



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERIA**

**CORROSION E INHIBICION SOBRE ACERO,
COBRE Y ALEACIONES EN SOLUCION
REFRIGERANTE DE BROMURO DE LITIO
EMPLEADA EN BOMBAS DE CALOR**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERIA

INGENIERIA QUIMICA - CORROSION

P R E S E N T A:

ESTEBAN MARTINEZ MEZA

TUTOR:

JORGE URUCHURTU CHAVARIN

2011



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: DR. JOSE GONZALO GONZALEZ RODRIGUEZ

Secretario: DR. PEDRO ROQUERO TEJEDA

1er. Vocal: DR. JOSE MARIA MALO TAMAYO

1er. Suplente: DRA. ELSA CARMINA MENCHACA CAMPOS

2do. Suplente: DR. JORGE URUCHURTU CHAVARIN

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

UNIVERSIDAD AUTONOMA DEL ESTADO DE MORELOS, CIICAp

TUTOR DE TESIS:

JORGE URUCHURTU CHAVARIN

FIRMA

(Segunda hoja)

Porque mi boca dice la verdad, y mis labios abominan la impiedad. Justas son todas las razones de mi boca: nada hay en ellas perverso ni torcido; todas son clara para el que entiende y rectas para los que ha hallado sabiduría. Recibid mi enseñanza antes que la plata, y ciencia antes que el oro puro; porque mejor es la sabiduría que las perlas, y no hay cosa deseable que se le pueda comparar.

Proverbios 8:7-11

CONTENIDO

Agradecimientos.....	V
Justificación.....	VI
Hipótesis.....	VI
Objetivo.....	VI
Resumen.....	VII
Abstract.....	VIII
Glosario.....	IX
1. Capítulo No. 1	
Introducción.....	1
1.1. Fundamentos	1
1.2. Termodinámica y Cinética de un proceso de corrosión.....	2
1.2.1. La termodinámica de corrosión.....	2
1.2.2. Cinética de la corrosión.....	3
1.2.2.1. Cinética de un electrodo en equilibrio.....	4
1.2.3 Polarización.....	4
1.2.3.1 Polarización por activación.....	5
1.2.3.2 Polarización por concentración.....	7
1.2.3.3 Polarización por caída de potencial.....	8
1.3. Diagramas de polarización.....	8
1.4. Espectroscopia de Impedancia.....	10
1.5. Ruido Electroquímico.....	14
1.6. Inhibidores de corrosión	15
1.6.1. Inhibidores catódicos.....	15
1.6.2. Inhibidores anódicos.....	15
1.7. Química del litio.....	17
1.8. Bombas de calor.....	19
1.8.1. Funcionamiento.....	19
1.8.2. Antecedente.....	20
2. Capítulo No. 2	
Método Experimental	23
2.1. Materiales y soluciones.....	23
2.2. Pruebas electroquímicas.....	24
3. Capítulo No. 3	
Resultados.....	28
3.1. Curvas de polarización.....	28
3.1.1. Acero al carbón.....	28
3.1.1.1. Acero al carbón-Bromuro de Litio 40%.....	28
3.1.1.2. Acero al carbón-Bromuro de Litio 53%.....	30
3.1.1.3. Acero al carbón-Bromuro de Litio 60%.....	31
3.1.1.4. Rapidez de corrosión del acero al carbón.....	33
3.1.2. Acero inoxidable 304.....	34
3.1.2.1. Acero inoxidable 304-Bromuro de Litio 40%.....	34
3.1.2.2. Acero inoxidable 304-Bromuro de Litio 53%.....	36
3.1.2.3. Acero inoxidable 304-Bromuro de Litio 60%.....	39

3.1.2.4.	Rapidez de disolución acero inoxidable 304.....	41
3.1.3.	Acero inoxidable 316.....	43
3.1.3.1.	Acero inoxidable 316-Bromuro de Litio 40%.....	43
3.1.3.2.	Acero inoxidable 316-Bromuro de Litio 53%.....	45
3.1.3.3.	Acero inoxidable 316-Bromuro de Litio 60%.....	47
3.1.3.4.	Rapidez de disolución acero inoxidable 316.....	49
3.1.4.	Cobre.....	51
3.1.4.1.	Cobre-Bromuro de Litio 40%.....	51
3.1.4.2.	Cobre-Bromuro de Litio 53%.....	52
3.1.4.3.	Cobre-Bromuro de Litio 60%.....	54
3.1.4.4.	Rapidez de disolución cobre.....	55
3.1.5.	90% Cu-10% Ni (Cuproníquel 90/10).....	57
3.1.5.1.	Cuproníquel 90/10-Bromuro de Litio 40%.....	57
3.1.5.2.	Cuproníquel 90/10 Bromuro de Litio 53%.....	58
3.1.5.2.1.	Cuproníquel 90/10-Bromuro de Litio 53% (45°C).....	61
3.1.5.3.	Cuproníquel 90/10-Bromuro de Litio 60%.....	62
3.1.5.4.	Rapidez de disolución cuproníquel 90/10.....	64
3.2.	Curvas de polarización cíclicas.....	65
3.2.1.	Acero al carbón-Bromuro de Litio 53%.....	65
3.2.2.	Acero inoxidable 304-Bromuro de Litio 53%.....	66
3.2.3.	Acero inoxidable 316-Bromuro de Litio 53%.....	68
3.2.4.	Cobre-Bromuro de Litio 53%.....	70
3.2.5.	Cuproníquel 90/10-Bromuro de Litio 53%.....	71
3.3.	Curvas de polarización (Inhibidor).....	73
3.3.1.	Acero al carbón-Bromuro de Litio 53%-LiNO ₃	73
3.3.2.	Cobre-Bromuro de Litio 53%-Li ₂ MoO ₄	75
3.4.	Espectroscopia de Impedancia.....	76
3.4.1.	Caracterización del comportamiento eléctrico sistema Cuproníquel 90/10- Bromuro de Litio 50%.....	76
3.5.	Ruido Electroquímico.....	82
3.5.1.	Registro de la señal de ruido sistema cuproníquel 90/10 Bromuro de Litio 50%.....	82
3.5.2.	Registro de la señal de ruido cuproníquel 90/10 en el generador de la bomba de calor.....	94
4.	Capítulo No. 4	
	Análisis de Resultados.....	97
4.1.	Acero al carbón.....	97
4.2.	Acero inoxidable 304 y 316.....	101
4.3.	Cobre.....	109
4.4.	Aleación 90% Cobre-10% Níquel.....	120
4.4.1.	Aleación 90% Cobre-10% Níquel en solución de Bromuro de Litio 50%.....	126
4.4.2.	Rapidez de disolución-aleación 90% Cobre-10% Níquel.....	135
4.4.3.	Observaciones.....	137
5.	Capítulo No. 5	
	Conclusiones.....	143

Apéndices

Apéndice A

Cálculo de la velocidad de rotación del electrodo.....144

Apéndice B

Cálculo de la energía libre de Gibbs.....145

Apéndice C

Propiedades fisicoquímicas de la solución H₂O-LiBr.....145

Apéndice D

Cálculo de la actividad de la solución H₂O-LiBr.....146**Bibliografía**.....148**Publicaciones**.....158

Agradecimientos

- Al Gran Arquitecto del Universo por la bella oportunidad de permitirme hacer realidad este proyecto largamente acariciado.
- A mis padres Heriberto y Alicia
- A mis hermanos Fidencio, Juan, Alma, Leticia, Lorenzo y Manuel
- A Lucía
- A León Felipe y Berenice
- A mi Asesor, Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín
- Al Concejo Nacional de Ciencia y Tecnología
- A la Universidad Nacional Autónoma de México
- Y a todos aquellos que de una u otra forma contribuyeron a enriquecer con su opinión y su crítica este trabajo, a todos mis más sinceros agradecimientos.

JUSTIFICACION

Este proyecto se llevó a cabo con la finalidad de encontrar una alternativa confiable y económica para ser utilizada como elemento estructural en una bomba de calor por absorción. El fenómeno de la corrosión en el acero, el cobre y sus aleaciones en presencia de bromuros, a la fecha, ha recibido poca atención. Además, mucha de la información disponible con respecto al cobre y cuproníquel, de acuerdo a los resultados de esta investigación, ha sido mal interpretada, es contradictoria e inconsistente.

Generalmente, la mayoría de los trabajos de investigación relacionados con este tema han obtenido resultados por medio de curvas de polarización, por lo que otras técnicas electroquímicas con capacidad para monitorear el proceso y aportar valiosa información han sido mal aprovechadas.

HIPOTESIS

La solución de bromuro de litio es un agente altamente agresivo con los elementos estructurales de las bombas de calor. El acero inoxidable como principal elemento de diseño en estos equipos es sensible a la acción de esta sustancia.

Debido a que la evolución de hidrógeno no forma parte de la termodinámica de disolución del cobre y cuproníquel en las condiciones de operación de una bomba de calor por absorción, estos metales deben exhibir un comportamiento satisfactorio; con una cinética de disolución lenta, controlada probablemente por transferencia de masa, su comportamiento debe ser mejor que el observado en el acero.

OBJETIVO

El propósito de este trabajo de investigación es estimar a nivel laboratorio, utilizando técnicas electroquímicas, el comportamiento de los materiales propuestos en este proyecto bajo diferentes condiciones de operación, en una solución de bromuro de litio. Explicar el desempeño del acero al carbón y del cobre en presencia de un agente inhibidor, bajo diferentes condiciones de operación y concentración; así mismo, evaluar la efectividad del inhibidor.

Finalmente, seleccionar el metal más apropiado y proponer un mecanismo de disolución en condiciones similares a las encontradas en una bomba de calor por absorción.

Resumen

Debido a sus propiedades termodinámicas, la solución agua bromuro de litio es apreciada como fluido de trabajo en bombas de calor por absorción. Sin embargo, ésta es muy agresiva con los elementos estructurales del equipo.

Con ayuda de curvas de polarización investigué, bajo diferentes condiciones, el comportamiento del acero inoxidable 304 y 316, acero al carbón, cobre y cuproníquel.

Observé, en el rango analizado, que la cinética del acero inoxidable, en general, fue la mejor, sin embargo, en presencia de oxígeno la corrosión localizada es inminente principalmente, en la solución al 53 por ciento. En ausencia del agente oxidante estos metales no pasivan de manera espontánea, comportándose como el acero ordinario.

Determiné el comportamiento del acero al carbón y del cobre en presencia de un inhibidor, buscando una alternativa viable y económica, sin embargo, su desempeño se comprometió.

En condiciones reductoras el desempeño del cuproníquel mejoró sustancialmente, debido principalmente a la presencia del níquel, siendo incluso, en algunas condiciones, superior al del acero inoxidable.

El comportamiento del cuproníquel lo determiné en condiciones estáticas y dinámicas, equivalentes a las encontradas en el generador de una bomba de calor; utilizando diferentes técnicas electroquímicas obtuve una cinética de disolución similar, señalando un desempeño excelente en el sistema.

Determiné, en presencia de bromuros, el mecanismo de disolución del cobre y del cuproníquel; proponiendo un circuito equivalente el cual, indica un mecanismo gobernado por un proceso interdependiente de transporte de masa y transferencia de carga, siendo la difusión del oxígeno el paso limitante.

Abstract

Due to its thermodynamic properties, the lithium bromide - water solution is appreciated as the working fluid in absorption heat pumps. However, it is very aggressive with the structural elements of the equipment.

Using polarization curves, I investigated the behavior of 304 and 316 stainless steel, carbon steel, copper and cupronickel under different conditions.

In the analyzed range, I generally observed that stainless steel kinetic was the best. However, in the presence of oxygen, localized corrosion is imminent, mainly in the 53 percent solution. In the absence of an oxidizing agent, these metals do not spontaneously passivate, behaving like ordinary steel.

I determined the behavior of carbon steel and copper in the presence of an inhibitor, looking for a viable and economical alternative, however, its behavior was poor.

Under reducing conditions cupronickel performance improved significantly, due mainly to the presence of nickel, being even, in some conditions, superior than that of stainless steel.

Cupronickel behavior was determined under both static and dynamic conditions, equivalent to those found in the generator of a heat pump. The use of different electrochemical techniques resulted in similar dissolution kinetics, indicating an excellent performance in the system.

I determined, in the presence of bromides, the dissolution mechanism of copper and cupronickel, proposing an equivalent circuit which indicates a mechanism governed by an interdependent mass transport and charge transfer process, where the diffusion of oxygen is the limiting step.

GLOSARIO

Ácido: Es una sustancia que libera iones hidrógeno cuando se disuelve en agua.

Activación: Es el cambio de una superficie pasiva de una metal a un estado químicamente activo.

Actividad (ion): Es la concentración del ion corregida para desviaciones del comportamiento ideal. Es la concentración multiplicada por el coeficiente de actividad.

Actividad: Es una medida del potencial químico de una sustancia, donde el potencial químico no es igual a la concentración, que permite relaciones matemáticas equivalentes a aquellas para sistemas ideales que son usadas para correlacionar cambios en una cantidad medida experimentalmente con cambios en el potencial químico.

Activo: Dirección negativa del potencial de electrodo, también usado para describir la corrosión y su rango de potencial asociado cuando el potencial de electrodo es más negativo que un rango adyacente deprimido (pasivo) de velocidad de corrosión.

Adsorción: Es el proceso químico que ocurre cuando líquidos gases o material suspendido se adhieren a la superficie de, o en los poros de, un medio adsorbente. La adsorción es un proceso físico que ocurre sin el concurso de una reacción química.

Agente oxidante: Es un compuesto que provoca oxidación con lo cual se reduce a sí mismo.

Angulo de fase: La medición del tiempo de retraso entre el pico de corriente y el de potencial para un sistema ac. Un ciclo ac es equivalente a 360° .

Anión: Es un ion cargado negativamente.

Ánodo: Es el electrodo de una celda electrolítica en el cual la oxidación es la reacción principal, los electrones fluyen lejos del ánodo en el circuito externo. Normalmente es el electrodo donde se presenta la corrosión y el lugar donde los iones metálicos entran en solución.

Caloría: La caloría media es 1/100 del calor requerido para elevar la temperatura de un gramo de agua de 0 a 100°C a una presión atmosférica constante. Es aproximadamente igual a la cantidad de calor requerido para incrementar 1 gr de agua 1°C . Una caloría es 4.186 joules.

Catión: Es un ion cargado positivamente.

Cátodo: Es el electrodo de una celda electroquímica en el cual la reducción es la reacción principal. Los electrones fluyen hacia el cátodo en el circuito externo.

Celda activo-pasiva: Es una celda de corrosión en la cual el ánodo es un metal en el estado activo y el cátodo es el mismo metal en el estado pasivo.

Celda de aeración: Es una celda de concentración de oxígeno; una celda electrolítica que resulta de la diferencia en oxígeno disuelto en dos puntos diferentes.

Celda de concentración: Una celda electrolítica, donde la fuerza electromotriz es provocada por una diferencia en la concentración de algún componente en el electrolito. Esta diferencia conduce a la formación de discretas regiones anódicas y catódicas.

Celda electroquímica: Es un sistema electroquímico que consiste de un ánodo y un cátodo en contacto metálico e inmersos en un electrolito (el ánodo y el cátodo pueden ser metales diferentes o de áreas disímiles sobre una misma superficie metálica)

Coefficiente de Actividad: Es la característica de una cantidad que expresa la desviación de una solución de un comportamiento termodinámico ideal; frecuentemente usado en conexión con electrolitos.

Coefficiente Stern-Geary: B volts, usados para calcular la corriente de corrosión a partir de la resistencia a la corrosión $i_{\text{corr}} = B/R_p$. El valor depende del mecanismo del proceso de corrosión.

Control por activación: Es el control de la velocidad de un proceso de electrodo debido a una lenta transferencia de carga a través de la interfase.

Control por difusión: Es el control de la velocidad de un proceso de electrodo por la difusión lenta de una especie reactiva a la superficie

Corrosión general: Es una forma de deterioro que es distribuida de manera más o menos uniforme sobre la superficie.

Corrosión localizada: Es la corrosión en sitios discretos; como picado o corrosión por crevice.

Corrosión por crevice: corrosión asociada a una pequeña grieta entre dos metales o bien entre un metal y su aislante. Normalmente ocurre en metales pasivos y esta asociado a cambios químicos (normalmente acidificación) en el crevice que conduce a un rompimiento de la película pasiva en el crevice.

Corrosión por picado: Corrosión ocurriendo en un sitio localizado, que conduce al picado con poca o nula corrosión fuera del orificio. Normalmente ocurre en metales pasivos. Y esta asociado con cambios locales en la química (normalmente acidificación) en el orificio.

Corrosión uniforme: Corrosión que procede aproximadamente a la misma velocidad en todos los puntos sobre la superficie de un metal.

Corrosión: Una reacción química o electroquímica entre un material, normalmente un metal, y su entorno que produce un deterioro en el material y sus propiedades.

Corrosividad: Es la tendencia de un ambiente a provocar corrosión en un sistema corrosivo dado.

Curva de polarización: Es una grafica de la densidad de corriente contra el potencial de electrodo para una combinación específica electrodo-electrolito.

Deionización: Es la remoción de todos los minerales ionizados y sales de una solución por un proceso de intercambio iónico a dos fases. Los iones cargados positivamente son removidos por una resina de intercambio catiónico en un intercambio con una cantidad químicamente equivalente de iones hidrógeno. Los iones cargados negativamente son removidos por una resina de intercambio aniónico en un intercambio con una cantidad químicamente equivalente de iones oxidrilo.

Densidad de corriente crítica anódica: Es la densidad de corriente anódica máxima observada en la región activa para un electrodo que exhibe un comportamiento activo-pasivo en un ambiente dado.

Densidad de corriente de intercambio(i_0): Es la velocidad de transferencia de carga por unidad de área cuando el electrodo alcanza un equilibrio dinámico, en su potencial reversible, en una solución; esto es, la velocidad de transferencia de carga anódica (oxidación) balancea la velocidad de transferencia de carga catódica (reducción)

Densidad de corriente límite: Es la densidad de corriente que corresponde a la velocidad de transferencia máxima que una especie particular puede sustentar como resultado de la limitación de la difusión.

Densidad de corriente: Es la corriente eléctrica a o de una unidad de área de la superficie de un electrodo.

Diagrama de Pourbaix: Es una representación gráfica que muestra regiones de estabilidad termodinámica de especies en un sistema metal-electrolito.

Diagrama Nyquist: Gráfica de la parte imaginaria de la impedancia o de la admitancia contra la parte real.

Diagramas Bode: Gráficas del módulo y ángulo de fase de la parte real e imaginaria contra el logaritmo de la frecuencia.

Difusión: Transporte de especies en solución debido a un gradiente de concentración.

Doble película: Es la interfase entre un electrodo o una partícula suspendida y un electrolito creada por una interacción carga-carga (separación de carga), lo que conduce a una alineación de iones de carga opuesta en la superficie del electrodo o partícula.

Dominio del tiempo: Esta relacionado a la representación de una señal en términos de los valores como una función del tiempo.

Ecuación de Nernst: Es una ecuación que expresa la exacta fuerza electromotriz de una celda electroquímica en términos de las actividades de los reactivos y productos de la celda.

Electrodo auxiliar: Es el electrodo de una celda electroquímica que utilizado para transferir corriente hacia o desde el electrodo de prueba, normalmente construido de un material inerte (platino o grafito)

Electrodo de referencia: Es un electrodo no polarizable de un potencial conocido y altamente reproducible.

Electrodo de trabajo: Es el electrodo espécimen o de prueba en una celda electroquímica.

Electrodo: Es un conductor a través del cual la corriente entra o sale de una celda electrolítica, en la cual hay un cambio de conducción por electrones a una conducción por partículas cargadas de materia o viceversa.

Electrolito: Es una sustancia no metálica que transporta una corriente eléctrica, o una sustancia, la cual, cuando se disuelve en agua se separa en iones los cuales pueden transportar una corriente eléctrica.

Electrón: Partícula fundamental encontrada en el átomo que transporta una carga negativa simple. Partícula subatómica que presenta una carga negativa de 4.8025×10^{-10} esu.

Energía libre de Gibbs: Es una función termodinámica, también llamada energía libre, entalpía libre o función de Gibbs.

Equilibrio: Estado en el cual la acción de fuerzas múltiples producen un estado estacionario.

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica: La frecuencia dependiente, factor de proporcionalidad, valor complejo E/I entre un potencial aplicado (o corriente) y la corriente (o potencial) de respuesta de una celda electroquímica. Este factor llega a ser la Impedancia cuando la perturbación y la respuesta están relacionados en forma lineal (el factor valor es independiente de la magnitud de la perturbación) y la respuesta es provocada solamente por la perturbación. El valor puede estar relacionado a la velocidad de corrosión cuando la medición es hecha en el potencial de corrosión.

Frecuencia angular: La frecuencia expresada en radianes por segundo = 2π veces la frecuencia.

Frecuencia: El numero de ciclos ac por segundo, en unidades de hertz o s^{-1} .

Fuerza electromotriz (fem): Es una lista de elementos arreglados de acuerdo con su potencial de electrodo estándar, con metales nobles como el oro siendo positivos y metales activos como el zinc siendo negativos.

Impedancia difusional: Una impedancia asociada con los cambios de concentración en la superficie de una especie electroactiva durante la medición ac.

Inhibidor anódico: Es una sustancia que reduce la velocidad de corrosión actuando sobre la reacción anódica (oxidación)

Inhibidor: Es una sustancia química o una combinación de sustancias que, cuando están presentes en una concentración y forma adecuadas en un ambiente previenen o reducen la corrosión.

Ion: Átomo a grupo de átomos que ha ganado o perdido uno o más de sus electrones y de esta manera transportan carga eléctrica.

LPR: Resistencia a la polarización lineal.

Metal de transición: Es un metal en el cual los niveles energéticos de los electrones disponibles están ocupados de tal forma que la banda “d” contiene menos que su máximo número de 10 electrones por átomo. Las propiedades distintivas de estos metales provienen a raíz de que los niveles energéticos “d” no están totalmente ocupados.

Noble: Es la dirección positiva del potencial de electrodo (se incrementa la capacidad oxidante)

Oxidación: Pérdida de electrones de un constituyente en una reacción química.

Pasivación: Es el proceso en la corrosión de un metal por el cual el metal llega a ser pasivo.

Pasividad: Es una condición en la cual un metal debido a una cubierta impermeable de óxido u otro compuesto, tiene un potencial que es mucho más positivo que el del metal en el estado activo.

Pasivo: Es el estado de la superficie de un metal caracterizado por una velocidad de corrosión baja en una región de potencial que es fuertemente oxidante para el metal.

Película: Es una delgada, no necesariamente visible, capa de material.

Pendiente Tafel: Es la pendiente de la porción de línea recta de una curva de polarización, normalmente ocurre a más de 50 mV del potencial a circuito abierto, cuando la curva es presentada en una gráfica semilogarítmica en términos de voltaje por ciclos logarítmicos de densidad de corriente (normalmente referido como voltios por década)

pH: Es una medida del grado de acidez o alcalinidad de una solución; es el logaritmo negativo de la actividad del ion hidrógeno.

Picado: Corrosión de la superficie de un metal continuado a un punto o a una pequeña superficie, que toma la forma de cavidad.

Polarización anódica: Es el cambio del potencial de electrodo en una dirección noble (positiva) debido a un flujo de corriente.

Polarización catódica: Es un cambio en el potencial de electrodo en la dirección activa (negativa) como resultado de un flujo de corriente.

Polarización lineal: Un método para obtener la resistencia a la polarización aplicando un pequeño barrido de potencial de baja amplitud en la vecindad del potencial de corrosión.

Polarización por concentración: Es la porción de la polarización de una celda producido por cambios en la concentración debido al paso de corriente a través del electrolito.

Polarización: Es el cambio del potencial de electrodo a circuito abierto como resultado del paso de una corriente.

Potencial a circuito abierto: Es el potencial de un electrodo medido con respecto a un electrodo de referencia u otro electrodo cuando no fluye corriente de él o hacia él.

Potencial crítico de picado: Es el potencial menos noble donde la corrosión por picado se inicia y se propaga.

Potencial de corrosión: Es el potencial de una superficie que se corroe en un electrolito con respecto a un electrodo de referencia bajo condiciones a circuito abierto. Potencial que adopta un metal corroyéndose cuando no se aplica una corriente externa medida con respecto a un electrodo de referencia.

Potencial de electrodo: Es el potencial de un electrodo en un electrolito medido contra un electrodo de referencia. Este potencial no incluye ninguna pérdida de resistencia en potencial ni de la solución o del circuito externo. Representa el trabajo reversible para

mover una unidad de carga de la superficie del electrodo a través de la solución a electrodo de referencia.

Potencial de equilibrio (reversible): Es el potencial de un electrodo en una solución electrolítica cuando la velocidad de una reacción dada en sentido directo es exactamente igual a la velocidad de la reacción en el sentido inverso. El potencial de equilibrio puede ser definido sólo con respecto a una reacción electroquímica específica.

Potencial de picado Es el potencial menos noble en el cual el proceso de corrosión por picado o corrosión por crevice, o ambos, se inicia y propagan.

Potencial electroquímico: La derivada parcial de la energía libre electroquímica total del sistema con respecto al número de moles del constituyente en una solución cuando todos los demás factores son constantes (es análoga al potencial químico del constituyente excepto que incluye la contribución química y eléctrica de la energía libre)

Potencial estándar de electrodo: Es el potencial reversible para un proceso de electrodo cuando los reactivos y productos están a una actividad de concentración en una escala en la cual el potencial para la reacción de media celda de hidrógeno es cero.

Potencial mixto: Es el potencial de un espécimen, o especímenes en un par galvánico, cuando dos o más reacciones electroquímicas ocurren de manera simultánea.

Potencial noble: Es un potencial más positivo que el potencial estándar de hidrógeno.

Potencial pasivo primario: Es el potencial correspondiente a una densidad de corriente activa máxima (densidad de corriente anódica crítica) de un electrodo que exhibe un comportamiento corrosivo activo-pasivo.

Potencial químico: En un sistema termodinámico con varios constituyentes, la velocidad de cambio de la función de Gibbs del sistema con respecto al cambio en el número de moles de un constituyente particular.

Potencial redox: Es el potencial de un electrodo de oxidación-reducción reversible medido con respecto a un electrodo de referencia, corregido a electrodo de hidrógeno en un electrolito dado.

Potenciodinámico: Es la técnica donde el potencial de un electrodo, con respecto a un electrodo de referencia, varía a una velocidad seleccionada por la aplicación de una corriente a través del electrolito.

Potenciostático: Es la técnica para mantener el potencial de un electrodo constante.

Potenciostato: Es un instrumento para mantener de manera automática un electrodo en un electrolito a un potencial constante o a un potencial controlado con respecto a un electrodo de referencia.

Proceso en el cual la superficie de un sólido toma sobre o adsorbe en una capa extremadamente delgada moléculas de gas o sustancias disueltas, o de líquidos con los cuales está en contacto.

Reacción catódica: Es una reacción de electrodo equivalente a una transferencia de carga negativa del conductor electrónico al conductor iónico. Una reacción catódica es un proceso de reducción.

Reacción de equilibrio: Es una reacción química, la cual procede principalmente en una dirección hasta que la concentración de reactivos y productos alcanza un equilibrio.

Región transpasiva: Es la región de una curva de polarización anódica, noble a y por encima del rango del potencial pasivo, en el cual se presenta un incremento significativo de la densidad de corriente (se incrementa la disolución del metal) cuando el potencial llega a ser más positivo (noble)

Registro en el tiempo: Un conjunto de muestras de un parámetro dado obtenido sucesivamente a intervalos iguales de tiempo.

Resistencia a la corrosión: Es la capacidad de un metal a resistir la corrosión en un sistema corrosivo dado.

Resistencia a la polarización: Es la pendiente (dE/di) de la curva en el potencial de corrosión de un potencial (E) contra una densidad de corriente (i). Es inversamente proporcional a la densidad de corriente de corrosión cuando la técnica de la resistencia a la polarización es aplicable. El término también es usado para describir el método de medición de la velocidad de corrosión usando esta pendiente.

Resistencia a la polarización: La pendiente en el estado estacionario de la curva potencial-corriente en el potencial de corrosión.

Rest potencial: ver potencial a circuito abierto.

Ruido electroquímico: Fluctuaciones en potencial o corriente, o ambas, originadas en variaciones incontroladas en un proceso corrosivo.

Salmuera: Una solución muy concentrada de sal normalmente NaCl con una concentración total de sólidos disueltos en un rango que va de los 40,000 a 300,000 o más mg/l. Salmueras de cloruro de potasio o de sodio son usadas en sistemas de refrigeración.

Sobrepotencial (η): Es el cambio en potencial de un electrodo a partir de su valor de equilibrio o estado estacionario cuando se aplica una corriente.

Velocidad de corrosión: Es la cantidad de corrosión que ocurre por unidad de tiempo (por ejemplo, cambio de masa por unidad de área por unidad de tiempo, penetración por unidad de tiempo)

CAPÍTULO No. 1

Introducción

1.1 Fundamentos

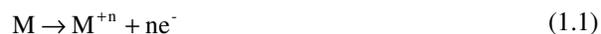
La corrosión puede ser definida como el deterioro o destrucción de un material debido a la interacción de éste con su entorno a través de procesos químicos o electroquímicos (Philip & Schweitzer, 2003).

Todos los metales estructurales en un ambiente natural se corroen en alguna medida. El problema de la corrosión en estos materiales es de particular importancia, debido al impacto que el fenómeno tiene en economías desarrolladas. En Estados Unidos, anualmente se le atribuyen pérdidas cuyas cifras alcanzan el 4.2% del producto interno bruto (Davis, 2001).

En su forma más simple, un sistema corrosivo es controlado por dos reacciones espontáneas acopladas que tienen lugar en la interfase de un sistema electroquímico. En una de las reacciones, las especies químicas del ambiente acuoso remueven los electrones de la superficie del metal. La otra, es una reacción en la cual los átomos en la superficie del metal participan cubriendo las deficiencias en electrones. El intercambio electrónico entre las reacciones produce una corriente en la superficie del metal que genera un potencial, de tal suerte que la demanda y suministro de electrones está en equilibrio (Talbot, D & Talbot J., 1998).

Normalmente, los procesos corrosivos en ambientes acuosos son de naturaleza electroquímica y consisten en dos o más reacciones de electrodo: la oxidación de un metal, reacción parcial anódica, y la reducción de uno o más agentes oxidantes, reacción parcial catódica.

La reacción anódica en cualquier situación de corrosión es la oxidación de un metal en sus iones:



En cambio, las reacciones catódicas que intervienen en el proceso de la corrosión son varias, las más comunes: reducción de oxígeno, evolución de hidrógeno, así como la reducción y depósito de metales, todas tienen la característica de demandar electrones (Fontana & Greene, 1978).

Para entender el proceso de la corrosión es necesario el estudio de la termodinámica y la cinética electroquímicas. Los factores termodinámicos determinan bajo qué condiciones

las reacciones están en equilibrio electroquímico, y cuando éste se altera, explican en qué dirección el proceso puede proceder y qué tan grande es la diferencia o el gradiente de potencial para llevarlo a cabo. Por otro lado, de manera general las reacciones de electrodo son controladas por la rapidez de procesos tales como: el transporte de masa de reactivos en el seno de la solución a la interfase, la transferencia electrónica en la superficie del electrodo, así como por las reacciones químicas que preceden o suceden a la transferencia electrónica (Bard & Faulkner, 1980).

1.2 Termodinámica y cinética de un proceso de corrosión

1.2.1 La termodinámica de corrosión

Esta ciencia suministra parte del conocimiento necesario para evaluar el curso de un proceso corrosivo. Su principal aportación es generar información sobre productos intermedios generados por las reacciones parciales complementarias que constituyen el proceso de la corrosión. Un conocimiento adecuado de la termodinámica de un sistema de esta naturaleza puede hacer la diferencia entre una falla prematura y un comportamiento adecuado de una celda de corrosión (Talbot D & Talbot J., 1998).

Las consideraciones termodinámicas en electroquímica permiten determinar si una reacción procede de manera espontánea, sin aplicación de energía. En la naturaleza, todos los procesos que ocurren de manera espontánea presentan cambios en su energía libre, energía libre de Gibbs (ΔG). En electroquímica, ΔG esta relacionada con los cambios en la energía de la carga que pasa a través de una diferencia de potencial (E) en una interfase por la relación:

$$\Delta G = - nFE \quad (1.2)$$

Esta ecuación relaciona la cantidad de energía requerida para mover una carga (nF) reversiblemente a través de E . Si el cambio de energía es negativo, la reacción procede de manera espontánea.

Las reacciones electroquímicas son, en esencia, reacciones químicas. Para una reacción de electrodo, el equilibrio esta caracterizado por la ecuación de Nernts (ec. 1.4), la cual relaciona el potencial de electrodo con la actividad de las especies involucradas en la reacción:



El potencial de equilibrio esta dado por:

$$E = E^{\circ} + \frac{R T}{nF} \ln \left[\frac{(A)^a (B)^b (H^+)^m}{(C)^c (D)^d} \right] \quad (1.4)$$

La relación de actividades de productos y reactivos tiene influencia en el potencial, por encima del cual la reacción es favorecida termodinámicamente hacia la oxidación, y por debajo del mismo hacia la reducción.

1.2.2 Cinética de la corrosión

La rapidez de cualquier transformación es controlada por la magnitud de una o más barreras energéticas, que cada entidad (partícula, átomo o ion), debe superar para transformarse. Estos picos son la energía máxima de estados intermedios de transición, a través de los cuales las entidades químicas deben de pasar para transformarse. La energía que debe ser adquirida se conoce como energía de activación (ΔG) (Talbot D. & Talbot J., 1998).

La distribución estadística de la energía entre las partículas asegura que en cualquier instante, una pequeña pero significativa fracción de partículas posee suficiente energía para vencer los picos. Esta fracción, y por consiguiente la fracción de partículas que se transforman en un corto periodo y la rapidez de reacción (r) dependen del valor de ΔG .

Es un hecho experimental que muchas constantes de rapidez de reacciones en una solución varían de manera similar con la temperatura; casi siempre $\ln r$ se comporta linealmente con el inverso de la temperatura ($1/T$) (Bard & Faulkner, 1980).

Arrhenius fue el primero en reconocer tal comportamiento, y propuso que la constante de rapidez puede ser expresada de la siguiente forma:

$$r = A \exp \left(\frac{-\Delta G}{RT} \right) \quad (1.5)$$

Por su parte Tafel demostró que en un proceso electroquímico, la corriente frecuentemente esta relacionada de manera exponencial con el potencial de acuerdo con la ecuación:

$$i = K \exp \left(\frac{nFE}{RT} \right) \quad (1.6)$$

1.2.2.1 Cinética de un electrodo en equilibrio

En el equilibrio las especies iónicas se producen y descargan de manera simultánea en la superficie conductora de acuerdo con (ec. 1.1). La rapidez de disolución y adsorción de los iones es igual, y debido a que el electrodo está en equilibrio no se presenta un cambio neto en ΔG . El cambio de la energía libre química, debido a la disolución del metal y adsorción de los iones, es balanceado por una cantidad equivalente de trabajo eléctrico hecho por los iones al cruzar el campo eléctrico impuesto por el potencial del electrodo en el equilibrio (Talbot D. & Talbot J., 1998).

Debido a que los iones son entidades cargadas, el flujo de ellos constituye dos corrientes eléctricas iguales y opuestas. Las corrientes que salen y entran del metal, señaladas como \bar{i} e \bar{i} respectivamente son las corrientes parciales, cuya magnitud en el equilibrio es llamada densidad de corriente de intercambio (i_0).

$$\bar{i} = \bar{i} = i_0 \quad (1.7)$$

La energía de activación es el exceso de energía que deben adquirir los átomos en la superficie del metal para transformarse en iones metálicos solvatados.

La i_0 como una función de la energía libre de activación:

$$i_0 = \bar{i} = \bar{i} = K \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{RT}\right) \quad (1.8)$$

donde K depende del proceso.

El perfil de la energía libre se muestra de manera esquemática en la (Fig. 1.1).

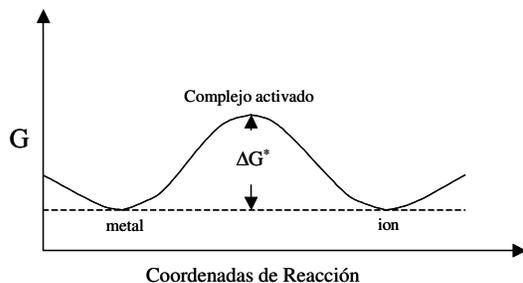


FIGURA 1.1 Perfil de la energía libre en una reacción química

1.2.3 Polarización

Si el equilibrio de un electrodo es perturbado, un flujo de corriente neta a través de su superficie desplaza al potencial en una dirección y en una magnitud tal que depende de

la dirección y la magnitud de la corriente. Este cambio en el potencial es llamado polarización y su valor es el sobrepotencial (η). A una densidad de corriente dada habrá un cierto η . Este sobrepotencial puede ser considerado como la suma de términos de sobrepotenciales diferentes asociados con los diferentes pasos de reacción: η_{mt} (sobrepotencial debido al transporte de masa o polarización por concentración), η_{ct} (sobrepotencial por transferencia de carga o polarización por activación) y η_r (sobrepotencial asociado con una reacción precedente o reacción de polarización) (Bard & Faulkner, 1980).

1.2.3.1 Polarización por activación

La polarización por activación es una manifestación de los cambios relativos en las energías de activación para la disolución y adsorción del metal cuando el equilibrio es perturbado. Siempre es un componente de la polarización total, exista o no una contribución significativa por efectos de concentración o resistencia (Talbot D. & Talbot J., 1998).

