barrido de línea durante la sexta corrida realizada por el SRET. Esta picadura se repasivó después de finalizada la sexta corrida y el primer barrido de línea de la séptima corrida.

En todos los experimentos realizados en agua de mar natural fue observada tanto la presencia de picos correspondientes a picaduras como a hendiduras. Al igual que en experimentos realizados en condiciones estacionarias y de rotación, se observó que una vez que los picos correspondientes a picaduras desaparecen en las mediciones de SRET no fueron observados de nuevo en barridos de línea posteriores. Lo anterior indica que una vez que las picaduras se repasivan estas no se activan de nuevo.

El valor máximo del pico (E_{max}), de las picaduras generadas a lo largo de la línea de barrido, fue determinado de cada uno de los barridos de línea y graficado como la MSD por el SRET (en mV) en función del tiempo de polarización anódica (en segundos), figura 3.73A-R. La MSD por el SRET durante el crecimiento de picaduras bajo control potencioestático en al acero S30400 en agua de mar natural presentó tendencias similares a las obtenidas en NaCl en las mismas condiciones experimentales.

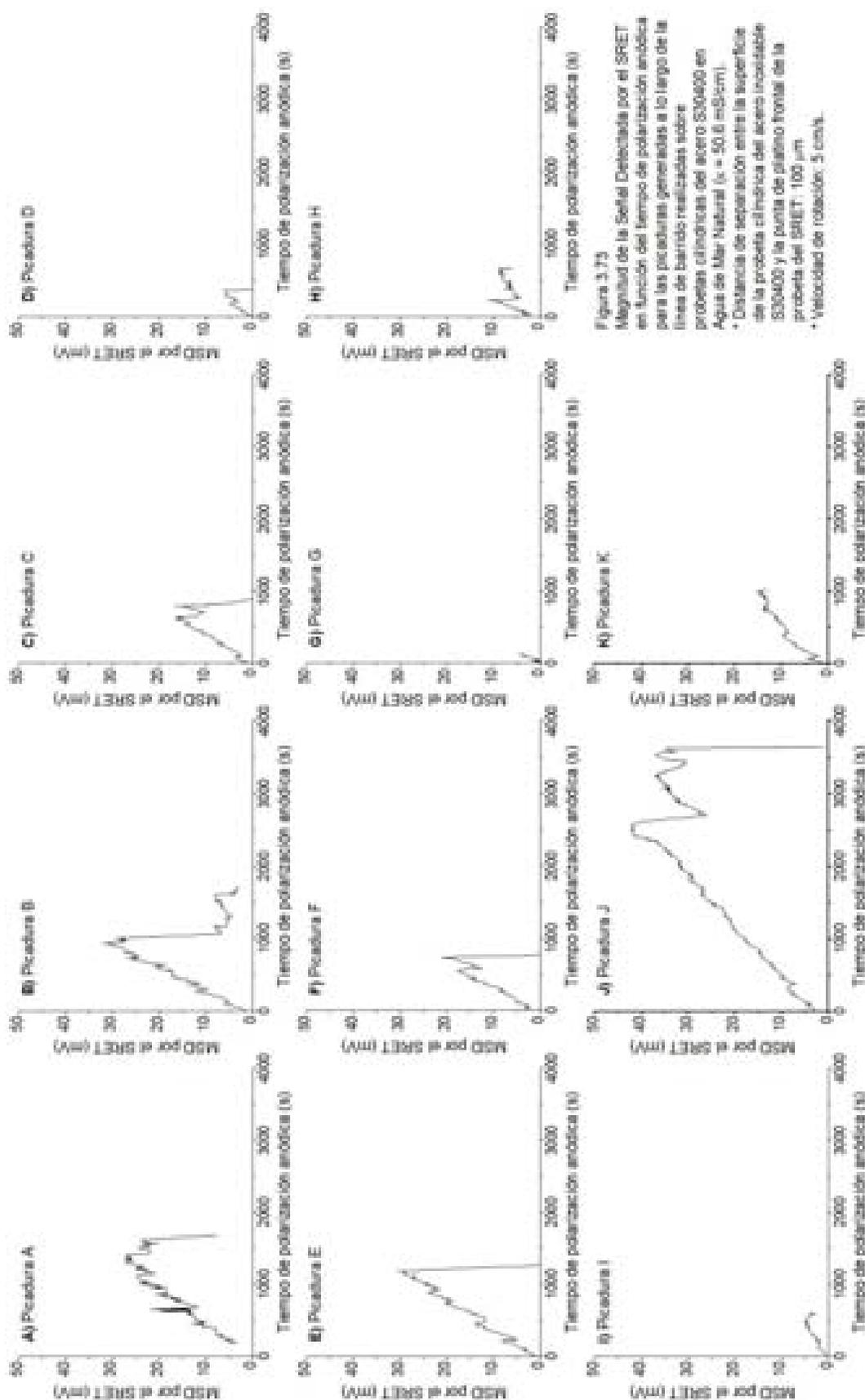
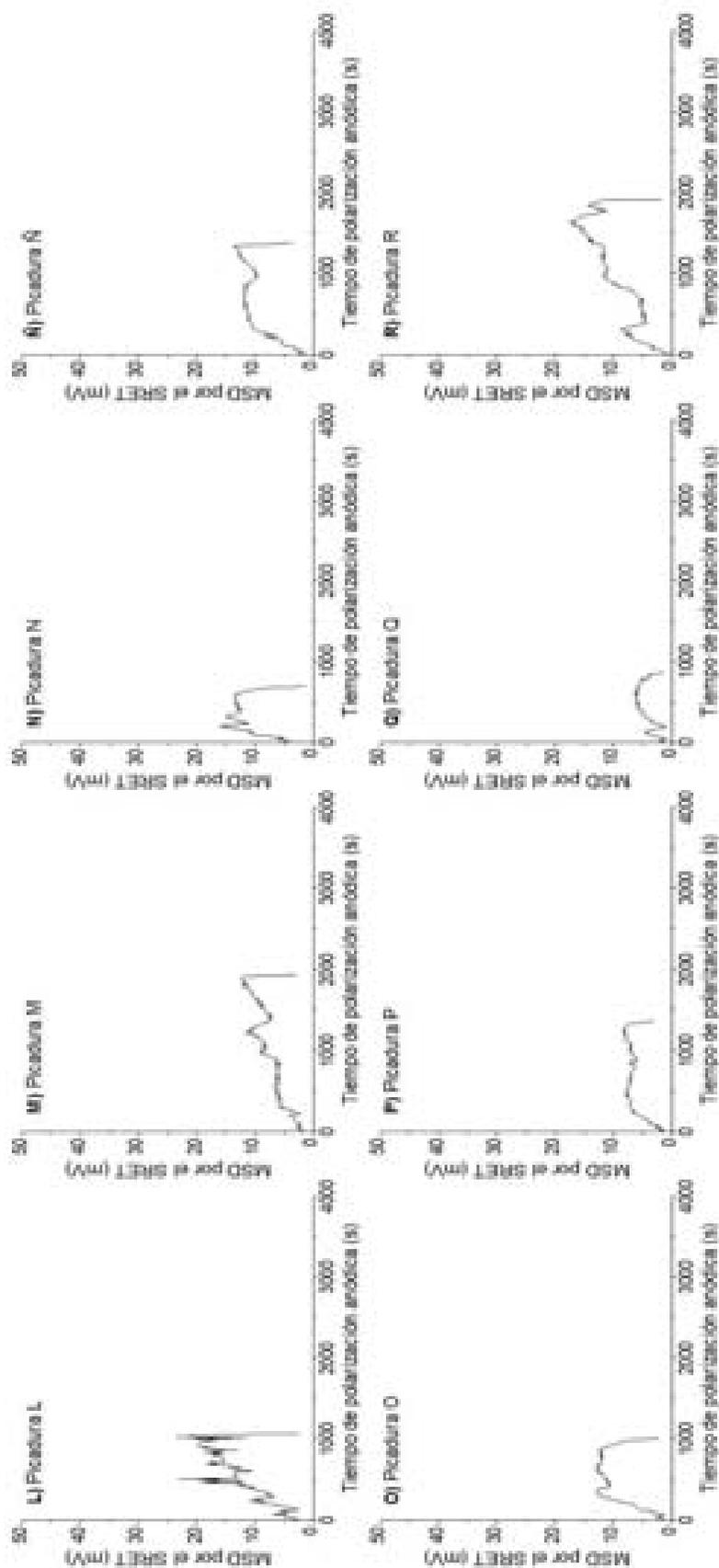


Figura 3.73
Magnitud de la Señal Detectada por el SRET en función del tiempo de polarización anódica para las pauturas generadas a lo largo de la línea de barridos realizadas sobre probetas cilíndricas del acero S30400 en Agua de Mar Natural ($\kappa = 50.8 \text{ mS/cm}$).
• Distancia de separación entre la superficie de la probeta cilíndrica del acero inoxidable S30400 y la punta de platino frontal de la probeta del SRET: $100 \mu\text{m}$
• Velocidad de rotación: 5 cm/s .



Continuación de la Figura 3.73
 Magnitud de la Señal Detectada por el SRET en función del tiempo de polarización anódica para las picaduras generadas a lo largo de la línea de barnido realizadas sobre probetas cilíndricas del acero S30400 en Agua de Mar Natural ($v = 50.6 \text{ mS/cm}$).
 * Distancia de separación entre la superficie de la probeta cilíndrica del acero inoxidable S30400 y la punta de platino frontal de la probeta del SRET: $100 \mu\text{m}$
 * Velocidad de rotación: 5 cm/s .

El E_{\max} fue convertido en corriente generada por la picadura utilizando la ecu. 3.1. Para estas condiciones de operación y experimentales el valor de la pendiente $a = 28.0921968$ y el de la constante $b = 0.01646557$. La corriente así obtenida fue graficada en función del tiempo de crecimiento para cada picadura, la integración de cada una de las curvas da la carga por picadura (C), la cual es presentada en la figura 3.74A. Los valores de la relación entre la carga por picadura y el tiempo de polarización anódica fueron ajustados en base a una ecuación de potencia, obteniendo la siguiente ecuación:

$$Q_{S-AMN} = 0.00118t^{1.92193} \quad \text{Ecu. 3.18}$$

donde Q_{S-AMN} es la carga (en C) obtenida de las mediciones de SRET, utilizando como electrodo de trabajo probetas cilíndricas del acero S30400 rotando a 5 cm/s en agua de mar natural y t es el tiempo de polarización anódica en min.