Cuando en una reacción de electrodo se presenta un suministro suficiente de reactivos debido a una fácil difusión hacia o desde el electrodo en la solución, de tal suerte que la rapidez de la reacción es realmente controlada por la transferencia de carga eléctrica en la interfase y no por el transporte de masa, se dice que el electrodo está polarizado por activación (Bockris et al., 2000). La ecuación que describe fielmente este comportamiento es la desarrollada por Butler-Volmer (ec. 1.12).

El perfil de la energía libre de un electrodo sujeto a una polarización por activación se muestra de manera esquemática en la (Fig. 1.2).

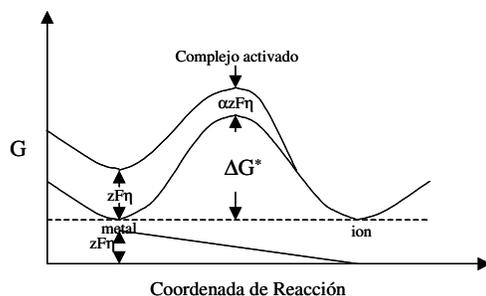


FIGURA 1.2 Perfil de la energía libre de un electrodo sujeto a una polarización por activación.

El concepto de energía de activación ha conducido a la idea de un patrón de reacción en términos de la energía a lo largo de una coordenada de reacción. En general la coordenada de reacción expresaría el progreso de la reacción hacia la formación de un complejo, la trayectoria favorecida describe el patrón de energía como una función de todas las coordenadas de posición independientes en el sistema (Bard & Faulkner, 1980).

Una zona en esta superficie corresponde al reactivo (metal) y la otra corresponde a la estructura del producto (ion) (Fig. 1.2). Ambos deben presentar un mínimo de energía, estado requerido para la estabilidad de la especie.

Ya que la reacción inició las coordenadas cambian de los reactivos a los productos. Ya que la trayectoria en el eje de las coordenadas conecta dos mínimos, ésta debe incrementarse hasta un punto de inflexión máximo al incrementarse la energía del reactivo para formar el complejo, entonces la trayectoria cae de nuevo a una zona de mínima energía cuando se forma el producto.

Frecuentemente, la altura del punto de inflexión máximo por encima de ambos valles, con respecto a los puntos de energía mínima, son identificados con las energías de activación.

Se puede expresar el concepto de que ΔG^* es el cambio de energía interna cuando se va de un estado de mínima energía a uno de máxima energía, el cual es llamado estado de transición o complejo activado.

Para un electrodo en equilibrio, las energías de activación para la disolución y la adsorción son ambas iguales a ΔG^* , pero para un electrodo polarizado la energía de activación para la disolución disminuye a $[\Delta G^* - (1-\alpha) nF\eta]$ y la energía de activación para la adsorción se incrementa $[\Delta G^* + \alpha nF\eta]$ a partir del perfil de energía de la geometría en la figura anterior.

De esta manera, las dos corrientes parciales son diferentes. La corriente anódica (\bar{i}) es:

$$i = K \exp\left(\frac{-(\Delta G^* - (1-\alpha)nF\eta)}{RT}\right) \quad (1.9)$$

$$i = i_o \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right) \quad (1.10)$$

de manera similar, la corriente catódica (\bar{i}) es determinada:

$$i = i_o \exp\left(\frac{-\alpha n F \eta}{RT}\right) \quad (1.11)$$

La corriente neta (i_{neta}) es la diferencia entre las dos corrientes parciales:

$$i_{\text{neta}} = i - i = i_o \left(\exp\left(\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha n F \eta}{RT}\right) \right) \quad (1.12)$$

Finalmente, se presenta la ecuación de Butler y Volmer, que expresa la relación entre i_{neta} en el electrodo y η .

Cuando $\eta > 100$ mV en una polarización, por ejemplo en la rama anódica, el valor de \bar{i} es insignificante, provocando que i_{neta} sea aproximadamente igual a \bar{i} .

$$i_{\text{neta}} \approx i = i_o \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right) \quad (1.13)$$

Esta ecuación es similar a la ecuación desarrollada empíricamente por Tafel, donde:

$$\beta_a = \frac{2.303 R T}{(1-\alpha) n F} \quad (1.14)$$

Es la pendiente Tafel para la rama anódica.

1.2.3.2 Polarización por concentración

Cuando el potencial de un electrodo en equilibrio es alterado el flujo de corriente neta, ya sea anódica o catódica, se incrementa en un principio de acuerdo con la ecuación de Tafel. Sin embargo, la corriente no puede incrementarse de manera indefinida, ya que existen límites de velocidad en los cuales las especies químicas disueltas pueden transportar carga a través de la solución hacia o desde la interfase. Este hecho genera un mayor potencial que no puede ser predicho por la ecuación de Tafel (Talbot D. & Talbot J., 1998). Este comportamiento se debe al hecho de que los iones en la superficie del electrodo se producen o consumen de manera más rápida a lo que ellos puedan difundir hacia o desde el seno de la solución.

En la reacción anódica, la concentración de iones en la vecindad del electrodo se incrementa por encima de la concentración en el seno de la solución; por el contrario, en la reacción catódica, la concentración en la vecindad del electrodo disminuye. Como consecuencia, la polarización para una corriente dada es mayor que la predicha por la ecuación de Tafel. Este exceso de potencial se denomina polarización por concentración (η_c). Este comportamiento se muestra en forma esquemática en la (Fig. 1.3).

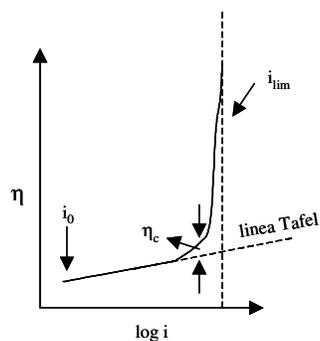


FIGURA 1.3 Representación esquemática de un proceso de polarización por concentración

1.2.3.3 Polarización por caída de potencial

En algunas reacciones de electrodo, los efectos de la resistencia ohmica pueden ser de consideración. Esto es significativo cuando la reacción en si misma, o bien una reacción complementaria, generan películas sobre la superficie del electrodo, o bien cuando la solución es muy resistiva. La caída de potencial a través de tal resistencia se denomina polarización por caída de potencial (η_r).

La polarización total en un electrodo es, por lo tanto, la suma de estos tres componentes:

$$\eta_T = \eta_{mt} + \eta_{ct} + \eta_r \quad (1.15)$$

Las características de la polarización para un electrodo se refieren a la relación que guarda el potencial aplicado con la corriente, y proporcionan la base para un método gráfico conveniente de presentación de la corrosión en forma de diagramas.

1.3 Diagramas de polarización

Los diagramas de polarización (Fig. 1.4), son gráficos de potencial contra el logaritmo de la corriente. Para realizar un diagrama de esta naturaleza, los electrodos que normalmente se utilizan, además del electrodo de trabajo, son el electrodo de referencia y el contra electrodo o electrodo auxiliar, de platino o grafito. Este tipo de mediciones se realiza utilizando un potencióstato. Este instrumento mantiene de forma automática el potencial deseado entre los electrodos de trabajo y referencia, pasando una corriente adecuada entre el electrodo auxiliar y de trabajo (Uhlig & Revie, 1985).

Cuando la medición es galvanostática, la corriente entre el electrodo de trabajo y auxiliar es controlada, y el potencial del electrodo de trabajo con respecto al de referencia es medido.

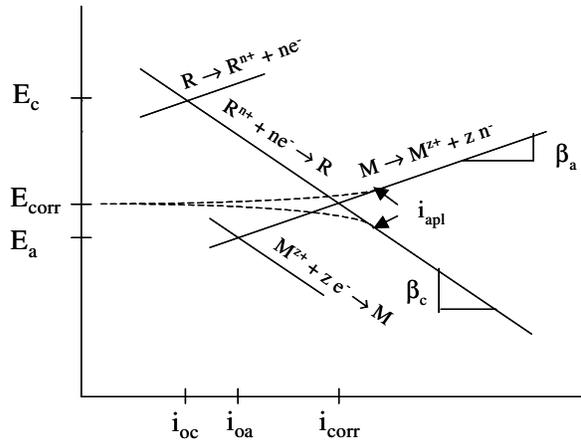


FIGURA 1.4 Diagrama de polarización

Cuando se establece un diagrama de polarización en forma experimental, la primera medición normalmente es el potencial de corrosión (E_{corr}) cuando la corriente aplicada (i_{apl}) es cero.

El electrodo de trabajo se polariza anódica o catódicamente. La polarización puede ser por voltametría o bien en forma continua, potenciodinámica, estableciendo de esta manera la gráfica de potencial contra corriente en dirección noble y activa, tomando como referencia al E_{corr} . En estos sistemas la reacción de oxidación es la disolución de un metal de acuerdo con (ec. 1.1), y la reacción de reducción puede simbolizarse de la siguiente manera:



Para cualquier metal que se corroe, los equivalentes químicos que entran en solución en los sitios anódicos son exactamente iguales a los equivalentes químicos de los productos de reducción generados en los sitios catódicos (Fontana & Greene, 1978).

Cuando el electrodo se polariza a densidades de corrientes suficientemente altas, $E > 100$ mV, la reacción reversible llega a ser insignificante. Dependiendo de la dirección de la corriente aplicada, la superficie del metal actúa como ánodo o como cátodo. En

consecuencia, en una polarización anódica $i_{apl} \approx i_a$, (ec. 1.10); de manera similar, en una polarización catódica $i_{apl} \approx i_c$, de acuerdo con (ec. 1.11).

Las pendientes Tafel se pueden determinar de la región Tafeliana anódica al potencial anódico reversible, potencial de equilibrio (E_a). La densidad de corriente de intercambio (i_{oa}) para la reacción anódica (ec. 1.1) es determinada, esto es, las reacciones de oxidación y reducción procediendo a la misma velocidad, expresadas como una densidad de corriente.

En forma similar, extrapolando de la región de Tafel al potencial reversible catódico (E_c), la densidad de corriente de intercambio catódica (i_{oc}) es determinada.

Extrapolando de las regiones Tafelianas anódica y/o catódica hacia el E_{corr} , donde $i_a = i_c$, la velocidad de corrosión (i_{corr}) puede ser determinada con la condición de que $A_a = A_c$ (Fontana & Greene, 1978; Uhlig & Revie, 1985).

Las técnicas electroquímicas normalmente se agrupan según el tipo de perturbación aplicado. Pueden ser métodos de corriente directa (dc), o bien de corriente alterna (ac). La impedancia es un método que no acelera el proceso corrosivo, ya que no altera o modifica la superficie del electrodo de manera significativa. Esta técnica es sensible a los cambios resistivo-capacitivos de la película. En este sentido, la impedancia ofrece la ventaja de poder separar la resistencia a la polarización, relacionada con la velocidad de corrosión, de la resistencia total del sistema. Esto no sería posible con el empleo de métodos que utilizan corriente directa.

1.4 Espectroscopia de Impedancia

La impedancia es una técnica que utiliza pequeñas señales periódicas para perturbar la superficie de un electrodo y medir una respuesta electroquímica, la cual puede ser analizada con el fin de obtener información cinética y establecer posibles mecanismos de corrosión. Esta técnica es de amplio uso en electroquímica: cinética de electrodos, estudios de doble película, baterías, corrosión, electroquímica en el estado sólido, así como en estudios de bioelectroquímica (Impedances of electrochemical systems, 1994). Es un método de respuesta lineal si el sistema es perturbado por una señal de excitación seno de corriente o potencial de pequeña amplitud; la señal de respuesta contiene solo términos de primer orden en la serie de expansión de Taylor de la relación no lineal corriente-voltaje.

El método se conduce en el dominio de la frecuencia. En estas circunstancias un proceso electroquímico puede ser modelado por un circuito lineal de elementos eléctricos como resistores, capacitores e inductores.

La capacidad para modelar un proceso corrosivo de esta manera, es una de las principales características de la impedancia (Annual Book of ASTM Standards, 1999). La forma más simple de un modelo electroquímico es el que se muestra en la (Fig. 1.5).

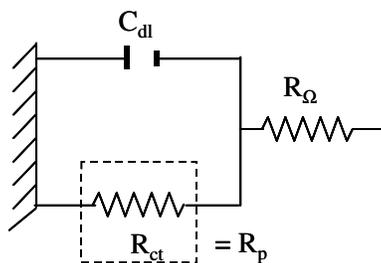


FIGURA 1.5 Circuito equivalente Randles

Los parámetros R_p , R_Ω y C_{dl} , se comportan como una interfase electroquímica corroyéndose; R_Ω representa la resistencia de la solución y de la película superficial (Hladky et al., 1980; Mansfeld, 1981; Walter, 1986), R_p la resistencia a la polarización y C_{dl} la doble película de difusión capacitiva que aparece siempre que una interfase electroquímica existe.

En bajas frecuencias, $Z(w)_{w \rightarrow 0} = R_\Omega + R_p$ mientras que para altas frecuencias $Z(w)_{w \rightarrow \infty} = R_\Omega$. De esta manera, es posible determinar algebraicamente la resistencia a la polarización; este hecho es particularmente útil cuando se trabaja en ambientes de baja conductividad (Kelly R. et al., 1996).

$$R_p = |Z(jw)_{w \rightarrow 0}| - |Z(jw)_{w \rightarrow \infty}| \quad (1.17)$$

Cuando una señal seno o coseno de voltaje es aplicada a través de un circuito compuesto solamente por un resistor, la corriente resultante también es una onda seno a coseno de la misma frecuencia sin cambio en el ángulo de fase. La magnitud de la oposición creada por el resistor es independiente de la frecuencia, pero con una amplitud que difiere en una cantidad determinada por el factor de proporcionalidad.

Por otro lado, si el circuito consta de capacitores e inductores, la corriente resultante no solo difiere en amplitud sino también cambia en tiempo, al presentar un cambio en el ángulo de fase.

Típicamente, una perturbación sinusoidal de potencial de pequeña amplitud es aplicada al electrodo de trabajo bajo un discreto número de frecuencias (ω), rad/s, ($\omega = 2\pi f$, f en Hertz). En cada una de estas frecuencias, la forma de onda de la corriente resultante exhibirá una respuesta sinusoidal que se encuentra fuera de fase con la señal de excitación, en una cantidad que depende de los parámetros del circuito de la interfase que se está corroyendo y presenta una amplitud de corriente que es inversamente proporcional a la impedancia, $Z(\omega)$ (Kelly R., et al., 1996).

La impedancia es un factor de proporcionalidad que actúa como una función de transferencia, Tabla 1.1, estableciendo la relación entre las señales de excitación y respuesta del sistema electroquímico.

TABLA 1.1
Función de Transferencia

Componente	Impedancia
Resistor, R	$Z(\omega) = R$
Capacitor, C	$Z(\omega) = -1/j\omega C$
Inductor, L	$Z(\omega) = j\omega L$

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{i(\omega)} \quad (1.18)$$

donde:

$E = E_0 \sin(\omega t)$, voltaje en función del tiempo a través del circuito

$i = i_0 \sin(\omega t + \theta)$, densidad de corriente en función del tiempo a través del circuito

$Z(\omega)$, impedancia, ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)

t , tiempo, (s)

La impedancia es un vector complejo (Fig. 1.6), con componentes reales e imaginarios cuyo valor depende de la frecuencia.

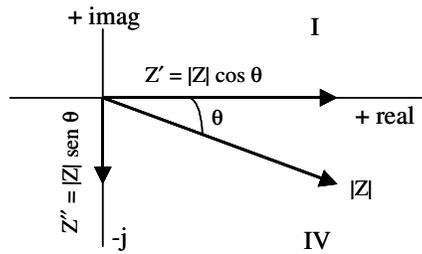


FIGURA 1.6 Sistema de coordenadas cartesianas con notación imaginaria, j , describiendo un vector de impedancia, $|Z|$ y sus componentes real e imaginario, así como el ángulo de fase.

$$Z(w) = Z'(w) + jZ''(w) \quad (1.19)$$

donde:

$Z'(w) = |Z(w)| \cos(\theta)$, componente real de la impedancia

$Z''(w) = |Z(w)| \sin(\theta)$, componente imaginario de la impedancia

$j = \sqrt{-1}$, número imaginario

$|Z(w)| = ((Z'(w))^2 + (Z''(w))^2)^{1/2}$, magnitud de la impedancia

$(\theta) = \tan^{-1} \frac{Z''(w)}{Z'(w)}$, ángulo de fase

La impedancia es una característica fundamental del sistema electroquímico que describe el conocimiento de su dependencia con la frecuencia para un sistema dado, y permite determinar el circuito eléctrico equivalente más apropiado para ese sistema.

Los procesos de difusión electroquímicos asociados con la corrosión requieren de mayor atención. Tales efectos se manifiestan en rangos de frecuencia muy bajos, 10 a 10^{-6} Hertz. Sin embargo, es raro que las mediciones se lleven a cabo por debajo de 10^{-3} Hertz, debido a lo inestable de la superficie del electrodo. El efecto de este fenómeno se da en serie con la resistencia a la transferencia de carga, de acuerdo con la (Fig. 1.7).

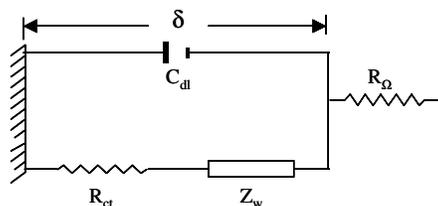


FIGURA 1.7 Circuito equivalente incluyendo una impedancia de Warburg

La impedancia, debido a la difusión, depende de la frecuencia, y se puede describir de acuerdo con la siguiente expresión (Barsoukov & Macdonald, 2005).

$$Z(j\omega) = \frac{dE}{dc} \cdot \frac{l}{zF} \frac{\tanh l \sqrt{(j\omega/D)}}{\sqrt{(j\omega/D)}} \quad (1.20)$$

Donde l es la línea de transmisión de longitud finita, espesor de la película, y D coeficiente de difusión de la especie que difunde.

1.5 Ruido Electroquímico

El ruido electroquímico consiste en una serie de fluctuaciones en el dominio del tiempo, de baja amplitud y frecuencia en corriente y potencial debido a la actividad electroquímica asociada a la corrosión. Normalmente, se manifiesta en frecuencias menores a 1 Hertz (Cottis & Turgoose, 1999).

El ruido en corriente está asociado con eventos discretos de disolución que ocurren sobre la superficie del metal, mientras que el ruido en potencial es producido por la acción del ruido en corriente. Para evaluar un proceso de corrosión, el ruido en corriente y el ruido en potencial deben ser monitoreados de manera simultánea. Una señal eléctrica externa no necesita ser aplicada al electrodo en estudio. Como resultado, las mediciones en ruido son esencialmente pasivas (Cottis & Turgoose, 1999).

El registro de la señal de ruido en potencial, en el dominio del tiempo, entre un electrodo con ruido que se corroe y un electrodo de referencia sin ruido, se lleva a cabo por medio de un voltímetro de alta impedancia. Esto es esencialmente una medición del potencial a circuito abierto.

Por otro lado, las mediciones de ruido en corriente se realizan utilizando un amperímetro de cero resistencias (ZRA), conectando dos electrodos de trabajo idénticos inmersos en la misma solución.

El ruido electroquímico se puede caracterizar por algunos parámetros estadísticos comunes como la media, la varianza y la desviación estándar (σ). En particular, σ es utilizada como una medida de la amplitud de la variación en la señal de ruido.

Para datos de ruido digitalizados sin filtrar adquiridos en el dominio del tiempo, la resistencia en ruido (R_n) se puede determinar con la siguiente expresión:

$$R_n = \frac{\sigma_v}{\sigma_i} \quad (1.21)$$

Donde σ_v y σ_i son la desviación estándar de las señales de ruido en potencial y corriente. Esta definición asume que el ruido en potencial aparece debido a la acción del ruido en corriente a través de la impedancia interfacial R_n . Como es usada en estudios de corrosión, está basada en simples ecuaciones estadísticas de señales de ruido.

En el caso de una corrosión uniforme R_n , -al igual que la resistencia a la polarización (R_p) determinada con impedancia (ec. 1.17)-, puede ser utilizada en la ecuación de Stern-Geary, la cual relaciona de manera directa la corriente de corrosión en el estado estacionario i_{corr} y la resistencia “dc” a través de la interfase (Stern & Geary, 1957).

$$i_{corr} = \left[\frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)} \right] \left[\frac{1}{R_p} \right] \quad (1.22)$$

1.6 Inhibidores de corrosión

Concentraciones muy bajas de ciertas sustancias con características particulares pueden interferir en la cinética de disolución de un metal protegiéndolo de la corrosión; estas sustancias son descritas de manera general como inhibidores (Talbot D. & Talbot J., 1998; Philip & Schweitzer, 2003). En algunos casos el proceso se da de manera natural, en otros, es necesario adicionarlos como una estrategia en el control de la corrosión.

Estas sustancias trabajan de diversas maneras, algunas interfieren en los procesos catódicos; otras, en cambio, actúan sobre la reacción anódica. También existen algunas que actúan en ambos sentidos.

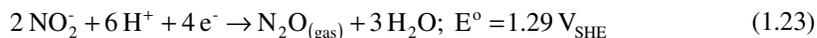
1.6.1 Inhibidores catódicos

Estas sustancias producen depósitos adherentes compactos sobre la superficie del metal suprimiendo las reacciones catódicas, creando una barrera para la difusión de las especies, principalmente el oxígeno, y previniendo la transferencia de electrones del metal.

1.6.2 Inhibidores anódicos

Estos compuestos son sustancias químicas oxidantes que propician el desplazamiento del potencial de corrosión varias décimas de volt en dirección noble; son capaces de favorecer la adsorción del oxígeno sobre la superficie del metal, forzando al sistema a un rango pasivo. Los hay de dos tipos: aniones oxidantes como cromatos, nitritos y

nitratos. Las dos primeras sustancias pueden imponer un potencial redox sobre el metal, de acuerdo con las siguientes reacciones:



Aún en pequeñas concentraciones el potencial de estas sustancias es suficiente para pasivar metales como el hierro en ausencia de oxígeno (Uhlig & Revie, 1985). Solo los compuestos que presentan capacidad oxidante, potencial redox noble, y además, se reducen fácilmente pueden actuar como agentes pasivantes. En este sentido, los nitratos se reducen muy lentamente, por lo que no tienen capacidad para alcanzar la densidad de corriente crítica (i_{crit}) requerida para lograr la pasivación (Uhlig & Revie, 1985).

Sustancias no oxidantes como fosfatos, tungstenatos y molibdatos requieren la presencia de oxígeno, de lo contrario la i_{crit} no es alcanzada.

El inhibidor puede estar ligado a la superficie del metal debido a una transferencia electrónica formando un tipo de enlace coordinado (Talbot D. & Talbot J., 1998; Roberge, 2000), este proceso se favorece en los metales de transición. De acuerdo con la teoría de la adsorción (Talbot D. & Talbot J., 1998), se reconoce que una fuerte pasivación anódica se desarrolla en las aleaciones de metales de transición, los cuales se caracterizan por tener una estructura electrónica parcialmente ocupada en los niveles 3d ó 4d. Elementos como el cromo, el hierro, el níquel y el molibdeno, entre otros elementos, están en esta categoría.

Para una inhibición óptima, la concentración del pasivador debe exceder un cierto valor crítico, el cual dependerá de las condiciones asociadas con una aplicación particular. Por debajo de este valor, el pasivador se comporta como un depolarizador (Robertson, 1951; Uhlig & Revie, 1985). Concentraciones bajas de pasivador corresponden a valores más activos del potencial de oxido-reducción, redox, provocando que las curvas de oxidación y reducción se intercepten en una región activa, acelerando la corrosión y propiciando el picado.

La concentración crítica para CrO_4^{2-} , NO_2^- , MoO_4^{2-} es aproximadamente de 10^{-3} a 10^{-4} ; con la temperatura, el pH y la presencia de aniones como Cl^- y Br^- estos valores se incrementan (Uhlig & Revie, 1985). Consideraciones de tipo ambiental, económico, y de disponibilidad son relevantes en la selección de un inhibidor.

1.7 Química del litio

El litio es el más ligero de los metales alcalinos, tiene un número atómico de 3 y un peso atómico de 6.94. Exhibe estados de oxidación de 0 y +1.

Una densidad alta de carga iónica así como una fuerte tendencia a formar iones monopositivos influyen en la estabilidad de los compuestos del litio y en el tipo de enlace que el metal forma con otros átomos, iones y radicales. La densidad de carga, inusualmente alta, de los iones Li^+ es factor determinante en definir el comportamiento de este elemento.

El litio fue descubierto a finales del siglo XVII en minerales como “Petalite y Spodumene”. El nombre de litio lo recibió en reconocimiento al hecho de haber sido obtenido por primera vez a partir de un mineral. Para 1818 fue posible preparar pequeñas cantidades de este metal por medio de la electrolisis del óxido de litio. Hacia 1855, se preparó una cantidad suficiente de este elemento, con el fin de estudiar sus propiedades, a partir de la electrolisis del cloruro de litio. Para 1893 la preparación del litio metálico se llevaba a cabo a través de la electrolisis de una mezcla de cloruro de litio y cloruro de potasio; a la fecha, es el proceso utilizado para preparar comercialmente el litio metálico (Weeks M. E., 1956 citado en Bailar J. C., 1973).

El litio metálico es altamente reactivo con excepción de los gases nobles, en las condiciones adecuadas, reacciona con no-metales, metaloides y metales.

Reacciona con los halógenos, aunque en forma más lenta que otros metales alcalinos, para formar haluros de litio.

A temperatura ambiente el litio no reacciona con el oxígeno seco, sin embargo, a temperaturas por encima de los 100 °C forma el óxido de litio Li_2O . A temperatura ambiente reacciona lentamente con nitrógeno seco, sin embargo, si el nitrógeno contiene trazas de humedad se forma el nitruro de litio Li_3N aun a temperatura ambiente. Después de que la reacción ha iniciado, ésta procede rápidamente aun sin la presencia de humedad.

A altas temperaturas reacciona con el carbón para formar el carburo de litio Li_2C_2 .

La reacción con el hidrógeno ocurre rápidamente en el punto de fusión del litio para producir el hidruro de litio LiH , este compuesto termodinámicamente es más estable que los formados con el Na y el K.

La exposición del litio en aire húmedo provoca un rápido manchado en el metal. La superficie al principio se pone negra, después de un periodo prolongado de exposición se torna blanca. Los compuestos que se forman en este proceso son: nitruro de litio,

hidróxido de litio, hidróxido monohidratado y eventualmente carbonato de litio (Markowitz M & Boryta D. A., 1962 citado en Bailar 1973).

El litio arde en presencia de aire a altas temperaturas, la reacción es muy vigorosa, peligrosa y una vez que ha iniciado difícil de extinguir liberando grandes cantidades de óxido de litio.

El litio reacciona rápidamente con agua produciendo hidrógeno y formando una solución de LiOH; la reacción no es tan vigorosa como la que ocurre entre el sodio y el agua. Al igual que los otros metales alcalinos el litio en polvo reacciona con el agua en forma violenta.

A temperatura ambiente el litio presenta la densidad más baja entre los elementos no gaseosos con 0.534 g cm^{-3} el metal es más duro, con un punto de ebullición más alto, que los otros metales alcalinos (Gmelins Handbuch der Anorganische Chemie, 1962 citado en Bailar 1973).

El pequeño radio iónico confiere a los iones del litio una densidad de carga alta lo que provoca un comportamiento inusual en este elemento y es a la vez el factor más importante que lo coloca aparte con respecto de los otros elementos de su grupo.

Los compuestos del litio con aniones pequeños presentan un calor de formación más grande que sus compuestos análogos.

Los iones de litio presentan una energía de hidratación inusualmente alta lo que provoca mayor solubilidad en algunas de sus sales y un mayor potencial de oxidación.

Así como la energía interna es el factor más importante en controlar el calor de formación en los compuestos que el litio forma con los halógenos; la energía de hidratación es el factor más importante en determinar el potencial de oxidación. El litio presenta con respecto a los elementos de su grupo, las energías de ionización y sublimación más grandes (JANAF Thermochemical Tables, 1962; Sanderson R.T., 1960 citados en Bailar 1973), esta podría ser la razón por la que el litio presenta el más bajo potencial de oxidación (Latimer W. M., 1952 citado en Bailar 1973).



El calor de hidratación alto del ion Li^+ también justifica parcialmente la alta solubilidad de algunos de sus compuestos; sugiere además, que los iones deberían de tener una mayor tendencia a formar hidratos estables en fase sólida.

El bromuro de litio se prepara de manera industrial por medio de la reacción de hidróxido de litio monohidratado o carbonato de litio con ácido bromhídrico.

A nivel industrial soluciones acuosas de bromuro de litio al 50% son utilizadas como absorbentes a gran escala en equipos de acondicionamiento de aire. También, aunque en cantidades limitadas, es empleado como catalizador en la síntesis de compuestos orgánicos como las olefinas.

1.8 Bombas de calor

1.8.1 Funcionamiento

Una bomba de calor por absorción esta conformada por un evaporador, un condensador, un generador, un absorbedor y un economizador. La figura 1.8 muestra una bomba de calor por absorción en una grafica de temperatura contra presión. Una cantidad de calor de desecho Q_{GE} es adicionado a una temperatura relativamente baja T_{GE} en el generador con el fin de evaporar parte del fluido de trabajo de la solución diluida. El fluido de trabajo en estado gaseoso fluye hacia el condensador entregando una cantidad de calor Q_{CO} a una temperatura reducida T_{CO} . Posteriormente, el fluido de trabajo es bombeado hacia el evaporador a una presión mayor. El fluido de trabajo es entonces evaporado utilizando una cantidad de calor de desecho Q_{EV} el cual es adicionado al evaporador a una temperatura intermedia T_{EV} . Posteriormente el fluido de trabajo, como vapor, fluye hacia el absorbedor donde es absorbido por la solución concentrada proveniente del generador, entregando calor Q_{AB} a una temperatura mayor T_{AB} . Finalmente la solución diluida retorna al generador para precalentar la solución concentrada en el economizador antes de repetir el ciclo (Rivera W. et al., 2010)

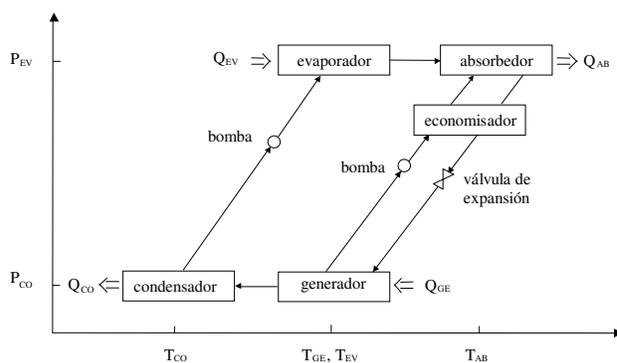


FIGURA 1.8 Representación esquemática de una bomba de calor por absorción para una mezcla $H_2O-LiBr$

1.8.2 Antecedentes

A finales del siglo XVII las bombas de calor ya eran conocidas; existen reportes de experimentos llevados a cabo con ácido sulfúrico y agua para producir hielo. Hacia 1810 se desarrolla el primer aparato que funciona bajo el mismo principio, y no es sino 40 años más tarde que se construye una máquina tipo absorción, $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, que opera por medio de una bomba manual (Thevenot, 1979).

En 1862 se tenía registro de varias patentes de bombas de calor por absorción trabajando con una mezcla amoníaco-agua. Para ese tiempo, ya se le habían encontrado diversas aplicaciones prácticas a estos equipos, tanto domésticas como industriales. A partir de 1880, las bombas de calor por absorción son reemplazadas por bombas de calor por compresión. Sin embargo, las bombas de calor por absorción vuelven a tomar importancia después de la primera guerra mundial, cuando se tiene conciencia por primera vez del aprovechamiento de las energías de baja calidad, energías de desecho (Thevenot, 1979).

A la par de las mejoras técnicas en el diseño, los conceptos termodinámicos contribuyeron de manera significativa en el desarrollo de estos equipos, al introducir los diagramas entalpía-concentración, con lo cual fue posible evaluar los ciclos de las bombas (Ranking y Carnot) y conocer las propiedades térmicas de los fluidos de trabajo.

Una bomba de calor, es un dispositivo que permite extraer calor de una fuente térmica a una temperatura T_S determinada y depositarla en un vertedero de calor, o mejor aún, aplicarlo a un uso práctico a una temperatura T_D mayor (Holland, 1990).

Estos dispositivos están diseñados específicamente para aprovechar el calor útil de una reacción exotérmica y para lograr tal efecto, es necesario aumentar la temperatura de una fuente de energía de baja calidad. Esto se logra aplicando al sistema una pequeña cantidad de energía de alta calidad que puede ser mecánica o térmica.

La tecnología desarrollada con la mezcla agua-bromuro de litio ($\text{H}_2\text{O-LiBr}$) como medio de transferencia de calor en las bombas térmicas, actualmente es de las más avanzadas (Furlong, 1994; Pérez-Herranz et al., 2001).

Los sistemas por absorción han sido utilizados principalmente para enfriamiento. Las combinaciones de fluido de trabajo-absorbente más utilizadas son: amoníaco-agua y $\text{H}_2\text{O-LiBr}$. Hasta hace poco, dichos sistemas se utilizaron teniendo como principal objetivo la calefacción. Se tiene conocimiento de muchos experimentos sobre transformadores térmicos y bombas de calor por absorción que utilizan el sistema $\text{H}_2\text{O-}$

LiBr para generar frío y calor de manera simultánea (Smith E. citado en Holland F.A., 1990).

Recientemente se han utilizado bombas de calor por absorción, del tipo conocido como transformadores térmicos, en procesos de generación de agua caliente y vapor para la fermentación, destilación, secado, esterilización y otros procesos, principalmente en las industrias de alimentos, químicas, textiles, y del papel.

Actualmente, diversas instituciones desarrollan investigación a nivel planta piloto con bombas de calor por absorción más eficientes, diversificando la aplicación de estos sistemas en el sector industrial.

Debido a sus propiedades termodinámicas, el par H_2O -LiBr es ideal para bombas de calor por absorción de alta temperatura. Esta mezcla es muy usada en las bombas de calor por absorción que producen agua helada y aire acondicionado. Sin embargo, a pesar de sus bondades, la mezcla presenta algunos inconvenientes como una presión relativamente baja y por consiguiente un volumen específico elevado, lo que dificulta el diseño y la construcción de equipos compactos. Por otro lado, la solución es agresiva con los elementos estructurales, entre ellos el acero inoxidable, uno de los principales materiales de construcción de estos equipos (Smith E. citado en Holland F.A., 1990). La mayoría de los reportes disponibles acerca de la corrosión en acero inoxidable (Manning & Duquette, 1980), acero al carbón (McCafferty & Hackerman, 1972; Kuo & Nobe, 1978), cobre (Lee & Nobe, 1986; Crundwell, 1992), y cuproníquel (Kato et al., 1980; Milosev & Metikos-Hukovic, 1997) están enfocados al estudio de la corrosión inducida por cloruros.

En la actualidad existen pocos trabajos sobre problemas de corrosión en acero inoxidable y aleaciones de cobre provocadas por bromuros (Mack & Nobe, 1984; Guiñon et al., 1994; Itzhak & Elias, 1994; Itzhak et al., 1996; Muñoz-Portero et al., 2005). Las soluciones de LiBr han sido estudiadas exponiendo metales como cobre y níquel y algunas de sus aleaciones aplicando sobre todo la técnica electroquímica de curvas de polarización (Igual Muñoz et al., 2003).

En una etapa de selección se interpretará el comportamiento de los metales propuestos en este proyecto en la solución de bromuro de litio, bajo diferentes condiciones de operación, estimando a la vez la rapidez de disolución con ayuda de curvas de polarización. Con la misma técnica, se evaluará el comportamiento y se determinará la cinética del acero al carbón y del cobre en presencia de un agente inhidor, bajo

diferentes condiciones de concentración y temperatura, buscando una alternativa más económica para el diseño de estos equipos.

Finalmente, se monitoreará el material más apropiado en condiciones de operación similares a las encontradas en una bomba de calor por absorción, realizando pruebas de laboratorio y en línea para determinar su cinética y a la vez proponer un mecanismo de disolución.

CAPÍTULO No. 2

Método experimental

2.1 Materiales y soluciones

Los materiales utilizados en este trabajo fueron los siguientes: acero inoxidable 304 y 316, acero al carbón, cobre y cuproníquel (90% Cu-10% Ni), cuya composición se muestra en la Tabla 2.1. Los metales se encapsularon en resina epóxica, presentando una interfase de: 0.7125 cm² el acero inoxidable 304, el acero al carbón y el cobre; 0.3167 cm² el acero inoxidable 316 y de 0.9025 cm² el cuproníquel.

TABLA 2.1
Composición Química

	% en Peso							
	Fe	Cr	Ni	Si	Mo	Mn	Al	Cu
Acero Inox. 304	70	19	11	-	-	-	-	-
Acero Inox. 316	68.63	18.24	10.34	0.33	2.45	-	-	-
Acero al carbón	99.06	-	-	-	-	0.94	-	-
Cobre	-	-	-	0.48	-	-	0.54	98.98
90% Cu-10% Ni	1.32	-	9.86	-	-	0.53	-	88.29

El comportamiento de estos materiales se analizó en una solución de bromuro de litio (LiBr) a diferente concentración: 40% (pH = 5.1), 53% (pH = 3.72) y 60% (pH = 2.8) en peso.

De acuerdo a los resultados obtenidos, el acero al carbón y el cobre se muestran como los metales más vulnerables a la acción de los bromuros. Con el fin de mejorar su desempeño, se utilizó nitrato y molibdato de litio a una concentración de 50, 100 y 200 ppm, como una estrategia de inhibición, en un rango de temperatura de 25 a 55 °C.