La PMP generada potencioestáticamente fue determinada por el procedimiento de remoción de material ya descrito, la cual es presentada en la figura 3.74B en función del tiempo de polarización. A diferencia de los valores de la PMP determinados en condiciones estacionarias y de rotación (en NaCl), los cuales fueron ajustados mediante una ecuación exponencial, los valores de la PMP en función del tiempo de polarización de especímenes del acero S30400 en agua de mar natural fueron mejor ajustados mediante la siguiente ecuación de potencia:

$$MPP_{RMR-AMN} = 40.44309t^{0.50515} \quad \text{Ecu. 3.19}$$

donde $MPP_{RMR-AMN}$ es la máxima profundidad de la picadura generada potencioestáticamente en condiciones hidrodinámicas (5 cm/s) para el acero S30400 en NaCl al 3.5% en peso y t es el tiempo de crecimiento de las picaduras.

El volumen de una picadura, al igual que en NaCl, fue determinado en base a una geometría de elipse y de esfera a partir de parámetros obtenidos de la remoción de material. Por otro lado, la carga generada por cada una de las picaduras (obtenida de las mediciones de SRET), fue convertida en cantidad de material disuelto, vía la ley de Faraday, y utilizando la densidad del acero S30400 fue calculado el volumen. Los volúmenes así calculados para cada picadura se presentan en la en la figura 3.74C. En esta figura se puede observar que los volúmenes calculados en base a una geometría de elipse y de esfera se parecen a los obtenidos de las mediciones de SRET. Para motivos de comparación y análisis fue considerado el volumen calculado en base a una geometría de esfera.

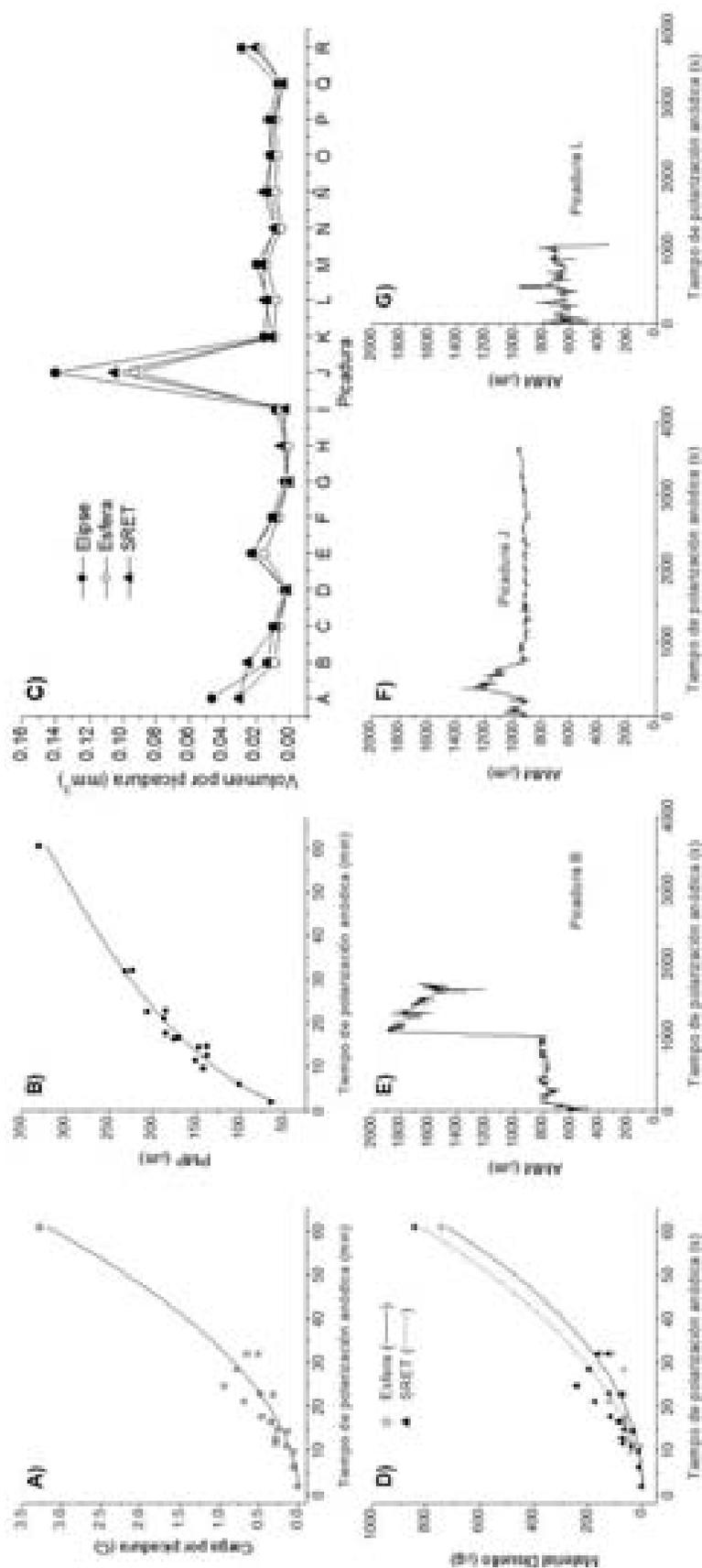


Figura 3.74

A: Cantidad de carga por picadura (mediciones de SRET) en función del tiempo de polarización anódica para las picaduras A-R.
 B: Profundidad máxima de picaduras (remoción de material) en función del tiempo de polarización anódica para las picaduras A-R.
 C: Volumen de cada picadura en base a una geometría de Elipse y de Estira (remoción de material), y el volumen obtenido del tratamiento matemático de las mediciones de SRET.
 D: Cantidad de material disuelto en función del tiempo de polarización anódica en base a los volúmenes determinados previamente.
 E, F y G: Ancho a la Mitad del Máximo en función del tiempo de polarización anódica para las picaduras B, J y L, respectivamente.

- * Mediciones de SRET realizadas sobre probetas cilíndricas del acero S30400 en agua de mar natural ($\kappa = 50.6 \text{ mS/cm}$).
- * Distancia de separación entre la superficie de la probeta cilíndrica del acero inoxidable S30400 y la punta de platino frontal de la probeta del SRET: $100 \mu\text{m}$.
- * Velocidad de rotación: 5 cm/s .

En la figura 3.74D se presenta la cantidad de material disuelto calculado de la remoción de material y de las mediciones de SRET junto con sus respectivos ajustes mediante una ecuación de potencia. La ecuación usada en el ajuste de los datos obtenidos de la remoción de material fue:

$$MD_{RMR-AMN} = 0.1025t^{2.15761} \quad \text{Ecu. 3.20}$$

El ajuste de los datos obtenidos de las mediciones de SRET fue realizado a través de la ecuación:

$$MD_{S-AMNI} = 0.30395t^{1.92221} \quad \text{Ecu. 3.21}$$

donde $MD_{RMR-AMN}$ es la cantidad de material disuelto de una picadura generada potencioestáticamente en condiciones hidrodinámicas para el acero S30400 en agua de mar natural calculada de la remoción de material, y MD_{S-AMNI} es la cantidad de material para este mismo acero calculada de las mediciones de SRET, t es el tiempo de crecimiento de las picaduras.

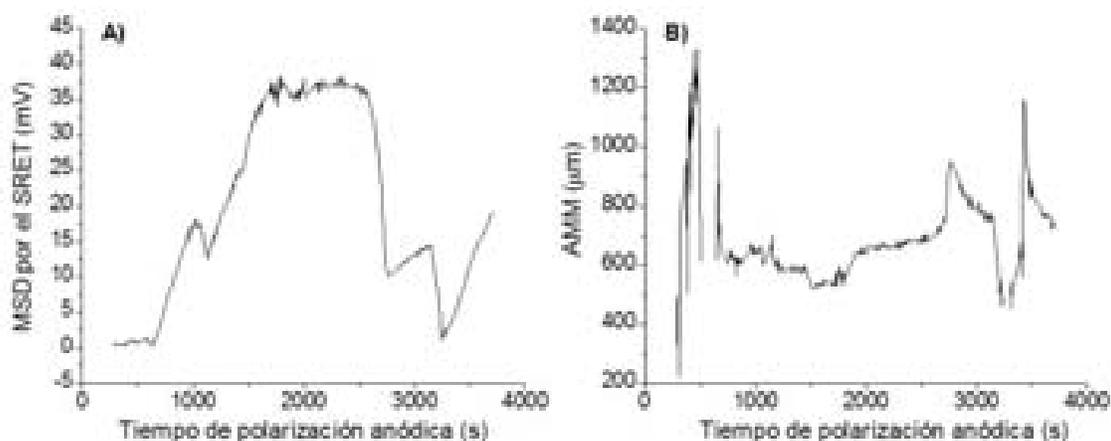
Se puede observar que los resultados obtenidos a través del SRET se encuentran ligeramente por arriba de los obtenidos mediante la remoción de material. Los resultados de ambas técnicas fueron ajustados usando una ecuación de potencia.

Los resultados obtenidos hasta aquí corresponden a mediciones de SRET realizadas durante la generación potencioestática de picaduras en especímenes cilíndricos del acero S30400 en una solución de NaCl al 3.5% en peso y en agua de mar natural.

Como parte final del trabajo de tesis fueron realizados experimentos simultáneos, a potencial de circuito abierto, de SRET y de Ruido Electroquímico en una solución de $FeCl_3$ 1M ($\kappa = 93.2$ mS/cm). En esta solución el acero inoxidable 304 sufre de corrosión localizada a los pocos segundos de estar en contacto con dicho medio. El área de estudio fue una franja de 5 – 8 mm de ancho a lo largo de la circunferencia de la probeta cilíndrica, la cual fue delimitada usando el mismo recubrimiento orgánico que en experimentos previos realizados tanto en NaCl como en agua de mar. La alta agresividad del $FeCl_3$ dio origen tanto a corrosión por picadura como a corrosión por hendidura. La corrosión por hendidura fue mucho más severa que la observada en especímenes del acero S30400 en NaCl al 3.5% en peso y en agua de mar natural sometidos a polarización potencioestática anódica.

Bajo las condiciones de operación y experimentales usadas en esta investigación solo fue obtenido un experimento en el cual fue generada una picadura ubicada a lo largo de la línea de barrido del SRET durante las mediciones simultáneas de Ruido Electroquímico. La intensidad de la actividad electroquímica generada por dicha picadura fue registrada en forma de barridos de línea y es presentada en la figura 3.75. La picadura se encuentra ubicada a una distancia de 38390 μm a lo largo de la línea de barrido. El “nacimiento” de esta picadura ocurrió en el 16^{to} barrido de línea durante la segunda corrida del SRET. El tiempo durante el cual fue registrada la actividad electroquímica de la picadura fue de 3414s, el cual no corresponde al tiempo de repasivación de la picadura como se puede observar en los barridos de línea. En estos barridos se observa la presencia de picos pequeños, generalmente achatados y anchos, asociados a corrosión por hendidura.

El E_{max} del pico fue determinado en cada uno de los barridos de línea y graficado como la magnitud de la señal detectada por el SRET (en mV) en función del tiempo de polarización anódica (en segundos), figura 3.76A. Se puede observar que también en este medio y sin la imposición de un potencial constante que facilite el crecimiento de picaduras, la señal detectada por el SRET no es constante. A partir de los datos de E_{max} en función del tiempo de crecimiento de la picadura y usando la Ley de Faraday fue obtenida la cantidad de metal que se disolvió en FeCl_3 1M, a potencial de circuito abierto, la cual fue de 799 μg . La PMP determinada mediante la remoción de metal fue de 256 μm . Así mismo, durante la remoción de material fueron obtenidos los parámetros para calcular primero el volumen de la picadura y posteriormente la cantidad real de metal disuelto de la picadura, siendo esta igual a 313 μg . La resolución del equipo en este medio fue de 696 μm , figura 3.76B.



Figuras 3.76 A) Magnitud de la Señal Detectada por el SRET en función del tiempo de polarización anódica. **B)** Ancho a la Mitad del Máximo en función del tiempo de polarización anódica.

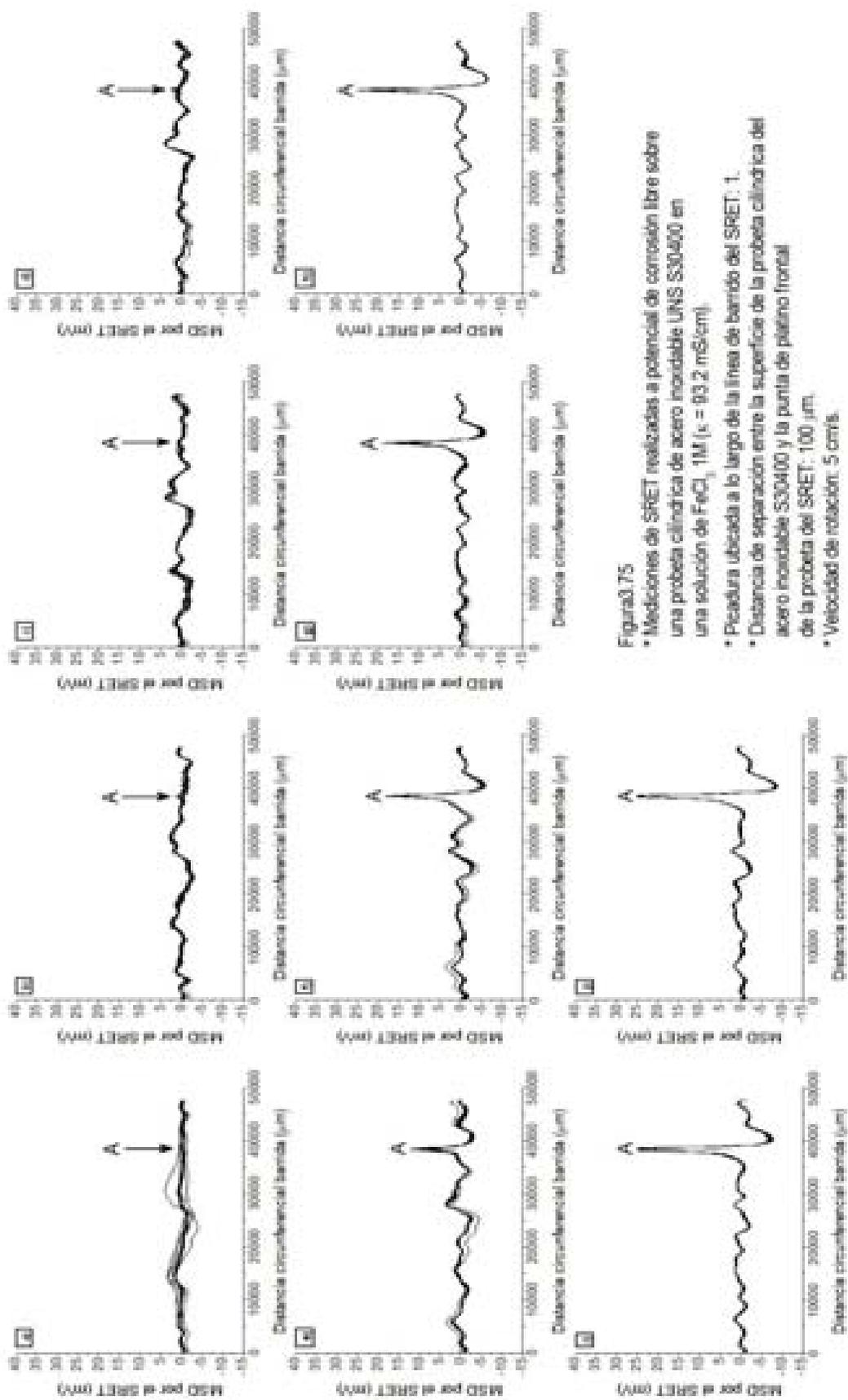
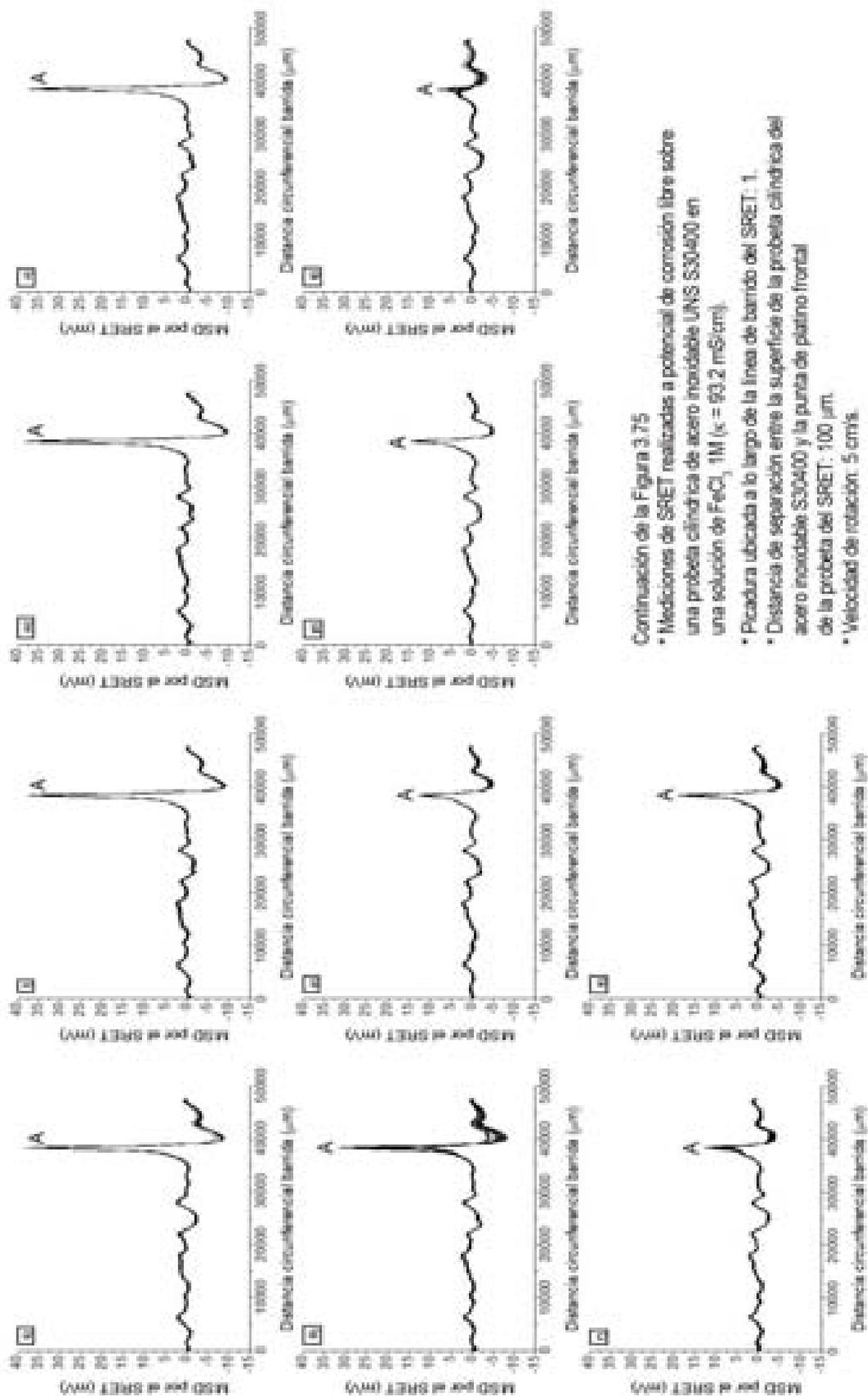


Figura 3.75

- Mediciones de SRET realizadas a potencial de corrosión libre sobre una probeta cilíndrica de acero inoxidable UNS S30400 en una solución de FeCl_3 1M ($\mu = 93.2 \text{ mS/cm}$)
- Picadura ubicada a lo largo de la línea de barrido del SRET: 1.
- Distancia de separación entre la superficie de la probeta cilíndrica del acero inoxidable S30400 y la punta de platino frontal de la probeta del SRET: 100 μm .
- Velocidad de rotación: 5 cm^2/s .