Por otro lado, debido al desempeño observado en el cuproníquel bajo diferentes condiciones de operación, en la solución de bromuro de litio, y debido a las condiciones de operación en la bomba de calor, se determinó analizar con mayor detalle el comportamiento de este material en condiciones similares a las encontradas en este equipo.

Para el sistema 90% Cu-10% Ni-LiBr 50%, los electrodos de trabajo se prepararon a partir de la fundición de cobre electroquímico y níquel, ambos metales con una pureza de 99.9%, en un equipo de solidificación por inducción con atmósfera controlada de argón. La fundición de la aleación se vació en moldes de cerámica para obtener finalmente varillas metálicas de 0.3175 y 1 cm de diámetro. Las probetas se encapsularon posteriormente en teflón y en resina; los electrodos encapsulados en teflón

con un área superficial de 0.7854 cm^2 fueron diseñados para trabajar como electrodos rotatorios acoplados a un rotor analítico.

En la bomba de calor fue necesario construir una probeta especial que garantizara la hermeticidad del equipo, ya que en esta parte se trabajó con vacío. Para esta prueba se construyó una sonda compuesta por tres electrodos idénticos encapsulados en resina epóxica, con un área de exposición de 0.079 cm^2 , (Fig. 2.1).

La superficie de los electrodos se pulió mecánicamente (manualmente), utilizando lijas de carburo de silicio (SiC) de diferente graduación 320 a 1500; se utilizó paño y



FIGURA 2.1 Probeta cuproníquel 90/10 para las pruebas en la bomba de calor

alúmina de 0.3 micras. Posteriormente, la superficie del electrodo se enjuagó con agua desionizada y se secó con acetona (CH_3COCH_3).

Para las pruebas de Impedancia, LPR, Ruido y curvas de polarización catódicas, se trabajó con una solución de LiBr al 50% en peso ($\text{pH} = 4$). Para tal efecto se utilizó LiBr grado industrial, suministrado por FMC Corporation Lithium Division, y agua desionizada.

El volumen utilizado de solución fue de 60 ml. Una corriente de Nitrógeno, al 99:997% de pureza, se burbujeó a la solución 30 minutos antes de iniciar la prueba, y una vez iniciada ésta, se mantuvo una corriente del mismo en la cámara de reacción para mantener un ambiente con bajo contenido de oxígeno durante el experimento.

2.2 Pruebas electroquímicas

El potencial a circuito abierto de cada sistema se determinó en una solución de LiBr al 53%, a temperatura ambiente. Las mediciones se llevaron a cabo con el empleo de un

multímetro, tomando como referencia un electrodo Plata/Cloruro de Plata (Ag/AgCl). El potencial se registró cada hora en un periodo de ocho días (Fig. 2.2).

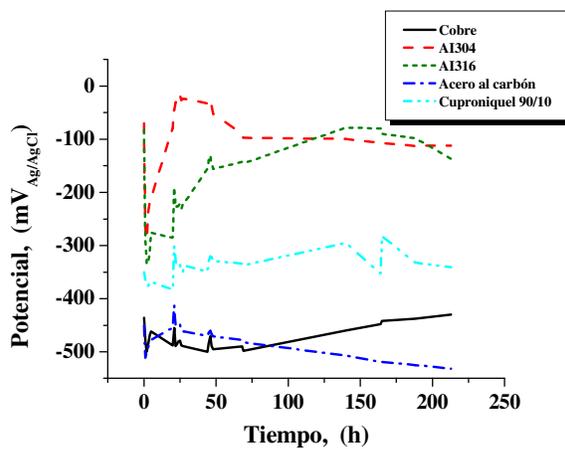


FIGURA 2.2 Curvas de potencial a circuito abierto en la solución de Bromuro de Litio 53%, a 25 °C.

La velocidad de barrido para cada sistema se determinó por medio de curvas de polarización. Con tal propósito, se tomó como referencia una curva generada por voltamperometría de muestreo de corriente. Las velocidades de barrido son las siguientes: 0.1, 1 y 10 mV/s. La velocidad en los cinco sistemas que arrojó los mejores resultados fue 0.1 mV/s. La Figura 2.3, muestra los resultados obtenidos con el acero inoxidable 304.

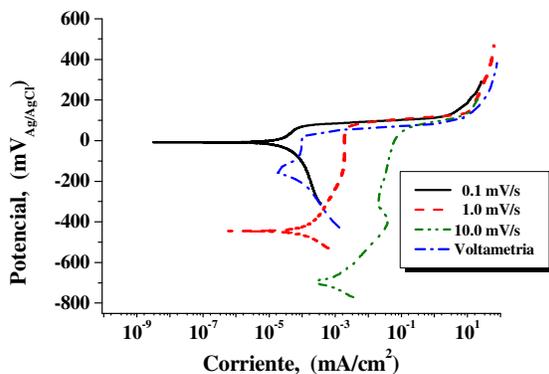


FIGURA 2.3. Curvas de polarización del sistema acero inoxidable 304-Bromuro de Litio 53% a 25 °C a diferentes velocidades de barrido.

Las pruebas se realizaron en una celda electroquímica de tres electrodos con entrada para adición de Nitrógeno y controlada potencioestáticamente (Fig. 2.4(a)). La celda está construida en vidrio y cuenta con chaqueta, celda tipo reactor cuyo calentamiento es a

través de agua, logrando con ello un calentamiento gradual y más homogéneo en la cámara de reacción. El agua se hace circular a través de la chaqueta utilizando un baño con recirculación de alta temperatura, (Fig. 2.4(b)).

El potencial del electrodo de trabajo se midió contra un electrodo de referencia de Ag/AgCl conteniendo Cloruro de Potasio (KCl) saturado como electrolito. Se utilizaron dos electrodos auxiliares: uno de grafito y otro de platino. El de grafito se utilizó en las pruebas de Impedancia, curvas de polarización y LPR; el de platino en las de ruido electroquímico. En las pruebas de impedancia, se aplicó una señal de excitación de 5 mV de amplitud en un rango de frecuencia de 10 kHz a 100 mHz.



FIGURA 2.4. Celda electroquímica

Las curvas de polarización se llevaron a cabo en condiciones estáticas a 25, 35, 45 y 55 °C, a una velocidad de barrido de 0.1 mV/s. Las curvas de polarización catódica a 25, 45 y 60 °C en condiciones de flujo y estáticas.

Las pruebas de Impedancia, LPR y Ruido electroquímico se realizaron en condiciones estáticas a 25, 45 y 60 °C y diferentes periodos de exposición: 0.3, 2 y 4 horas; y en condiciones dinámicas en el mismo rango de temperatura a 972, 680 y 543 rpm respectivamente. Estos valores de velocidad corresponden a la geometría del electrodo y fueron calculados para cada temperatura en condiciones en que el número de Reynolds es 1,193, obtenido en las mediciones de flujo del generador en la bomba de calor (Apéndice A).

Todas las mediciones electroquímicas fueron realizadas utilizando un potenciostato-galvanostato controlado por computadora. Se realizaron, además, pruebas a las mismas temperaturas variando la velocidad del electrodo $\pm 30\%$ del valor de la velocidad correspondiente a cada temperatura.

Se realizó una prueba de simulación en el laboratorio manteniendo las condiciones de temperatura y velocidad de flujo similares a las encontradas en la bomba de calor: 25 a 60 °C y una velocidad de 543 rpm. La primera medición se realizó durante la etapa de calentamiento, 40 a 60 °C; la segunda cuando se estabilizó la temperatura a 60 °C y la tercera durante el enfriamiento en un rango de temperatura de 56 a 52 °C aproximadamente. Finalmente, se realizó un ejercicio directamente en la bomba de calor, generando información para las mismas etapas mencionadas en la simulación, sólo que en la bomba se alcanzaron temperaturas de 85 °C.

CAPÍTULO No. 3

Resultados

3.1 Curvas de polarización

3.1.1 Acero al carbón

3.1.1.1 Acero al carbón-Bromuro de Litio 40%

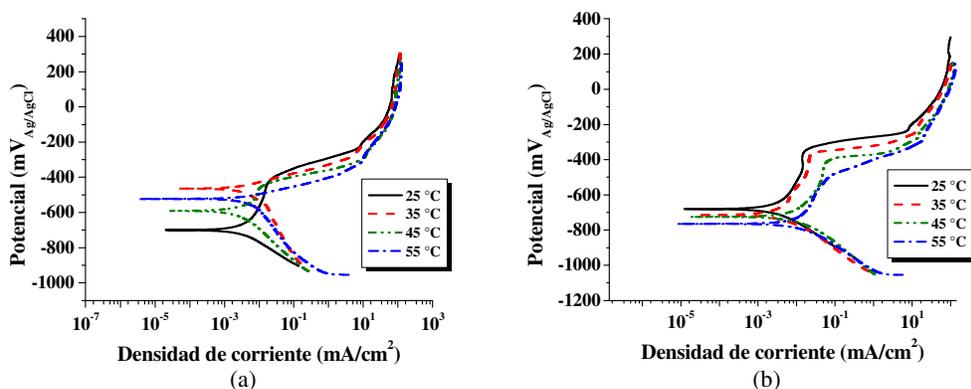


FIGURA 3.1. Diagramas de polarización sistema Acero al carbón-LiBr 40%, (a) presencia de oxígeno, (b) ausencia de oxígeno.

En la Figura 3.1 se muestran los resultados del acero al carbón, en una solución de bromuro de litio (LiBr) al 40%. El comportamiento del metal, en presencia de oxígeno (Fig. 3.1(a)) muestra a 25 °C las condiciones más reductoras, activas del sistema, estableciendo el potencial de corrosión (E_{corr}) en $-698.75 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$. Conforme se incrementa la temperatura, este parámetro se desplaza a un potencial más positivo o noble, estableciendo a 35 °C el E_{corr} en $-463.2 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$. Se puede apreciar en las gráficas cómo la polarización es afectada de manera significativa por la temperatura; ambas fracciones, anódica y catódica, en las curvas, presentan un comportamiento diferente en cada nivel.

Cuando el sistema alcanza el E_{corr} en una región más noble, a 35 y 55 °C (Tabla 3.1), la parte catódica muestra un comportamiento de corriente límite. Este comportamiento se aprecia hasta un punto de inflexión en $-800 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$. A este potencial se origina un cambio con menor pendiente en la curva conforme las condiciones se vuelven más reductoras.

A 25 °C, la parte catódica presenta, de acuerdo con una pendiente de -124 mV/década , un comportamiento diferente, sugiriendo de esta manera la presencia de un proceso reductor influenciado por otros factores.

A 25 y 45 °C, la polarización anódica muestra un comportamiento similar, diferente al mostrado por el sistema a 35 y 55 °C.

Cuando el E_{corr} se alcanza en una región más activa, se observa la formación de un estado pasivo que genera, a 45 °C, una densidad de corriente pasiva (i_{pas}) de $9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; probablemente, debido a la formación de magnetita Fe_3O_4 (Tano et al., 1993b). Sin embargo, (Pryor & Cohen, 1953; Uhlig & King, 1959; Smart et al., 1992; Meziane et al., 1998) afirman que la pasivación se debe a una película de Fe_2O_3 . A 25 °C, la región pasiva se manifiesta en un rango de potencial más amplio, generando una i_{pas} de $18.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

A $-388.23 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ se observa un cambio de pendiente, $59.6 \text{ mV}/\text{década}$, seguido de un incremento sustancial en la corriente. Este hecho supone el desarrollo de un proceso de corrosión más agresivo.

A 35 y 55 °C, el acero al carbón se comporta de manera diferente, desarrollando en su parte anódica, pendientes de $54.5 \text{ mV}/\text{década}$. Por el trazo de las curvas se podría suponer que el metal en estas condiciones está en el dominio un proceso de disolución general controlado por activación.

De manera invariable, en todo el intervalo de temperatura, conforme el barrido se desplaza a regiones más nobles se presenta un punto de inflexión, a partir del cual inicia una disminución gradual en la corriente hasta alcanzar un valor prácticamente constante en la parte más noble de la curva. Este punto, a 25 °C, se presenta en $-234.5 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$.

El comportamiento de la celda, en ausencia de oxígeno (Fig. 3.1(b)), muestra un desarrollo similar en el rango de temperatura analizado.

El estado estacionario, en los cuatro ensayos, se desplaza a una región activa (Tabla 3.1), estableciendo un estado pasivo conforme se desarrolla la fracción anódica.

A 25 °C se aprecia la formación de una película más compacta, la cual ofrece un mayor grado de protección con una i_{pas} de $14.54 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, así como una mayor estabilidad con un potencial de picado (E_{pic}) en $-334.5 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Conforme se incrementa la temperatura, el valor de estos parámetros varía, observando una i_{pas} mayor y un E_{pic} en una zona más activa. Las condiciones más desfavorables en la celda se desarrollan a 55 °C, generando una i_{pas} de $33.56 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y un E_{pic} en $-508.24 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$.

A 25 °C, lo que podría considerarse como la región transpasiva del sistema inicia con un cambio de pendiente, en $-234.9 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Este comportamiento provoca una

disminución gradual en la corriente hasta alcanzar, este parámetro, un valor prácticamente constante.

La polarización catódica en estas condiciones se comporta de manera similar, desarrollando en todo el rango de temperatura, una pendiente de aproximadamente -169 mV/década.

3.1.1.2 Acero al carbón-Bromuro de Litio 53%

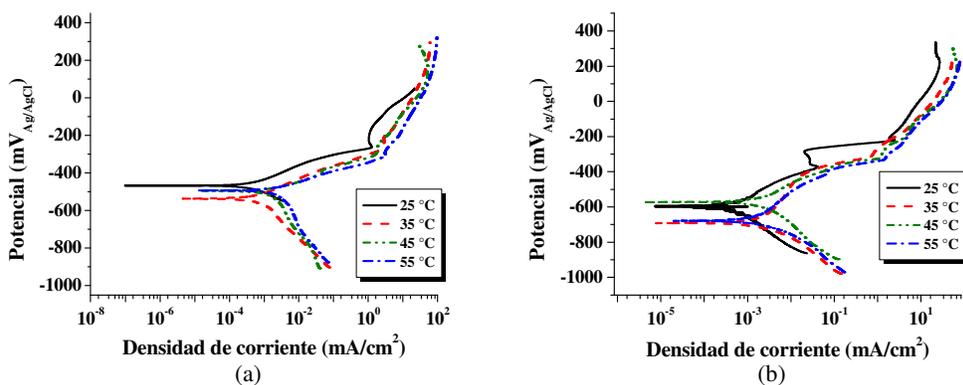


FIGURA 3.2. Diagramas de polarización sistema Acero al carbón-LiBr 53%, (a) presencia de oxígeno, (b) ausencia de oxígeno.

Las gráficas del acero al carbón en la solución de LiBr al 53%, en presencia de oxígeno (Fig. 3.2(a)), presentan un comportamiento muy similar, en un rango de 35 a 55 °C, sobre todo en la parte anódica. El sistema en estas condiciones desarrolla una pendiente de 56 mV/década. Este hecho sugiere que el metal se encuentra en el dominio de un proceso de corrosión general controlado cinéticamente. En general, el acero al carbón en una solución de LiBr desarrolla un proceso de corrosión general con partículas de Fe_3O_4 como productos de corrosión, adheridas a la superficie (Tano et al., 1993a). La polarización catódica presenta un ligero cambio de pendiente con dos segmentos de línea bien definidos. Se observa, cerca del potencial de corrosión, el desarrollo de corrientes límite. Este comportamiento continua hasta un potencial, a 55 °C, de $-680.34 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$.

La polarización anódica a 25 °C, se comporta de manera ligeramente diferente, ya que se observa en forma clara un punto de inflexión a $-336.24 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$. Este cambio de pendiente provoca un incremento en la corriente, debido probablemente al establecimiento de un proceso de corrosión por picado.

En esta solución se alcanza el potencial de corrosión en un rango de 70 mV (Tabla 3.1), estableciendo a 25 °C el estado estacionario en las condiciones más nobles a $-468.9 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$.

El punto de inflexión, a 25 °C, que señala el inicio de la región transpasiva se presenta en $-261.63 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, y conforme se incrementa la temperatura este cambio de pendiente se origina en una región más activa.

La disminución de oxígeno en la celda provoca que el potencial de corrosión se desplace a regiones más activas (Fig. 3.2(b)), (Tabla 3.1). Sin embargo, esta situación no permite que, a 35 y 55 °C, la fracción anódica desarrolle plenamente un estado pasivo. Este comportamiento también se manifiesta a 45 °C, sin embargo, en estas condiciones el cambio de pendiente que señala la ruptura de la película se aprecia con menor claridad. En este rango el estado pasivo se aprecia mejor a 35 °C, y en estas condiciones el cambio de pendiente se presenta en $-413.25 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$.

A 25 °C, se aprecia con claridad el desarrollo de un pequeño segmento pasivo, hasta un potencial a $-279.08 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ de aproximadamente 100 mV; en estas condiciones inicia un proceso de corrosión por picado. Esta situación continúa hasta un punto de inflexión en la curva a $-219.49 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, provocando un incremento gradual de la corriente. Este comportamiento, en los niveles superiores de temperatura se desplaza a una región más activa; sin embargo, el proceso por picado es menos severo. Conforme se incrementa la temperatura, la película presenta menos estabilidad y un menor grado de protección.

La polarización catódica de la celda es similar en todo el nivel, sin observar la presencia de corrientes límite. En estas circunstancias, en los niveles superiores de temperatura se desarrolla una pendiente de aproximadamente -189 mV/década .

3.1.1.3 Acero al carbón-Bromuro de Litio 60%

El acero en la solución más concentrada de LiBr, en presencia de oxígeno (Fig. 3.3(a)), desarrolla un comportamiento diferente al mostrado en las soluciones más diluidas.

La celda en el rango de 35 a 55 °C presenta un E_{corr} semejante (Tabla 3.1), 195 mV, en dirección activa, se manifiesta a 25 °C. A esta temperatura se desarrolla un estado pasivo en un rango de 296 mV, generando una corriente, en la parte más noble del rango, de $2.74 \mu\text{A/cm}^2$.

La capa protectora en estas circunstancias pierde la estabilidad, debido a un proceso de corrosión por picado en $-343.49 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$.

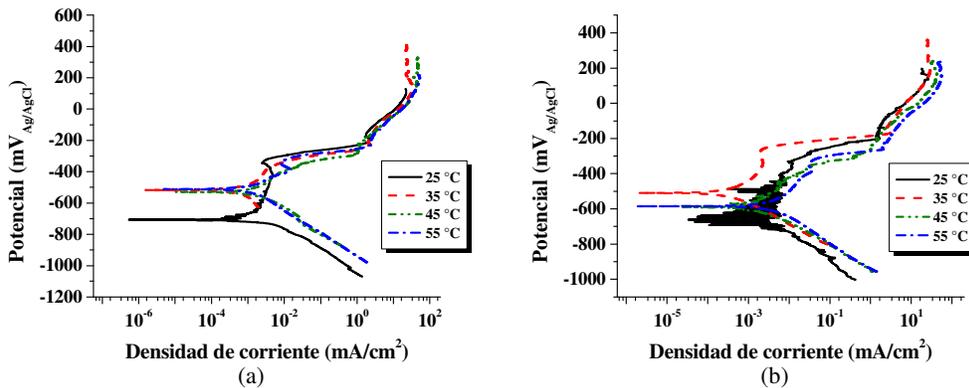


FIGURA 3.3. Diagramas de polarización sistema Acero al carbón-LiBr 60%, (a) presencia de oxígeno, (b) ausencia de oxígeno.

Este proceso se desarrolla hasta un punto en la curva a $-209.43 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. En estas condiciones, la corriente se incrementa de forma gradual hasta alcanzar un valor constante en la parte más noble de la curva. En este sentido, el comportamiento del sistema en los niveles superiores de temperatura es similar, produciendo una corriente prácticamente igual.

A $35 \text{ }^\circ\text{C}$, pero sobre todo a $45 \text{ }^\circ\text{C}$, no se aprecia en forma clara un cambio de pendiente en los primeros estadios de la fracción anódica. A $35 \text{ }^\circ\text{C}$, el punto de inflexión se presenta en $-365.49 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$.

En el nivel superior de temperatura se aprecia un comportamiento diferente. Un cambio de pendiente señala una transición de un estado activo a uno pasivo en $-388 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. En estas condiciones, la corriente disminuye hasta un potencial de $-343.49 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ para incrementarse de nuevo. A partir de este punto, la curva desarrolla una pendiente de aproximadamente 34 mV/década .

La polarización catódica observa un comportamiento similar a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y en los niveles superiores de temperatura, desarrollando una pendiente de aproximadamente -157 mV/década .

Cuando disminuye la concentración de oxígeno (Fig. 3.3(b)), el E_{corr} de la celda de 35 a $55 \text{ }^\circ\text{C}$ se desplaza, con relación al sistema con presencia del agente oxidante, aproximadamente 70 mV en dirección activa. En esta solución se observan los cambios más pequeños en este sentido (Tabla 3.1).

A $35 \text{ }^\circ\text{C}$ se presentan las condiciones más favorables para el metal, ya que se observa el desarrollo de un proceso pasivo bien definido con una i_{pas} de $1.87 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y un E_{pic} a $-$

269.1 mV_{Ag/AgCl}. A mayor temperatura, como se ha observado en los ensayos anteriores, las características de la película se modifican y alteran su capacidad protectora.

Como se observa a 25 °C, en la solución al 53 % sin oxígeno, el sistema presenta en torno al E_{corr} un ligero efecto de corrientes transitorias. Este hecho se magnifica en la solución más concentrada, en un rango de aproximadamente 315 mV. El efecto transitorio de mayor amplitud se observa en la región anódica; conforme el potencial se desplaza en dirección noble, su intensidad disminuye.

El establecimiento de una zona pasiva, en estas condiciones, no se aprecia con claridad. Sin embargo, si ésta se forma debe de ser una película muy porosa con poca capacidad protectora. Como lo demuestra el comportamiento de la corriente, el E_{pic} de la celda se observa a -333.65 mV_{Ag/AgCl}. El efecto de corrientes transitorias no se aprecia a mayor temperatura.

A 55 °C, se aprecia ligeramente un cambio de pendiente a -378.23 mV_{Ag/AgCl}. En este punto, la corriente disminuye ligeramente hasta -353.66 mV_{Ag/AgCl} para incrementarse de nuevo describiendo una pendiente de 25 mV/década, hasta un punto a -274 mV_{Ag/AgCl}. En este punto el cambio de pendiente provoca un incremento gradual en la corriente, observando un comportamiento parecido al desarrollado en los niveles inferiores de temperatura.

La fracción catódica muestra una pendiente de -139 mV/década en todo el nivel de temperatura, similar a la desarrollada por la celda con presencia de oxígeno.

3.1.1.4 Rapidez de corrosión del acero al carbón

La Tabla 3.1 muestra las características del sistema en el estado estacionario bajo las condiciones propuestas en este trabajo. Los valores de la rapidez de disolución son un estimado de este parámetro y se calcularon utilizando el método de las pendientes Tafel. De acuerdo con los datos reportados (Tabla 3.1), la combinación de factores como la concentración de LiBr, la temperatura del sistema y la presencia de oxígeno determinan las condiciones en las que se establece el estado estacionario. Sin embargo, el factor que mayor influye en este sentido es la concentración del agente oxidante.

Su efecto se aprecia con mayor claridad en la solución más diluida, ya que conforme se incrementa la temperatura, la ausencia de oxígeno provoca que el estado estacionario del sistema a 55 °C se desplace aproximadamente 246 mV en dirección negativa.

Este comportamiento se observa de manera consistente, prácticamente bajo todas las condiciones analizadas.

TABLA 3.1
Sistema Acero al Carbón-Bromuro de Litio
Densidad de Corriente de Corrosión y Potencial de Corrosión

Temperatura (°C)	LiBr					
	(% en peso)					
	40		53		60	
	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	($\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$)	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	($\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$)	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	($\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$)
25	2.73	-698.75	0.475	-468.87	4.1	-709.66
25-O ₂	3.04	-679.16	0.457	-597.92	-o-	-o-
35	2	-463.19	0.5	-537.97	0.85	-511.99
35-O ₂	5.97	-714.54	4.07	-697.92	1.64	-583.85
45	2.54	-590.9	1.4	-497.95	1.19	-527.99
45-O ₂	14.71	-723.39	3.29	-572.69	1.84	-590.9
55	2.68	-520.97	1.8	-490.9	1.18	-511.59
55-O ₂	14.11	-766.79	6.34	-679.16	4.48	-586.21

Sin embargo, su efecto no sólo se ve reflejado en el potencial, sino que la cinética del sistema también manifiesta una influencia importante del agente oxidante, ya que al disminuir su concentración, la densidad de corriente se incrementa. Este comportamiento se aprecia de manera consistente, en todo el rango de temperatura, en los tres niveles de concentración del LiBr. En la solución más diluida, tal efecto se aprecia más pronunciado. Sin embargo, conforme se incrementa la concentración de LiBr, la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) disminuye; este comportamiento es contrario al observado (Guiñón et al., 1994). De manera general, las condiciones más favorables para el metal se observan en la solución de LiBr al 53% en presencia del agente oxidante.

3.1.2 Acero inoxidable 304

3.1.2.1 Acero inoxidable 304-Bromuro de Litio 40%

El comportamiento del acero inoxidable 304 en la solución de LiBr al 40%, en presencia de oxígeno, se muestra en forma gráfica en la (Fig. 3.4(a)).

A 55 °C el E_{corr} se establece en la región más noble del sistema en $-120.58 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, a $-169.81 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ se consigue a 35 °C.

El estado estacionario de la celda en el rango de temperatura, se desarrolla en un estado pasivo, el cual, como se observa en las gráficas, se ve afectado por la temperatura.

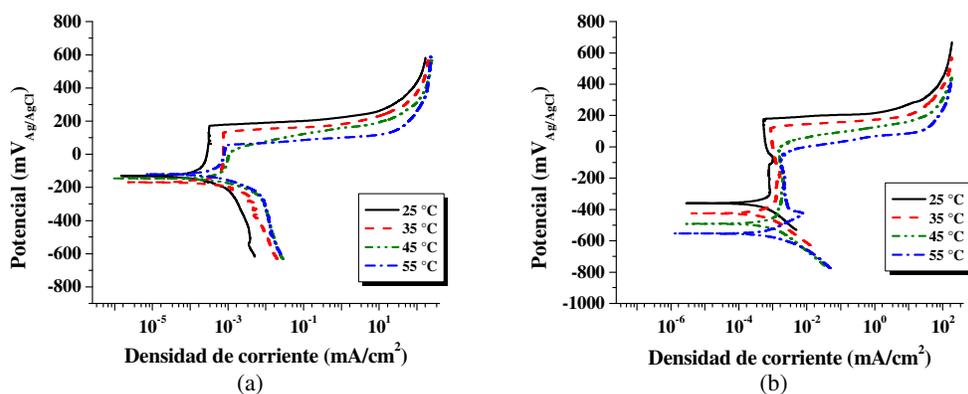


FIGURA 3.4. Diagramas de polarización sistema Acero inoxidable 304-LiBr 40%, (a) presencia de oxígeno, (b) ausencia de oxígeno.

Las mejores condiciones de operación en el sistema se observan a 25 °C con el establecimiento de una región pasiva en un rango de 248 mV, generando una i_{pas} de $0.316 \mu A/cm^2$. Un proceso severo de corrosión por picado se observa a un E_{pic} de $175.18 mV_{Ag/AgCl}$. En los niveles superiores de temperatura, la estabilidad y capacidad protectora de la película se modifican en forma significativa, mostrando a 45 °C (Tabla 3.3), las condiciones más desfavorables del sistema con una i_{pas} de $1.01 \mu A/cm^2$ y un E_{pic} de $19.1 mV_{Ag/AgCl}$.

La polarización catódica desarrolla una corriente límite (i_L), la cual se ve afectada de manera significativa por la temperatura. Este parámetro alcanza su máximo valor en los niveles superiores de temperatura. Este hecho supone el establecimiento de un proceso de disolución controlado por un mecanismo de transferencia de masa, probablemente debido a la difusión del oxígeno.

El E_{corr} a 55 °C, en ausencia de oxígeno, se desplaza, con respecto a la misma temperatura pero en presencia del agente oxidante, 434 mV en dirección activa (Tabla 3.2); el mayor desplazamiento observado hasta el momento.

Las gráficas muestran de nuevo el efecto de la temperatura. A 25 °C la celda desarrolla la película de mayor estabilidad (Fig. 3.4(b)), observando el rompimiento de la misma debido a un proceso de corrosión por picado, a un E_{pic} de $174.76 mV_{Ag/AgCl}$. En estas condiciones, el E_{pic} presenta un ligero desplazamiento de 0.42 mV en dirección negativa con respecto a la celda con presencia de oxígeno. Por lo que respecta a la i_{pas} , el parámetro en estas condiciones toma un valor de $0.55 \mu A/cm^2$, casi el doble del valor observado por la celda con presencia de oxígeno. La zona pasiva se desarrolla en un

rango de 497 mV, prácticamente el doble del observado por el sistema con presencia de oxígeno.

Al igual que en los sistemas analizados anteriormente, conforme se incrementa la temperatura, las características de la película se modifican. A 55 °C, el metal se encuentra más vulnerable debido al desarrollo de una película más inestable y menos compacta. Se observa que en estas condiciones la película requiere de mayor energía para su formación. Esta afirmación se debe al hecho de que la curva, en estas condiciones (Tabla 3.4), es la única que desarrolla una densidad de corriente crítica (i_{crit}) de $7.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, a un potencial pasivo primario (E_{pp}) de $-428 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Este punto de inflexión presupone una transición de un estado activo a uno pasivo en el proceso de disolución del metal. La pasivación inicia sólo cuando la corriente de reducción del oxígeno limitada por difusión excede la i_{crit} para la pasivación (Raja & Jones, 2006). El rango pasivo en estas condiciones tiene una magnitud de 341 mV, con una i_{pas} de $1.75 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y un E_{pic} a $-53.95 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$.

A diferencia del sistema con presencia de oxígeno, la región catódica no muestra el establecimiento de i_L , desarrollando una pendiente parecida en el rango de temperatura de aproximadamente $-151 \text{ mV}/\text{década}$. Dada la forma de las curvas y las condiciones en las que se alcanza el E_{corr} , es de suponerse que la disolución del metal se lleva a cabo en el dominio de un proceso de corrosión general, controlado por activación.

3.1.2.2 Acero inoxidable 304-Bromuro de Litio 53%

En el rango de 25 a 45 °C, el E_{corr} del acero 304 en la solución de LiBr al 53% en presencia de oxígeno (Fig. 3.5(a)), se observa en una dirección más noble con respecto a la solución al 40%. Este comportamiento es significativo, ya que conforme se incrementa la concentración de sal, la solubilidad del oxígeno disminuye. Por esta razón, las condiciones del sistema deberían ser más reductoras, desplazando el estado estacionario en dirección activa.

La celda a 25 °C establece el E_{corr} en condiciones más nobles. A $-8.1 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, muestra una pequeña región pasiva, con una i_{pas} de aproximadamente $0.054 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y un E_{pic} a $80.16 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$.

A 35 °C, la celda muestra un comportamiento semejante a un estado de disolución por corrosión uniforme, sin embargo, se aprecia un ligero cambio de pendiente a un potencial de $29 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Esta inflexión, por la pendiente que se observa, supone el desarrollo de un proceso por picado.

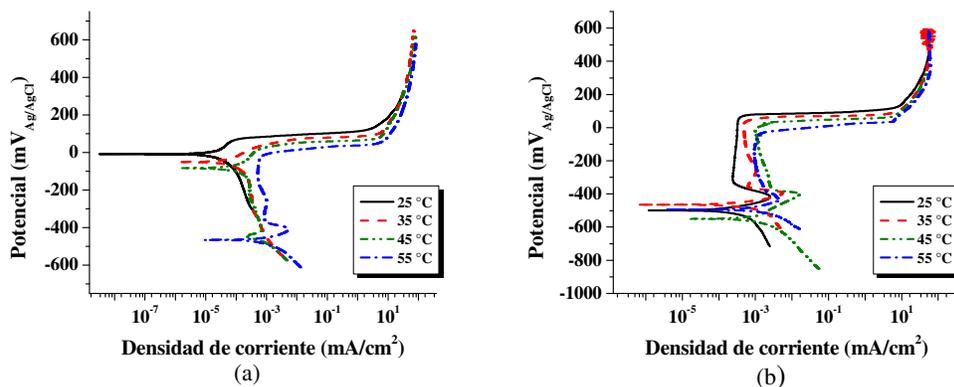


FIGURA 3.5. Diagramas de polarización sistema Acero inoxidable 304-LiBr 53%, (a) presencia de oxígeno, (b) ausencia de oxígeno.

Este cambio de pendiente casi coincide con el E_{pic} del sistema a 45 °C. En este nivel se observa el desarrollo de una pequeña i_{pas} de aproximadamente $0.4 \mu A/cm^2$. El comportamiento de la parte catódica en el rango de 25 a 45 °C es similar, mostrando un ligero incremento en la i_L a mayor temperatura.

El comportamiento de la celda a 55 °C se observa diferente, desplazando el E_{corr} a un potencial más negativo. Este hecho hace pensar que la solución, en estas condiciones, presenta una mínima concentración del agente oxidante.

En estas circunstancias, se exhibe en forma completa el desarrollo de una curva de polarización en forma de “S”, típico de un material activo-pasivo. Se observa, además, la importancia de un efecto combinado, concentración-temperatura, en el comportamiento de la celda. Aparentemente, en estas condiciones ya no es necesario reducir la concentración de oxígeno en la celda con adición de nitrógeno.

El desarrollo de la polarización a 55 °C presenta un E_{corr} en $-467.8 mV_{Ag/AgCl}$. Se define en forma clara un punto de transición activo-pasivo a un E_{pp} de $-408.47 mV_{Ag/AgCl}$, con una i_{crit} de $4.65 \mu A/cm^2$. Se aprecia el desarrollo de una zona pasiva en una extensión de 340 mV, la cual presenta una i_{pas} de $0.646 \mu A/cm^2$, y el establecimiento de un proceso de corrosión por picado a $-3.41 mV_{Ag/AgCl}$. Este proceso se desarrolla hasta un punto a $47.75 mV_{Ag/AgCl}$, generando una corriente de $5.47 mA/cm^2$. Un cambio de pendiente marca el inicio de un estado transpasivo que favorece el establecimiento de una corriente constante en la parte más noble de la curva, que adquiere un valor de $79.37 mA/cm^2$. Este comportamiento se observa en todo el nivel de temperatura. La pendiente de la rama catódica supone un proceso controlado por activación.

El comportamiento del acero 304, en ausencia de oxígeno, en la solución de LiBr del 53%, se muestra gráficamente en la (Fig. 3.5(b)). En tales circunstancias, se alcanza el estado estacionario en condiciones similares, en una zona activa en un rango de 72 mV (Tabla 3.2).

En esta solución, en todo el rango de temperatura, se requiere de mayor energía para propiciar el desarrollo de un estado pasivo.

La película que presenta las mejores características y requiere menor energía para su formación es la que se observa a 25 °C (Tabla 3.4). En este nivel la celda desarrolla las condiciones para generar un estado pasivo a una i_{crit} menor, el cual, de acuerdo a una i_{pas} de $0.32 \mu A/cm^2$, es el que mejor protege al metal de su entorno. Esta película presenta, además, mayor estabilidad, ya que termina cediendo ante la agresividad del ambiente a un E_{pic} de $73 mV_{Ag/AgCl}$.

Al igual que los sistemas analizados con anterioridad, las propiedades de la película disminuyen conforme se incrementa la temperatura. Sin embargo, no es a 55 °C donde se generan las condiciones más adversas para el sistema, ya que la película más vulnerable se observa a 45 °C. En este nivel se alcanza, a un E_{pp} de $-401.76 mV_{Ag/AgCl}$, una i_{crit} de $16.67 \mu A/cm^2$, la mayor observada hasta el momento (Tabla 3.4). El rango pasivo, aunque no es el menor en magnitud genera una i_{pas} , en la parte más noble, de $1 \mu A/cm^2$ por lo que únicamente presenta mayor estabilidad que la película formada a 55 °C. A esta temperatura, la curva presenta las siguientes características: un E_{corr} en $-491.64 mV_{Ag/AgCl}$, un E_{pp} a $-439 mV_{Ag/AgCl}$ con una i_{crit} de $4.52 \mu A/cm^2$. Se aprecia el desarrollo de una zona pasiva en una extensión de 348.41 mV con una i_{pas} de $1 \mu A/cm^2$ y el establecimiento de un proceso de corrosión por picado a un E_{pic} de $-27.3 mV_{Ag/AgCl}$. Este proceso se desarrolla hasta un potencial de $30.72 mV_{Ag/AgCl}$. En estas condiciones se genera una corriente de $5.14 mA/cm^2$ antes de que este factor disminuya en forma gradual hasta alcanzar, en la región más noble de la curva, un valor constante de $56.61 mA/cm^2$. Un comportamiento bastante similar, en este sentido, se observa en los niveles más bajos de temperatura con la salvedad que a 35 °C se presenta un fenómeno de corrientes transitorias en un rango de 137 mV a $452.58 mV_{Ag/AgCl}$.

La polarización catódica observa el desarrollo de i_L a 25 y 35 °C, más no a 45 y 55 °C, donde se aprecia el establecimiento de un proceso de transferencia de carga. A 55 °C se desarrolla la mayor corriente catódica.

3.1.2.3 Acero inoxidable 304-Bromuro de Litio 60%

El comportamiento del acero inoxidable 304 en la solución más concentrada de LiBr, en presencia de oxígeno, se muestra en forma gráfica en la (Fig. 3.6(a)).

El sistema, en todo el rango de temperatura, alcanza el E_{corr} en una región reductora. A 25 °C, la celda establece estas condiciones en $-472.14 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ (Tabla 3.2), ligeramente más activo que el observado a 55 °C.