Continuación de la Figura 3.75

- * Mediciones de SRET realizadas a potencial de corrosión libre sobre una probeta cilíndrica de acero inoxidable UNS S30400 en una solución de $FeCl_3$ 1M ($\kappa = 93.2$ mS/cm).
- * Picadura ubicada a lo largo de la línea de barrido del SRET: 1.
- * Distancia de separación entre la superficie de la probeta cilíndrica del acero inoxidable S30400 y la punta de platino frontal de la probeta del SRET: 100 μm .
- * Velocidad de rotación: 5 cm/s.

Las series de tiempo obtenidas de las mediciones de Ruido Electroquímico (RE) realizadas simultáneamente a las mediciones de SRET en FeCl_3 , se presentan en la figura 3.77. De las mediciones de ruido en corriente y ruido en potencial fue calculado el Índice de Localización (IL) y la Resistencia en Ruido (R_n). El IL fue 0.071 y la R_n fue 41.9755. De acuerdo a Eden *et al* [84], para este valor de IL se espera que la corrosión sea mixta (corrosión uniforme – corrosión localizada). De hecho, es tal la agresividad del FeCl_3 1M que se formaron muchos sitios de actividad anódica localizada en gran parte de la superficie del acero S30400. No obstante, estos sitios fueron poco profundos y cercanos entre si por lo que fueron detectados por el SRET como pequeñas fluctuaciones alrededor de la línea base, así como la presencia de corrosión por hendiduras. Al igual que durante la generación potencioestática de picaduras, la presencia de múltiples sitios que presentaron corrosión por hendidura, imposibilitó obtener a través de la R_n la carga asociada a la picadura detectada por el SRET.

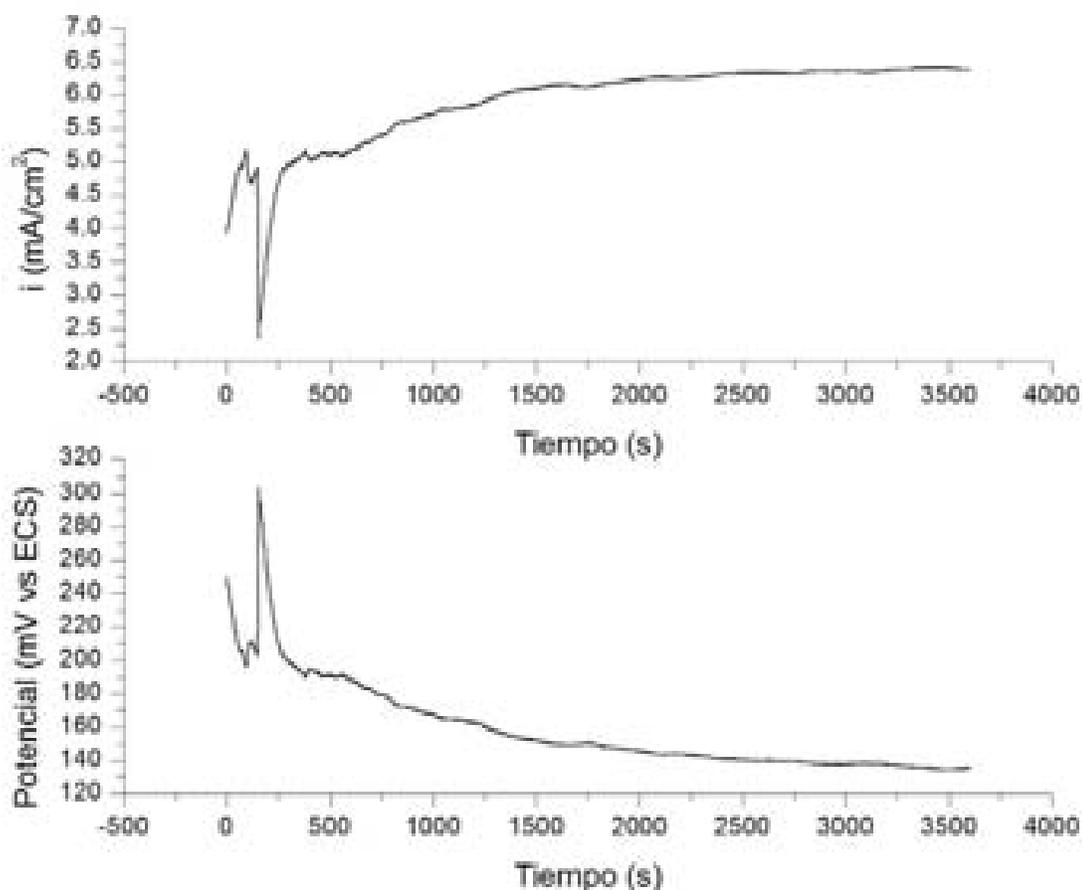


Figura 3.77 Mediciones de RE realizadas en acero S30400 en FeCl_3 a potencial de circuito abierto.

Como se estableció de los resultados de las pruebas electroquímicas, el acero inoxidable UNS S30400 presenta moderada resistencia a la corrosión por picadura a potencial de circuito abierto tanto en NaCl al 3.5% en peso como en agua de mar natural. Los posibles eventos de nucleación de picaduras, formación de picaduras estables y de picaduras metaestables que crecen a potencial de circuito abierto no pudieron ser detectados por mediciones con SRET. Se sabe que la nucleación de las picaduras en aceros inoxidables es un proceso muy rápido e involucra transitorios de corriente del orden de nA [45]. La resolución espacial y la SDM del equipo son factores que limitan la detección de la actividad de picaduras. En NaCl al 3.5% en peso el SRET solamente puede detectar gradientes de potencial Óhmico generados por corrientes mayores a $3.73 \mu\text{A}$ y en agua de mar natural solamente puede detectar gradientes de potencial Óhmico generados por corrientes por arriba de $9.08 \mu\text{A}$.

Trethewey *et al* [16] han reportado datos de la actividad de corrosión por picadura en acero inoxidable 304 usando la misma versión giratoria del SRET usada en este estudio. A fin de seguir la historia de la actividad de una picadura, nucleación, crecimiento y repasivación, estos autores aplicaron sobrepotenciales a las muestras durante las mediciones simultáneas con el SRET.

Importante información fue obtenida de las mediciones de SRET durante la generación electroquímica de picaduras (en NaCl al 3.5% en peso y en agua de mar natural) y a potencial de circuito abierto (en FeCl_3 1M) en el acero S30400.

A simple vista los barridos de línea presentados en las figuras 3.67, 3.72 y 3.75 muestran solamente picos a lo largo de la línea de barrido, indicando de manera burda la intensidad del proceso localizado y su ubicación. No obstante, un análisis más detallado de la información contenida en los barridos de línea proporciona información de la historia del comportamiento electroquímico de las picaduras, figuras 3.68, 3.73 y 3.76A. En estas figuras se observa la naturaleza fluctuante de la actividad anódica localizada de una picadura con el tiempo de polarización, como también han reportado varios autores [19,113,115].

Usando las ecuaciones obtenidas en el procedimiento de calibración del equipo, las mediciones de SRET dan la corriente instantánea que emana de una picadura. Las mediciones de la profundidad máxima de picadura, volumen de las picaduras y pérdida de

metal obtenidas de la remoción de material, indican que las picaduras crecieron en función del tiempo, aunque la corriente que emanó de las picaduras fue variable durante todo el tiempo de crecimiento de las mismas, figuras 3.68, 3.73 y 3.76A. La mejor manera de evaluar la cantidad de metal disuelto de las mediciones de SRET requiere de la integración de las curvas corriente vs tiempo de cada una de las picaduras generadas a lo largo de la línea de barrido.

McMurray [113] realizó investigaciones del comportamiento de corrosión localizada en recubrimientos de una aleación de Al-Zn usando el SRET. Sus experimentos fueron realizados en una solución de NaCl al 5% en peso ($\kappa = 70.1 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) y una distancia de separación de 125 μm . Realizó barridos de mapa del área cada hora, durante 24 horas; cada barrido de SRET fue completado en ≈ 8 min. Este autor reportó una pendiente para la curva E_{max} vs i de 178Ω , y un AMM de ~ 1 mm. De la ecuación 1.5, el AMM teórico para una distancia de separación $z = 125 \mu\text{m}$ es de 432.5 μm . El cual es aproximadamente la mitad del valor de 1000 μm determinado experimentalmente.

Powell *et al* [115] usaron el SRET para evaluar inhibidores de la corrosión en una solución de NaCl al 5% en peso ($\kappa = 70.1 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Al igual que McMurray [113] utilizó una distancia de separación de 125 μm , realizando barridos de mapa del área, utilizando en la calibración del equipo un ánodo en forma de microdisco de platino de 25 μm de diámetro. Reportó una pendiente para la curva $E_{\text{max}}-i$ de 87.5 VA^{-1} y un AMM de 800 μm . El E_{max} teórico ($E_{\text{max}} = 182i$) fue aproximadamente el doble del valor determinado experimentalmente, y el valor teórico del AMM a $z = 125 \mu\text{m}$ es 432.5 μm , aproximadamente la mitad del valor experimental de 800 μm .

J. González-Sánchez [102] reportó un factor de calibración de $1 \text{ mV} = 115 \text{ mA/cm}^2$ en agua de mar artificial y de $1 \text{ mV} = 70 \text{ mA/cm}^2$ en una solución de FeCl_3 0.05M, a una velocidad de rotación de 100 rpm y a $z = 100 \mu\text{m}$.

En el presente estudio, en NaCl al 3.5% en peso, la pendiente obtenida para la curva E_{max} vs I fue de 31.64Ω ($1 \text{ mV} = 104.37 \text{ mA/cm}^2$), y el valor del AMM experimental a $z = 100 \mu\text{m}$ fue de 766 μm . En agua de mar natural la pendiente para la curva E_{max} vs I fue de 28.09Ω ($1 \text{ mV} = 111.44 \text{ mA/cm}^2$), y el valor del AMM experimental a $z = 100 \mu\text{m}$ fue de 794 μm .

Los diferentes factores de calibración obtenidos por varios autores [19,102,113,115], determinados en condiciones experimentales y de operación similares a las del presente estudio, se puede atribuir a la sensibilidad del equipo utilizado en los experimentos. Sargeant, Haines, Trethewey y Marsh [146] reportaron que la probeta de barrido del SRET es la parte más importante del equipo, ya que controla dos parámetros claves: la sensibilidad y la resolución espacial. Estos autores establecieron que el mejor perfil de la probeta sería uno con una punta de señal muy afilada con sólo una pequeña área expuesta igual a aquella de la probeta de referencia. La probeta de referencia debe estar 3-4 mm detrás de la probeta de señal y debe tener una igual área de superficie expuesta, a fin de mantener el ruido a un mínimo. Cualquier diferencia en la geometría y distancia de separación de las puntas gemelas de platino de la probeta de medición del SRET, afectará la sensibilidad del SRET. Lo anterior pone de manifiesto la importancia de realizar de manera individual una rutina de calibración para cada equipo. Así, resultados diferentes serán obtenidos utilizando diferentes equipos y probetas de medición del SRET.

J. González-Sánchez [102] reportó un valor de profundidad de picadura de 70 μm calculado de la densidad de corriente medida por el SRET para un periodo de polarización de 6 minutos en acero inoxidable S30400 en agua de mar artificial, comparado con 110 μm de profundidad real de la picadura. Strehblow [147] ha reportado densidades de corriente de disolución extremadamente altas, de varias decenas de mA/cm^2 hasta más de 100 mA/cm^2 , las cuales fueron deducidas del crecimiento de las picaduras por corrosión usando la ley de Faraday teniendo en cuenta el tamaño y la forma de las picaduras. Rosenfeld et al. [3] reportó densidades de corriente anódica en la solución sobre una picadura del orden de 170 mA/cm^2 para el acero inoxidable 304 en una solución que contenía cloruro a potencial de circuito abierto usando una técnica de barrido con electrodo de referencia. Los mismos autores indicaron que la corriente que fluía desde los centros activos aumentó con el tiempo de acuerdo con una ley parabólica, la cual indicó la disminución de la velocidad del proceso

En condiciones estacionarias, los resultados obtenidos de la remoción de material presentaron buena concordancia con los resultados obtenidos de una técnica electroquímica (cronoamperometría). En condiciones hidrodinámicas, los resultados obtenidos de la remoción de material fueron tomados como referencia para comparación con los resultados obtenidos del SRET. Los resultados obtenidos en condiciones de rotación fueron menores a los obtenidos en condiciones estacionarias.

Las figuras 3.69D y 3.74D presentan la buena concordancia entre los resultados obtenidos mediante un procedimiento mecánico (remoción de material) y una técnica electroquímica de alta sensibilidad (SRET). La pequeña desviación de los resultados obtenidos de las mediciones de SRET con respecto a la línea de ajuste de la remoción de material se puede atribuir en gran parte a un problema no del equipo, sino de la colocación del espécimen de trabajo. Los especímenes de trabajo utilizados en las mediciones de SRET fueron barras sólidas cilíndricas del acero S30400 las cuales fueron posicionadas en el sistema de sujeción del SRET de manera vertical. La barra metálica es sujeta solamente en el extremo superior, presentando una ligera excentricidad en el extremo inferior. Esta excentricidad fue minimizada lo más posible, presentándose en algunos experimentos como máximo una desviación de la verticalidad de 20 μm . Como ya se mencionó y demostró, la distancia tiene un efecto negativo en la intensidad de la señal detectada por el SRET, esto es, la intensidad de la señal detectada por el SRET disminuye al aumentar la distancia de separación. En este estudio fue determinado experimentalmente que esta relación disminuyó de manera exponencial (ecu. 3.6). La ligera excentricidad con respecto a la vertical de la barra cilíndrica fue observada con un microscopio de viajero, el cual tiene grabada una reglilla, antes del inicio de las mediciones de SRET. Sin embargo, la distancia real, después del experimento, de una picadura en la superficie metálica con respecto a la punta de platino de la probeta del SRET no fue registrada. Estos resultados indican que las mediciones realizadas por el SRET se pueden considerar como cuantitativas, teniendo mucho cuidado en el posicionamiento de la probeta cilíndrica.

Así, si el comportamiento de la corriente que emana de una picadura en función del tiempo es conocido de mediciones de SRET consecutivas, es posible calcular aproximadamente la profundidad de una picadura asumiendo una forma de picadura específica. El cálculo es indirecto y usa la ley de Faraday junto con parámetros obtenidos durante la remoción del metal. Es importante notar que incluso si bien es posible relacionar la actividad electroquímica de las picaduras de las mediciones de SRET con el volumen de metal retirado, parece no haber una relación directa entre la información de los barridos de línea y el tamaño o la geometría de la picadura, como también es reportado por varios autores [19,102]. La corriente que emana de una picadura presenta fluctuaciones durante el tiempo que permanece activa y picaduras de tamaño y forma similar pueden exhibir corrientes marcadamente diferentes dependiendo de la etapa del proceso de corrosión, de hecho, este comportamiento depende de la química de la solución dentro de la picadura.

De los barridos de línea se puede observar que todas las picaduras que crecen bajo control potencioestático se repasivan inmediatamente cuando la polarización potencioestática es detenida, como es observado en la figura 3.67. Bajo las condiciones de operación y experimentales empleadas durante el crecimiento potencioestático de picaduras en NaCl al 3.5% en peso, la resolución del equipo, representada por el AMM, fue de 766 μm y en agua de mar natural fue de 794 μm . Tanto la ecuación 1.5 como los valores del AMM obtenidos de la calibración del SRET indican que el AMM depende solamente de la distancia de separación (z) y es independiente de la intensidad del proceso de corrosión, usando una FCP de área constante. En condiciones reales la resolución del equipo es constante.

Eyring [148] propone que el valor del AMM experimental es más grande que el teórico debido probablemente a efectos de apantallamiento (esto es, perturbación de las distribuciones de corriente y potencial locales simplemente como resultado de la intrusión física de la punta de la probeta). McMurray [113] propone la siguiente explicación para la tendencia variable observada en los valores del AMM: cuando un ánodo local inicia, es físicamente pequeño y se comporta como una fuente de corriente puntual. No obstante, cuando la actividad anódica es persistente, los ánodos locales individuales aumentan de área con el tiempo a medida que el metal se disuelve progresivamente. La resultante dispersión en la superficie de la distribución de corriente anódica produce un ensanchamiento del pico de potencial del SRET con un consecuente incremento en los valores del AMM. Cuando los valores del AMM son mucho más grandes que el diámetro del ánodo en forma de microdisco de la celda de calibración, el diámetro del ánodo es improbable a contribuir apreciablemente al valor del AMM experimental. Como tal, el ánodo de la celda de calibración puede ser considerado como una fuente de corriente puntual, y el valor del AMM experimental, por lo tanto, representa la resolución espacial límite del equipo SRET. Esencialmente, cualquier ánodo local que da un pico de SRET con un AMM de aproximadamente el valor del AMM experimental puede ser considerado como una fuente de corriente puntual. En la presente investigación, los valores del AMM de las picaduras generadas a un potencial constante y a potencial de circuito abierto se encuentran alrededor de los valores del AMM calculados experimentalmente utilizando un microdisco de oro, por lo tanto pueden ser consideradas como fuentes de corriente puntual y así poder detectar gradientes de potencial óhmico.

CAPÍTULO IV

Conclusiones y sugerencias para futuros trabajos

4.1 Efecto de las principales variables experimentales sobre la sensibilidad y resolución de las mediciones con SRET

Las mediciones de SRET realizadas usando un microdisco de oro como una FCP en diferentes electrólitos, a diferentes distancias de separación y a diferentes velocidades de rotación indican, en todas las condiciones de operación y experimentales, que el SRET Modelo SR100 responde directamente a las variaciones localizadas en el potencial de la solución generados por el flujo iónico como consecuencia de actividad electroquímica localizada.

La *sensibilidad* del SRET se puede tasar en términos de la Señal Detectable Mínima, la cual varía en función de la conductividad del electrólito. En electrólitos muy diluidos (0.014 mS/cm) fueron detectadas corrientes a partir de 6.42nA, mientras que en electrólitos con una conductividad de 55.8 mS/cm fueron detectadas corrientes a partir de 3.73 μ A. La conductividad y la distancia de separación afectan de manera negativa la sensibilidad del equipo. Se observó que la conductividad, y no el tipo de electrólito, tiene un mayor efecto en la sensibilidad del SRET.

La magnitud de la máxima señal detectada por el SRET depende de la *intensidad* del proceso localizado, pero es independiente del tamaño de la fuente de corriente puntual, lo cual indica que la actividad anódica localizada es tasada por el SRET en términos de la corriente generada por dicho proceso.

La *resolución* del equipo SRET es función de la distancia de separación y no es afectada por la intensidad de la FPC, como es establecido por la ecuación 2.5. La conductividad del electrólito y la velocidad de rotación del espécimen de trabajo, factores no considerados en la ecuación 2.5, afectan de manera negativa la resolución del equipo SRET.

La velocidad de rotación mejora la sensibilidad del equipo SRET, pero disminuye la resolución del equipo.

4.2 Pruebas electroquímicas

Las pruebas de polarización potenciodinámica, en condiciones estacionarias, realizadas en especímenes de los aceros inoxidable S30400 y S31603 en diferentes electrolitos muestran que la conductividad tiene un efecto negativo sobre el potencial de picado de los dos aceros inoxidable. El acero S31603 presenta una menor susceptibilidad a corrosión por picadura que el acero S30400, indicado por el valor del ΔE ($E_p - E_{corr}$). La susceptibilidad a corrosión por picadura de ambos aceros inoxidable aumenta notablemente a partir de conductividades mayores a 50.9 mS/cm.

4.3 Generación electroquímica de picaduras en condiciones estacionarias

Las picaduras generadas en el acero S30400 son más profundas que las generadas en el acero S31603 en los tres electrolitos de ensayo (NaCl al 3.5% en peso, agua de mar natural y $FeCl_3$ 1M). Las picaduras generadas bajo control potencioestático y a potencial de circuito abierto en ambos aceros inoxidable tienen forma hemiesférica, siendo más profundas las generadas bajo control potencioestático. La ley empírica de crecimiento de picaduras determinada en condiciones estacionarias tiene la forma de una ecuación exponencial.