La celda en el nivel bajo de temperatura no establece una separación clara entre las fracciones de la curva. Se observa un proceso catódico inestable, con ligeros efectos transitorios en la corriente. Este comportamiento se acentúa en la fracción anódica y deja de manifestarse, con esa intensidad, a $-96.39 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. A pesar de lo inestable de la película, ésta es la que mejor protege al metal (Tabla 3.3), generando una i_{pas} , en la parte más noble de la región pasiva, de $0.334 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Esta región se desarrolla en un rango aproximado de 617 mV, la región pasiva de mayor extensión hasta el momento. En estas condiciones, la película pierde estabilidad debido a un proceso de corrosión por picado a $140.87 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Este proceso se favorece hasta un potencial de $214.8 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, generando en estas condiciones una corriente de $1.71 \text{ mA}/\text{cm}^2$ antes de que este factor disminuya de manera gradual debido a un cambio de pendiente en la curva, hasta alcanzar un valor de $33.53 \text{ mA}/\text{cm}^2$ en la parte más noble de la curva. Este comportamiento se observa en los cuatro niveles de temperatura.

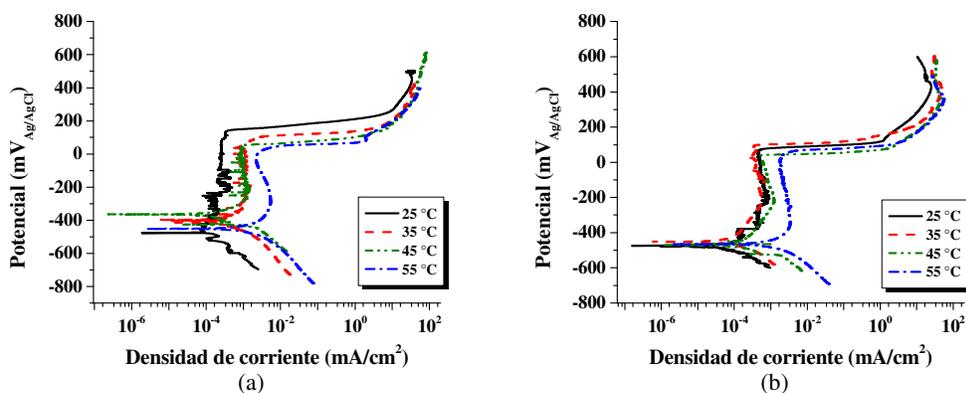


FIGURA 3.6. Diagramas de polarización sistema Acero inoxidable 304-LiBr 60%, (a) presencia de oxígeno, (b) ausencia de oxígeno.

El desarrollo del proceso metastable en la corriente también es observado a 35 y 45 °C prácticamente en todo el espectro pasivo, con una intensidad ligeramente menor pero de alta frecuencia.

En estas condiciones, la película a 45 °C finalmente cede a un E_{pic} de 56.79 mV_{Ag/AgCl}, apreciando un proceso de picado más agresivo.

El trazo de la curva a 55 °C se aprecia más limpio, ya que no se manifiesta en ningún sector de la misma el desarrollo de corrientes transitorias. En este nivel se observan las condiciones más adversas para el metal con una película menos protectora y más inestable.

La celda, a pesar de alcanzar el estado estacionario en una región activa, no muestra el comportamiento característico de un metal con propiedades pasivas. Esto se aprecia en forma más clara sobre todo a 55 °C, con presencia y en ausencia de oxígeno.

El efecto de la temperatura en la parte catódica también es significativo, observando las condiciones más adversas en el nivel superior de temperatura. Por la pendiente desarrollada en esta sección, es de suponerse que el proceso es controlado por transferencia de carga.

El sistema formado por el acero 304 y la solución de LiBr al 60%, en ausencia de oxígeno, se muestra en la (Fig. 3.6(b)).

El desempeño del metal en la solución más concentrada de LiBr muestra un comportamiento similar, en todo el rango de temperatura, en presencia y ausencia de oxígeno. En estas condiciones no se aprecian cambios sustanciales debido al efecto del agente oxidante.

El E_{corr} se alcanza en una región reductora en un rango de 20 mV (Tabla 3.2), lo que demuestra, en este sentido, mayor estabilidad.

De nuevo se observa la presencia, a 25 °C, de corrientes transitorias prácticamente en todo el barrido de la curva; este fenómeno se manifiesta con mayor intensidad en la fracción anódica.

El proceder de la celda en el rango de 25 a 45 °C es similar, mostrando un comportamiento ligeramente superior a 35 °C (Tabla 3.4). En este nivel se aprecia la formación de una película ligeramente más protectora y estable. En estas condiciones también se observa, en la parte más noble de la zona pasiva, la presencia de una corriente transitoria de menor intensidad.

Al igual que en los ensayos anteriores, las propiedades de la película se alteran debido al efecto de la temperatura. Conforme se incrementa este factor, se aprecia un metal menos favorecido, debido a la formación de películas más vulnerables. A 55 °C la capa protectora manifiesta las siguientes características: una i_{pas} , en su parte más noble, de

1.77 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ con un E_{pic} a 65.5 $\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. El desarrollo del picado se favorece hasta un potencial de 100.5 $\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, generando una corriente de 1.81 mA/cm^2 , antes de que un cambio de pendiente provoque una disminución gradual de este factor en una región transpasiva. Este comportamiento se observa en todo el nivel de temperatura.

La polarización catódica no muestra el desarrollo de i_L , que en el rango de temperatura analizado, desarrolla una pendiente, a 55 °C, de -184 $\text{mV}/\text{década}$.

El establecimiento de una región transpasiva se observa, en todo el rango de temperatura, en los tres niveles de concentración del LiBr, alcanzando densidades de corriente, en el peor de los escenarios, del orden de 235 mA/cm^2 .

3.1.2.4 Rapidez de disolución del acero inoxidable 304

La Tabla 3.2 muestra las características en el estado estacionario del acero inoxidable 304 en la solución de LiBr, bajo diferentes condiciones ambientales.

De manera consistente en los tres niveles de concentración y en todo el rango de temperatura, en ausencia del agente oxidante, el estado estacionario del sistema tiende a establecerse en una región más activa. Este comportamiento es más claro en las soluciones más diluidas, especialmente en la solución al 53%. En estas condiciones, a 45 °C, se observa un desplazamiento en el potencial de corrosión, en ausencia de oxígeno, de aproximadamente 468 mV en dirección negativa. La solución más concentrada, en este sentido, es la que reacciona en forma más discreta.

TABLA 3.2
Sistema Acero Inoxidable 304-Bromuro de Litio
Densidad de Corriente de Corrosión y Potencial de Corrosión

Temperatura (°C)	LiBr (% en peso)					
	40		53		60	
	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	($\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$)	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	($\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$)	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	($\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$)
25	0.242	-132.71	0.06	-8.16	0.198	-472.14
25-O ₂	0.765	-358.47	0.1	-497.9	0.454	-472.37
35	0.75	-169.81	0.198	-51.47	1.18	-400.28
35-O ₂	1.2	-425.64	0.343	-479.16	0.336	-451.42
45	0.692	-146.78	0.257	-83.88	1.03	-363.16
45-O ₂	1.67	-493.23	2.81	-551.45	0.534	-472.54
55	0.623	-120.58	0.515	-467.85	3.48	-451.45
55-O ₂	2.94	-553.78	0.675	-495.56	2	-463.16

En el estado estacionario la densidad de corriente también reacciona de manera significativa a la influencia del agente oxidante, observando las condiciones más favorables para el metal a 25 °C en la solución al 53% en presencia de oxígeno. El peor escenario se observa en la solución más concentrada, en presencia de oxígeno, a 55 °C. En las soluciones menos concentradas, 40 y 53%, se puede observar de manera consistente que las condiciones más adversas para el metal se presentan en ausencia del agente oxidante; este hecho se aprecia de manera más clara en la solución más diluida.

TABLA 3.3
Sistema Acero Inoxidable 304-Bromuro de Litio
Parámetros Característicos de las Curvas de Polarización
(en presencia de oxígeno)

LiBr								
(% en peso)								
40			53			60		
Temp.	i_{pas}	E_{pic}	i_{pas}	E_{pic}	i_{crit}	E_{pp}	i_{pas}	E_{pic}
(°C)	($\mu A/cm^2$)	(mV _{Ag/AgCl})	($\mu A/cm^2$)	(mV _{Ag/AgCl})	($\mu A/cm^2$)	(mV _{Ag/AgCl})	($\mu A/cm^2$)	(mV _{Ag/AgCl})
25	0.316	175.18	0.054	80.16	-	-	0.334	140.87
35	0.712	128.79	-	75.46	-	-	0.945	109.46
45	1.01	19.1	0.388	52.44	-	-	0.945	56.79
55	0.73	51.48	0.646	-3.41	4.65	-408.5	2.18	46.16

En la solución más concentrada, este comportamiento sólo se observa en el nivel inferior de temperatura. De acuerdo con los datos anteriores se podría pensar que las condiciones más favorables para el acero se presentan en la solución de LiBr al 53%.

TABLA 3.4
Sistema Acero Inoxidable 304-Bromuro de Litio
Parámetros Característicos de las Curvas de Polarización
(en ausencia de oxígeno)

LiBr										
(% en peso)										
40			53				60			
Temp.	i_{pas}	E_{pic}	i_{crit}	E_{pp}	i_{pas}	E_{pic}	i_{crit}	E_{pp}	i_{pas}	E_{pic}
(°C)	($\mu A/cm^2$)	(mV _{Ag/AgCl})	($\mu A/cm^2$)	(mV _{Ag/AgCl})	($\mu A/cm^2$)	(mV _{Ag/AgCl})	($\mu A/cm^2$)	(mV _{Ag/AgCl})	($\mu A/cm^2$)	(mV _{Ag/AgCl})
25	0.55	174.76	-	-	0.317	72.76	2.55	-423	0.456	80.5
35	0.87	119	-	-	0.481	56.82	5.6	-391.6	0.334	100.51
45	1.55	-9.43	-	-	0.948	30.72	16.66	-401.76	0.5	40.93
55	1.75	-53.95	7.5	-428	0.948	-27.26	4.52	-438.97	1.77	65.49

3.1.3 Acero inoxidable 316

3.1.3.1 Acero inoxidable 316-Bromuro de Litio 40%

El comportamiento de la celda conformada por el acero inoxidable 316 y la solución de LiBr al 40%, en presencia de oxígeno, se muestra en las gráficas de la (Fig. 3.7(a)).

En estas circunstancias, el sistema genera las condiciones para que el E_{corr} se establezca en la región pasiva, induciendo de esta manera la pasivación espontánea en el metal. Dicho estado se logra en un rango de 54 mV (Tabla 3.5), estableciendo a 55 °C las condiciones más oxidantes.

El mejor desempeño del acero se observa a 25 °C, ya que en estas condiciones se manifiesta la película más estable y compacta (Tabla 3.6), con una i_{pas} de $0.42 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y un E_{pic} en $139.2 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, confiriendo de esta manera mayor protección a este material. La corrosión por picado se manifiesta a un potencial de $184.25 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, generando en estas circunstancias una corriente de $3.52 \text{ mA}/\text{cm}^2$. El cambio de pendiente provoca una disminución gradual en la generación de corriente hasta alcanzar, en la región transpasiva, un valor constante de $120.24 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Un comportamiento similar se observa en los cuatro niveles de temperatura. Sin embargo, conforme se incrementa este factor, el punto de inflexión que señala el comienzo de la región transpasiva se logra en condiciones menos favorables para el metal.

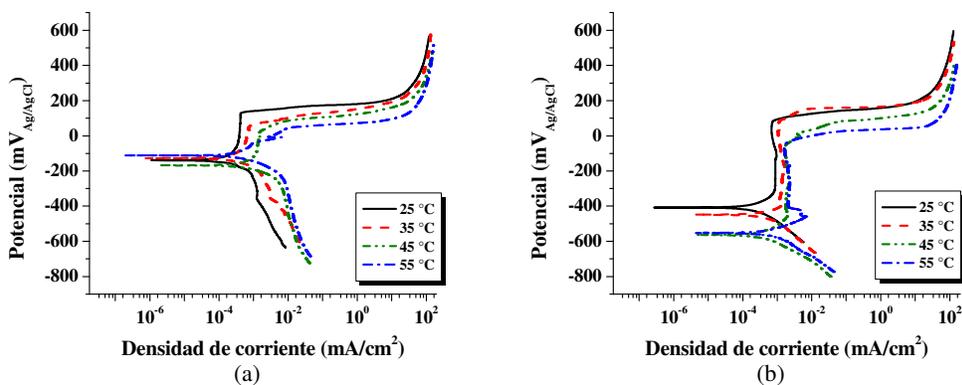


FIGURA 3.7. Diagramas de polarización sistema Acero inoxidable 316-LiBr 40%, (a) presencia de oxígeno, (b) ausencia de oxígeno.

Conforme se incrementa la temperatura, las características de la película se alteran. A 55 °C, con un cambio de pendiente en la curva, la zona pasiva termina prácticamente desapareciendo a un potencial de $50 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, debido a un incremento sustancial en la

densidad de corriente. Este hecho indica el establecimiento de un proceso de disolución por picado.

La polarización catódica no es ajena al efecto de la temperatura. Debido a ello, se observa en forma clara, en los niveles superiores de temperatura, el establecimiento de una i_L que alcanza, en el punto de inflexión de esta fracción, un valor de $15.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Este proceder señala un proceso de disolución del acero controlado por difusión.

La (Fig. 3.7(b)) muestra el desempeño del acero en ausencia de oxígeno. En estas condiciones, el E_{corr} de la celda se establece en un potencial más activo (Tabla 3.5), sobre todo en los niveles superiores de temperatura. A 45°C se establece el valor más activo del estado estacionario, con un E_{corr} en $-563.78 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$.

A 25°C , dicho estado se establece 156.4 mV en una región más noble. En estas condiciones se observa, en un rango de 437 mV , la formación de una película más compacta y estable (Tabla 3.7). La región pasiva a esta temperatura muestra las siguientes características: una i_{pas} de $0.7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ en su parte más noble con un E_{pic} en $84.65 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. El picado se desarrolla hasta un potencial de $179.25 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, generando en estas condiciones una corriente de $6.28 \text{ mA}/\text{cm}^2$ antes de alcanzar la zona transpasiva.

Conforme las condiciones se presentan más adversas, la película ve disminuida su capacidad protectora. En los niveles superiores de temperatura, 45 y 55°C , la película muestra prácticamente el mismo desempeño, generando una i_{pas} de $1.68 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ con un E_{pic} en $-44 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Sin embargo, a 55°C , la capa protectora demanda mayor energía para su formación. La celda en esta situación desarrolla a $-466.1 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ una i_{crit} de $5.37 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

La celda en ausencia de oxígeno propicia la formación de zonas pasivas en un rango de potencial mayor. Este comportamiento no se observa en la celda con presencia del agente oxidante.

La pendiente de la fracción catódica no muestra el desarrollo de i_L . En la parte baja del rango de temperatura, se desarrolla una pendiente de $-158.72 \text{ mV}/\text{década}$, y en la parte superior se observa un valor de $-134.16 \text{ mV}/\text{década}$. Aparentemente, en el nivel superior se presentan, en este sentido, las condiciones menos favorables.

3.1.3.2 Acero inoxidable 316-Bromuro de Litio 53%

El desempeño del acero inoxidable 316 en la solución de LiBr al 53%, en presencia de oxígeno, lo muestran las gráficas de la (Fig. 3.8(a)).

El sistema electroquímico a 25 °C muestra un comportamiento poco usual. Se supone que en este nivel de temperatura, se presentan las condiciones para lograr que el E_{corr} se establezca en una región más noble como sucede, por ejemplo, a 35 y 45 °C. Sin embargo no es así, y éste se alcanza en una región más reductora. La celda en estas condiciones da la impresión de adolecer de oxígeno, demandando mayor energía para formar la capa protectora mostrando a un E_{pp} de $-437.4 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ una i_{crit} de $1.48 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. El segmento pasivo que se desarrolla genera una corriente, en la parte más noble de la curva, de $0.22 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

En una región más noble, a 35 °C, se establece el E_{corr} en $0.114 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$; en estas circunstancias, el metal parece estar en el dominio de un proceso por transferencia de carga. Sin embargo, a $72.4 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ se aprecia una ligera variación en la pendiente de la curva que delata un cambio en el proceso de disolución. Se observa en estas condiciones un incremento sustancial en la corriente, lo que hace suponer, por la magnitud de este parámetro, el desarrollo de un fenómeno de corrosión por picado. El desarrollo de este proceso se mantiene hasta un potencial de $82 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, generando, antes del cambio de pendiente, una corriente de $2.45 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

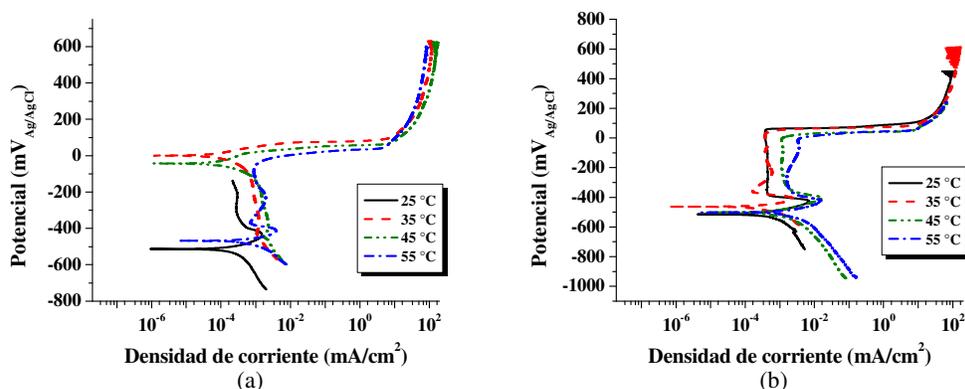


FIGURA 3.8. Diagramas de polarización sistema Acero inoxidable 316-LiBr 53%, (a) presencia de oxígeno, (b) ausencia de oxígeno.

Posteriormente, la corriente se incrementa de manera gradual hasta alcanzar un valor constante de $118.88 \text{ mA}/\text{cm}^2$, antes del inicio, en la región transpasiva, de un proceso metastable.

A 45 °C la celda observa un comportamiento similar, mostrando los efectos propios de la temperatura.

El E_{corr} en la celda a 55 °C se establece en condiciones reductoras, ligeramente por encima del alcanzado a 25 °C. En estas condiciones se observa un proceso de transición activo-pasivo, a un E_{pp} de $-413.16 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ con una i_{crit} de $3.74 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, la mayor para este sistema (Tabla 3.6).

Conforme se desplaza el potencial en dirección positiva, la curva desarrolla en forma completa el establecimiento del estado pasivo. En estas condiciones, la curva presenta las siguientes características. El estado pasivo se establece en un rango de 313 mV, generando, en la parte más noble de la capa protectora, una i_{pas} de $0.94 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, la cual se vulnera a un E_{pic} de $-43 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$. La corrosión por picado es favorecida hasta un potencial de $33.6 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, antes de que un cambio en la pendiente de la curva favorezca el desarrollo de un estado transpasivo.

La polarización catódica muestra dos comportamientos diferentes. A 35 y 45 °C se aprecia el establecimiento de una i_{L} que alcanza un valor en el nivel superior de $2.22 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. La celda a 55 °C desarrolla una pendiente que sugiere un proceso por transferencia de carga.

En la celda formada por el acero 316 y la solución de LiBr al 53% en ausencia de oxígeno (Fig. 3.8(b)), con excepción del sistema a 35 °C, el E_{corr} se establece aproximadamente en $-500 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, 35 mV, en dirección noble se establece a 35 °C. En este nivel, la transición activo-pasivo se da con mayor facilidad. Se observa en el punto de inflexión a $-408.16 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ el desarrollo de una i_{crit} de $2.24 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, la más baja observada en la celda (Tabla 3.7). En la parte baja de la región pasiva, se genera una i_{pas} del orden de $0.165 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, protegiendo de manera más efectiva al metal. En la parte superior de la zona protegida se alcanza una i_{pas} de $0.394 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Finalmente, la película termina cediendo ante la agresividad de la solución a un E_{pic} de $40.1 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, para dar paso al establecimiento de un proceso de corrosión por picado. Este proceso se desarrolla hasta un potencial a $87 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, generando una corriente de $6.26 \text{ mA}/\text{cm}^2$ antes que un cambio de pendiente promueva un estado transpasivo. En este sentido se aprecia un comportamiento similar a 25 °C. En ambos niveles, en la parte más noble de la curva, se observa la presencia de un fenómeno transitorio.

La celda a 25 °C requiere de mayor energía para efectuar la transición activo-pasivo, sin embargo, una vez alcanzado este último, se desarrolla una de las películas más

protectoras, mostrando en todo el rango pasivo una i_{pas} constante del orden de $0.372 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, con un potencial de picado 23 mV más noble que a $35 \text{ }^\circ\text{C}$.

En los niveles superiores de temperatura, la energía requerida para el establecimiento del estado pasivo es aún mayor, y la capacidad protectora de la película, así como su estabilidad disminuyen (Tabla 3.7).

En la región catódica, las condiciones más adversas se observan a $55 \text{ }^\circ\text{C}$, debido al desarrollo de una corriente mayor. Por la pendiente del trazo en esta fracción se puede intuir la influencia de un proceso por difusión.

3.1.3.3 Acero inoxidable 316-Bromuro de Litio 60%

Los diagramas de la (Fig. 3.9(a)), muestran el comportamiento del acero inoxidable 316, en presencia de oxígeno, en la solución más concentrada de LiBr.

En estas condiciones, las curvas muestran un comportamiento parecido a 25 y $35 \text{ }^\circ\text{C}$, diferente al observado en el nivel más alto de temperatura, el cual, por cierto, también se comporta de manera semejante.

En los niveles bajos de temperatura, 25 y $35 \text{ }^\circ\text{C}$, se aprecia, en el rango de barrido, el desarrollo de una curva de polarización sin presentar efectos de corrientes transitorias. Este hecho hace suponer la formación de una capa más compacta y estable que protege en forma más eficiente al metal. A $25 \text{ }^\circ\text{C}$ la curva presenta las siguientes características: un potencial de corrosión que se establece en una zona más noble en $-339.71 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, y una zona pasiva en un rango de 327 mV , la cual desarrolla una i_{pas} , prácticamente constante, del orden de $0.17 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. La estabilidad de la película es afectada por un proceso de corrosión por picado a un E_{pic} de $88 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Este proceso se mantiene hasta un potencial de $135.6 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, generando en estas circunstancias una corriente de $31 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. En este punto, un cambio de pendiente en la curva propicia el desarrollo de un estado transapasio, en el cual la corriente se estabiliza, previo al desarrollo de un fenómeno transitorio, a un valor de $34.17 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

A $35 \text{ }^\circ\text{C}$ se observa el desarrollo de una película menos compacta que genera una i_{pas} prácticamente constante, del orden de $0.29 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. La corrosión por picado se establece en un potencial ligeramente más noble que a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (Tabla 3.6).

El E_{corr} a $45 \text{ }^\circ\text{C}$ se establece en las condiciones más reductoras del sistema, en $-488.5 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$.

En este nivel, la celda muestra en toda la región pasiva, 453 mV, la presencia de corrientes transitorias de cierta amplitud, que terminan por minar la estabilidad de la película en un E_{pic} a $35.5 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$.

El efecto de la temperatura se acentúa en la película a $55 \text{ }^\circ\text{C}$, desarrollando en la parte más noble de la región pasiva la mayor i_{pas} con valor de $0.96 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

La región pasiva también muestra los efectos transitorios de la corriente. El estado pasivo que se logra en estas condiciones es similar en rango al desarrollado por el sistema a $45 \text{ }^\circ\text{C}$.

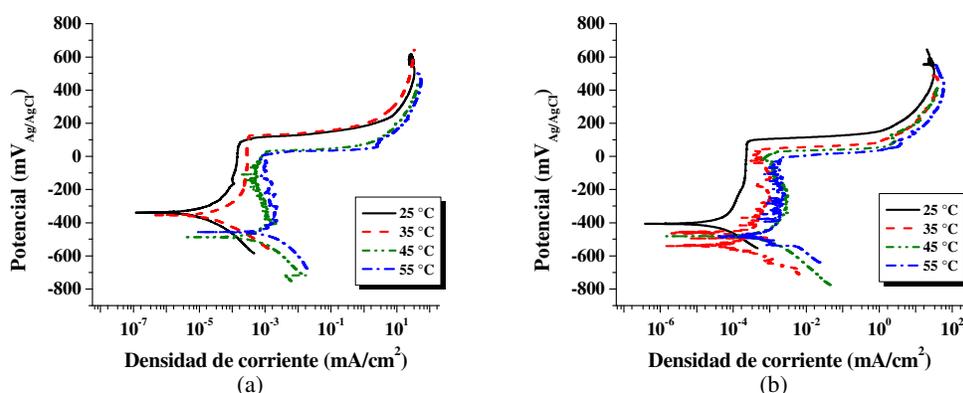


FIGURA 3.9. Diagramas de polarización sistema Acero inoxidable 316-LiBr 60%, (a) presencia de oxígeno, (b) ausencia de oxígeno.

En la fracción catódica, únicamente en el nivel más alto de temperatura se aprecia, por su pendiente, el desarrollo de un proceso de transferencia de masa.

En ausencia de oxígeno (Fig. 3.9(b)), únicamente a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ se observa un trazo limpio en el desarrollo de la curva de polarización, sin los efectos de corrientes transitorias, ya que en los niveles superiores de temperatura se atisba la presencia de este fenómeno.

La curva de polarización a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ se desarrolla en las condiciones más nobles de la celda, alcanzando el E_{corr} en $-404.94 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$ (Tabla 3.5). La región pasiva, en un rango de 464 mV, presenta en su parte más noble una i_{pas} de $0.23 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

La estabilidad de la película se quebranta a un E_{pic} de $104.15 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$. La corrosión por picado se mantiene hasta un potencial de $140.87 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$, generando en este punto una corriente de $0.70 \text{ mA}/\text{cm}^2$, previo a la formación del estado transpasivo en el cual se genera una corriente de $30.23 \text{ mA}/\text{cm}^2$. En los niveles superiores de temperatura se observa un comportamiento similar.

Con excepción del sistema a 25 °C, las curvas acusan la presencia de un fenómeno de corrientes transitorias, manifestándose, en el rango inferior, prácticamente en toda la zona de barrido. En este sentido, la fracción anódica es la más afectada, registrando corrientes de mayor amplitud.

El incremento de la temperatura merma las bondades de la película. Sin embargo, a 45 °C, en un gran sector de la zona pasiva, ésta se observa más débil, generando una i_{pas} mayor que a 55 °C. Conforme las condiciones se tornan más oxidantes, la película adquiere mayor consistencia y termina por ofrecer mayor protección al metal, generando una i_{pas} , en la parte superior de la zona pasiva, ligeramente menor que a 55 °C (Tabla 3.7).

La polarización catódica a 35 y 55 °C es irregular, observando en los niveles complementarios el desarrollo de una pendiente de aproximadamente -185 mV/década.

3.1.3.4 Rapidez de disolución acero inoxidable 316

El acero inoxidable 316, en todo el rango de concentración y temperatura, en ausencia del agente oxidante, observa de forma sistemática el desplazamiento del estado estacionario a una región más activa.

Este comportamiento se aprecia de manera más clara en las soluciones más diluidas. En estas condiciones, por lo menos en cuatro ensayos, el potencial de corrosión se desplaza en dirección negativa el equivalente a 400 mV o más. En la solución concentrada a 35 °C se registra el mayor desplazamiento en este sentido.

TABLA 3.5
Sistema Acero Inoxidable 316-Bromuro de Litio
Densidad de Corriente de Corrosión y Potencial de Corrosión

Temperatura (°C)	LiBr (% en peso)					
	40		53		60	
	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	(mV _{Ag/AgCl})	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	(mV _{Ag/AgCl})	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	(mV _{Ag/AgCl})
25	0.34	-136.13	0.272	-512.83	0.071	-339.71
25-O ₂	0.84	-407.3	0.43	-516.68	0.231	-404.94
35	0.396	-129.33	0.56	0.114	0.269	-353.78
35-O ₂	0.97	-449.1	0.4	-465.49	0.5	-539.71
45	1.13	-167.48	0.9	-42.01	0.49	-488.54
45-O ₂	1.58	-563.73	1.13	-493.23	1.27	-483.85
55	0.548	-113.95	0.87	-467.99	0.92	-458.47
55-O ₂	1.63	-553.78	1.48	-502.64	1.66	-486.18

El oxígeno también influye de manera directa en la cinética del proceso. El comportamiento de la densidad de corriente, debido a este factor, varía de manera consistente en el abanico experimental.

El sistema desarrolla las condiciones más adversas para el metal en la solución más diluida, en ausencia de este elemento.

Este hecho deja entrever la importancia que tiene el oxígeno en el desempeño del acero inoxidable. Sin embargo, su comportamiento se compromete conforme se incrementa la temperatura, sobre todo en ausencia del agente oxidante.

TABLA 3.6
Sistema Acero Inoxidable 316-Bromuro de Litio
Parámetros Característicos de las Curvas de Polarización
(en presencia de oxígeno)

LiBr								
(% en peso)								
Temp. (°C)	40		53			60		E_{pic} (mV _{Ag/AgCl})
	i_{pas} ($\mu A/cm^2$)	E_{pic} (mV _{Ag/AgCl})	i_{pas} ($\mu A/cm^2$)	E_{pic} (mV _{Ag/AgCl})	i_{crit} ($\mu A/cm^2$)	E_{pp} (mV _{Ag/AgCl})	i_{pas} ($\mu A/cm^2$)	
25	0.42	139.2	0.22	-	1.48	-437.4	0.168	88.2
35	0.75	65	-	72.37	-	-	0.285	125.41
45	1.41	15	-	19.5	-	-	0.5	35.53
55	-	50	0.94	-43	3.74	-413.2	0.96	19.58

TABLA 3.7
Sistema Acero Inoxidable 316-Bromuro de Litio
Parámetros Característicos de las Curvas de Polarización
(en ausencia de oxígeno)

LiBr										
(% en peso)										
Temp. (°C)	40				53				60	
	i_{pas} ($\mu A/cm^2$)	E_{pic} (mV _{Ag/AgCl})	i_{crit} ($\mu A/cm^2$)	E_{pp} (mV _{Ag/AgCl})	i_{pas} ($\mu A/cm^2$)	E_{pic} (mV _{Ag/AgCl})	i_{crit} ($\mu A/cm^2$)	E_{pp} (mV _{Ag/AgCl})	i_{pas} ($\mu A/cm^2$)	E_{pic} (mV _{Ag/AgCl})
25	0.7	84.65	-	-	0.372	63.33	6.72	-437.32	0.231	104.15
35	1	89.65	-	-	0.394	40.1	2.24	-408.16	0.456	46.16
45	1.68	-44	-	-	1.12	22.29	15.14	-402.21	0.728	30.21
55	1.68	-44	5.37	-466.1	3.37	4.46	13.47	-425.44	1.68	-6.5

3.1.4 Cobre

3.1.4.1 Cobre-Bromuro de Litio 40%

Las curvas que reflejan el proceder del cobre se observan más sencillas y denotan un comportamiento invariable. Los diagramas de la (Fig. 3.10(a)) describen gráficamente el comportamiento de este metal, en presencia de oxígeno, en una solución de LiBr al 40%. No se aprecian cambios significativos en el trazo de las curvas que modifiquen o alteren el mecanismo de disolución debido a la temperatura, por el contrario, se aprecia un comportamiento estable.

El E_{corr} de la celda se establece en un rango de 42 mV, logrando este estado a 25 °C en las condiciones más oxidantes del sistema, con un E_{corr} en $-321 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$.

La polarización anódica describe una pendiente de aproximadamente 65 mV/década, en los cuatro niveles de temperatura. Este hecho supone una disolución controlada cinéticamente. La polarización anódica a 25 °C presenta un punto de inflexión a $-181.58 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, señalando un cambio en el mecanismo de disolución del metal. En estas condiciones se genera una corriente de 1.78 mA/cm^2 .

Conforme se incrementa la temperatura, la inflexión se desplaza en dirección activa, modificando el segmento de la curva que describe un proceso de disolución controlado por activación.

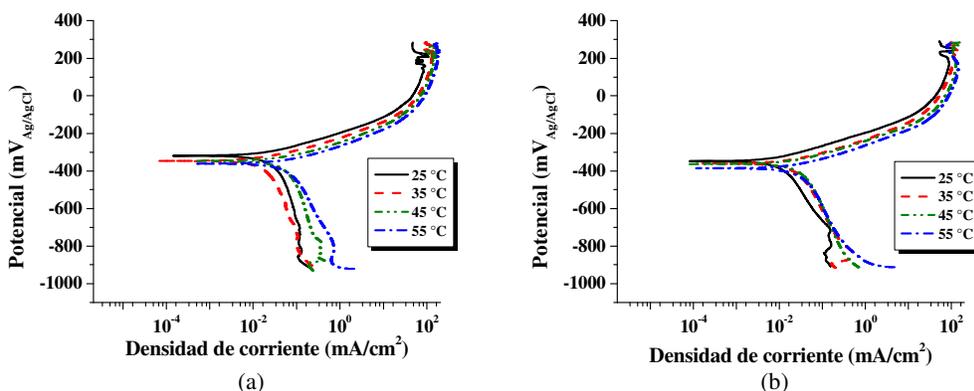


FIGURA 3.10. Diagramas de polarización sistema Cobre-LiBr 40%, (a) presencia de oxígeno, (b) ausencia de oxígeno.

Este comportamiento se observa en los cuatro niveles de temperatura, provocando un desplazamiento de la curva en el sentido de una mayor generación de corriente.

El efecto es más persuasivo en la fracción catódica, donde se observa el establecimiento de corrientes límite. Este parámetro muestra a 55 °C, en su parte más activa, una densidad de 0.7 mA/cm^2 .

En ausencia de oxígeno, el cobre se comporta de acuerdo con las gráficas de la (Fig. 3.10(b)). En estas condiciones, el metal describe un comportamiento similar al desarrollado por la celda en presencia del agente oxidante, sobre todo en la parte anódica.

La celda alcanza el E_{corr} en un rango de 38 mV (Tabla 3.8). Este parámetro a 25 °C se establece en $-348.72 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$. A esta temperatura, la fracción anódica desarrolla una pendiente de aproximadamente 75 mV/década hasta un potencial a $-170.9 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, generando en estas condiciones una corriente de 2.4 mA/cm^2 . Este cambio se observa prácticamente al mismo potencial que el efectuado por el sistema a la misma temperatura, pero en presencia de oxígeno.

A 25 °C, en la parte más noble de la curva se aprecia, a un potencial de $204.72 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, el desarrollo de un fenómeno transitorio de baja frecuencia en un rango de 75 mV. El comportamiento de la curva en los niveles superiores de temperatura se ajusta bastante bien a lo descrito anteriormente, considerando por supuesto, el efecto de este factor.

En la polarización catódica, de 35 a 55 °C, el comportamiento de la celda es semejante, observando el desarrollo de corrientes límite. En este rango, la corriente alcanza un valor aproximado de 0.163 mA/cm^2 , en el punto de inflexión de la curva a $-712 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$.

3.1.4.2 Cobre-Bromuro de Litio 53%

La forma de conducirse del cobre en la solución de LiBr al 53%, en presencia de oxígeno, se presenta en las gráficas de la (Fig. 3.11(a)). Esta figura describe un comportamiento similar del metal en todo el nivel de temperatura.

El E_{corr} se establece en un rango de 28 mV. La celda a 25 °C, logra esta condición en la región más noble del sistema, en $-410 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$.

El factor temperatura no modifica de manera sensible el comportamiento de la celda, ya que el desplazamiento que se observa en las curvas, en el sentido de una mayor producción de corriente, es pequeño.

Al igual que en los sistemas anteriores, la fracción anódica observa un comportamiento bastante similar en el rango de temperatura analizado. En esta fracción se desarrolla, en el nivel superior de temperatura, una pendiente de aproximadamente 63 mV/década. Esta fracción en la curva a 25 °C no desarrolla un trazo con pendiente constante. Sin embargo, desarrolla, en el punto de inflexión, un trazo similar al mostrado por la curva a

35 °C. En este nivel el cambio de pendiente se observa a un potencial de $-216.73 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ y genera, en este punto, una corriente de $2.92 \text{ mA}/\text{cm}^2$ antes de disminuir en forma gradual hasta alcanzar, en la parte más noble de la curva, un valor constante de $95.83 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

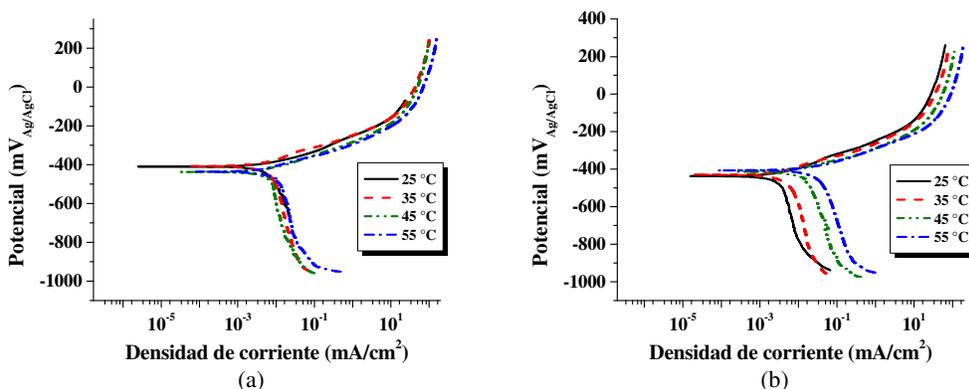


FIGURA 3.11. Diagramas de polarización sistema Cobre-LiBr 53%, (a) presencia de oxígeno, (b) ausencia de oxígeno.