El método de remoción de material es un método confiable en la determinación de la profundidad, morfología de picaduras y cantidad de material disuelto por picadura siempre y cuando sea realizado meticulosamente. La muy buena concordancia entre los resultados obtenidos mediante una técnica electroquímica (cronoamperometría) y un método mecánico (remoción de material), indica que mediante ambos métodos se pueden obtener resultados confiables y reproducibles.

4.4 Generación de picaduras en condiciones hidrodinámicas

El E_{corr} y el E_p del acero S30400 obtenidos bajo condiciones hidrodinámicas, en NaCl 3.5% en peso y en agua de mar natural, se desplazan hacia valores más positivos con respecto a los valores obtenidos en condiciones estacionarias. La generación de picaduras en condiciones hidrodinámicas fue más difícil que en condiciones estacionarias.

En todos los experimentos de polarización cíclica fue observada la presencia de corrosión por picadura y de corrosión por hendidura, siendo la última más difícil de detener. Las mediciones de SRET realizadas durante la polarización cíclica del acero inoxidable permiten seguir la historia de la vida de una picadura y de una hendidura. Sin embargo, el SRET no es capaz de detectar la presencia de picaduras metaestables.

4.5 Cronoamperometría – mediciones de SRET

La presencia de un número considerable de sitios anódicos localizados correspondientes a picaduras y/o a hendiduras no es un impedimento para tasar cuantitativamente el crecimiento de una picadura a través de las mediciones de SRET. Ya que se puede determinar de manera fiable la cantidad de material disuelto en una picadura mediante la remoción de material por lijado y así relacionarla con la cantidad de material disuelto determinada de las mediciones de SRET, siempre y cuando las picaduras a analizar sean generadas exactamente a lo largo de la línea de barrido.

Usando las ecuaciones obtenidas en el procedimiento de calibración del equipo, las mediciones de SRET dan la corriente instantánea que emana de una picadura. Las mediciones de la profundidad, volumen de las picaduras y pérdida de metal, obtenidas de la remoción de material, indican que las picaduras crecieron en función del tiempo, aunque la corriente que emanó de las picaduras presentó fluctuaciones durante todo el tiempo de crecimiento de las picaduras. La mejor manera de evaluar la cantidad de metal disuelto de las mediciones de SRET requiere de la integración de las curvas corriente vs tiempo de cada una de las picaduras generadas a lo largo de la línea de barrido.

Los resultados obtenidos en el presente estudio y los reportados por varios investigadores [19,102,113,115], realizados en condiciones experimentales y de operación similares a las del presente estudio, muestran que la sensibilidad y resolución espacial del equipo SRET es función de la configuración y características de la probeta del equipo. Así, resultados diferentes serán obtenidos utilizando diferentes equipos y probetas de medición del SRET.

Existe buena concordancia entre los resultados obtenidos mediante un método de remoción de material, una técnica electroquímica que mide directamente la corriente generada por un proceso anódico localizado (cronoamperometría) y una técnica electroquímica que mide indirectamente la corriente generada por un proceso anódico localizado (mediciones de SRET). Los resultados obtenidos indican que las mediciones realizadas por el SRET se pueden considerar como cuantitativas, sin embargo no proporcionan información del tamaño o geometría de la picadura.

En condiciones reales el valor del AMM no es constante debido a la perturbación de las distribuciones de corriente y potencial locales como resultado de la intrusión física de la punta de la probeta del SRET y al tamaño variable de los sitios anódicos localizados.

4.6 Sugerencias para Futuros Trabajos

- 1.- Realizar pruebas de calibración en electrólitos de similar conductividad pero con diferentes especies iónicas a fin de determinar el efecto del tipo de ion en la sensibilidad del equipo SRET.
- 2.- Realizar mediciones de SRET utilizando electrodos de plata en lugar de los de platino en soluciones conteniendo cloruros debido a la probada estabilidad del par redox Ag/AgCl.
- 3.- Realizar mediciones utilizando la Técnica de Barrido con Electrodo Vibratorio (SVET, por sus siglas en inglés), la cual en teoría tiene una mayor sensibilidad y resolución que el SRET.

BIBLIOGRAFÍA

1. U.R.Evans, "Metallic Corrosion, Passivity and Protection", (1946), E. Arnold and Co., London.
2. J.K. Rice, (1954), Corrosion-NACE, Vol.10, No. 25.
3. I.L. Rosenfeld and I.S. Danilov; "Electrochemical Aspects of Pitting Corrosion", (1967), Corrosion Science, Vol.7, p.129.
4. H.S. Isaacs and G. Kissel, "Surface Preparation and Pit Propagation in Stainless Steels", (1972), J. Electrochem. Soc., Vol. 119, No. 12, p. 1628.
5. R.M. Johnston, C.P. Lloyd and N. With, (1973), Australasian Corrosion Engineering, Vol. 17, No.7.
6. L.F. Jaffe and R. Nuccitelli, "An Ultrasensitive Vibrating Probe for Measuring Steady Extracellular Currents", (1974), The Journal of Cell Biology, Vol.63, p. 614.
7. K.J. Bhansali and M.T. Hepworth, (1974), Journal of Physics E: Scientific Instruments, 7, 618.
8. L.J. Gainer and G.R. Wallwork, (1979), Corrosion-NACE, Vol. 35, No. 61.
9. H.S. Isaacs and B. Vyas, "Scanning Reference Electrode Techniques in Localised Corrosion, in Electrochemical Corrosion testing", (1981), ASTM STP 727, p. 3, F. Mansfeld and U. Bertocci eds.
10. G. Pallos and G.R. Wallwork, (1982), Corrosion-NACE, Vol.38, No.305.
11. C.D.S. Tuck, "The Use of Micro-electrodes in the Study of Localised Corrosion in Aluminium Alloys ", (1983), Corrosion Science, Vol. 23, No. 4, p. 379.
12. H.S. Isaacs, "The localised Breakdown and Repair of Passive Surfaces during Pitting", (1989) Corrosion Science, Vol. 29, No. 2/3, p. 313.
13. S.J. Bates, S.R. Gosden and D.A. Sargeant, "Design and development of Scanning Reference Electrode Technique for investigation of pitting corrosion in FV 448 turbine disc steel", (1989) Materials Science and Technology, Vol. 5, p. 356.
14. D.A. Sargeant, J.G.C. Hainse and S. Bates, " Microcomputer controlled scanning reference electrode apparatus developed to study pitting corrosion of gas turbine disc materials ", (1989), Materials Science and Technology, Vol. 5, p. 487, 489.
15. D.A. Sargeant, C. Ford and J.R. Corderoy, (1991), Corrosion Prevention and Control, Vol. 38, No. 12.

16. K.R. Trethewey, D.A. Sargeant, D.J. Marsh and A.A. Tamimi; "Application of the Scanning Reference Electrode Technique to localised corrosion", (1993) *Corrosion Science*, Vol. 35, Nos. 1-4, p.127.
17. M.D. Danford, "Study of Localised Corrosion of Aluminum Alloys by the Scanning Reference Electrode Technique", (1995), NASA Technical Paper 3562, MSFC, Alabama.
18. H.N. McMurray, S.R. Magill and B.D. Jeffs "Scanning Reference Electrode Technique as a tool for investigating localised corrosion phenomena in galvanised steels", (1996), *Iron and Steelmaking*, Vol. 23, No.2, p 183.
19. K.R. Trethewey, D.J. Marsh and D.A. Sargeant, "Quantitative Measurements of Localised Corrosion Using the Scanning Reference Electrode Technique", (1994), *CORROSION-NACE 94*, Paper no. 317.
20. J. Newman, "Mass Transport and Potential distribution in the Geometries of Localised Corrosion, in *Advances in Localised Corrosion*", (1990), NACE-9, H. Issacs, U. Bertocci, J. Kruguer and S. Smialowska Editors.
21. H.N. McMurray and D.A. Worsley, "Scanning Electrochemical Techniques for the Study of Localised Metallic Corrosion", (1997), in *Research in Chemical Kinetics*, Vol. 4, p. 149, Compton & Hancock eds. Blackwell Science Ltd.
22. C.W. Hronsky and D.J. Duquette, (1982); *Corrosion-NACE*, Vol. 38, p. 63.
23. A.J. Sedriks, "Corrosion of Stainless Steels", (1996), second edition, John Wiley & Sons, Inc., USA.
24. P. Marshall, "AUSTENITIC STAINLESS STEELS, Microstructure and Mechanical Properties", (1984), Elsevier Applied Science Publishers LTD, England.
25. F. Mansfeld, R. Tsai, H. Shih, B. Little, R. Ray and P. Wagner, " Results of exposure of stainless steels and titanium to natural seawater", (1990), *CORROSION-NACE 90*, paper No. 190.
26. O.P. Gartland, "Aspects of testing stainless steels for seawater applications", (1991), *Marine and Microbial Corrosion*, (Stockholm, Sweden), p. 134.
27. J.O'M. Bockris and A.K. Reddy, (1970), "Modern Electrochemistry Vol. 2" Plenum Press, USA.
28. L.L. Shreir, (1976), "CORROSION Volume 1" second edition, Newnes-Butterworths, London U.K.
29. M.G. Fontana and N.D. Greene, (1978) "Corrosion Engineering", McGraw Hill, New York.

30. M. Pourbaix, "On the Mechanisms, Teaching, and Research in Localised Corrosion", (1984), *Journal of Electrochemical Society*, Vol.131, No. 8.
31. H. Böhni; "Localised corrosion- Mechanisms and methods", (1992), *Materials Science Forum Vols. 111-112*, p. 401, Trans Tech Publications Switzerland.
32. J. Kruger; In "Passivity and its breakdown on iron base alloys", (1976), USA_Japan Seminar, p.91, R.W. Staehle and H. Okuda editors, NACE.
33. J.R. Galvele; "Present state of understanding of the breakdown of passivity and repassivation", (1978), In *Passivity of metals*, p. 285, Frankenthal and Kruger Eds, Electrochemical Society.
34. H. Böhni; "Localised corrosion in corrosion mechanisms", (1987), p. 285, Mansfeld and Dekker Eds.
35. N.D. Tomashov, (1964), *Corrosion NACE*, Vol. 20, p. 1667.
36. Szklarska-Smialowska and M. Janik-Czachor, (1967), *Corrosion Science*, Vol. 7, p. 65.
37. I. Graz, H. Worch and W.Schatt, (1969), *Corrosion Science*, Vol.9, p. 71.
38. M.H. Dean and U. Stimming, (1989), *Corrosion Science*, Vol. 29, p. 199.
39. Ferreira, Hakaki, Simões and Da Cunha Belo, (2000) Paper No. 08 In 7th International Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Science.
40. Erwan le Roy, EunAe Cho (2000), Paper No. 140, In 7th International Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Science.
41. Komachi U. and Y. Katada (2000) Paper No. 106, In 7th International Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Science.
42. D.D. Macdonald, (1992), *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 139, p.3434.
43. A.J. Sedriks, (1989), *Corrosion - NACE*, Vol. 45, p. 510.
44. R. Djoudjou, C.Lemaitre and G. Beranger, (1993), *Corrosion Reviews*, Vol. 11, p. 157.
45. G.T. Burstein, P.C. Pistorius and S.P. Mattin, " The Nucleation and Growth of Corrosion Pits on Stainless Steel" , (1993), *Corrosion Science*, Vol. 35, No. 1-4, p. 57.
46. P.C. Pistorius and G.T. Burstein, "Detailed investigation of current transients from metastable pitting events on stainless steel – the transition to stability", (1992), *Materials Science Forum*, Vols. 111 – 112, p. 429.
47. A.J. Sedriks, (1990), in *Advances in Localised Corrosion (NACE-9)*, H.S. Isaacs, U. Bertocci, J. Kruger Eds. p. 253.

48. M.B. Ives and S.C. Srivastava, (1990) in *Advances in Localised Corrosion (NACE-9)*, H.S. Isaacs, U. Bertocci, J. Kruger Eds. p. 295.
49. S.C. Srivastava and M.B. Ives, (1987), *Corrosion-NACE*, Vol. 43, p. 687.
50. B. Baroux and D. Gorse, (1994), in *Modelling Aqueous Corrosion*, K.R. Tretheway, P.R. Roberge Eds., Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, p. 161.
51. J.E. Castle and R. Ke, (1990), *Corrosion Science*, Vol. 30, p. 409.
52. V. Scotto, G. Ventura and E. Traverso, (1979), *Corrosion Science*, Vol. 19, p. 237.
53. J. Stewart and D.E. Williams, (1992), *Corrosion Science*, Vol. 33, p. 457.
54. G. Wranglén, (1974), *Corrosion Science*, Vol. 14, p. 331.
55. G.S. Eklund, (1974), *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 121, p. 467.
56. M.A. Baker and J.E. Castle, (1992), *Corrosion Science*, Vol. 33, p. 1295.
57. M.A. Baker and J.E. Castle, (1993), *Corrosion Science*, Vol. 34, p. 667.
58. H.W. Pickering, "The significance of the local electrode potential within pits, crevices and cracks", (1989), *Corrosion Science*, Vol. 29, No. 2/3, p. 325.
59. T. Suzuki, M. Yamabe and Y. Kitamura, "Composition of an Anolyte Pit Anode of Austenitic Stainless Steel in Chloride Solution", (1973), *Corrosion-NACE*, Vol. 29, No. 1, p.18.
60. J.R. Galvele, (1976), *J. Electrochem. Soc.* Vol. 123, p. 464.
61. J.R. Galvele, (1981), *Corrosion Science*, Vol. 21, p. 551.
62. T.R Beck and S.G. Chan, (1981), *Corrosion-NACE*, Vol. 37, p. 665.
63. G.S. Frankel, L. Stockert, F. Hunkeler and H. Boehni, *Corrosion-NACE*, Vol. 43, p. 429, 1987.
64. H.W. Pickering and R.P. Frankenthal, (1974), in *Localised Corrosion*, NACE Houston, p. 252.
65. J.W. Oldfield and W.H. Sutton, "Crevice corrosion of stainless steels. 1. A mathematical model", (1978), *British Corrosion J.*, Vol. 13, No. 1, p. 13.
66. M. Hubbell, C. Price and R. Heidersbach, "Crevice and pitting corrosion tests for stainless steels: A comparison of short-term tests with longer exposures", (1985), *Laboratory Corrosion Test and Standards*, ASTM STP 866, p. 324, G.S. Haynes and R. Baboian, Eds., Philadelphia.
67. U.R. Evans, "The corrosion and oxidation of metals", (1960), 862; London, Edward Arnold.
68. H.S. Isaacs, (1971), *Int. Conf. on Localised Corrosion*, Williamsburg, Virginia.

69. K.R. Trethewey, D.A. Sargeant, D.J. Marsh and S. Haines, "New Methods of Quantitative Analysis of Localised Corrosion Using Scanning Electrochemical Probes", (1994) in *Modelling Aqueous Corrosion: From individual Pits to System management*, p. 417, eds. K.R. Trethewey and P.R. Roberge, Kluwer Academic Press.
70. R. Akid, "Localised Corrosion: A new evaluation approach", (1995), *Materials World*, November, p. 522.
71. H.S. Isaacs, "Initiation of Stress Corrosion Cracking of sensitised type 304 Stainless Steel in Dilute Thiosulfate Solution", (1988), *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 135, No. 9, p. 2180.
72. Xiang-chun Jiang, T. Yoshimura, and Y. Ishikawa, "Investigation of Alpha Prime Precipitation in Aged Duplex Stainless Steel", (1992), *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 139, No. 4, p. 1001.
73. W.P. Iverson, (1968), *J. Electrochem. Soc.* 115, 6, p. 617.
74. V.A. Tyagai, (1971), *Electrochim. Acta* 16, 10, p. 1647-1654.
75. V.A. Tyagai, (1974), *Elektrokhimiya* 10,1, p. 3-24.
76. G. Blanc, C. Gabrielli, M. Keddam and C.R. Hebd. (1976), *Seances Acad. Sci.* 283C, 4, p. 107-110.
77. G. Blanc, C. Gabrielli, M. Ksouri and R. Wiat, (1978), *Electrochim. Acta* 23, 4, p. 337-340.
78. K. Hladky and J.L. Dawson, (1981), *Corros. Sci.* 21, 4, p. 317-322.
79. J.L. Dawson, "Corrosion Monitoring of Steel in Concrete", (1983), *Proc. Corrosion of Reinforcement in Concrete Construction*, held June 13-15, 1983 (London, UK: Ellis Horwood), p. 175-191.
80. J.L. Dawson, K. Hladky and D.A. Eden, "Electrochemical Noise – Some New Developments in Corrosion Monitoring", (1983), *Proc. of the Conf. UK Corrosion '83*, held Nov. 16-17, 1983 (Birmingham, UK: Institute of Corrosion), p. 99-108.
81. U. Bertocci, J.L. Mullen and Y.-X. Ye, "Electrochemical Noise Measurements for the Study of Localized Corrosion and Passivity Breakdown", (1983), *Proc. Passivity of Metals and Semiconductors*, held May 30 – June 3, 1983 (Bombannes, France: Elsevier Science Publishers), p. 229-234.
82. C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam and H. Takenouti, "Application of Electrochemical Noise Measurements to the Study of Localized and Uniform Corrosions", (1985),

- Proc. 8th European Congress on Corrosion, paper no. 37, vol. 2, held Nov. 19-21, 1985 (Paris, France: Centre Francais de la Corrosion).
83. J. Stewart and D.E. Williams, (1992), *Corros. Sci.* 33, 3, p. 457 – 474.
 84. D.A. Eden, D.G. John and J.L. Dawson, UK Patent 8611518 (1986), US Patent 5139627 (filed 1987, granted 1992).
 85. S. Turgoose and R.A. Cottis, *Corrosion Testing Made Easy: Electrochemical Impedance and Noise*, (2000), (Houston, TX: NACE).
 86. R.A. Cottis, "Interpretation of Electrochemical Noise Data", *Corrosion NACE*, Vol. 57, No. 3, p 265-266.
 87. John L. Dawson, "Electrochemical Noise Measurement: The Definitive In-Situ Technique for Corrosion Applications?", *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*, ASTM STP 1277, (1996), Jeffery R. Kearns, John R. Scully, Pierre R. Roberge, David L. Reichert, and L. Dawson, Eds., American Society for Testing and Materials, pp. 3-35.
 88. C.C. Shint, "Flow Affected Corrosion – Laboratory Studies and Models", (1991), Ph. D. thesis, University of Manchester.
 89. E.H. de S. Cavalcanti, "Electron Optical and Electrochemical Observations of Stainless Steels", (1984), Ph.D. thesis, University of Manchester.
 90. S.P. Mattin and G.T. Burstein, in *Progress in the Understanding and Prevention of Corrosion, Vol. 2, Proceedings of the 10th European Corrosion Congress*, (1993), Institute of Materials, London, p. 1109.
 91. G.T. Burnstein, P.C. Pistorius and S.P. Mattin, (1993), *Corrosion Science*, Vol. 35, p. 57.
 92. G.T. Burstein and S.P. Mattin, (1992), *Phil. Mag. Letters*. Vol. 66, p. 127.
 93. J.L. Dawson and M.G.S. Ferreira, (1986), *Corrosion Science*, Vol. 26, p. 1009.
 94. N. Sato, (1976), *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 123, p. 1197.
 95. T. Okada, (1993), *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 105, p. 1261.
 96. A.M.P. Simoes and M.G.S. Ferreira, (1987), *British Corrosion Journal*, Vol. 27, p.21.
 97. A.M.P. Simoes and M.G.S. Ferreira, in *Proceedings of the 10th International Congress on Metal Corrosion*, Vol. IV, *Key Engineering Materials*, Vols. 20-28, 1988, p. 3125.
 98. I.A. Al-Zanki, "The Application of Electrochemical Noise to the Monitoring of Corrosion," (1989), Ph.D. thesis, University of Manchester.
 99. M.G.S. Ferreira and A.M.P. Simoes, (1986), *Materials Science Forum*, Vol. 8, p. 373.