Conforme se incrementa la temperatura, el segmento de la curva con pendiente constante se reduce, mostrando a 55 °C el cambio de la misma a un potencial de $-297.51 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, con una densidad de corriente de $1.029 \text{ mA}/\text{cm}^2$. El comportamiento de las curvas después del punto de inflexión es parecido en todo el rango de temperatura.

La polarización catódica también se desarrolla en un margen estrecho, y en estas circunstancias la corriente alcanza un mismo valor en los extremos del rango de temperatura, mostrando en $-796.64 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, en el punto de inflexión de la curva, una i_L de $29.73 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, la mayor para este sistema.

Al disminuir la concentración del agente oxidante en la celda, el cobre se comporta de acuerdo a los diagramas mostrados en la (Fig. 3.11(b)). En estas circunstancias, el metal alcanza el E_{corr} , a 25 °C, en $-437.4 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$; 28 mV, en condiciones más oxidantes, se establece a 55 °C (Tabla 3.8).

La polarización anódica desarrolla una pendiente de 75 mV/década. Este segmento a 25 °C muestra el punto de inflexión en $-206.74 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ y genera una corriente de $3 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Conforme aumenta la temperatura, el segmento activo de la curva se incrementa, desarrollando a 55 °C una corriente de $9.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ a un potencial de $-219.1 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. El comportamiento de las curvas después del punto de inflexión es similar; sin embargo, el abanico se amplía, observando las condiciones más

desfavorables en el nivel superior de temperatura con una corriente de 171.64 mA/cm^2 en la parte más noble.

El abanico en la fracción catódica se abre en forma importante mostrando, en todo el nivel, el establecimiento de corrientes límite. Esta corriente alcanza un valor máximo en el nivel superior de temperatura, desarrollando en $-870.18 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, una corriente de 0.195 mA/cm^2 .

3.1.4.3 Cobre-Bromuro de Litio 60%

El desempeño del cobre en la solución más concentrada de LiBr, en presencia del agente oxidante, se observa en las gráficas de la (Fig. 3.12(a)).

En estas circunstancias, el metal se aleja del comportamiento que venía observando en ensayos anteriores. A $25 \text{ }^\circ\text{C}$, se aprecia una curva diferente que no muestra un desarrollo limpio en su trazo, situación que no se había presentado en soluciones más diluidas. A esta temperatura la celda establece el E_{corr} en las condiciones más reductoras (Tabla 3.8).

La fracción anódica, en el rango de 25 a $45 \text{ }^\circ\text{C}$, desarrolla una pendiente de aproximadamente 63 mV/década . A $25 \text{ }^\circ\text{C}$, este segmento se prolonga hasta un potencial a $-301.19 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, generando una corriente de 2.61 mA/cm^2 . En este punto el cambio de pendiente en la curva provoca que la corriente se incremente en forma gradual hasta alcanzar un valor casi constante de 21 mA/cm^2 .

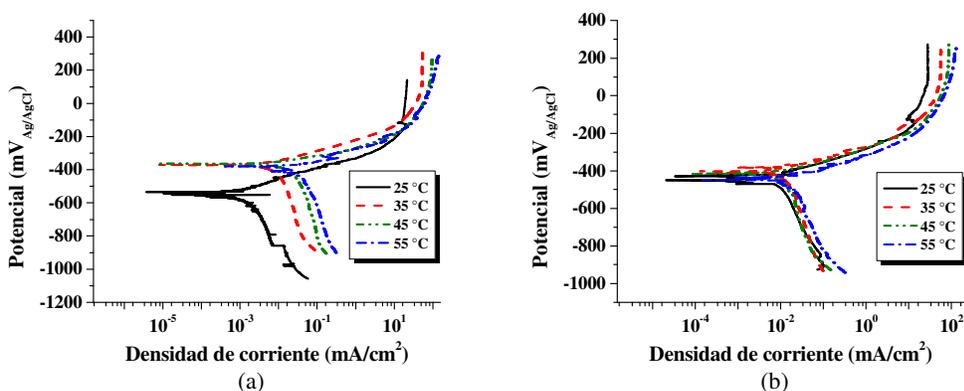


FIGURA 3.12. Diagramas de polarización sistema Cobre-LiBr 60%, (a) presencia de oxígeno, (b) ausencia de oxígeno.

Las curvas a 35 y $45 \text{ }^\circ\text{C}$ describen un comportamiento semejante y limpio en su trazo. A $35 \text{ }^\circ\text{C}$, el segmento de pendiente constante se mantiene hasta un potencial de -185.21

$\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, generando en estas circunstancias una corriente de $3.38 \text{ mA}/\text{cm}^2$, antes que el cambio de pendiente propicie un incremento paulatino en la corriente.

La curva a $55 \text{ }^\circ\text{C}$ describe un trazo diferente, ya que en este nivel se generan dos puntos de inflexión que provocan una ligera disminución en la corriente a -333 y a $-223.87 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. En este punto, la corriente disminuye hasta un potencial en $-215.67 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ para incrementarse de nuevo de manera paulatina hasta un valor constante, en la parte más noble de la curva, de $126 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

El sistema en la fracción catódica desarrolla corrientes límite en el rango de temperatura analizado. A $55 \text{ }^\circ\text{C}$ se establecen las condiciones menos favorables para el metal, ya que este parámetro alcanza, en el punto de inflexión de la curva, un valor de $0.192 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

En ausencia de oxígeno el metal observa, debido a la temperatura, un comportamiento similar (Fig. 3.12(b)). En estas condiciones se observa a 25 y $35 \text{ }^\circ\text{C}$, la presencia de efectos transitorios de baja frecuencia pero de considerable amplitud en torno al E_{corr} .

El E_{corr} se desarrolla en un rango de 47 mV (Tabla 3.8) estableciendo, en este sentido, las condiciones más reductoras a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ con un E_{corr} en $-451.46 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$.

La polarización anódica desarrolla pendientes de aproximadamente $60 \text{ mV}/\text{década}$. A $25 \text{ }^\circ\text{C}$ presenta un cambio de pendiente en un potencial de $-232.74 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ y genera una corriente de $4 \text{ mA}/\text{cm}^2$. En condiciones más oxidantes, $-139.4 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, la curva muestra, en este nivel de temperatura, un punto de inflexión que provoca una disminución en la corriente para posteriormente incrementarse en forma gradual hasta alcanzar un valor de $28.39 \text{ mA}/\text{cm}^2$ en la parte más noble de la curva.

El cambio de pendiente a $55 \text{ }^\circ\text{C}$ se presenta a un potencial de $-255.77 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, generando una corriente de $5.35 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Al final de la curva, la corriente generada en este nivel es de $113.82 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

El comportamiento de la fracción catódica es parecido en el rango de temperatura, observando los efectos propios de la misma. En este sentido, se genera una corriente mayor en el nivel superior de temperatura con un valor, en el punto de inflexión de la curva, de $0.09 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

3.1.4.4 Rapidez de disolución cobre

Según los datos (Tabla 3.8) el cobre se muestra demasiado vulnerable frente a lo agresivo de la solución. Se puede apreciar que las condiciones más adversas se presentan en la solución menos concentrada, manteniendo esta constante prácticamente en todo el rango de temperatura. La disolución del cobre en una solución de 400 g/l de

LiBr con presencia y ausencia de oxígeno fue mayor que la disolución en una solución de 700 g/l (Muñoz-Portero et al., 2006). Sin embargo, el entorno se vuelve más agresivo en presencia del agente oxidante. La corrosión del cobre en una solución preoxigenada de LiBr es mayor que la corrosión de este metal en una solución prenitrogenada. Por ello, se puede concluir que la presencia de oxígeno favorece el proceso de disolución de este metal en esta solución, (Muñoz-Portero et al., 2006).

A 25 °C, por ejemplo, el sistema, con una concentración mayor de oxígeno, desarrolla una densidad de corriente tres veces mayor que la observada en ausencia del mismo. Conforme se incrementa la concentración de la solución, en los niveles bajos de temperatura, las condiciones son más favorables para el metal. Sin embargo, al incrementarse este factor, en presencia y ausencia de oxígeno, las condiciones se tornan más agresivas.

Las condiciones se aprecian más favorables para el metal en la solución al 53% a pesar de observar un comportamiento más deficiente en ausencia de oxígeno, particularmente cuando se incrementa la temperatura. Un comportamiento similar se observa en la solución más concentrada, pero a baja temperatura.

El potencial de corrosión en la solución más diluida presenta un ligero desplazamiento en dirección activa cuando la concentración del oxígeno disminuye. Este comportamiento es consistente en el rango de temperatura analizado. Además, en estas condiciones se establece un potencial de corrosión muy estable, presentando un valor promedio de 355 mV_{Ag/AgCl}.

TABLA 3.8
Sistema Cobre-Bromuro de Litio
Densidad de Corriente de Corrosión, Potencial de Corrosión y Parámetros Cinéticos

LiBr													
(% en peso)													
Temp.	40				53				60				
	$i_0 \times 10^6$	i_{corr}	E_{corr}	η_a	$i_0 \times 10^6$	i_{corr}	E_{corr}	η_a	$i_0 \times 10^6$	i_{corr}	E_{corr}	η_a	
(°C)	(A/cm²)	(μA/cm²)	(mV_{Ag/AgCl})	(mV)	(A/cm²)	(μA/cm²)	(mV_{Ag/AgCl})	(mV)	(A/cm²)	(μA/cm²)	(mV_{Ag/AgCl})	(mV)	
25	5.7	18.1	-321	34.8	7.3	9	-409.32	7	-	0.864	-551.47	-	
25-O ₂	4.6	5.8	-348.72	7	-	1.57	-437.4	-	4.5	4.9	-451.46	3	
35	8.6	13.3	-346.96	12	2.7	3.9	-409.26	10	0.169	4.3	-369.8	88	
35-O ₂	17.7	18.2	-362.79	1	-	5.75	-432.71	-	2.35	13.5	-404.57	53	
45	34.7	56	-348.72	14.5	-	6.95	-437.4	-	1.67	63	-362.79	99	
45-O ₂	17.7	18.2	-362.79	0.41	11.8	16.3	-413.95	9.4	2.77	13.4	-413.95	48	
55	34.4	41.8	-362.79	6	-	10	-432.71	-	0.219	24	-381.58	85	
55-O ₂	-	23.3	-386.24	-	10.7	36.3	-409.26	19.4	10.6	23	-442.64	24	

NOTA: i_0 = Densidad de corriente de Intercambio ($i_{Cu/CuBr}$)

En la solución al 53%, este comportamiento sólo se observa en el nivel bajo de temperatura. Sin embargo, en estas condiciones también se observa un potencial de corrosión bastante estable con un valor medio de 423 mV_{Ag/AgCl}.

En la solución más concentrada, en ausencia de oxígeno, el potencial de corrosión se desplaza de manera general en una dirección activa, sin embargo, este parámetro se observa con mayor dispersión.

3.1.5 90% Cu-10% Ni (Cuproníquel 90/10)

3.1.5.1 Cuproníquel 90/10-Bromuro de Litio 40%

La Figura 3.13(a) muestra en forma gráfica el comportamiento de la aleación en la solución de LiBr al 40% en presencia de oxígeno. En estas condiciones, el metal alcanza el E_{corr} en un margen muy estrecho de potencial (Tabla 3.9).

La fracción anódica desarrolla pendientes de aproximadamente 59 mV/década. Este comportamiento, a 25 °C, genera una corriente de 0.37 mA/cm², antes que un cambio de pendiente, en -254 mV_{Ag/AgCl} propicie un incremento gradual de la misma, hasta alcanzar un valor, en la región más noble de la curva, de 91.64 mA/cm².

El punto de inflexión en la curva, a 55 °C, se observa a -308.65 mV_{Ag/AgCl} y genera en estas condiciones una corriente de 0.32 mA/cm². Este cambio provoca un incremento gradual en la corriente hasta alcanzar, en 113 mV_{Ag/AgCl}, un valor de 79.65 mA/cm². En estas condiciones, nuevamente un cambio de pendiente provoca una disminución significativa en la corriente.

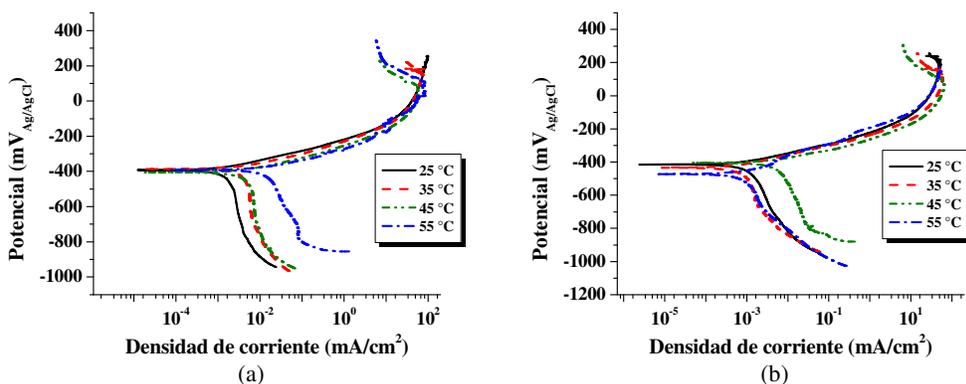


FIGURA 3.13. Diagramas de polarización sistema 90% Cu-10% Ni-LiBr 40%, (a) presencia de oxígeno, (b) ausencia de oxígeno.

Este comportamiento también se observa a 35 y 45 °C. A 35 °C, justo en el punto de inflexión, se desarrolla un fenómeno transitorio de alta frecuencia y de cierta amplitud en la corriente, sobre todo al final de la manifestación.

La polarización catódica desarrolla una i_L bien definida en el rango de 25 a 45 °C. Debido a esto, se genera, en el punto de inflexión de la curva, en el nivel superior de este rango, una corriente de $7.53 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Conforme se incrementa la temperatura, la corriente hace lo propio y a 55 °C se genera en $-780.27 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ una corriente de $76.59 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Al disminuir la concentración del agente oxidante (Fig. 3.13(b)), la aleación alcanza el E_{corr} en un rango de potencial más amplio, 74 mV, mostrando, a 45 °C (Tabla 3.9) el establecimiento del mismo, en las condiciones más nobles, en $-398 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$.

En su fracción anódica, las curvas, con excepción de la generada a 55 °C, observan un comportamiento similar. A 25 °C la curva desarrolla una pendiente de aproximadamente 58 mV/década. Conforme el potencial se desplaza en dirección positiva, un punto de inflexión en la curva en $-237.26 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ propicia un incremento gradual en la corriente hasta un potencial a $158.84 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. En estas condiciones, nuevamente un cambio de pendiente provoca que la corriente disminuya en forma significativa, acompañada de un proceso metastable de alta frecuencia y baja amplitud. A 45 °C, este hecho se observa a $78.14 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$.

La fracción anódica generada a 55 °C a pesar de exhibir una pendiente similar al resto de las curvas, presenta en su trazo varios puntos de inflexión, en -420.5 , -346.6 , -262 y $-223.9 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ antes de observar, en su parte más noble, un comportamiento similar a la curva generada a 25 °C.

La polarización catódica, a 25, 35 y 55 °C se parece, observando segmentos de corriente límite más cortos y de menor pendiente, con respecto al sistema con presencia del agente oxidante.

Las condiciones más agresivas para el metal se presentan a 45 °C. En este nivel se desarrolla, en el punto de inflexión de la fracción catódica, una corriente de $27.94 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

3.1.5.2 Cuproníquel 90/10-Bromuro de Litio 53%

La aleación, en presencia del agente oxidante, en la solución de LiBr al 53% procede conforme lo muestran las gráficas de la (Fig. 3.14(a)).

En estas circunstancias, las curvas, en su trazo anódico, presentan un comportamiento parecido a 35 y 45 °C desarrollando, a 45 °C, una pendiente de aproximadamente 63 mV/década.

A 25 °C se aprecian al menos dos puntos de inflexión en la curva. Sin embargo, el segmento entre los potenciales -477.63 y -369.65 mV_{Ag/AgCl} desarrolla una pendiente similar a la observada en el nivel superior de temperatura. En la parte más noble de este segmento, se genera una corriente de 0.5 mA/cm², antes que el cambio de pendiente propicie un aumento gradual en la corriente.

Un comportamiento que se apreció ligeramente a 55 °C, en ausencia de oxígeno, en la solución más diluida, se hace evidente en esta solución a la misma temperatura. En estas condiciones se presenta un cambio de pendiente en un potencial de -369.64 mV_{Ag/AgCl}. Este hecho evidencia la formación de una capa protectora sobre la superficie del metal, lo que provoca una disminución en la corriente hasta un potencial de -337.9 mV_{Ag/AgCl}. A partir de este punto la corriente se incrementa de nuevo, desplegando una pendiente similar a la mostrada por las otras curvas. Este segmento genera en -126.46 mV_{Ag/AgCl} una corriente de 11.86 mA/cm². En este punto, se observa de nuevo un cambio de pendiente, provocando que la corriente se incremente de forma gradual hasta 60 mA/cm², en la parte más noble del trazo de la curva.

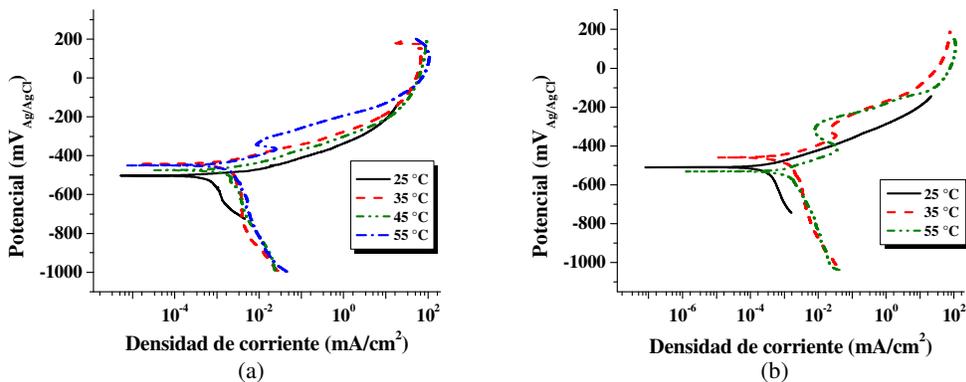


FIGURA 3.14. Diagramas de polarización sistema 90% Cu-10% Ni-LiBr 53%, (a) presencia de oxígeno, (b) ausencia de oxígeno.

A 35 °C, el punto, en la fracción anódica, que acota al proceso por activación se observa en -261.65 mV_{Ag/AgCl}. En condiciones más oxidantes se observa una tendencia a disminuir la corriente, sobre todo a 35 y 55 °C. Sin embargo, este comportamiento no se desarrolla con la misma magnitud como el observado en la solución más diluida.

La celda a 35 °C establece el estado estacionario en $-442 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$; 59 mV, en condiciones más reductoras (Tabla 3.9), lo consigue a 25 °C.

En el rango de 35 a 55 °C, la fracción catódica observa un comportamiento similar. Reflejando siempre el efecto de la temperatura, se observa en forma clara el establecimiento de corrientes límite que controlan al sistema hasta un punto de inflexión que advierte la presencia de otro proceso reductor. Las curvas que mejor describen el cambio de pendiente, son las generadas a 25 y 35 °C. A 35 °C se alcanza una i_L , en el punto de inflexión, de $3.92 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

En ausencia de oxígeno, la aleación se comporta según se aprecia en las gráficas de la (Fig. 3.14(b)). En tales circunstancias, sólo a 25 °C se observa el desarrollo, en toda la fracción anódica, de un proceso corrosivo controlado por activación. La curva en estas condiciones alcanza una pendiente de aproximadamente 63 mV/década. A $-361 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ se observa un cambio de pendiente, acotando el proceso por activación.

Conforme se incrementa la temperatura se observa un punto de inflexión, señalando una transición activo-pasivo. A 35 °C, este cambio se efectúa en $-347.51 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, generando una i_{crit} de $36 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Posteriormente, la corriente disminuye hasta $-298 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Cuando se incrementa de nuevo la pendiente, después de este punto, la curva despliega un valor de 72 mV/década.

En el nivel superior de temperatura, la región pasiva se manifiesta en un rango más amplio. “El potencial pasivo primario” se establece en $-415.1 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, generando una i_{crit} de $34.18 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Se observa una reducción de la misma hasta un punto de inflexión en $-307.1 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, y en tales circunstancias se genera una corriente de $8.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. A partir de este punto la corriente se incrementa de nuevo. En este segmento se desarrolla una pendiente de aproximadamente 50 mV/década hasta un nuevo punto de inflexión en $-109.28 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, a partir del cual la corriente se estabiliza en un valor de $107.34 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

El E_{corr} del sistema se establece en un rango de 72 mV, alcanzando en $-458 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ las condiciones más oxidantes a 35 °C.

La parte catódica de la curva, en el nivel de temperatura analizado, observa el desarrollo de corrientes límite, alcanzando su máximo valor a 55 °C a $-752.25 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$.

3.1.5.2.1 Cuproníquel 90/10-Bromuro de Litio 53% (45 °C)

La aleación en la solución de LiBr al 53%, en ausencia de oxígeno, muestra a 45 °C (Fig. 3.15) un comportamiento observado solamente a esta temperatura. Este proceder se repite en dos ensayos bajo las mismas condiciones. A simple vista, la imagen da la impresión que el proceso de disolución presenta un cambio radicalmente diferente al observado por el metal en otras condiciones (Fig. 3.14(b)). Observando con atención las gráficas, se puede apreciar el trazo de una curva de polarización bien definida.

Un fenómeno transitorio de cierta frecuencia y gran amplitud se observa en todo el trazo de las curvas, dando la impresión, en su desarrollo, de la formación de una película protectora muy inestable.

Se puede apreciar que el E_{corr} en estas condiciones se alcanza prácticamente a un mismo potencial en los dos ensayos, en $-479.2 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. El comportamiento de la fracción anódica es muy similar en ambas pruebas hasta un potencial de $-395.62 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$.

En el segundo experimento, iniciando la fracción anódica, se observa un segmento de curva con una pendiente aproximada de 65 mV/década . A $-376.86 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, el cambio de pendiente provoca una ligera disminución de corriente hasta $-353.41 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, aquí se generan $13.59 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. En un cambio posterior, la corriente se incrementa de nuevo hasta $-223.36 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Posteriormente, conforme el potencial se desplaza en dirección positiva, la corriente disminuye de manera importante, alcanzando un valor de $2.16 \times 10^{-5} \text{ mA}/\text{cm}^2$.

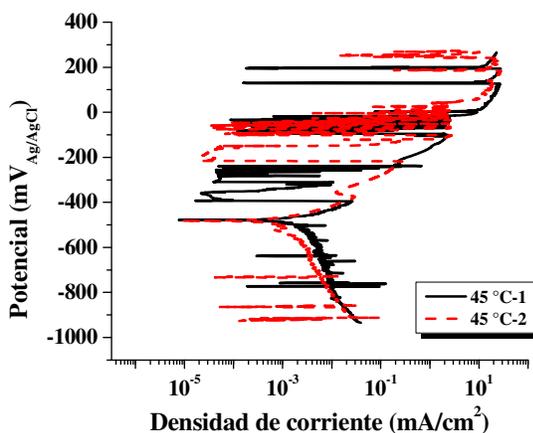


FIGURA 3.15 Diagramas de polarización 90% Cu-10% Ni-LiBr 53%, en ausencia de oxígeno.

En cuanto al proceso metastable, sólo en la fracción catódica se aprecia un incremento sustancial de la corriente, observando un comportamiento similar a un proceso de

corrosión por picado. Este proceder no se observa en la fracción anódica, salvo por un punto en el primer ensayo a $-237.43 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$.

A pesar que en esta fracción se aprecian las fluctuaciones más intensas de corriente, ésta no se incrementa en la porción anódica. Por el contrario, disminuye de manera significativa en todo el trazo de la fracción. Este comportamiento no refleja la presencia de un proceso de corrosión por picado, por el contrario, revela el establecimiento de condiciones más propicias para el metal al generar corrientes tan pequeñas como 10^{-5} mA/cm^2 .

3.1.5.3 Cuproníquel 90/10-Bromuro de Litio 60%

Las gráficas en la (Fig. 3.16(a)) describen el proceder del cuproníquel, en presencia de oxígeno, en la solución más concentrada de LiBr.

Sólo en los niveles inferiores de temperatura se observa un comportamiento similar en las curvas, conforme se incrementa este factor, la aleación se comporta de manera diferente.

La fracción anódica a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ desarrolla una pendiente de 149 mV/década , hasta un potencial de $-344 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$. En este punto, la pendiente cambia a 74 mV/década . Un cambio posterior se aprecia en $-101.2 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, provocando un incremento suave en la corriente hasta alcanzar un valor constante, en la parte más noble de la curva, de aproximadamente 13 mA/cm^2 . A $35 \text{ }^\circ\text{C}$ la fracción anódica desarrolla una pendiente de 65 mV/década hasta un potencial de $-289.48 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$. En este potencial, un cambio de pendiente provoca un incremento gradual en la corriente hasta alcanzar un valor prácticamente constante de 40.22 mA/cm^2 , justo al inicio de un proceso oscilatorio en la corriente.

A $45 \text{ }^\circ\text{C}$ en la fracción catódica se observa una i_L que alcanza un valor de $4.65 \times 10^{-7} \text{ mA/cm}^2$ en la región más reductora. En su parte anódica presenta una región pasiva que genera una corriente de $5 \times 10^{-7} \text{ mA/cm}^2$ en su parte más noble.

Por otro lado, a $55 \text{ }^\circ\text{C}$ se observa en $-294.48 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ un proceso de corrosión por picado, sin embargo, éste pasiva. Es en condiciones más nobles, en $-254.91 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, cuando el sistema adquiere la energía necesaria para este propósito, generando una corriente de $54.87 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$ antes que un cambio de pendiente provoque un incremento gradual en la corriente.

Como se mencionó anteriormente, la curva a 45 °C muestra el desarrollo de i_L . Este comportamiento también se observa a 55 °C, desarrollando, en este nivel, un valor de corriente ligeramente superior que en el nivel inferior.

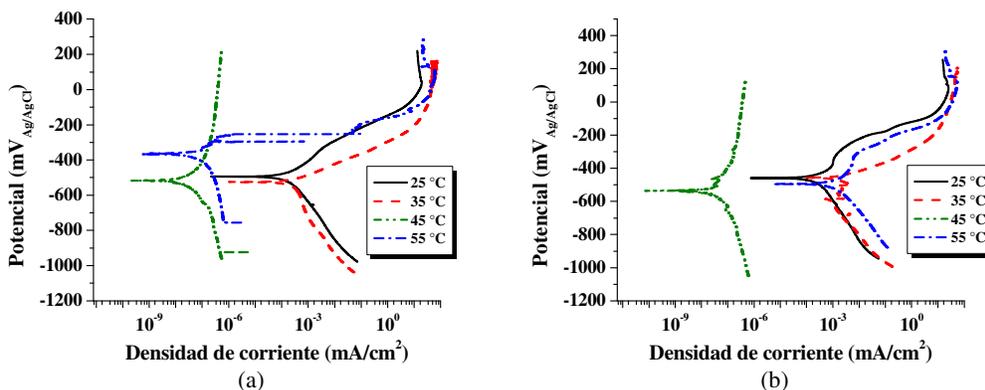


FIGURA 3.16. Diagramas de polarización sistema 90% Cu-10% Ni-LiBr 60%, (a) presencia de oxígeno, (b) ausencia de oxígeno.

A 35 °C se aprecia el establecimiento de i_L en un rango más corto, este estado se favorece hasta un potencial de $-711.54 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$.

A 25 °C, la i_L se desarrolla mostrando una pendiente ligeramente menor que en los niveles superiores de temperatura, alcanza su valor máximo en $-865.25 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$.

El E_{corr} en la celda se desarrolla en un rango de 161 mV (Tabla 3.9). A 55 °C, este parámetro se establece, en condiciones más nobles, en $-363 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$.

En ausencia de oxígeno, el cuproníquel observa un comportamiento como el indicado en los diagramas de la (Fig. 3.16(b)).

En estas condiciones, la aleación, a 45 °C, desarrolla un comportamiento semejante al propuesto por el sistema en presencia del agente oxidante. En su parte catódica, en la parte más activa, la curva alcanza una corriente de $5.69 \times 10^{-7} \text{ mA}/\text{cm}^2$. Por otro lado, la fracción anódica desarrolla una corriente pasiva, que en su parte más noble, alcanza un valor de $4.53 \times 10^{-7} \text{ mA}/\text{cm}^2$. En este nivel, el E_{corr} en la celda se establece en $-537.4 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, el más activo para este sistema.

En los niveles complementarios de temperatura, la celda muestra un comportamiento parecido (Tabla 3.9).

A 25 °C, a 80 mV del E_{corr} en dirección positiva se genera un pequeño estado pasivo, que desarrolla una corriente de $9.81 \times 10^{-4} \text{ mA}/\text{cm}^2$. Un cambio de pendiente en $-338.4 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ provoca un incremento sustancial en la corriente hasta un potencial a $-90.5 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. En estas condiciones, nuevamente un cambio de pendiente origina un

incremento gradual en la corriente hasta un valor constante, en la parte más noble de la curva, de 16.16 mA/cm^2 .

La polarización anódica a $35 \text{ }^\circ\text{C}$ desarrolla una pendiente de 63 mV/década , dichas condiciones se mantienen hasta un potencial de $-301.19 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$. En este punto, un cambio de pendiente provoca un aumento gradual en la corriente hasta alcanzar un valor casi constante de 54 mA/cm^2 .

En el nivel superior de temperatura, el comportamiento de la curva es similar al observado a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. En estas condiciones, se desarrolla un segmento pasivo de mayor amplitud en un rango de 105 mV . En $-327.77 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, se observa un punto de inflexión que da lugar a un incremento sustancial en la corriente -en estas condiciones, se desarrolla una pendiente muy parecida a la observada por la curva a $35 \text{ }^\circ\text{C}$ -, la cual se incrementa hasta un potencial de $-153.8 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$. En este punto, nuevamente un cambio de pendiente provoca un aumento gradual de este factor hasta un valor, en la parte más noble de la curva, de 17.44 mA/cm^2 .

La polarización catódica a 25 y $55 \text{ }^\circ\text{C}$ muestra un comportamiento similar, desarrollando en este segmento pendientes parecidas. En estas condiciones, la i_L se desarrolla con menor pendiente, lo que hace suponer el acoplamiento de otro proceso reductor.

A $35 \text{ }^\circ\text{C}$, la fracción catódica, cerca del potencial de corrosión, es muy irregular. Sin embargo, por la forma de la curva se podría pensar en la presencia de una corriente límite. El potencial de corrosión a 25 y $35 \text{ }^\circ\text{C}$ se establece prácticamente en las mismas condiciones (Tabla 3.9) 36 mV en dirección activa se alcanza a $55 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.1.5.4 Rapidez de disolución cuproníquel 90/10

Con excepción de las pruebas realizadas a 25 y $35 \text{ }^\circ\text{C}$, en la solución más concentrada, la aleación de cobre en ausencia de oxígeno, de manera consistente alcanza el estado estacionario en potenciales más activos. En las soluciones al 40 y 53% , en el nivel superior de temperatura, se observa el mayor desplazamiento con 78 mV .

En promedio, el potencial de corrosión en las soluciones al 53 y al 60% se alcanza 70 mV en condiciones más reductoras con respecto a la solución más diluida.

La rapidez de disolución de la aleación responde, al igual que los metales analizados anteriormente, a la influencia del agente oxidante. Se observa, sobre todo en las soluciones más diluidas, que las condiciones más adversas para el metal se desarrollan

en presencia de este elemento. Este comportamiento se observa en forma más clara en la solución al 40%.

TABLA 3.9
Sistema 90% Cu-10% Ni-Bromuro de Litio
Densidad de Corriente de Corrosión y Potencial de Corrosión

Temperatura (°C)	LiBr (% en peso)					
	40		53		60	
	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	($\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$)	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	($\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$)	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	($\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$)
25	0.769	-393.22	0.58	-501.32	0.1	-493.26
25-O ₂	1.085	-412.32	0.207	-504.57	0.2724	-460.43
35	2.27	-386.24	1.186	-442.1	0.307	-523.33
35-O ₂	0.47	-432.71	1.05	-458.1	1.944	-456.17
45	2.6	-400.31	1.37	-474.5	1.49×10^{-4}	-516.2
45-O ₂	4.187	-397.95	1.28	-479.2	1.12×10^{-4}	-537.4
55	4.97	-393.26	1.36	-450.9	2.38×10^{-4}	-362.8
55-O ₂	0.516	-472.17	0.756	-528	0.7167	-495.6

Conforme se incrementa la concentración de LiBr en la solución, salvo dos excepciones, el comportamiento del metal mejora sustancialmente. En la solución más concentrada se observan tres experimentos, a 45 y 55 °C, en los que el metal, ante la agresividad de la solución, literalmente se conserva intacto.

3.2 Curvas de polarización cíclicas

3.2.1 Acero al carbón-Bromuro de Litio 53%

Una técnica electroquímica que describe en forma aceptable el comportamiento de un metal en una situación de corrosión localizada, es la polarización potenciodinámica cíclica.

Las curvas de polarización cíclica que describen el proceder del acero al carbón en condiciones de corrosión por picado, en ausencia de oxígeno, en una solución de LiBr al 53%, se muestran en forma gráfica en la (Fig. 3.17).

Las gráficas señalan que bajo estas condiciones, el sistema, en el nivel inferior de temperatura, alcanza el E_{corr} en $-544.17 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, 63 mV en dirección noble; dicho estado se logra a 55 °C.

Como se observa, en el rango analizado, el E_{corr} del sistema se localiza en el dominio de un proceso de corrosión general, se observa por la pendiente que muestran las fracciones, que la polarización es por activación.

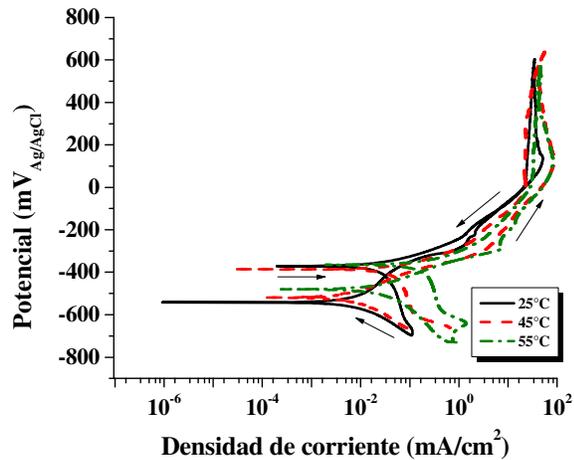


FIGURA 3.17 Diagramas de Polarización cíclicas del sistema Acero al carbón-LiBr 53%, en ausencia de oxígeno

Este comportamiento se aprecia en forma clara conforme se incrementa la temperatura, ya que a 25 °C la fracción anódica presenta un comportamiento ligeramente diferente. En el nivel inferior de temperatura, la fracción anódica, conforme se incrementa el potencial en dirección noble, presenta un cambio de pendiente significativo en $-379.83 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$. Este cambio origina que la corriente se incremente de manera importante hasta un nuevo punto de inflexión en la curva, a partir del cual la corriente se incrementa en forma gradual hasta alcanzar, en la parte más noble de la curva, un valor constante de 34.67 mA/cm^2 . El barrido en dirección activa genera una corriente menor. Conforme se desplaza el potencial en dirección negativa, las curvas muestran un comportamiento similar en un rango de 129 mV a partir de $5.7 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$. Conforme el potencial se torna más activo, las curvas se separan de nuevo y no convergen hasta que la fracción catódica de la curva de retorno intercepta, en su parte anódica, a la curva desarrollada en dirección noble.

Este comportamiento es fundamental para afirmar que, bajo estas condiciones de operación, el acero al carbón no desarrolla un estado de corrosión por picado.

En los niveles superiores de temperatura el comportamiento es similar, con la salvedad de que las curvas muestran una separación bastante clara.

3.2.2 Acero inoxidable 304-Bromuro de Litio 53%

La susceptibilidad del acero inoxidable 304 a la corrosión por picado en la solución de LiBr al 53%, en ausencia de oxígeno, se muestra en forma gráfica en la (Fig. 3.18).

La celda en el nivel bajo de temperatura alcanza, en condiciones más nobles, el E_{corr} en $-239.68 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, 167 mV en dirección negativa, este estado se logra a $55 \text{ }^\circ\text{C}$.

Sin embargo, aun cuando el E_{corr} a $55 \text{ }^\circ\text{C}$ se localiza en una región más activa, el metal en tales circunstancias pasiva de manera espontánea. En esta situación, el acero se disuelve en el dominio de un proceso de corrosión controlado por difusión.

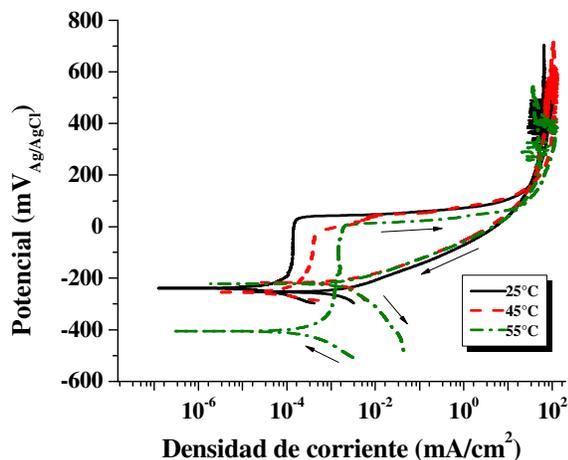


FIGURA 3.18. Diagramas de Polarización cíclicas del sistema acero inoxidable 304-LiBr 53%, en ausencia de oxígeno.

A $25 \text{ }^\circ\text{C}$ cuando el potencial se desplaza en dirección positiva, la celda desarrolla la película más protectora y estable en el rango analizado. En el estado pasivo se genera una corriente de $0.137 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Cuando el potencial alcanza un valor de $39.4 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, un proceso de corrosión por picado vulnera la estabilidad de la película, provocando que la corriente, a $51.2 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, se incremente a $42.15 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2$. En este punto, un cambio de pendiente provoca que la corriente se incremente en forma gradual hasta alcanzar un valor constante, en la región transpasiva, de $63 \text{ mA}/\text{cm}^2$. En esta región, cuando inicia el barrido en dirección negativa, se presenta un proceso metastable en la corriente. Este fenómeno se observa en un rango de 175 mV con una amplitud de 76.3 mA .

El trazo de la curva en estas condiciones retorna por el lado izquierdo de la primera curva, la generada en dirección noble.

Dichas curvas presentan un punto común a $167.15 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ antes de separarse y generar el lazo anódico de histéresis, el mayor observado en este rango, el cual termina cuando las curvas se interceptan de nuevo en un punto denominado potencial de repasivado o de protección (E_{rep}) en $-252.78 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$. En estas circunstancias, el punto común se presenta en la fracción catódica de la primera curva. Debido a este

comportamiento, si una eventual falla ocurre en la película, la aleación difícilmente será capaz de regenerarla (Blasco-Tamarit, 2006).

Por otro lado (Wild citado en Bellezze et al., 2004), observó que la resistencia del acero inoxidable en tiempos de exposición prolongados en un medio con haluros esta correlacionado con el lazo de histéresis.

Un comportamiento similar, en la región transpasiva, se observa en el rango superior de temperatura. Se aprecia en forma clara la posición que guardan entre sí ambas curvas. En estas condiciones, se presentan procesos metastables en ambos segmentos que varían en frecuencia y amplitud, sobre todo en el nivel superior de temperatura.

A diferencia de la curva a 25 °C, el E_{rep} , en los niveles superiores, se presenta en la fracción anódica de la curva principal con lazos de histéresis más pequeños. Los parámetros característicos de las curvas se presentan (Tabla 3.10).

TABLA 3.10
Acero Inoxidable 304-Bromuro de Litio 53%
Valores Característicos de las Curvas de Polarización Cíclica

Temp. (°C)	E_{corr} (mV _{Ag/AgCl})	E_p (mV _{Ag/AgCl})	E_{rep} (mV _{Ag/AgCl})	$E_p - E_{rep}$ (mV)	$E_{rep} - E_{corr}$ (mV)	i_{pas} ($\mu A/cm^2$)	i_{rep} ($\mu A/cm^2$)
25	-239.68	39.4	-252.78	292.18	-13.1	0.137	0.059
45	-254.75	-27.42	-218.72	191.3	36.03	0.411	0.17
55	-406.1	-0.56	-214.13	213.57	191.97	1.5	1.26

3.2.3 Acero inoxidable 316-Bromuro de Litio 53%

La Figura 3.19 muestra en forma gráfica el comportamiento del acero inoxidable 316, en ausencia de oxígeno, en una solución de LiBr al 53%, en un rango de temperatura de 30 °C.

En estas circunstancias, el sistema, a 25 °C, alcanza el E_{corr} en -300.23 mV_{Ag/AgCl}, 135 mV en dirección activa, se consigue a 55 °C.

Por la posición del potencial de corrosión que se observa a 25 °C, el acero en estas condiciones pasiva de manera espontánea. Conforme el potencial se desplaza en dirección positiva, el metal desarrolla rápidamente un estado pasivo bien definido.

En este potencial, un cambio de pendiente provoca un aumento gradual en la corriente. Este parámetro alcanza, en la zona transpasiva, un valor de 70.2 mA/cm², justo antes de

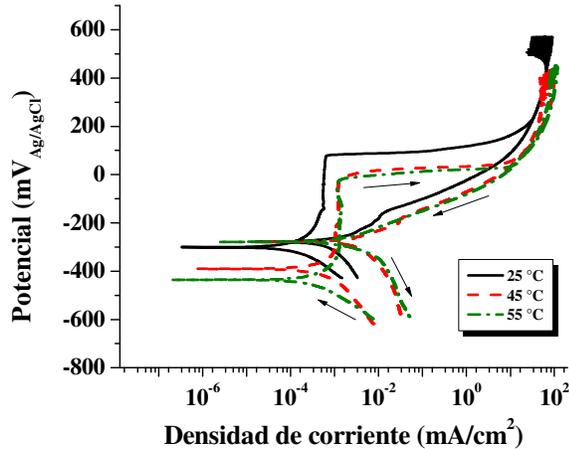


FIGURA 3.19. Diagramas de Polarización cíclicas del sistema acero inoxidable 316-LiBr 53%, en ausencia de oxígeno.

la terminación de un fenómeno de corrientes transitorias de alta frecuencia y amplitud.

Cuando el barrido se lleva a cabo en dirección negativa, se origina el comportamiento metastable en la corriente, señalado líneas arriba. Esta situación se manifiesta en un rango de 138 mV, iniciando en la parte más noble de la curva y terminando en 436.89 mV_{Ag/AgCl}, alcanzando una amplitud de 67 mA.

Un punto común en las curvas, en el barrido en ambas direcciones, se observa a 265 mV_{Ag/AgCl}, ya que en este punto se genera una corriente de 39.2 mA/cm². Cuando el barrido continúa en dirección activa, las curvas se separan, dando lugar a la formación de un lazo anódico de histéresis de apreciable magnitud -lazos de histéresis más estrechos facilitan la repacivación del picado (Bellezze et al., 2004; Blasco-Tamarit et al., 2006, 2007)-, que intercepta a la curva de barrido con dirección noble en su fracción anódica en un punto a 26 mV por encima del E_{corr} , generando una corriente de repacivación (i_{rep}) de 0.133 μ A/cm².

La fracción catódica de la curva de barrido en dirección activa muestra un comportamiento de corriente límite.

Un comportamiento similar al descrito líneas arriba se observa en el nivel superior de temperatura. El valor de los parámetros característicos que describen el comportamiento de estas curvas se presenta (Tabla 3.11).

TABLA 3.11
Acero Inoxidable 316-Bromuro de Litio 53%
Valores Característicos de las Curvas de Polarización Cíclica

Temp. (°C)	E_{corr} (mV _{Ag/AgCl})	E_p (mV _{Ag/AgCl})	E_{rep} (mV _{Ag/AgCl})	$E_p - E_{rep}$ (mV)	$E_{rep} - E_{corr}$ (mV)	i_{pas} ($\mu A/cm^2$)	i_{rep} ($\mu A/cm^2$)
25	-300.23	81	-274.26	355.26	25.97	0.65	0.133
45	-388.67	-28.59	-272.15	243.56	116.52	1.24	1.03
55	-435	-33.5	-263.73	230.23	171.27	1.16	1.24

3.2.4 Cobre-Bromuro de Litio 53%

La polarización cíclica del cobre en la solución de LiBr al 53%, en ausencia de oxígeno, se muestra en forma gráfica en la (Fig. 3.20).

Bajo estas condiciones el metal a 25 °C alcanza el E_{corr} en -365.92 mV_{Ag/AgCl}, 40 mV, en dirección negativa, el sistema lo establece en el nivel superior de temperatura.

Se observa en este rango de temperatura, que el E_{corr} del sistema se establece en el dominio de un proceso uniforme de disolución controlado por un proceso de transferencia de masa. Conforme se desplaza el potencial en dirección positiva, la fracción anódica desarrolla una pendiente de aproximadamente 69 mV/década.

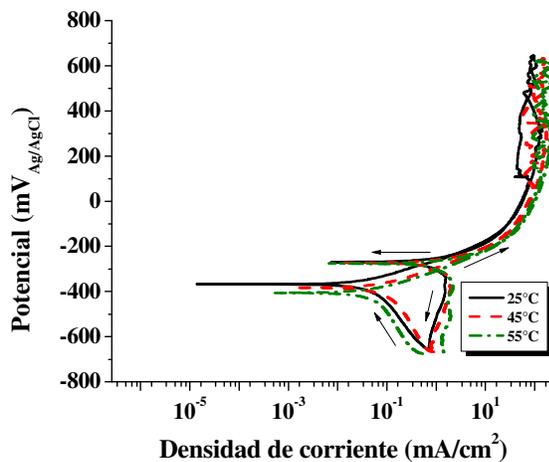


FIGURA 3.20. Diagramas de Polarización cíclicas del sistema cobre-LiBr 53%, en ausencia de oxígeno.

Este comportamiento es típico de un proceso controlado por activación. Un cambio de pendiente en -177.39 mV_{Ag/AgCl} provoca que la corriente se incremente en forma gradual hasta un valor constante, a 324 mV_{Ag/AgCl}, de 123.61 mA/cm². En estas

condiciones, la corriente disminuye ligeramente antes de iniciar el barrido en dirección activa.

El trazo de la curva en estas condiciones se lleva a cabo por el lado izquierdo de la curva principal. Ambas curvas presentan un segmento común en un rango aproximado de 294 mV, antes de separarse en $-230.69 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$.

El estado estacionario de la curva de retorno se establece en condiciones más nobles en $-271.54 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, lo mismo sucede en los niveles superiores de temperatura.

Las gráficas a 45 y 55 °C muestran un comportamiento similar al observado en la curva a 25 °C. Sin embargo, en los niveles superiores de temperatura se desarrollan procesos metastables de baja frecuencia y amplitud en ambas curvas, las cuales desarrollan un segmento común, de menor magnitud, antes de alcanzar el estado estacionario.

De acuerdo con el comportamiento del cobre en este ensayo, se puede afirmar que el metal, en estas condiciones, no desarrolla un proceso de corrosión por picado, corroyéndose de manera uniforme.

3.2.5 Cuproníquel 90/10-Bromuro de Litio 53%

El proceder de la aleación de cobre en la solución de LiBr al 53%, en ausencia de oxígeno, es conforme a las gráficas de la (Fig. 3.21).

Las curvas, en el rango de temperatura, observan un comportamiento similar prácticamente en toda la zona de barrido. El sistema en estas condiciones, a 25 °C, establece el E_{corr} en la región más positiva, en $-512.33 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, 48 mV en dirección activa, se alcanza a 45 °C.

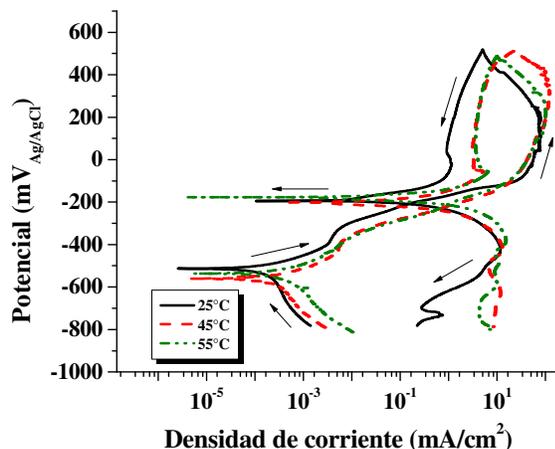


FIGURA 3.21. Diagramas de Polarización cíclicas del sistema 90% Cu-10% Ni-LiBr 53%, en ausencia de oxígeno.

La aleación, al igual que el cobre, se encuentra en un entorno de corrosión uniforme controlado por un proceso de difusión. Conforme el potencial se desplaza en dirección noble, la fracción anódica desarrolla un trazo limpio que permite seguir el comportamiento de la corriente, en tales circunstancias, en forma clara.

Los segmentos rectos de las curvas desarrollan pendientes de aproximadamente 74 mV/década.

La corriente en $-112 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ se incrementa en forma gradual, hasta alcanzar un valor constante a $194.3 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Posteriormente, disminuye hasta $505.25 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, antes de iniciar el barrido en dirección activa.

Sin embargo, la curva de retorno se desplaza por el costado izquierdo de la curva principal, generando una corriente más pequeña en toda la fracción anódica.

A $25 \text{ }^\circ\text{C}$, ambas curvas coinciden en $-203.62 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. En tales circunstancias, la fracción anódica de la curva de barrido en dirección positiva coincide con la fracción catódica de la curva de retorno.

Al desplazarse el potencial en esta dirección, la curva genera un lazo anódico de histéresis. En la fracción catódica de las curvas de retorno se observa el desarrollo de corrientes límite, sobre todo en los niveles superiores de temperatura. Sin embargo, estas corrientes son muy superiores a las observadas en la fracción catódica de las curvas principales. Este comportamiento sólo se ha observado en este material. Por otro lado, se observa una mayor separación en los potenciales de corrosión de ambas curvas, mostrando, por ejemplo, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ que el estado estacionario de la curva de retorno se desplaza, con respecto al estado estacionario alcanzado por el sistema en la curva principal, 316 mV en dirección noble. Otro rasgo significativo en las gráficas es una diferencia mayor a 3 unidades logarítmicas en las corrientes de corrosión de las curvas de polarización, la mayor observada en estos ensayos.

El comportamiento de la aleación, de acuerdo con la figura anterior, expresa en forma clara que bajo estas circunstancias el material no desarrolla un proceso de corrosión por picado. Sin embargo, los productos de corrosión que en un momento protegieron la integridad del metal no garantizan una mayor protección del mismo.

3.3 Curvas de polarización con inhibidor

3.3.1 Acero al carbón-Bromuro de Litio 53%-LiNO₃

El comportamiento del acero al carbón en la solución de LiBr al 53%, en ausencia de oxígeno, a diferentes concentraciones de nitrato de litio, se presenta de forma gráfica en la (Fig. 3.22).

Como se observa en la figura, las curvas con adición de inhibidor cambian de manera significativa, provocando que el E_{corr} del sistema con 100 ppm de inhibidor se desplace, con respecto a la celda sin inhibidor, 176 mV en dirección noble. Este hecho por sí solo pone de manifiesto el carácter oxidante de esta sustancia. Sin embargo, su presencia modifica no solo el potencial de corrosión del sistema, sino que conforme aumenta su concentración, la i_{corr} se incrementa de manera importante. Este comportamiento probablemente se debe a la reducción de los nitratos por el ion Fe^{2+} (Leckie & Uhlig, 1966).

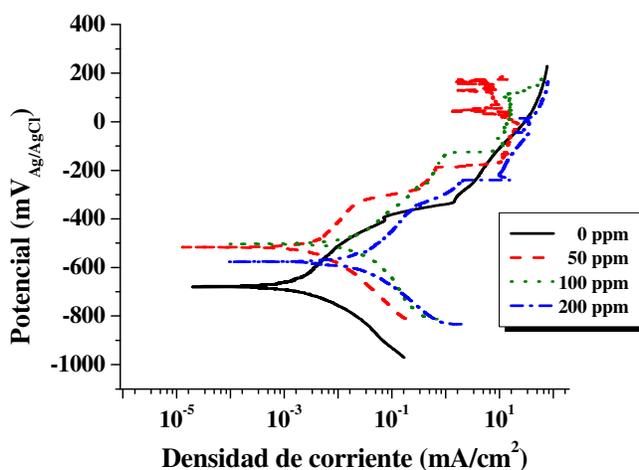


FIGURA 3.22. Diagramas de Polarización, en ausencia de oxígeno, Acero al carbón-LiBr 53%, a 55 °C con presencia de LiNO₃.

El efecto de esta sustancia se aprecia en ambos segmentos de las curvas. Su presencia provoca que la corriente en la fracción catódica se incremente, observando a mayor concentración, sobre todo a 100 ppm, el desarrollo de corrientes límite. Este hecho no se aprecia en la curva a 50 ppm.

La curva a 50 ppm observa dos puntos de inflexión que provocan incrementos significativos en la corriente; dichos puntos se localizan en $-335 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ y $-186.3 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ respectivamente. Este comportamiento se observa también en los aceros 304 y 316 (Man & Gabe, 1981).

En el punto más noble, la corriente muestra un comportamiento más sensible al potencial. Según los resultados mostrados en la (Fig. 3.17), curvas de polarización cíclica, el acero al carbón en estas condiciones no desarrolla un proceso de corrosión por picado. Sin embargo, la adición del nitrato de litio, aún en la concentración más baja, genera las condiciones para que este fenómeno se manifieste. Las curvas en la figura anterior, en los tres niveles de concentración del agente inhibidor, muestran incrementos importantes en la corriente, lo que hace suponer el desarrollo de un proceso de corrosión por picado. Este fenómeno, a mayor concentración, se presenta en una zona más activa. El efecto más significativo que se puede apreciar, debido a la presencia de esta sustancia, es el hecho de desplazar en una dirección más noble el fenómeno de la corrosión localizada. En el sistema con 100 ppm, este fenómeno se presenta en -125.73 mV_{Ag/AgCl}. Esta es una característica fundamental de este componente, ya que en cantidad suficiente inhibe de manera permanente el desarrollo del proceso de corrosión localizada en el acero (Leckie & Uhlig, 1966).

En las condiciones más oxidantes, el sistema con menor concentración de inhibidor desarrolla un fenómeno de corrientes transitorias de baja frecuencia y cierta amplitud. El potencial y la corriente de corrosión de este sistema a 25 y 45 °C se muestran en la (Tabla 3.12).

TABLA 3.12
Sistema Acero al Carbón-Bromuro de Litio 53% con Inhibidor
Densidad de Corriente de Corrosión y Potencial de Corrosión en Ausencia de Oxígeno

Temp. (°C)	LiNO ₃ (ppm)							
	0		50		100		200	
	i _{corr} (μA/cm ²)	E _{corr} (mV _{Ag/AgCl})	i _{corr} (μA/cm ²)	E _{corr} (mV _{Ag/AgCl})	i _{corr} (μA/cm ²)	E _{corr} (mV _{Ag/AgCl})	i _{corr} (μA/cm ²)	E _{corr} (mV _{Ag/AgCl})
25	0.93	-641.85	70.5	-488.48	96.7	-533.98	110.7	-561.79
45	2.39	-573	44.6	-452.41	118.61	-534.39	101.4	-567.82
55	6.1	-678.31	6.43	-518.42	30	-503	27.15	-575.13

Como lo muestran los resultados (Tabla 3.12), en el rango de temperatura la presencia del inhibidor provoca un desplazamiento del E_{corr} en una dirección más noble, sin embargo, conforme se incrementa la concentración del mismo las condiciones se tornan menos favorables para el metal. Este comportamiento se ve influenciado por la temperatura.

3.3.2 Cobre-Bromuro de Litio 53%-Li₂MoO₄

El cobre en la solución de LiBr al 53%, en ausencia de oxígeno y en presencia de Li₂MoO₄, se comporta de acuerdo a las gráficas de la (Fig. 3.23).

En presencia del agente inhibidor, el cobre muestra un comportamiento similar al observado por el metal en ausencia del mismo, sobre todo en la fracción anódica.

La presencia de esta sustancia provoca que el E_{corr} del sistema se desplace en dirección positiva, aproximadamente 105 mV en el nivel bajo de temperatura (Fig. 3.23(a)). Sin embargo, conforme se incrementa la temperatura el sobrepotencial disminuye polarizándose 43 mV el sistema a 200 ppm de Li₂MoO₄ (Fig. 3.23(b)). Un desplazamiento en dirección activa en este parámetro es observado (Igual Muñoz et al., 2004). Este comportamiento se explica, de acuerdo con ellos, por el carácter pasivador no oxidante de los molibdatos en las soluciones de LiBr.

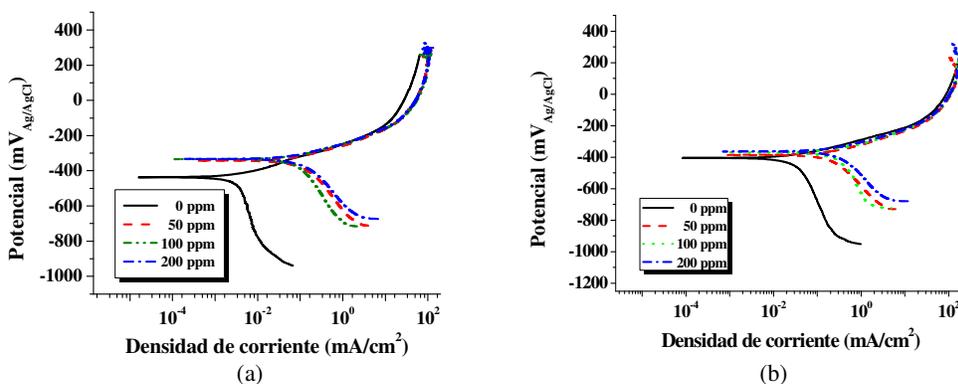


FIGURA 3.23. Curvas de Polarización, en ausencia de oxígeno, Cobre-LiBr 53%, en presencia de Li₂MoO₄ (a) 25 °C, (b) 55 °C.

Como se observa en las gráficas, esta sustancia actúa preferentemente sobre la parte catódica del sistema, provocando que esta fracción, en el nivel bajo de temperatura, se incremente hasta dos unidades logarítmicas, Este hecho favorece incrementos significativos en la i_{corr} del sistema. En este sentido, (Igual Muñoz et al., 2004) no observan cambios sustantivos debido a los efectos del inhibidor.

Como se puede ver, la presencia de esta sustancia en el sistema genera condiciones adversas para el metal, (Tabla 3.13). Un comportamiento similar se observa también en el hierro (Meziane et al., 1998). La adición de molibdatos no mejora en nada la protección del metal, ya que la i_{corr} fue prácticamente igual al valor obtenido en el proceso sin inhibición (Igual Muñoz et al., 2004), mostrando un efecto casi imperceptible en el comportamiento del cobre.

Como lo muestran los datos, aún en pequeñas concentraciones el Li_2MoO_4 genera en el sistema un ambiente desfavorable para el metal, provocado que la velocidad de disolución del mismo se incremente en forma alarmante.

TABLA 3.13
Sistema Cobre-Bromuro de Litio 53% con Inhibidor
Densidad de Corriente de Corrosión y Potencial de Corrosión en Ausencia de Oxígeno

Temp. (°C)	Li_2MoO_4 (ppm)							
	0		50		100		200	
	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} ($\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$)						
25	1.57	-437.4	43.36	-340.47	51.69	-335.47	56.9	-332.74
45	16.3	-413.95	225.4	-360.63	225.4	-354.35	149.3	-333.65
55	36.3	-409.26	208.43	-385.8	208.43	-374	199	-361.3

A 25 °C, por ejemplo, la adición de 50 ppm de esta sustancia, provoca que la i_{corr} se incremente de $1.57\mu\text{A}/\text{cm}^2$ a $43.36\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Conforme se incrementa la concentración del inhibidor y la temperatura, el margen se hace más amplio.

3.4 Espectroscopía de Impedancia

3.4.1 Caracterización del comportamiento eléctrico del sistema cuproníquel 90/10-Bromuro de Litio 50%

La espectroscopia de impedancia es la técnica adecuada para caracterizar el comportamiento eléctrico de un sistema electroquímico, en el cual, el comportamiento general del mismo está determinado por un número de procesos fuertemente acoplados, cada uno procediendo a una velocidad diferente, J. R. Macdonald.

Los diagramas de la (Fig. 3.24) muestran el comportamiento, en el espectro de la impedancia, de la aleación 90% Cu-10% Ni en la solución de LiBr al 50%, bajo condiciones estáticas, en ausencia de oxígeno a 25 °C.

De acuerdo con el diagrama de Bode, el sistema en los tres periodos de exposición se comporta de manera similar hasta una frecuencia de aproximadamente 400 Hz.

Conforme este factor disminuye, se manifiesta un fenómeno de transporte de masa, comportamiento que se aprecia mejor en el plano complejo (Fig. 3.24(a)).

Cuando el período de exposición excede las dos horas, se aprecia el desarrollo de un proceso difusivo puro que domina por su magnitud el proceso de disolución del metal.

El comportamiento del sistema bajo condiciones dinámicas, en ausencia de oxígeno, se aprecia en los diagramas de la (Fig. 3.25).

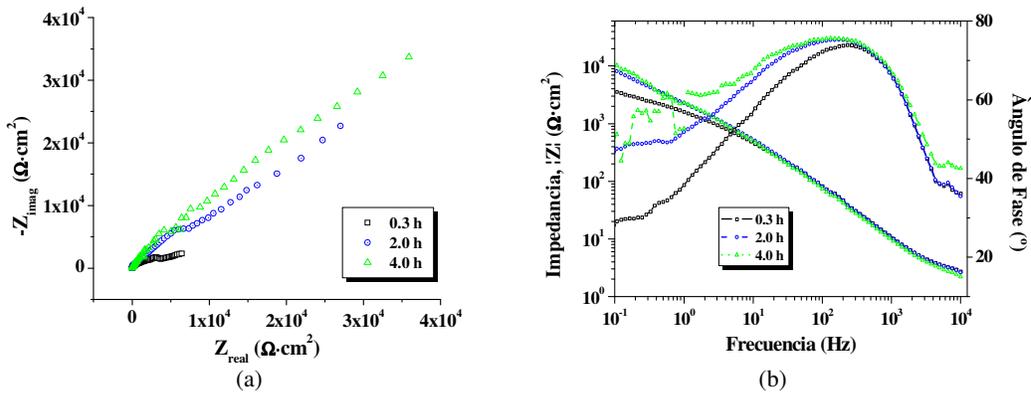


FIGURA 3.24. Espectro de la impedancia en el tiempo para el sistema 90% Cu-10% Ni-LiBr 50%. Condiciones estáticas a 25 °C. (a) diagramas en el plano complejo, (b) diagramas de Bode.

En estas circunstancias, el sistema se comporta de manera diferente en los tres niveles de rotación, y sólo a 972 rpm se aprecia el desarrollo de un proceso difusivo puro (Fig. 3.25(a)).

Conforme se incrementa la velocidad de rotación, el efecto debido a este fenómeno disminuye de manera significativa.

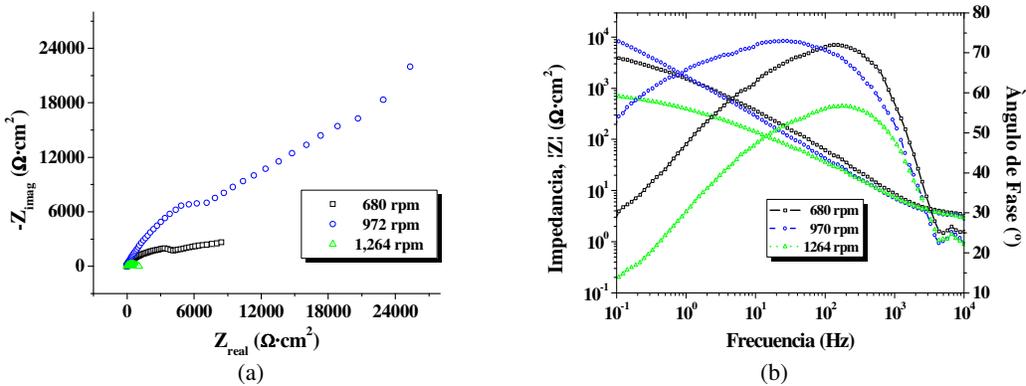


FIGURA 3.25. Espectro de la impedancia para el sistema 90% Cu-10% Ni-LiBr 50%. Condiciones dinámicas a 25 °C, a diferentes velocidades de rotación. (a) diagramas en el plano complejo, (b) diagramas de Bode.

El comportamiento de la celda, en las condiciones analizadas, se sintetiza en los valores reportados (Tabla 3.14). Estos parámetros constituyen el circuito equivalente (Fig. 3.26) que describe en forma aceptable el comportamiento del sistema.

La resistencia ohmica, resistencia de la solución, (R_{Ω}) entre los electrodos de trabajo y referencia, manifiesta un valor promedio general de 2.86 Ω . Este parámetro muestra un valor promedio mínimo a 60 °C, y es a 45 °C cuando alcanza su máxima expresión, 3.15 Ω .

Conforme transcurre el periodo de exposición, la doble película de difusión capacitiva en la interfase (C_{dl}) se incrementa de manera consistente en condiciones estáticas a 45 y 60 °C. Este hecho indica el desarrollo de una película de mayores dimensiones. A 25 °C, sin embargo, observa un comportamiento muy constante.

Este parámetro no sólo tiene la propiedad de describir este fenómeno, sino que puede explicar otros comportamientos del sistema, como un proceso por adsorción, por ejemplo. En este sentido, conforme transcurre el tiempo de exposición, este parámetro puede explicar a través de su comportamiento la acumulación de una mayor cantidad de especies adsorbidas sobre la superficie del electrodo, productos de corrosión. Conforme se incrementa la temperatura, el valor de este parámetro hace lo propio, siendo en el nivel superior de temperatura donde se observan los valores máximos de este parámetro. A 25 °C, a una velocidad de 972 rpm, la C_{dl} alcanza su máxima expresión en este nivel de temperatura. A 45 °C, la celda en condiciones estáticas desarrolla una película ligeramente superior a la observada a 25 °C. En condiciones de flujo, el comportamiento es muy similar en ambas temperaturas. En el nivel superior de temperatura, el valor de este parámetro se incrementa de manera significativa, sobre todo en condiciones dinámicas.

Conforme avanza el tiempo, la resistencia a la transferencia de carga del sistema (R_{ct}) se incrementa de manera consistente a 25 y 60 °C. A 45 °C, en cambio, el comportamiento de este parámetro se mantiene prácticamente constante. La mayor manifestación en este sentido se observa a 25 °C.

En promedio el valor más bajo, en condiciones estáticas, de R_{ct} se aprecia a 45 °C. Este comportamiento manifiesta que bajo estas condiciones, la cinética del sistema procede con mayor facilidad.

En condiciones de flujo, el valor de este parámetro con respecto al sistema en condiciones estáticas disminuye en forma sensible. A 25 °C, conforme se incrementa la velocidad del electrodo, la R_{ct} continúa disminuyendo, manifestando su mínima expresión a 1,264 rpm. A 45 °C, el valor de este parámetro disminuye ligeramente con respecto al valor manifestado en condiciones estáticas. Este hecho hace suponer que bajo estas condiciones el sistema ofrece mayores facilidades a la transferencia de carga. El comportamiento del sistema en el nivel superior de temperatura es diferente, ya que conforme se incrementa la velocidad de giro, la R_{ct} hace lo propio, sin embargo, el valor de este parámetro en estas condiciones es menor que el observado en condiciones estáticas.

La contribución del transporte de masa, impedancia de Warburg (Z_w), en el proceso de disolución del metal se aprecia como el factor más importante. Este comportamiento es una constante bajo todas las condiciones experimentales, y aparentemente este fenómeno no se sujeta a un patrón específico de comportamiento (Tabla 3.14).

Bajo condiciones estáticas, el sistema a 25 y 60 °C presenta un comportamiento similar; conforme se incrementa el periodo de exposición, la contribución de la difusión en la disolución del metal adquiere mayor importancia, alcanzando valores máximos en ambos niveles de temperatura a las 2 horas de exposición. Este comportamiento no se aprecia a 45 °C, ya que Z_w a las dos y cuatro horas de exposición manifiesta un valor muy similar.

En condiciones dinámicas, en los tres niveles de temperatura, este parámetro observa un comportamiento particular. A 45 °C el proceder del sistema se observa ciertamente lógico, ya que conforme se incrementa la velocidad de giro en el electrodo, la contribución de este factor al proceso de disolución disminuye de manera apreciable. En este sentido, el sistema a 25 °C no observa este comportamiento, apreciando a una velocidad de 972 rpm un incremento sustancial en el valor de este factor, para posteriormente disminuir de manera significativa al incrementarse la velocidad de giro del electrodo.

TABLA 3.14
Parámetros Circuito Equivalente Sistema 90% Cobre-10% Níquel-LiBr 50%
Condiciones Estáticas y Dinámicas

Temperatura (°C)	Tiempo (h)	rpm	E_{corr} (mV _{Ag/AgCl})	R_{Ω} (Ω)	C_{dl} ($\mu F/cm^2$)	R_{ct} ($\Omega \cdot cm^2$)	Z_w ($\Omega \cdot cm^2$)	Z_f ($\Omega \cdot cm^2$)	$ Z $ ($\Omega \cdot cm^2$)	θ (°)	$w_{(\theta=\max)}$ (Hz)
25	0.3		-373.1	2.8	14.6	861	3,761	4,412	3,014	50	12.67
	2	0	-434.9	2.67	13.9	854	33,392	34,002	18,026	31.65	13.4
	4		-472.1	2.3	14.29	1,014	15,717	16,450	9,984	38.99	10.98
	-	680	-363.6	3.745	18.39	201	7,238	7,382	4,767	41	43
	-	972	-458.3	3.18	25.2	71	29,868	29,918	13,787	25.85	89
	-	1,264	-280.4	3.329	21.23	45	848.8	881	430	62.87	166.6
45	0.3		-387.3	3.2	15.8	255	5,993	6,176	4,090	42.86	39.5
	2	0	-420.9	3.35	19.4	230	21,059	21,222	11,626	32.61	35.6
	4		-435.7	3.37	20.7	234	22,825	22,991	12,167	31.16	32.9
	-	476	-402.9	3.15	18.2	147	17,305	17,409	10,060	34.89	59.5
	-	680	-355.8	2.86	23	198	1,225	1,372	957	49.48	35
	-	884	-344.5	2.91	21.4	170	972	1,099	772	50.24	43.8
60	0.3		-381.9	2	28.45	123.6	5,200	5,288	3,382	40.35	45.3
	2	0	-469.2	2.043	39.66	494.4	62,940	63,291	16,130	12.47	8.12
	4		-495.5	2.084	46.96	529.4	28,355	28,732	10,400	19.28	6.4
	-	380	-361	2.72	49.8	79	4,053	4,109	2,541	38.46	40.5
	-	543	-501.7	2.48	55.2	142	9,567	9,668	4,966	30.08	20.3
	-	706	-534.5	2.563	61.89	223.5	5,367	5,527	3,151	35.25	11.5

El sistema a 60 °C observa un comportamiento diferente al desarrollado en los niveles inferiores de temperatura, al manifestar un comportamiento más constante con la velocidad del electrodo.

La impedancia faradaica (Z_f), por obvias razones presenta un comportamiento similar a la impedancia de Warburg.

Por lo que respecta al ángulo de fase ($^\circ$), el valor de este parámetro, determinado de manera analítica, tiende a disminuir con el paso del tiempo mostrando un sistema más resistivo. Este comportamiento se aprecia en forma más clara a 60 °C. En condiciones de flujo, a 25 y 45 °C, el sistema, conforme se incrementa la velocidad, se torna más capacitivo. Por lo que respecta al Warburg observado gráficamente (Figs. 3.24(a) y 3.25(a)), el ángulo determinado analíticamente difiere significativamente.

La constante de tiempo (τ) del sistema se desarrolla en un rango de 0.95 a 24.86 milisegundos, el valor mínimo se manifiesta a 25 °C y 1,264 rpm, y a las cuatro horas de exposición en el nivel superior de temperatura, se registra el mayor valor de este parámetro.

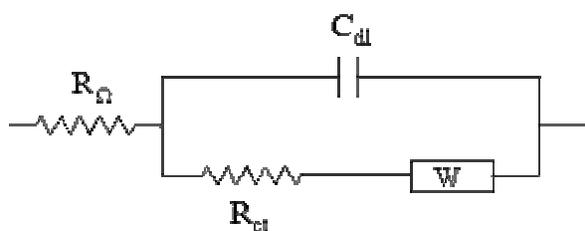


FIGURA 3.26 Circuito Equivalente Randles, el cual describe la respuesta de un sistema con un proceso de transferencia de carga en un solo paso acoplado a un proceso de difusión en la interfase.

Una vez determinado el comportamiento eléctrico del sistema, éste se tomó como base para caracterizar al sistema en la simulación de un ciclo de trabajo del generador de la bomba de calor, (Fig. 3.27) y (Tabla 3.15).

En este ensayo, la C_{dl} muestra su valor mínimo en el proceso de calentamiento y desarrolla su máxima expresión en el proceso de enfriamiento.

Por su parte, la R_{ct} se manifiesta con mayor fuerza en el nivel bajo de temperatura, para posteriormente disminuir de manera significativa al alcanzar el ciclo su máxima temperatura. La contribución de la transferencia de masa se manifiesta con mayor fuerza durante el enfriamiento.

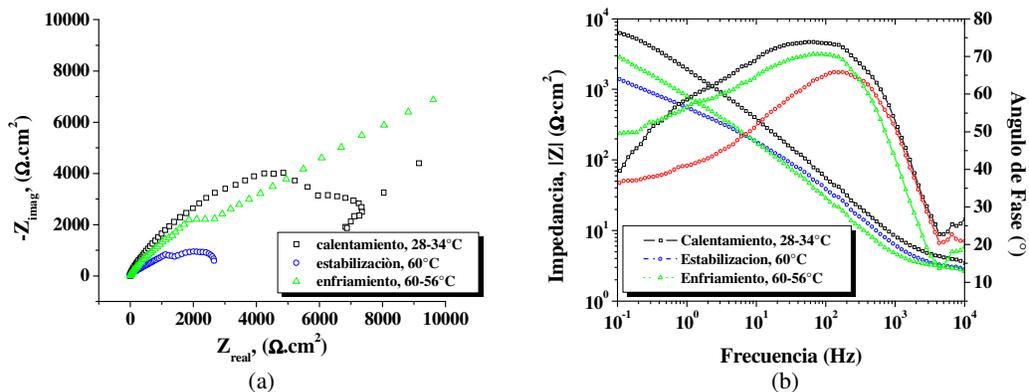


FIGURA 3.27. Espectro de la impedancia en la simulación de un ciclo en el generador de una bomba de calor, para el sistema 90% Cu-10% Ni-LiBr 50% a 543 rpm. (a) diagramas en el plano complejo, (b) diagramas de Bode.