100. S. Zhou and A. Turnbull, "Influence of pitting on Fatigue life of Turbine Steel", (1999), *Fatigue Fract. Engng. Mater. Struct.*, Vol. 22, p. 1083.
101. S. Zhou and A. Turnbull, "Development of a Pre-pitting procedure for Turbine disc Steel", (1999), NPL Report.
102. J. González-Sánchez, "Corrosion fatigue initiation in stainless steels: The scanning reference electrode technique", (2002), Ph.D. thesis, Sheffield Hallam University.
103. G.F. Vander Voort, "The Metallography of Stainless Steels", (1989), *Journal of Metals*, Vol. 41, No.3, March, p. 6.
104. *Metallography and Microstructures*, Vol. 9, ASM Handbook, ASM international, (1985), p. 439.
105. Designation: E 112 – 88, Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. Lineal Intercept Procedure.
106. R. Akid and M. Garma, Scanning Vibrating Reference Electrode Technique: A Calibration Study to Evaluate the Optimum Parameters for Maximum Signal Detection of Point Source Activity. (2005), *Electrochimica Acta*. 49, 2871-2879.
107. *Metals Handbook Vol. 8 Mechanical Testing*, Ninth Edition, p.91.
108. K.R. Trethewey, D.A. Sargeant, D.J. Marsh and S. Haines, "New Methods of Quantitative Analysis of Localised Corrosion Using Scanning Electrochemical Probes", (1994), Royal Naval Engineering, Manadon, Plymouth, Princeton Applied Research, SRET Application Note 8.
109. S.J. Badger, S.B. Lyon and S. Turgoose, "Modeling the Twin Platinum Probe Scanning Electrode Response", (1998), *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 154, No. 12, p. 4074.
110. S.J. Badger, "Application of the Scanning Reference Electrode Technique to Localised Corrosion", (1999), Ph.D. Thesis, University of Manchester Institute of Science and Technology.
111. D.A. Sargeant, K.R. Trethewey and D. Marsh, "The Scanning Reference Electrode Technique (SRET) Apparatus-Differential Probe Design and System Calibration Criteria", (February 1992), Royal Naval Engineering College, Manadon, Plymouth, Report No. RNEC-RR-92003.
112. D.A. Sargeant, K.R. Trethewey, D. Marsh and N.X. Randall, "Experimentally Derived Correction Factors for the Quantification of Results from the Scanning Reference Electrode Apparatus", (September 1991), Royal Naval Engineering College, Manadon, Plymouth, Report No. RNEC-RR-91019.

113. H.N. McMurray, "Localised corrosion behaviour in Aluminium-Zinc alloy coatings investigated using the scanning reference electrode technique", (2001), CORROSION-NACE Vol. 57, No. 4, pp. 313-322.
114. S.M. Powell, H.N. McMurray, and D.A. Worsley, (1999), Corrosion 55, p. 1, 0,40.
115. S.M. Powell, H.N. McMurray and D.A. Worsley, In Proceeding of the 54th Annual Conference and Exposition, San Antonio Texas 1999, paper No. 211C. Corrosion 99, paper 211.
116. D.A. Sargeant, S. Haines, K.R. Trethewey and D. Marsh, "Towards a Fully Quantitative Scanning Reference Electrode Technique – Ions Selectivity Effects", (April 1993), Royal Naval Engineering College, Manadon, Plymouth, Report No. RNEC-RR-93007.
117. O. Hagerup and O. Strandmyr, "Field experience with stainless steel materials in seawater systems", (1998), CORROSION-NACE 98, paper No. 707.
118. J. Olsson and M. Liljas; "60 Years of Duplex stainless steel applications". CORROSION-NACE94, paper No. 395.
119. B. Little, P. Wagner and F. Mansfeld, "Electrochemical Behaviour of Stainless Steels in Natural Seawater", (1990), CORROSION-NACE 90, paper No. 150.
120. D.E. Williams, C. Westcott and M. Fleischmann, "Stochastic models of pitting corrosion of stainless steels", (1985), Tesis de Maestría, Journal of Electrochemical Society, Vol. 132, No.8, p 1796.
121. N. Acuña, "Corrosión de un acero inoxidable de uso Marino-Industrial (316L) en el Golfo de México: Estudio comparativo", Tesis de maestría, (1998), Universidad Nacional Autónoma de México.
122. A.J. Sedriks; "New Stainless Steel for Seawater Service", (1989), Corrosion, Vol. 46, NACE, p.510.
123. T. Suter, E.G. Webb, H. Ovni and R.C. Alkire, "Pit initiation on stainless steels in 1M NaCl with and without mechanical stress", (2001), Journal of The Electrochemical Society, 148 (5) B174-B185.
124. N. Acuña and G. Hernandez. "Corrosion Resistance of UNS S31603 Stainless Steel in the Gulf of Mexico", (1998), Corrosion Reviews, 16 (4), 375.
125. J. Leonard, C. Lemaitre, M. Ghiazza and D. Festy. "Aging influence of pitting resistance of 316L stainless steels in seawater: statical studies", (July 1993), Progress in understanding and prevention of corrosion, vol. II, Barcelona Spain, The Institute of Materials, London UK, pp. 983-988.

126. P. Wagner and B. Little; "Impact of alloying on microbiologically influenced corrosion – a review", (1993), M.P. Vol. 32, NACE.
127. H.J. Zhang and S.C. Dexter, "Effect of biofilm on crevice corrosion of stainless steels alloys in coastal seawater", (1993), 12th International Corrosion Congress, NACE, Sep.
128. C. Compere, P. Jaffre and D. Festy, "Ageing of 316L stainless steels in seawater statical study on relationship between open circuit potential, exposure time and pitting potential", (1995), Proceedings of International Congress, Orlando Florida, NACE.
129. Z. Szklarska-Smialowska, "The Pitting of Iron-Chromium-Nickel Alloys," (1974), in Localised corrosion, NACE, Houston Texas, p.312.
130. R.C. Newman and E.M. Franz, "Growth and Repassivation of Single Corrosion Pits in Stainless Steel", CORROSION-NACE, Vol. 40, No. 7, p. 325, Julio 1984.
131. Szklarska-Smialowska, (1971), Pitting Corrosion of metals, p.114.
132. Susan M. Libes, An introduction to marine biogeochemistry, Ed. John Wiley & Sons, Inc., p 25.
133. Y. Hisamatsu, T. Yoshii and Y. Matsamura, (1994), in: B.F. Brown, J. Kruger, R.W. Staehle (Eds.), Localised Corrosion, NACE-3. NACE, Houston, p.427.
134. N. Sato, (1982), J. Electrochem. Soc. 129, 225.
135. N. Sato, (1982), J. Electrochem. Soc. 129, 260.
136. P.C. Pistorius and G.T. Burstein, (1992), Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 341, 531.
137. N.J. Laycock and R.C. Newman, (1995), Materials Science Forum 192 4, 649.
138. D.E. Williams, C. Westcott and M. Fleischmann, in: A. Turnbull (Ed.), Corrosion Chemistry Within Pits, Crevices and Cracks. HMSO, London, 1987, p. 61.
139. L. Stockert and H. Boehni, "Metastable Pitting Processes and Crevice Corrosion on Stainless Steels", (1990), in Advances in Localized Corrosion (Houston, TX: NACE International), p. 467-473.
140. N.J. Laycock, J. Stewart and R.C. Newman, (1997), Corros. Sci. 39, p. 1, 791.
141. E. Alfonsson, Corrosion of stainless steels, general introduction, Avesta Sheffield Corrosion Handbook for Stainless Steels, Avesta Sheffield AB, Stockholm, (1994), pp. 9-17.
142. P.T. Jakobsen and E. Maahn, Temperature and potential dependence of crevice corrosion of AISI 316 stainless steel, (2001), Corrosion Science 43, p.1693-1709.

143. Handbook, Volume 13A, Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection. ASM Internacional, The Materials Information Company, (2003), p 209.
144. Anees U. Malik and Saleh A. Al-Fozan, Pitting Behaviour of Type 316L S.S in Arabian Gulf Seawater, Issued as Technical Report No. SWCC (RDC)-22, (October 1992), p. 792-815.
145. K.R. Trethewey, D.A. Sargeant, D.J. Marsh and A.A. Tamimi, "Applications of the Scanning Reference Electrode Technique to Localized Corrosion", (Advances in Corrosion and Protection, Manchester UK, University of Manchester Institute of Science and Technology, 1992).
146. D.A. Sargeant, S. Haines, K.R. Trethewey and D. Marsh, "Towards a Fully Quantitative Scanning Reference Electrode Technique – Effects of Scanning Probe Geometry and materials", (February 1993), Royal Naval Engineering College, Manadon, Plymouth, Report No. RNEC-RR-19004.
147. H. Strehblow, "Mechanisms of Pitting Corrosion", in Corrosion, mechanisms in Theory and Practice, (1995), P. Marcus and J. Ordar editors, p. 201.
148. H.J. Eyring, (1970), Physical Chemistry, vol. 9A (New York, NY: Academic Press), p. 359.

FE DE ERRATAS

Por contener la tesis "*Estudio cuantitativo de la actividad electroquímica en procesos de corrosión localizada en aceros inoxidables en agua de mar mediante técnicas de barrido con microelectrodos de referencia*" algunos errores, se procede a su corrección según el siguiente detalle:

- En la página 89, 91, 95, 198 y 201 donde dice "...ecuación 2.5..." debe decir "...ecuación 1.5...".
- En la página 95 donde dice "...ecuación 4.3..." debe decir "...ecuación 3.3...".
- En la página 97, 101 y 104 donde dice "...ecuación 2.4..." debe decir "...ecuación 1.4...".
- En la página 99 donde dice "Figuras 4.25d-f..." debe decir "Figuras 3.25d-f...".
- En la página 100 donde dice "Figuras 4.25g-i..." debe decir "Figuras 3.25g-i...".
- En la página 114 donde dice "Figura 4.33" debe decir "Figura 3.33".
- En la página 120 donde dice "La DENSIDAD DE CORRIENTE generada..." debe decir "La CORRIENTE generada...".
- En la página 125 donde dice "...por DEBAJO del potencial de picado,..." debe decir "...por ARRIBA del potencial de picado,...".