Otro aspecto importante que señalan los datos (Tabla 3.15), son las constantes de tiempo, demasiado pequeñas para caracterizar un proceso corrosivo controlado por difusión.

El comportamiento del sistema en el proceso de simulación se corresponde bastante bien con las condiciones que dieron lugar al establecimiento del circuito equivalente.

TABLA 3.15
Parámetros de la Simulación de un Ciclo de Trabajo
y Parámetros Obtenidos en el Generador de la Bomba de Calor

Temperatura (°C)	rpm	E_{corr} (mV _{Ag/AgCl})	R_{Ω} (Ω)	C_{dl} ($\mu F/cm^2$)	R_{ct} ($\Omega \cdot cm^2$)	Z_w ($\Omega \cdot cm^2$)	Z_f ($\Omega \cdot cm^2$)	$ Z $ ($\Omega \cdot cm^2$)	θ ($^{\circ}$)	$w_{(\theta=\max)}$ (Hz)
28-34		-484.6	3.9	20.5	540.4	10,043	10,432	6,411	39.31	14.31
60	543	-404.1	3.25	28.69	101.2	5,068	5,140	3,290	40.28	54.81
60-56		-474.3	3.29	46.86	190.3	11,640	11,775	5,990	29.75	17.85
85	-	-	1.57	8.05	31.04	219	242	172	50.12	637
85	-	-	2.89	6.9	24.72	38	58	43	62.5	933

No obstante los resultados del ensayo anterior, los datos obtenidos en el generador de la bomba de calor (Fig. 3.28) muestran otra realidad.

Las condiciones en el generador desarrollan valores de C_{dl} y R_{ct} , muy por debajo de los obtenidos en la celda electroquímica.

Esto significa que la cinética y el mecanismo de disolución de los electrodos en el generador se llevan a cabo de diferente manera.

Por otro lado, la difusión en las pruebas de laboratorio se mostró como el factor más importante en el proceso de disolución; en las condiciones del generador, este factor es prácticamente irrelevante.

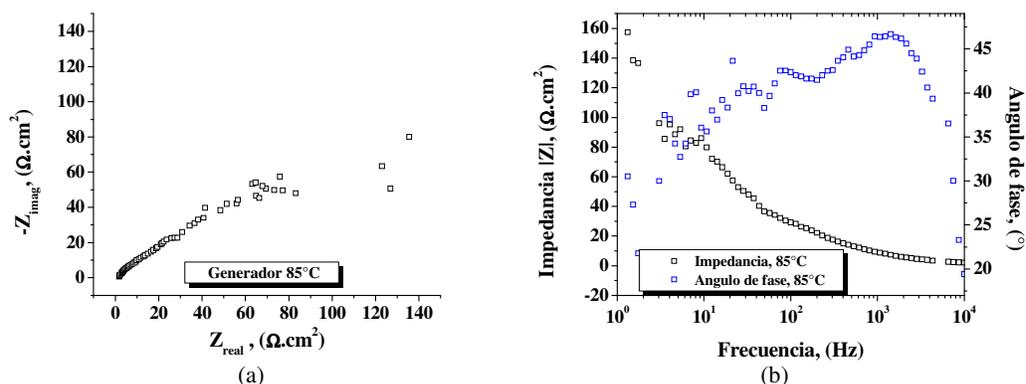


FIGURA 3.28. Espectro de la impedancia en el generador de una bomba de calor. (a) diagramas en el plano complejo, (b) diagramas de Bode.

3.5 Ruido Electroquímico

3.5.1 Registro de la señal de ruido sistema cuproníquel 90/10-Bromuro de Litio 50%

La presencia de señales de ruido en un sistema electroquímico se caracteriza por las fluctuaciones de corriente y potencial generados de manera aleatoria en la interfase. Esta señal es una fuente rica en información de un proceso corrosivo, sin embargo, la señal como tal enmascara fenómenos ajenos al proceso de transferencia de carga (Hassibi et al., 2004). Existen varios métodos para filtrar la señal con el fin de remover la componente dc de corriente en la misma. (Cottis & Turgoose, 1999) proponen para tal efecto sustraer de la señal original el valor promedio de la misma.

$$I_n(t) = I(t) - \bar{I} \quad (3.1)$$

Este procedimiento aplica también para el potencial.

Por su parte (Tan et al., 1996) proponen el método de remoción del promedio (MAR, por sus siglas en inglés) de acuerdo con el siguiente planteamiento. El registro de una serie de valores de corriente y potencial en el tiempo (V_n) $n = 1, 2, 3, \dots, k$, donde cualquier dato de la población (V_n), V_i es una combinación de componentes de ruido aleatorio y la componente de la tendencia dc las cuales son funciones del tiempo, t .

$$V_i(t) = V_{i,ruido}(t) + V_{i,dc}(t) \quad (3.2)$$

$V_{i,ruido}(t)$ es el ruido real y el requerido para un posterior análisis del mismo, $V_{i,dc}(t)$ es la componente de la tendencia la cual debe ser removida.

La suposición principal es que un valor promedio de los datos adyacentes a V_i pueden ser tomados como una estimación de $V_{i,dc}(t)$

$$V_i(p) = \frac{\left(\sum_{i-p}^{i+p+1} V_i \right)}{(2p+2)} \quad (3.3)$$

donde p puede ser 1, 2, 3 ó más.

De esta manera, la tendencia dc en el registro de corriente y voltaje en el tiempo puede ser removida y la fluctuación aleatoria $V_{i,ruido}(t)$ se puede deducir como:

$$V_{i,ruido} = V_i - \bar{V}_i \quad (3.4)$$

Para cada punto en el registro de corriente y voltaje en el tiempo, un voltaje promedio individual, por ejemplo, puede ser calculado y de esta manera modificar el potencial promedio.

La Figura 3.29 muestra de manera gráfica el comportamiento de la señal original de ruido en corriente y potencial, después de 0.3 h de inmersión de la aleación cuproníquel en la solución de LiBr al 50% en condiciones estáticas a 25 °C.

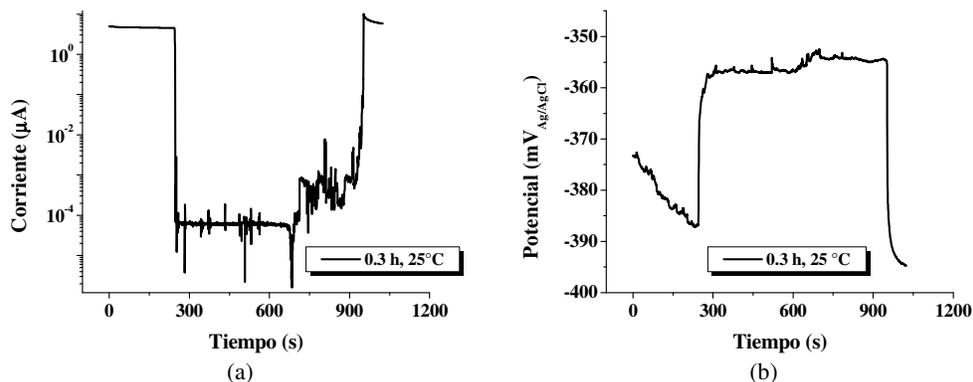


FIGURA 3.29. Registro de ruido (a) en corriente y (b) en potencial, en el tiempo para el sistema 90% Cu-10% Ni-LiBr 50%.

Los diagramas en la (Fig. 3.30) representan el ruido en corriente y ruido en potencial después de filtrar la señal original (Fig. 3.29), de acuerdo con el método propuesto por (Cottis & Turgoose, 1999).

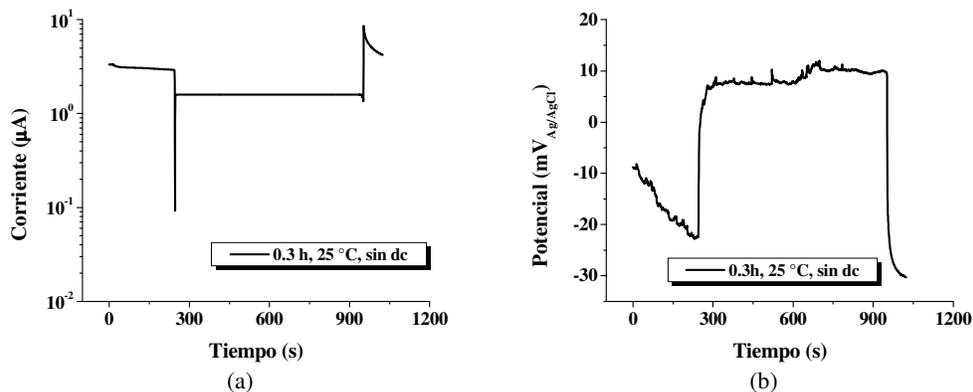


FIGURA 3.30 Registro de ruido (a) en corriente y (b) en potencial en el tiempo para el sistema 90% Cu-10% Ni-LiBr 50%, después de remover la tendencia dc de acuerdo con la ecuación 3.1

Los diagramas de la (Fig. 3.31) representan el registro del ruido en corriente y potencial a las 0.3 h de inmersión después de remover la tendencia dc, de acuerdo con el método propuesto por (Tan et al., 1996).

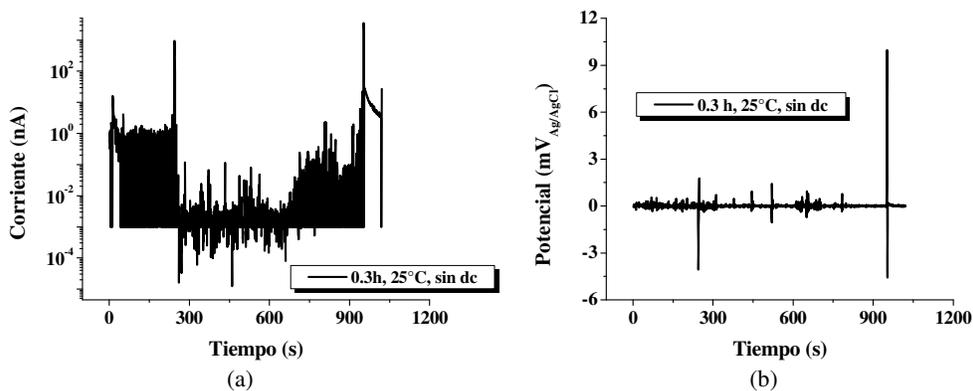


FIGURA 3.31 Registro de ruido (a) en corriente y (b) en potencial en el tiempo para el sistema 90% Cu-10% Ni-LiBr 50%, después de remover la tendencia dc de acuerdo con la ecuación 3.4

Al filtrar la señal con el método propuesto por (Cottis & Turgoose, 1999), aparentemente mucha de la información original, sobre todo de la señal de ruido en corriente se pierde. Este hecho no se observa en la señal de ruido en potencial, ya que la gráfica (Fig. 3.29(b)) se mantiene prácticamente sin cambio después de filtrada la señal (Fig. 3.30(b)).

La señal de ruido en corriente después de filtrada, utilizando (ec. 3.4), se aprecia en la (Fig. 3.31(a)). Fenómenos transitorios de cierta magnitud y frecuencia en el lapso de la prueba hacen suponer que la señal en esencia conserva sus características. Por su parte la señal de ruido en potencial (Fig. 3.31(b)), manifestando un valor promedio de cero,

supone que la misma se debe únicamente al ruido generado por un proceso de transferencia de carga.

Uno de los parámetros más importantes, sino es que el más importante, y determinado de manera consistente a través de la técnica del ruido electroquímico, sobre todo en condiciones de corrosión uniforme, es la resistencia en ruido (R_n) (Cottis & Turgoose, 1999), parámetro equivalente a la resistencia a la polarización (R_p) y a la Z_f (Rothwell & Eden, 1992; Mansfeld & Xiao, 1993, 1994; Tan, 1999; Tan et al., 1999).

La R_n se ajusta bastante bien a la ley de Ohm, y su valor se determina de acuerdo con (ec. 1.21) (Gusmano et al., 1997; Eden, 1998; Tan, 1999; Cottis & Turgoose, 1999).

El valor de este parámetro se debe determinar después de filtrar la señal (Searson & Dawson, 1988; Gusmano et al., 1997; Tan, 1999; Tan et al., 1999; Cottis & Turgoose, 1999), sin embargo, en este sentido, los métodos utilizados arrojan resultados diferentes (Tabla 3.16).

Con el método propuesto por Cottis, los resultados de R_n obtenidos antes y después de filtrar la señal son uno y el mismo, y coinciden bastante bien, en la mayoría de las condiciones, con los valores obtenidos con otras técnicas, como LPR e Impedancia.

Por otro lado, con el empleo del método propuesto por (Tan et al., 1996) para determinar el valor del mismo parámetro, salvo algunas excepciones, éste valor se aleja bastante del obtenido con el empleo de las técnicas ya mencionadas.

Pocas son las condiciones en el abanico experimental donde se observa una marcada tendencia dc, la más importante se presenta a 25 °C y 972 rpm, y de manera general, en este sentido, el sistema se aprecia bastante estable. (Tan et al., 1999), mencionan que en algunas circunstancias se registran tendencias dc mayores a 50 mV durante el periodo de registro de la señal. Este hecho no sigue un patrón específico, sin embargo, altera el cálculo de la desviación estándar de la misma, distorsionando el valor de R_n . Por otro lado, el mismo autor señala que si el sistema es estable y la tendencia dc es pequeña, la señal de ruido original sólo causa pequeñas distorsiones en el cálculo de R_n . Esto explica, continúa diciendo Tan, por qué existe tan buena correlación entre R_n y R_p en algunos sistemas corrosivos aún cuando la tendencia de la señal no es removida.

De acuerdo al razonamiento anterior, los resultados mostrados a continuación reflejan el comportamiento de la señal original de ruido en corriente y potencial a través de las diferentes condiciones experimentales.

Los diagramas en la (Fig. 3.32) muestran el comportamiento de la señal de ruido en corriente y potencial en el dominio del tiempo para el cuproníquel en la solución de LiBr, en diferentes periodos de exposición, bajo condiciones estáticas, a 25 °C.

La serie de valores de corriente y potencial en el dominio del tiempo se obtuvo de manera simultánea. (Mansfeld & Xiao, 1993) lo obtiene de manera secuencial, afirmando que esta práctica no influye en la determinación de R_n .

Sin embargo, (Mansfeld & Xiao, 1994) mencionan que el monitoreo simultáneo suministra información que permite comparar la R_n con mediciones electroquímicas más convencionales como LPR e Impedancia, en sistemas que experimentan procesos de corrosión general.

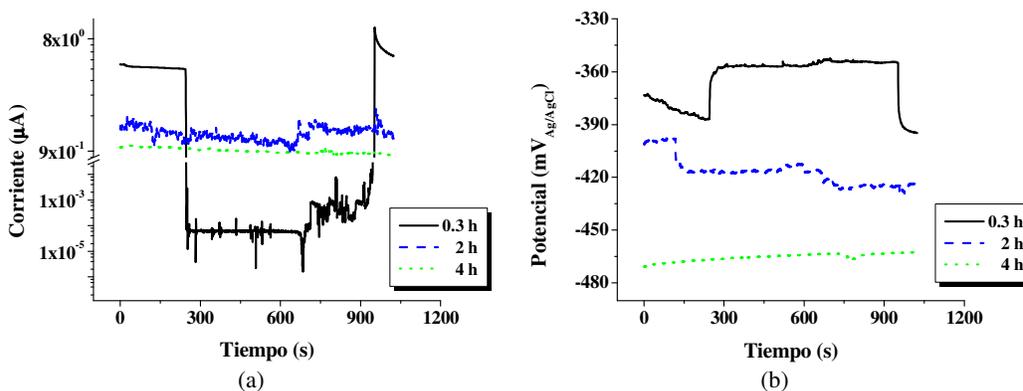


FIGURA 3.32 Registro en el dominio del tiempo de la señal de ruido (a) en corriente y (b) en potencial del sistema 90% Cu-10% Ni-LiBr 50% en condiciones estáticas a 25 °C.

En los primeros instantes, la corriente, en la prueba realizada a la 0.3 h, observa un comportamiento muy estable. Sin embargo, a los 250 segundos de iniciada la prueba, la corriente desciende abruptamente aproximadamente 5 unidades logarítmicas hasta alcanzar un valor de 5×10^{-5} µA. A partir de este momento, se observa el desarrollo de corrientes transitorias de relativa magnitud y frecuencia en la señal. No se aprecia en la misma un patrón de comportamiento definido, lo que hace suponer por este hecho que se trata de un comportamiento típico de un proceso de corrosión por picado (Eden & Rothwell, 1992; Cottis & Turgoose, 1999); este fenómeno se observa por espacio de 700 segundos.

Posteriormente, la corriente se incrementa de nuevo hasta alcanzar un valor máximo de 9.5 µA casi al final del registro, para posteriormente descender ligeramente. El proceder de la corriente, en el registro a las dos horas de exposición, observa un comportamiento

más estable en el tiempo, sin embargo, también se aprecia el desarrollo de un proceso de corrientes transitorias de alta frecuencia y baja amplitud que delata el origen de la señal, al ser ésta provocada por un proceso más severo de corrosión por picado. La señal de corriente, en el último periodo de exposición, a las 4 horas, muestra un comportamiento bastante estable. Debido a los procesos desarrollados en la interfase, la corriente generada en el sistema es menor con relación a la prueba anterior. Además, por la forma de la gráfica se puede intuir el desarrollo de un proceso de corrosión uniforme. En cuanto al potencial, la señal en este sentido, a las 0.3 horas, se comporta de la siguiente manera. En los primeros 250 segundos, el potencial se desplaza en dirección activa aproximadamente 14 mV, posteriormente y de manera súbita se desplaza en dirección noble 30 mV, permaneciendo prácticamente sin cambio los siguientes 700 segundos. Posteriormente, casi al final de la prueba, la señal registra de nuevo un desplazamiento importante en dirección activa.

A las dos horas de exposición, el registro de la señal es irregular, dejando entrever el origen de la misma, un proceso aleatorio de corrosión por picado. La señal se desarrolla en una región más activa, mostrando además, una tendencia dc demasiado pequeña. Por lo que respecta a la última prueba, en estas condiciones la señal se aprecia bastante estable en todos sentidos, desplazándose aún más a una región activa.

El registro de la señal de ruido en corriente y potencial en el dominio del tiempo, en condiciones dinámicas, a 25 °C se muestra en la (Fig. 3.33).

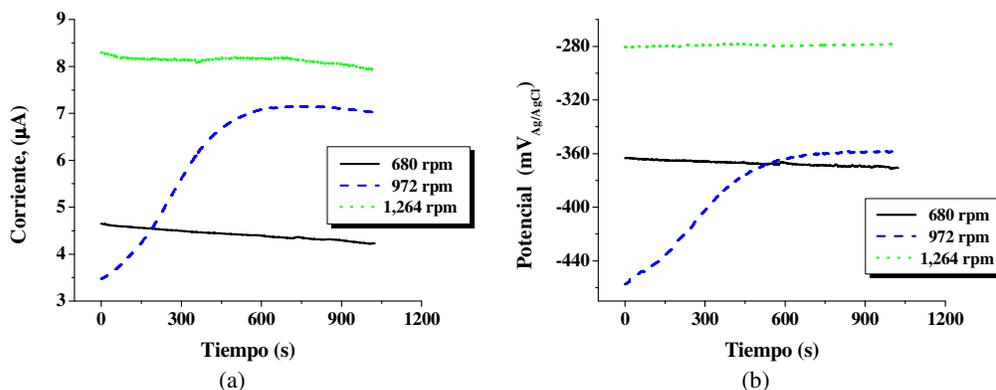


FIGURA 3.33 Registro en el dominio del tiempo de la señal de ruido (a) en corriente y (b) en potencial del sistema 90% Cu-10% Ni-LiBr 50% en condiciones de flujo a 25 °C.

En el rango de velocidad analizado, se aprecia el desarrollo de una señal limpia carente de fenómenos transitorios que delaten la presencia de un proceso de corrosión por picado. El comportamiento del sistema en estas condiciones se puede considerar

ciertamente lógico, ya que a medida que se incrementa la velocidad del electrodo la corriente hace lo propio, indicando de esta manera que las condiciones más adversas para la aleación se presentan a mayor velocidad.

A 972 rpm, el sistema tarda aproximadamente 665 segundos en alcanzar el estado estacionario, registrando en ese lapso un incremento de $3.5 \mu\text{A}$, siendo esta una de las mayores tendencias observadas para este sistema.

El comportamiento de la señal de ruido en potencial se aprecia bastante similar al observado en la corriente, ya que conforme se incrementa la velocidad de giro, el potencial de corrosión se desplaza en dirección noble, indicando de esta manera una mayor presencia del agente oxidante en la interfase. Podría decirse que la señal registrada a 680 y 1,264 rpm se genera únicamente por un proceso de transferencia de carga; no así la registrada a 972 rpm, en la que se aprecia un cambio significativo en el potencial de corrosión.

El registro de la señal de ruido en corriente y potencial de la aleación en la solución de LiBr, en condiciones estáticas y ausencia de oxígeno, a 45°C se muestra de forma gráfica en la (Fig. 3.34). Se puede apreciar en la (Fig. 3.34(a)) que en los tres periodos de exposición, la aleación experimenta un proceso de corrosión por picado, observado las condiciones más adversas para el metal en el ultimo periodo de exposición.

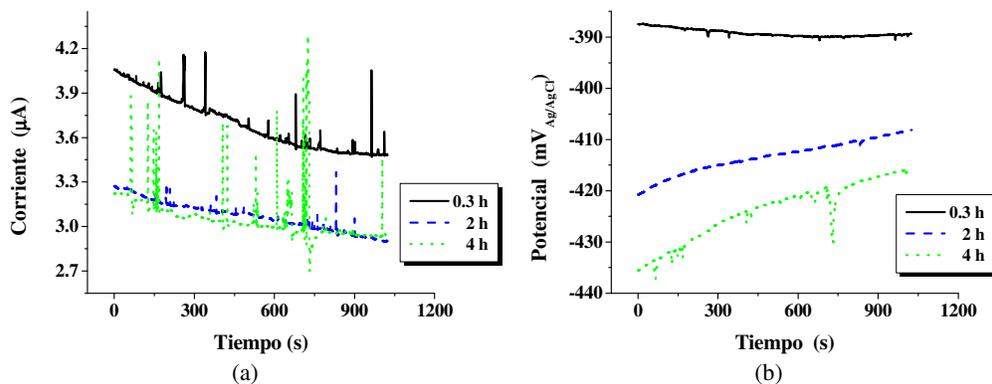


FIGURA 3.34 Registro en el dominio del tiempo de la señal de ruido (a) en corriente y (b) en potencial del sistema 90% Cu-10% Ni-LiBr 50%, en condiciones estáticas a 45°C .

En estas condiciones, se registran corrientes de picado del orden de $1.6 \mu\text{A}$. Un análisis más puntual de las gráficas señala que el mecanismo de picado cambia con el periodo de exposición. El metal a las 0.3 y a las 2 horas de exposición presenta un comportamiento similar en el proceso de picado. En estas condiciones, la corriente al inicio de la manifestación se incrementa en forma gradual. Posteriormente, conforme se

desarrolla el picado la corriente se incrementa de manera más importante, hasta alcanzar un máximo para súbitamente caer de nuevo. Este comportamiento puede indicar un proceso de nucleación lento en el desarrollo del picado, y un proceso de repasivación rápido. Por otro lado, el comportamiento, en este sentido, del metal parece variar en el último periodo de exposición. En estas condiciones, la corriente cae súbitamente y su recuperación se lleva a cabo de manera exponencial. Por tal motivo, en estas condiciones la nucleación del picado es más rápida y su proceso de repasivación es más lento.

Se observa que, conforme transcurre el tiempo de exposición, la generación de corriente va disminuyendo. Además, la tendencia de la misma es muy pequeña, al observar en el primer periodo de exposición una disminución de tan sólo $0.57 \mu\text{A}$, el mayor en estas condiciones.

El registro de la señal de ruido en potencial, conforme transcurre el tiempo de exposición, se desplaza en una dirección más activa. El último periodo de exposición se confirma como el más agresivo para el metal, ya que en estas condiciones, a los 730 segundos de iniciado el registro se observa el mayor desarrollo de corrosión por picado en el metal (Cottis & Turgoose, 1999). La mayor tendencia se observa también en estas condiciones al variar el potencial de corrosión durante el transcurso de la prueba 20 mV . En condiciones de flujo, los registros de ruido en corriente y potencial generados por el sistema a 45°C en ausencia de oxígeno se muestran en los diagramas (Fig. 3.35).

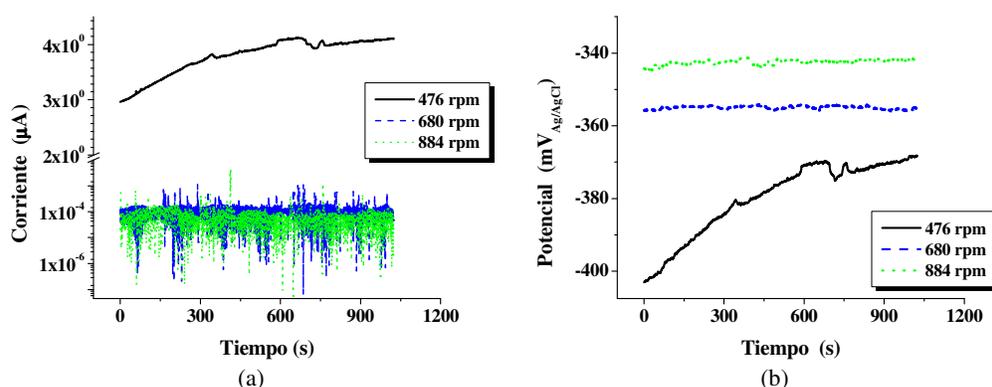


FIGURA 3.35 Registro en el dominio del tiempo de la señal de ruido (a) en corriente y (b) en potencial del sistema 90% Cu-10% Ni-LiBr 50%, en condiciones de flujo a 45°C .

A diferencia del comportamiento mostrado por el sistema en el nivel inferior de temperatura, la corriente generada en la celda a 45°C , conforme se incrementa la

velocidad del electrodo, disminuye de manera importante. A una velocidad de 680 y 884 rpm, la señal en corriente alcanza, en los primeros instantes, el estado estacionario, manteniendo esta condición durante el desarrollo de la prueba.

En estas condiciones, la señal da la impresión de haber sido filtrada, sin embargo, es la señal original, por lo que es de suponer que la misma se debe únicamente a procesos de transferencia de carga.

Debido al impacto visual que provoca la señal de ruido en corriente cuando se incrementa la velocidad, procesos transitorios de alta frecuencia y relativa amplitud, se podría pensar en el desarrollo de un proceso de corrosión por picado.

Sin embargo, este fenómeno no se refleja en la señal de ruido en potencial, ya sea porque no existe tal proceso, o bien debido a que la corriente generada en estas condiciones es muy pequeña. Estadísticamente el valor promedio de la corriente a 884 rpm es de $4.47 \times 10^{-8} \mu\text{A}$. A 476 rpm, el fenómeno oscilatorio en la corriente no se aprecia, por el contrario se aprecia una señal bastante estable en este sentido, con una tendencia de tan sólo $1 \mu\text{A}$.

El comportamiento de la señal de ruido en potencial se puede considerar como normal, ya que a medida que se incrementa la velocidad del electrodo, la señal se desplaza a una región más noble.

A pesar que la señal de ruido en potencial, a 884 rpm, se aprecia un poco irregular durante el registro de la misma, ésta muestra una tendencia de tan sólo 3 mV. A 476 rpm, la tendencia en la señal fue de 35 mV, y en el registro de este periodo la señal no logra alcanzar el estado estacionario.

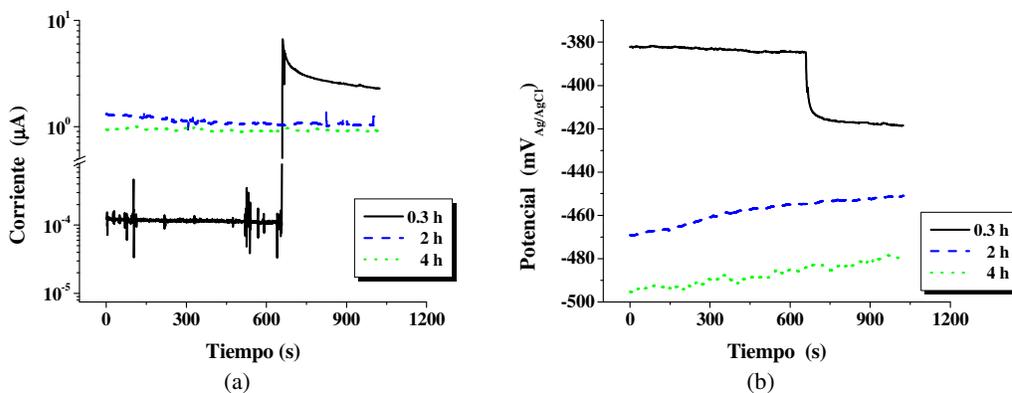


FIGURA 3.36 Registro en el dominio del tiempo de la señal de ruido (a) en corriente y (b) en potencial del sistema 90% Cu-10% Ni-LiBr 50%, en condiciones estáticas a 60 °C.

En el nivel superior de temperatura, 60 °C, el registro de la señal de ruido en corriente y potencial generado por la aleación en la solución de LiBr, en condiciones estáticas y en ausencia de oxígeno, es según se observa en las gráficas de la (Fig. 3.36).

El registro de la señal de ruido en corriente, en el primer periodo de exposición, advierte el establecimiento de un proceso de corrosión por picado en un lapso de 660 segundos. El valor promedio de la señal en este segmento, determinado de forma gráfica, es de $1.15 \times 10^{-4} \mu\text{A}$.

A este comportamiento le sigue un incremento rápido en la corriente de aproximadamente 6 unidades logarítmicas, para finalmente observar un descenso paulatino de $4 \mu\text{A}$ antes de alcanzar el estado estacionario en $2.3 \mu\text{A}$.

En los periodos posteriores, 2 y 4 horas, la generación de corriente en los primeros 660 segundos es mayor, siendo más importante a las dos horas de exposición con $1 \mu\text{A}$. En estas condiciones, además, se aprecia un proceso de corrosión por picado, que por la posición que guarda la señal debe ser más agresivo que el observado a las 0.3 horas. La señal generada a las 4 horas se aprecia bastante estable, con una tendencia insignificante y una generación de corriente de $0.9 \mu\text{A}$.

El comportamiento de la señal de ruido en potencial, en el periodo de las 0.3 horas, en los primeros 660 segundos, es muy estable presentando un valor en el potencial de corrosión de $-383.4 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Posteriormente, se desplaza en dirección activa 34 mV , al principio de manera rápida, terminando de manera gradual en el estado estacionario en $-418.6 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$.

Conforme transcurre el tiempo de exposición, la señal de potencial se desarrolla en una región más activa. A las dos horas, la señal muestra una tendencia de 18.3 mV , sin presentar el comportamiento propio de un proceso de corrosión por picado. El registro de la señal en el último periodo se observa un poco irregular, manifestando una tendencia parecida a la observada en el registro anterior.

El registro de las señales de ruido en corriente y potencial a 60 °C bajo condiciones dinámicas y en ausencia de oxígeno, se muestra de manera gráfica en la (Fig. 3.37). El sistema, en el experimento realizado a 380 rpm (Fig. 3.37(a)) en los primeros instantes de la prueba, 3.5 segundos, registra una caída importante en la corriente, al pasar súbitamente de $5.45 \mu\text{A}$ a $4.45 \times 10^{-5} \mu\text{A}$. A partir de este momento, se desarrolla un proceso de corrosión por picado en todo el periodo de prueba. Por la forma y la

tendencia de la señal, es de suponer que ésta se debe únicamente a la generación de corriente debido a un proceso de transferencia de carga.

En este tenor se encuentran también las señales generadas a mayor velocidad, al desarrollar una tendencia de tan sólo $1.4 \mu\text{A}$ a 543 rpm. A esta velocidad se genera también la mayor corriente. Por tal motivo, es de suponerse que en esta situación se presentan las condiciones más adversas para el metal.

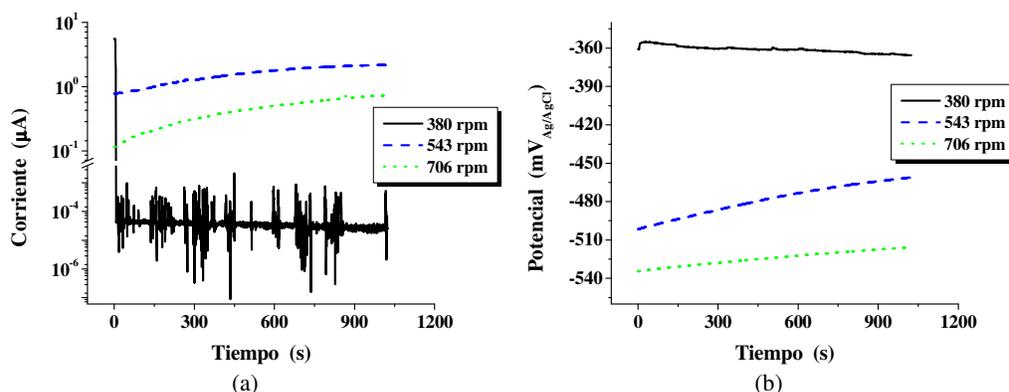


FIGURA 3.37 Registro en el dominio del tiempo de la señal de ruido (a) en corriente y (b) en potencial del sistema 90% Cu-10% Ni-LiBr 50%, en condiciones de flujo a 60°C .

Por otro lado, la señal se aprecia bastante uniforme en los niveles superiores de velocidad, advirtiendo el desarrollo de un proceso de corrosión general.

La señal de ruido en potencial no sigue el patrón de comportamiento que había observado con la velocidad en los niveles inferiores de temperatura, ya que conforme se incrementa la misma el potencial de corrosión se desplaza en dirección más activa, contrario a lo que había mostrado a 25 y 45°C . A 380 rpm, la señal se desarrolla en un potencial promedio de $360 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, con una tendencia de 10 mV. En estas condiciones, se revela tíbiamente la presencia de un proceso de corrosión por picado. A 543 rpm, la señal inicia con un potencial de corrosión de $-501.4 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ para concluir en $-461 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Por su parte, el sistema a 706 rpm muestra una tendencia de 19 mV, desarrollándose en las condiciones más activas del sistema.

La Tabla 3.16 muestra el valor de la resistencia para cada condición experimental, determinada a través de las diferentes técnicas electroquímicas utilizadas para tal propósito. En la misma, se establece un comparativo de los valores obtenidos al filtrar la señal. De acuerdo a los métodos señalados anteriormente, la diferencia es significativa, y es prácticamente una constante en todo el abanico experimental.

La Tabla 3.16 muestra, además, el índice de localización determinado de acuerdo con la ecuación 3.5, (Eden et al., 1992; Kelly et al., 1996; Eden, 1998).

$$IL = \frac{I_n}{I_{prom}} \quad (3.5)$$

En tales circunstancias, lo que se pretende es hacer un comparativo entre la corriente promedio acoplada, I_{prom} , corriente dc, con los valores de la desviación estándar o de la raíz cuadrada media rms (por sus siglas en inglés) del ruido en corriente electroquímica representado por I_n .

TABLA 3.16
Resistencias Determinadas Utilizando Diferentes Técnicas Electroquímicas
e Índice de Localización en Condiciones Estáticas y Dinámicas para el Sistema
90% Cu-10% Ni-Bromuro de Litio 50%

Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Velocidad (rpm)	$R_n^{(1)}$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	LPR ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Z_f ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$R_n^{(2)}$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Ind. Picado
25	0.3	-	4,283	7,366	4,412	1,853	1.53
	2	-	37,244	24,977	34,002	4,759	0.13
	4	-	32,637	113,789	16,450	5,068	0.053
	-	680	13,905	9,375	7,382	90,859	0.025
	-	972	20,527	18,092	29,918	40,556	0.203
	-	1,264	6,613	649	881	11,315	0.0086
45	0.3	-	3,273	7,704	6,176	1,412	0.048
	2	-	25,205	18,413	21,222	1,553	0.032
	4	-	28,247	30,306	22,991	1,549	0.051
	-	476	24,527	17,974	17,409	26,683	0.085
	-	680	2,699,167	3,377	1,372	491,550	2.38
	-	884	3,219,963	2,383	1,099	303,667	3.9
60	0.3	-	8,810	8,352	5,288	1,063	1.39
	2	-	50,941	40,317	63,291	1,489	0.075
	4	-	146,872	61,506	28,732	35,449	0.027
	-	380	5,408	1,800	4,109	803	13.28
	-	543	20,942	14,130	9,668	3,905	0.28
	-	706	22,938	12,565	5,527	6,650	0.41

(1):Resistencia en ruido determinada antes y después de remover la componente dc de la señal

(2):Resistencia en ruido determinada después de la remoción de la componente dc con el método de remoción del promedio, MAR, por sus siglas en inglés

Sin embargo, en este sentido el método muestra la primer incongruencia, ya que al determinar el IL, utilizando para tal efecto la rms, el valor de IL será siempre el mismo y cercano a la unidad, por lo que en todas las condiciones se estará determinando, de acuerdo con los rangos preestablecidos, (Eden et al, 1992) un proceso de corrosión por picado. Cuando se utiliza la desviación estándar de la señal, la situación cambia de

manera significativa. Sin embargo, debido a su inconsistencia, al menos en lo que respecta a los resultados de este trabajo, este parámetro debe tomarse con cautela.

Por citar sólo un ejemplo, el sistema a 45 °C en condiciones estáticas desarrolla, en los tres periodos de exposición, un proceso de corrosión por picado, manifestando amplitudes de corriente, en el registro del último periodo (Fig. 3.34 (a) y (b)), de 1.6 μA . Sin embargo, en estas condiciones, según los rangos establecidos para este propósito, el proceso que se desarrolla en la interfase de acuerdo con el IL obtenido (Tabla 3.16) es un proceso de corrosión mixto.

3.5.2 Registro de la señal de ruido cuproníquel 90/10 en el generador de la bomba de calor

El comportamiento de la señal de ruido generada por la aleación en la bomba de calor se muestra en forma gráfica en la (Fig. 3.38). A través de la señal en estos diagramas, se pretende dar un seguimiento al proceder del sistema en un ciclo de trabajo.

La Figura 3.38(a) registra la señal de ruido en corriente en las diferentes etapas del ciclo. Al inicio, en la etapa de calentamiento, la corriente experimenta un rápido incremento de 23 μA . Posteriormente, se observa una disminución gradual en la misma de 30 μA , hasta un evento que a los 325 segundos cambia de manera repentina el curso de la señal. Posterior a este suceso, la señal observa un comportamiento bastante regular hasta concluir el registro de la misma. Sin embargo, la señal en sí misma observa algunas irregularidades de baja frecuencia y amplitud en su trazo, indicando gran actividad en la interfase.

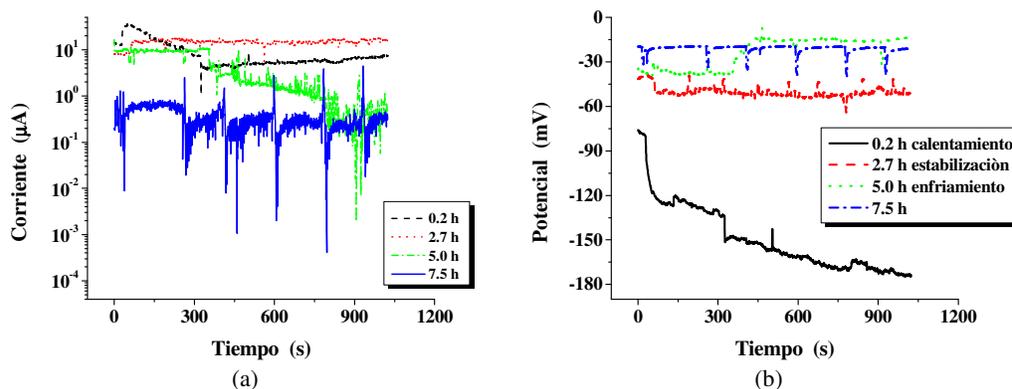


FIGURA 3.38 Registro en el dominio del tiempo de la señal de ruido (a) en corriente y (b) en potencial, de la aleación 90% Cu-10% Ni en el generador de la bomba de calor a 85 °C.

En la etapa de estabilización, la tendencia de la señal es prácticamente nula, notando sin embargo, que los efectos transitorios se hacen más evidentes, manifestando en forma clara el desarrollo de algunos eventos de picado.

En el enfriamiento se realizaron dos registros de la señal. A las 5 horas, en los primeros 350 segundos, la señal se observa estable, aunque con algunas manifestaciones de picado. Posteriormente, la generación de corriente empieza a disminuir, generando en el proceso efectos transitorios de mayor frecuencia y amplitud. Es necesario señalar que, en estas condiciones, el vacío en el equipo ya había sido eliminado. La generación de corriente en el último registro se hace aún más pequeña, mostrando la señal un comportamiento totalmente diferente a las registradas previamente. En estas condiciones se observa un patrón de comportamiento en la señal, lo que hace suponer que el mecanismo de disolución en la aleación es diferente.

En estas circunstancias, los registros de las señales se obtuvieron con el empleo de una sonda, un arreglo de tres electrodos nominalmente idénticos en su constitución y tamaño. A pesar que el electrodo de referencia en estas condiciones es un pseudo electrodo, se puede apreciar, según los registros (Fig. 3.38(b)), que el sistema en las primeras etapas del ciclo se desarrolla en un ambiente más reductor, condiciones generadas en este caso por el vacío. Cuando éste se rompe, en condiciones de enfriamiento, las condiciones dentro de la cámara se vuelven más oxidantes. En estas circunstancias, las señales de ruido en potencial parecen más elocuentes y descriptivas. En la etapa de calentamiento, la señal observa una tendencia muy marcada, manifestando un cambio en el potencial de corrosión de 97 mV. Por su parte, la señal en el proceso de estabilización mantiene su postura con una tendencia nula. Sin embargo, en la señal se aprecia mejor el desarrollo del proceso de corrosión por picado. En la etapa de enfriamiento, en el primer registro, la señal se observa estable con algunas manifestaciones de picado. Sin embargo, a 350 segundos de haber iniciado el registro, el potencial se desplaza a una región más noble. Este comportamiento se debió seguramente al rompimiento del vacío en el equipo. La señal en estas circunstancias muestra algunas características que se hacen más evidentes en el último registro, un patrón de comportamiento que se había observado en el registro de la corriente. Este comportamiento es característico de un proceso de corrosión por crevas, (Eden & Rothwell, 1992; Cottis & Turgoose, 1999).

La Tabla 3.17 muestra los valores de la resistencia a la polarización y la resistencia en ruido determinada antes y después de filtrada la señal, a partir de los registros de ruido

en corriente y potencial obtenidos en el generador de la bomba de calor. Se puede apreciar, comparando los datos de la señal de ruido original y LPR, una correspondencia bastante buena. Sin embargo, en el proceso de enfriamiento, los valores obtenidos con la técnica del ruido muestran diferencias significativas respecto a los obtenidos con LPR. En estas circunstancias, sobre todo en el último registro, uno de los valores no corresponde a la realidad.

TABLA 3.17
Resistencias Determinadas con LPR y Ruido Electroquímico
Aleación 90% Cu-10% Ni en Bomba de Calor

Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Velocidad (m/s)	R_n (Ω·cm²)	LPR (Ω·cm²)	R_{n(-dc)} (Ω·cm²)
30	0.2	0.12	1,899	1,801	1,811
85	2.7	0.12	1,667	2,029	1,257
85	5	0.12	2,518	2,013	1,132
80	7.5	0	8,152	2,152	4,853

CAPÍTULO No. 4

Análisis de resultados

4.1 Acero al carbón

De acuerdo con las densidades de corriente y potenciales de corrosión obtenidos del sistema acero al carbón-bromuro de litio (Tabla 3.1), el proceso de disolución del metal es influenciado de manera significativa tanto por la reducción de oxígeno como por la evolución de hidrógeno.

De manera general, se observa que las condiciones más adversas para el metal se presentan en la solución más diluida, y en los tres niveles de concentración, en ausencia de oxígeno. Como se sabe, este elemento juega un papel importante en el fenómeno de la corrosión, actuando como depolarizador acelera el proceso, o bien, cuando se encuentra presente en una concentración suficiente pasiva al metal (Lizlovs, 1976).

La (Fig. 3.1(a)) muestra un sistema a 35 y 55 °C con una concentración de oxígeno suficiente para pasivar de manera espontánea al acero. Sin embargo, en estas condiciones es tal la capacidad oxidante del sistema que el potencial de corrosión es prácticamente el potencial de picado. A 25 °C, por la forma de la curva, la celda también da la impresión de pasivar de manera espontánea. Sin embargo, en estas condiciones, el potencial de corrosión de la celda se encuentra en el dominio del electrodo de hidrógeno, por lo que el proceso de disolución está en un estado activo, influenciado principalmente por la evolución de este elemento (Anderko & Young, 2000). Si bien es cierto que la reducción de oxígeno es la reacción catódica más importante en el proceso corrosivo, en ausencia de este elemento la evolución de hidrógeno adquiere tal relevancia que genera condiciones poco favorables para el metal. La diferencia en la velocidad de disolución del metal cuando el proceso es controlado por reducción de oxígeno o bien por evolución de hidrógeno es evidente.

Al establecer el sistema el potencial de corrosión en un estado activo, parámetros como la densidad de corriente de intercambio de hidrógeno (i_{H^+/H_2}), la pendiente catódica Tafel (β_c), y el sobrepotencial (η_c) adquieren especial relevancia. Este hecho explica de alguna manera el comportamiento observado por el acero en estas condiciones, las cuales se observan más adversas para el metal, en ausencia de oxígeno, en la solución más diluida a 45 y 55 °C. En esta situación se desarrollan i_{H^+/H_2} del orden de 2.47×10^{-9} y 7.74×10^{-10} A/cm² y β_c de -169.64 y -138.71 mV/década respectivamente; el η_c

alcanzado en ambos casos es 133.4 y 176.8 mV. La corriente de intercambio que se observa a 45 °C pudiera ser la razón que explique por qué las condiciones más adversas para el metal se presentan a esta temperatura.

Sin embargo, estos parámetros cinéticos no son suficientes para describir plenamente el comportamiento del sistema. Por ejemplo, en la solución de LiBr al 53%, a la temperatura de 35 °C el sistema alcanza el mayor η_c , 190 mV, con una i_{H^+/H_2} de 5.24×10^{-10} A/cm² y una β_c de -213.3 mV/década. No obstante, esta situación no se compara con las condiciones mencionadas anteriormente (Tabla 3.1).

Es un hecho que la solución más diluida de LiBr genera condiciones más adversas para el acero. Este comportamiento ha sido observado en otros sistemas (Muñoz-Portero et al., 2006), (Blasco-Tamarit et al., 2006) opinan diferente, y no es algo casual o fortuito. Se sabe que las soluciones diluidas presentan mayor capacidad para absorber oxígeno de su entorno. Además, en este caso la solución de LiBr al 40% presenta el pH más alcalino, 5.1. La combinación de estos factores, como se vera más adelante, es fundamental para acelerar el proceso corrosivo.

Normalmente, las concentraciones de oxígeno en una solución son tan bajas que dicho elemento tiene dificultad para lograr la superficie del electrodo. Este hecho se favorece con incrementos en la concentración de la solución, la temperatura o bien con incrementos en la concentración de protones (H⁺) sobre la superficie del electrodo; esta situación, en la solución diluida, no es significativa.

Cuando el electrodo se encuentra en un ambiente ácido libre de oxígeno, la reacción catódica principal, que sostiene el fenómeno de la corrosión, es la evolución de hidrógeno. Sin embargo, en presencia del agente oxidante la evolución de hidrógeno es acelerada, debido a la reacción del oxígeno disuelto con los átomos de dicho elemento sobre la superficie del electrodo, en un proceso llamado depolarización.

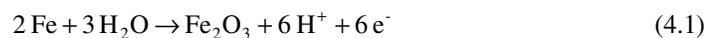
Se sabe (Uhlig & Revie, 1985), que en ambientes fuertemente ácidos las películas que actúan como barrera para la difusión se disuelven a pH < 4. Sin embargo, en soluciones ácidas débiles la disolución del óxido ocurre a un pH > 4, de tal suerte que la disolución del acero se incrementa acompañada por evolución de hidrógeno a un pH entre 5 y 6.

Este comportamiento es debido, según (Uhlig & Revie, 1985), a una concentración mayor de H⁺, acidez total más alta, en un ácido disociado parcialmente a un pH dado, que reaccionan con la película de óxido y la disuelven.

Sin embargo, el incremento en la velocidad de corrosión del acero cuando el $5 < \text{pH} < 6$ no se debe únicamente a la evolución de hidrógeno. De hecho, en estas condiciones el oxígeno tiene mayor probabilidad de acceder a la superficie del metal debido a la disolución de la barrera superficial, favoreciendo así la depolarización del oxígeno, que frecuentemente es la razón más importante de la corrosión del acero. En ácidos más fuertes, continúa diciendo Uhlig, la evolución de hidrógeno es más vigorosa, -este comportamiento se observó de manera particular en el electrodo auxiliar de este sistema-, por lo que el oxígeno encuentra mayor dificultad para acceder a la superficie del electrodo, de tal suerte que la depolarización contribuye en menor medida en la velocidad de corrosión.

De acuerdo con los diagramas (Fig. 3.1(a) y 3.2(a)), el sistema en presencia de oxígeno tiene la capacidad para pasivar de manera espontánea prácticamente en todo el rango de temperatura. Sin embargo, en ausencia del agente oxidante (Fig. 3.1(b) y 3.2(b)) la polarización es por activación, desarrollando un estado pasivo conforme el potencial se hace más noble. Este comportamiento se aprecia de manera clara en la solución más diluida (Fig. 3.1(b)).

Según datos termodinámicos, quien provoca la transición del estado activo al estado pasivo en el sistema es la formación del óxido Fe_2O_3 , de acuerdo con la siguiente reacción:



la reacción presenta un potencial estándar de equilibrio (E^0) de $-0.0557 \text{ V}_{\text{SHE}}$ ó $-0.337 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$.

El potencial de equilibrio de acuerdo con la ecuación:

$$E = -0.337 - 0.0591 \text{ pH}; (\text{V}_{\text{Ag/AgCl}}) \quad (4.2)$$

para la solución de LiBr al 40%, a 25°C , es $-0.643 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ y para la solución de LiBr al 53%, a la misma temperatura, es de $-0.560 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$. Estos valores coinciden bastante bien con el potencial de pasivación observado en forma gráfica en las figuras antes mencionadas.

Sin embargo, como se puede apreciar (Fig. 3.2(b)), el estado pasivo en la solución al 53% no se desarrolla plenamente. Este comportamiento, como se mencionó anteriormente, es debido al pH de la solución, ya que en tal situación la película de

óxido se disuelve. En estas circunstancias, el comportamiento del sistema es contradictorio y no coincide con lo mencionado líneas arriba, ya que la película de óxido en una solución ácida más débil se disuelve en un rango de $5 < \text{pH} < 6$, como debería de ocurrir en la solución más diluida. Sin embargo, en estas condiciones es donde mejor se aprecia el estado pasivo.

Este comportamiento se podría explicar de la siguiente manera. Como se mencionó anteriormente, se observó durante la polarización una producción vigorosa de gas, muy probablemente hidrógeno. Este hecho provoca que el sistema genere una concentración significativa de iones OH^- , dando lugar a que el pH de la solución se vuelva más alcalino. Este hecho se verificó experimentalmente, ya que el pH de la solución en el transcurso de la polarización no se mantuvo estable, cambiando a un estado alcalino. Este cambio se lleva a cabo con mayor facilidad en la solución diluida, ya que en las soluciones concentradas es necesario incrementar el pH en varias unidades antes de alcanzar el estado alcalino, necesario para mantener al óxido. De esta manera, se explica el comportamiento del sistema observado en la (Fig. 3.1(b)).

Otro hecho que fortalece la ausencia de un estado pasivo en el acero al carbón en la solución de LiBr al 53%, en ausencia de oxígeno, se presenta en los diagramas de polarización cíclicas (Fig. 3.19), llevados a cabo con este material. El acero al carbón en una solución de LiBr no pasiva y muestra un proceso de corrosión general (Itzhak & Greenberg, 1999). En tales circunstancias no se aprecia un comportamiento propio de un metal que experimente un proceso de corrosión por picado, un lazo de histéresis anódico con incremento en la corriente no se observa, este hecho corrobora el comportamiento del metal en los diagramas (Fig. 3.2(b)).

En presencia del agente oxidante LiNO_3 , el sistema se comporta de acuerdo con los diagramas (Fig. 3.22). Según el trazo de las curvas, el inhibidor en estas condiciones actúa en ambas ramas de la polarización, siendo más evidente su efecto en el proceso anódico, sobre todo a 25 y 45 °C (Tabla 4.1). Se puede apreciar que esta sustancia carece de un potencial oxidoreductor capaz de provocar una transición activo-pasivo en el metal.

El inhibidor, en el espectro de concentración analizado, no consigue que el potencial de corrosión del sistema se desplace lo suficiente en dirección noble para alcanzar el estado pasivo. Por el contrario, se mantiene en un estado activo, en el dominio del electrodo de hidrogeno, corroyéndose a mayor velocidad conforme se incrementa la concentración

del inhibidor (Tablas 3.12 y 4.1). El pasivador en pequeñas cantidades es reducido y consumido en cualquier sistema metálico (Matsuda & Uhlig, 1964).

TABLA 4.1
Parametros Cinéticos del Sistema Acero al carbòn-LiBr 53%-LiNO₃

ppm	(°C)											
	25				45				55			
	η_a	β_a	β_c	$i_o \times 10^6$	η_a	β_a	β_c	$i_o \times 10^6$	η_a	β_a	β_c	$i_o \times 10^6$
(mV)	(mV/dec)	(A/cm ²)	(A/cm ²)	(mV)	(mV/dec)	(A/cm ²)	(A/cm ²)	(mV)	(mV/dec)	(A/cm ²)	(A/cm ²)	
0	-	113	-141	0.1	-	98	-230	1.29	-	237	-210	0.97
50	153	365	-291	73.4	121	331	-	-	160	231	-216	4.98
100	108	365	-291	73.4	39	331	-288	107	175	-	-	-
200	80	365	-291	73.4	5.2	331	-294	71	103	232	-175	12

NOTA: i_o = Densidad de corriente de intercambio (i_{H/H_2})

En la polarización anódica, conforme el potencial se desplaza en dirección positiva, el sistema a 55 °C, con 50 ppm de inhibidor desarrolla dos zonas pasivas en forma clara, observando además, que el potencial de picado en todo el rango de concentración se desplaza en dirección noble. Esta es una de las características más importantes que se le conocen a esta sustancia. La presencia de nitratos adicionados en concentraciones apropiadas a una solución con cloruros actúan como inhibidores de la corrosión por picado. Estos aniones provocan un cambio en el valor de E_p a valores de potencial más positivos (Szkłarska & Smialowska, 1971; Man & Gabe, 1981). Sin embargo, a pesar de su cinética de reducción, su afinidad por el ion Fe^{2+} y un potencial redox relativamente activo lo hace poco adecuado como inhibidor en este sistema.

4.2 Acero inoxidable 304 y 316

Los resultados obtenidos con los aceros inoxidables, 304 y 316, de acuerdo con los diagramas (Figs. 3.4 a 3.9), muestran un comportamiento similar en todo el abanico experimental. Sin embargo, en la solución más concentrada (Figs. 3.6 y 3.9), ambos metales se comportan diferente.

El proceder de los metales en las soluciones de LiBr al 40 y 53% es bastante similar, a pesar de la diferencia en concentración. En estas circunstancias, en presencia y ausencia del agente oxidante, la solución más diluida se muestra como la más agresiva, observando un comportamiento ligeramente superior el acero 316. Sin embargo, conforme se incrementa la concentración de la solución, el comportamiento del acero 304 es mejor (Tablas 3.2 y 3.5).

En presencia de oxígeno, en ambas soluciones, el potencial de corrosión de los metales se desplaza a una zona noble, dentro del rango pasivo. Por esta razón ambos aceros pasivan de manera espontánea (Figs. 3.4, 3.5, 3.7 y 3.8(a)). (Uhlig, citado en Stern, 1958), menciona que el potencial pasivo del acero inoxidable llega a ser más noble cuando la presión parcial del oxígeno se incrementa, y más activo cuando la solución se hace más alcalina. El prerrequisito para el uso de materiales metálicos en un ambiente determinado es la pasivación espontánea (Hashimoto et al., 2007). Sin embargo, esta situación en la solución de LiBr al 53% es riesgosa para ambos metales, ya que el potencial de corrosión se establece prácticamente en la zona transpasiva. Este comportamiento se debe principalmente a dos factores. Por un lado, la celda presenta una capacidad oxidante alta y debido a una mayor concentración de iones bromuro (Br^-), el potencial de picado se desarrolla en una zona más activa, por lo que ambos potenciales prácticamente coinciden. En este sentido, el acero 316 es ligeramente más vulnerable. Este comportamiento no se observa en la solución al 40%, debido a que el potencial de picado se establece en una región más noble. Un comportamiento similar se observa en aleaciones con mayor presencia de cromo, níquel y molibdeno (Blasco-Tamarit et al., 2006, 2007).

En la solución al 53% en presencia de oxígeno a 55 °C, el potencial de corrosión de ambos metales se establece en un estado activo. Este hecho hace suponer que el sistema en estas condiciones no presenta la capacidad oxidante necesaria para que los metales pasiven de manera espontánea, corroyéndose debido a un proceso por transferencia de carga, debido principalmente a evolución de hidrógeno.

En ausencia de oxígeno, la solución más diluida tiene la capacidad para permitir la pasivación espontánea de los metales, sobre todo en los niveles bajos de temperatura; a 45 °C, los metales encuentran mayor resistencia para desarrollar tal comportamiento. A 55 °C, el potencial de corrosión se establece en una zona francamente activa, por lo que es necesaria la aplicación de mayor energía para efectuar la transición activo-pasiva. En este sentido, el acero 316 muestra un comportamiento ligeramente superior, al desarrollar una i_{crit} menor (Tablas 3.4 y 3.7).

En ausencia de oxígeno, la solución al 53%, en todo el rango de temperatura, no manifiesta un poder oxidante capaz de permitir al sistema alcanzar el potencial de corrosión dentro del rango pasivo, estableciendo dicho potencial en un estado activo (Figs. 3.5(b) y 3.8(b)). En estas circunstancias, conforme se incrementa la temperatura, la polarización anódica requerida para lograr la transición es mayor. Este hecho se pone

de manifiesto por la variación de i_{crit} con este factor. En este sentido, este parámetro no desarrolla un comportamiento consistente bajo la influencia de otros factores, por ejemplo, el pH de la solución. El E_{pp} es de los pocos parámetros que se mantienen prácticamente constantes bajo todas las condiciones experimentales (Tablas 3.4 y 3.7).

A pesar que los metales, en la solución diluida, pasivan de manera espontánea en presencia y ausencia de oxígeno prácticamente en todo el rango de temperatura, las i_{pas} , siempre fueron más pequeñas cuando los metales pasivaron en una región más noble. Este hecho hace suponer una mayor presencia de oxígeno, provocando la formación de películas más compactas. En este sentido, películas más resistentes se observaron en la solución al 53% de LiBr. Este comportamiento es similar al observado con el acero al carbón, por lo que es de suponer que el pH de la solución también afecta a los óxidos generados en el acero inoxidable, la película pasiva es rápidamente removida por una ligera acidificación con HCl (Itzhak & Elias, 1994). En ambientes ácidos, los óxidos de hierro se disuelven pero los del cromo son relativamente estables (Hashimoto et al., 2007).

Debido a una mayor presencia de iones Br^- en la solución al 53%, la película cede con mayor facilidad ante la agresividad de estos iones, desarrollando en estas circunstancias potenciales de corrosión por picado en regiones más activas.

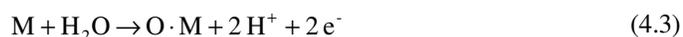
En este sentido, el acero inoxidable 304 mostró un mejor desempeño, desarrollando, bajo todas las condiciones, las i_{pas} más pequeñas y los potenciales de picado más nobles, al incrementar la concentración de Mo en el acero inoxidable, éste se muestra más sensible a los Br^- (Guo & Ives, 1990). Es sabido (Sugimoto & Sawada, 1976; Hermas et al., 1995; Bellezze et al., 2004) que la adición de Mo al acero inoxidable austenítico le confiere mayor resistencia al picado, debido a que cambia el potencial de picado en una dirección noble. Por otro lado (Horvath & Uhlig, 1968; Bond, 1973), mencionan que la presencia de molibdeno en el acero austenítico le confiere mayor resistencia al picado en una solución de cloruros, mientras que en una solución de bromuros el efecto es dañino. (Carrol & Lynskov, 1994), afirman que la agresividad de los iones bromuro sobre el acero inoxidable se mantiene sobre los cloruros. (Uhlig, 1979), demostró que en presencia de bromuros no se aprecia una notable diferencia en su resistencia a la corrosión por picado en los aceros inoxidables 304 y 316. En aceros con un mayor contenido en cromo y níquel, la presencia de Mo mejora la resistencia a la corrosión por picado, por lo que su presencia disminuye la velocidad de propagación de ésta forma de ataque (Blasco-Tamarit et al., 2006, 2007).

A la fecha existen dos aseveraciones que definen el concepto de pasividad en los metales. La primera dice que un metal es pasivo si sustancialmente resiste la corrosión en un ambiente dado debido a una significativa polarización anódica. La segunda, refiere que un metal es pasivo si sustancialmente resiste la corrosión en un ambiente dado a pesar de una marcada tendencia termodinámica a reaccionar, (Uhlig & Revie, 1985).

La primera definición aplica principalmente a los metales de transición, metales en los cuales el nivel electrónico “d” presenta electrones desacoplados como: el hierro, el níquel, el cromo y sus aleaciones (Uhlig, 1979). Con estas características, los átomos de estos metales tienen la capacidad de reaccionar con elementos de su entorno, por ejemplo, con el oxígeno (Feller & Uhlig, 1960), sin abandonar la estructura cristalina del metal, formando enlaces covalentes suplementarios a los enlaces iónicos que se generan entre el metal y el oxígeno. Por esta razón, se dice que las capas, muchas veces invisibles, (Lizlovs, 1976) o monoatómicas formadas bajo estas condiciones, son películas de oxígeno quimioadsorbidas (Pryor & Cohen, 1953; Uhlig & King, 1959).

El acero inoxidable, debido a su composición, debería comportarse de acuerdo a esta afirmación, que de hecho lo hace. Sin embargo, cuando el metal se encuentra inmerso en la solución más concentrada, al parecer no sigue este comportamiento y se ajusta mejor al segundo enunciado.

Asumiendo la siguiente reacción esquemática que tiene lugar durante la pasivación anódica:



donde O·M se refiere al oxígeno de la película pasiva sobre el metal M, sin importar la composición y estructura de la película.

Con base en este planteamiento, se determinó el potencial de reacción de diferentes óxidos (Tabla 4.2), así como el generado debido a la formación de una película de oxígeno quimioadsorbida, $O_2 \cdot O_{\text{ads en Fe-Cr}}$, sobre la superficie del metal.

Cuando la pasivación del metal se lleva a cabo debido a un proceso de adsorción, el potencial “Flade” (E_F), define bastante bien este comportamiento.

Este potencial es característico de la película pasiva que se forma sobre cada material, y es característico, además, de la composición del mismo. Depende, al igual que el

potencial de los óxidos, del pH de la solución. Normalmente, la estabilidad de la película formada de esta manera está relacionada a este potencial.

El potencial estándar Flade (E_F^0) para los aceros utilizados en este trabajo presenta un valor aproximado de $0.0625 V_{SHE}$, (Uhlig & Revie, 1985). El E_F , se observa en ambos aceros en la solución al 53% en todo el rango de temperatura, principalmente en ausencia de oxígeno. En presencia del agente oxidante sólo se observa a $55\text{ }^\circ\text{C}$, sin embargo, a $25\text{ }^\circ\text{C}$ también se puede apreciar en el acero 316. En la solución más diluida, sólo en ausencia de oxígeno a $55\text{ }^\circ\text{C}$ se puede observar este comportamiento.

El E_F en la solución al 53% de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$E_F = E_F^0 - 0.0598 \text{ pH} ; (V_{SHE}) \quad (4.4)$$

presenta un valor de, $-0.1599 V_{SHE}$, o bien $-0.442 V_{Ag/AgCl}$. Este dato, como se puede apreciar (Figs. 3.5(b) y 3.8(b)), se correlaciona bastante bien con los resultados experimentales, y explica mejor que cualquier óxido en equilibrio con el metal la pasivación del acero inoxidable cuando ésta se presenta debido a la adsorción de una película de oxígeno sobre el metal.

TABLA 4.2
Energía de Formación y Potenciales de Reacción
Óxidos del Acero Inoxidable en la Solución
Bromuro de Litio a $25\text{ }^\circ\text{C}$

	ΔG°	40%	53%	60%
	(kJ/mol)	(mV _{Ag/AgCl})		
Cr ₂ O ₃	-1061.61	-1190.98	-1108	-1054
CrO ₂	-544.21	-766.98	-684	-630
CrO ₃	-505.82	-230.78	-148.3	-94
Fe ₂ O ₃	-744.9	-643.88	-561.4	-507
Fe ₃ O ₄	-1014	-670.72	-588.2	-534

Los materiales que pasivan de acuerdo a la teoría de adsorción presentan, además, una marcada polarización anódica y la película de oxígeno inicialmente quimioadsorbida, termodinámicamente es más estable que los óxidos del metal. Ambas características se observan en este sistema, (Figs. 3.5(b) y 3.8(b)).

Como se mencionó anteriormente, al incrementarse la concentración de la solución, el comportamiento de los aceros cambia. Este hecho se aprecia en forma clara en el acero 316 (Fig. 3.9).

En estas circunstancias, en presencia de oxígeno, en los niveles bajos de temperatura, el potencial de corrosión se establece en el rango pasivo del sistema (Fig. 3.9(a)). Por lo que la pasivación del metal se presenta debido a un proceso por adsorción. Sin embargo, conforme se incrementa la temperatura el potencial se establece en la región activa del sistema, siendo controlado por evolución de hidrógeno. En estas condiciones el acero no se comporta como un metal de transición, ya que la polarización para lograr el estado pasivo no es muy pronunciada y los óxidos, como se puede apreciar en las gráficas, se forman inmediatamente, por lo que el metal en estas condiciones pasiva debido a un gradiente termodinámico. La diferencia entre ambos mecanismos es significativa. Sin embargo, debido a la temperatura, no es posible establecer una diferencia clara entre ambos mecanismos, tomando sólo como referencia el comportamiento del acero 316.

El comportamiento de los metales en la solución al 60% de LiBr, en presencia y ausencia de oxígeno, es un buen pretexto para valorar y apreciar las bondades de los procesos pasivos involucrados en este sistema.

Cuando el acero 316 pasiva debido a un proceso por adsorción el metal se encuentra plenamente en el dominio del electrodo de oxígeno, en estas circunstancias, el trazo de las líneas en las curvas de polarización es bastante limpio (Fig. 3.9). Esto permite afirmar el establecimiento de un proceso termodinámicamente muy estable, indicando el desarrollo de una película más protectora. Cuando la pasivación del metal se presenta debido a un gradiente termodinámico, acero 304, las características del proceso son diferentes y el sistema desarrolla una película menos compacta (Fig. 3.6).

Cuando se incrementa la temperatura, 45 y 55 °C, ambos metales pasivan debido a un gradiente termodinámico. En tales circunstancias, el comportamiento del acero 316 se sigue observando superior (Tablas 3.3 y 3.6).

Esta situación podría explicarse de la siguiente manera. Como se puede apreciar en los diagramas de las figuras antes mencionadas, el potencial de corrosión del acero 304, salvo dos excepciones en presencia de oxígeno, se encuentra en un estado activo en todo el rango de temperatura en el dominio del electrodo de hidrógeno. Además, en estas circunstancias las condiciones termodinámicas son favorables para la formación del Fe_2O_3 el cual, finalmente es el responsable de la pasivación del metal.

Condiciones similares se presentan en el acero 316 a 45 y 55 °C, en presencia y ausencia de oxígeno, así como a 35 °C en ausencia del agente oxidante, sin embargo, en esta situación el óxido predominante es la magnetita. Por tal motivo, se puede suponer el establecimiento de un proceso de disolución selectiva en el acero. Análisis realizados

por (Olefjord & Olof Elfstrom, 1982; Olefjord & Jelvestam, 1985), demuestran que durante la disolución activa del acero, la concentración de cromo, níquel y molibdeno se incrementa sobre la superficie en su estado metálico. La concentración del cromo y el níquel aumenta 1.5 veces, mientras que la concentración del molibdeno lo hace en una proporción de 7. Por su parte, (Ogawa et al., 1978), mencionan que el enriquecimiento en cromo sobre la superficie de la aleación se debe principalmente a un proceso de disolución selectiva del hierro, debido a que termodinámicamente este elemento es atacado más fácilmente por cloruros y bromuros. Sin embargo, como se mencionó, también en el rango superior de temperatura el comportamiento de este metal es superior. En tales circunstancias, debido a la similitud de las condiciones en el sistema y a la similitud en la composición de los aceros, el único responsable del tal comportamiento es el contenido de molibdeno en el acero 316; en general, el papel del Mo en la aleación es inhibir la disolución activa (Newman, 1985). Por su parte (Olefjord & Jelvestam, 1985; Irhzo et al., 1986; Hermas et al., 1995; Meziane et al., 1998), afirman que el molibdeno mejora la formación de barreras iónicas altamente resistivas en la capa interna de la película pasiva, impidiendo la migración iónica y el transporte a través de ella. Además, fortalece la unión entre el metal y los óxidos, eliminando sitios activos o micro poros, lo que conduce a una película más uniforme y compacta, mejorando su capacidad protectora (Tablas 3.6 y 3.7).

En el estado pasivo, debido a un gradiente termodinámico, las capas que se forman sobre la superficie del metal son una mezcla de varios óxidos que forman auténticas barreras que inhiben el contacto del metal con la solución. Al parecer uno de los efectos benéficos del Mo es que acelera la reparación de la película pasiva previniendo la propagación del picado (Liu et al., 2001). No es raro suponer en esta mezcla la presencia de compuestos de molibdeno que mejoren las características protectoras de la película; el efecto positivo del Mo incrementa la estabilidad de la película pasiva (Szkłarska & Smialowska, 1971). El Mo ha probado ser uno de los constituyentes esenciales de la película pasiva (Sugimoto & Sawada, 1976). Por otro lado (Igual Muñoz et al., 2004) consideran que el Mo no enriquece la superficie del metal en una solución de Br^- . Sin embargo, la influencia de este elemento solamente se percibe en presencia del agente oxidante en la solución más concentrada, ya que en ausencia del mismo no se percibe un comportamiento superior en el acero 316. Además, es necesario recalcar que el beneficio que aporta este elemento sólo es evidente en el desarrollo de una película más compacta y protectora, ya que otras características del metal como el

potencial de picado observan un efecto contrario con la presencia de este elemento. El potencial de picado del acero inoxidable 304 es más noble en la solución de bromuros que en la de cloruros, pero con la adición de Mo se observa un comportamiento contrario en este sentido (Kaneko & Isaacs, 2000, 2002). El Mo como aleante del acero inoxidable es inefectivo para inhibir el picado por bromuros (Sugimoto & Sawada, 1976). Por su parte, (Horvath & Uhlig, 1968) han observado que el picado en un acero con una concentración mayor al 2% en Mo es más pronunciado en bromuros que en cloruros. La adición de este elemento en la aleación cambia el potencial de picado ligeramente en una dirección más activa en una solución de bromuros, en contraste con un marcado cambio en la dirección noble en soluciones de cloruros. El acero 304 mostró, de manera consistente, un mejor comportamiento en este sentido (Tablas 3.3 y 3.6). Por último, una i_{corr} y un E_{corr} prácticamente sin cambio en los aceros 304 y 316, hacen suponer que la adición de Mo no marca diferencia alguna entre estos materiales (Guiñon et al., 1994).

- ✓ El potencial por picado se desarrolla en una región más noble en la solución al 60% que en la solución al 53%, por tal motivo las películas formadas por adsorción son más vulnerables a la agresividad de los iones Br^- .
- ✓ El molibdeno sólo trabaja en presencia de oxígeno cuando la pasivación se presenta debido a un gradiente termodinámico. Sin embargo, el potencial por picado en su presencia se manifiesta en una región más activa.
- ✓ Se forman películas más protectoras y estables cuando el acero pasiva por adsorción.

La prueba más utilizada para determinar la susceptibilidad a la corrosión por picado es la polarización cíclica. Esta técnica generalmente es analizada en términos de dos factores: el potencial de picado (E_p) y de repasivación (E_{rep}). Sin embargo, debido a lo controvertido que resulta la aplicación de estos parámetros es importante determinar cual de ellos debe ser utilizado para seleccionar un material.

Según la interpretación de esta técnica, el potencial de un metal debe exceder E_p para que el picado se inicie. Cuando el potencial del metal se localiza entre el E_p y el E_{rep} , el picado existente puede propagarse; pero cuando se localiza en una región más activa que E_{rep} , todos los sitios de corrosión localizada repasivan. La perfecta región pasiva esta localizada entre los potenciales de corrosión y repasivación (Bellezze et al., 2004).

Se cree que E_p y E_{rep} no son dos potenciales distintos, sino uno solo y el mismo. En opinión de (Szkłarska & Smialowska, 1971) el E_{rep} es el verdadero potencial de picado. De acuerdo con pruebas realizadas (Metikos-Hukovic & Milosev, 1992), la nucleación del picado ocurre en el E_{rep} , y debido al tiempo que toma el picado en establecerse y a la velocidad de barrido, este fenómeno no provoca un incremento sustancial en la corriente hasta que alcanza el E_p . Esta situación explica de alguna manera la variación que observa el E_p al modificar la velocidad de barrido, pero este efecto no se aprecia en E_{rep} . Al variar la velocidad de barrido en la polarización cíclica no sólo cambio el E_p del sistema, sino también el E_{corr} (Tablas 3.10 y 3.11), (Horvath & Uhlig, 1968; Otieno-Alego et al., 1992; Bellezze et al., 2004). Por su parte, el E_{rep} permanece prácticamente sin cambio en el rango de temperatura.

El valor promedio de E_{rep} para los aceros 304 y 316 es -228.54 y -270 mV_{Ag/AgCl} respectivamente. Tomando como referente estos valores, se puede observar en los diagramas (Figs. 3.5 y 3.8(b)) que el sistema presenta para ambos aceros una zona de seguridad ligeramente superior a los 100 mV en la región pasiva a 25 °C.

4.3 Cobre

La similitud en el trazo de los diagramas (Figs. 3.10(a) a 3.12(b)), supone un mismo mecanismo de corrosión para el cobre. Éste permanece sin cambio en la fracción anódica, sobre todo en la región Tafel. Esta observación no es compartida por (Muñoz-Portero et al., 2005), debido a los cambios que se observan en la región de corriente límite por factores como la temperatura, el pH o la concentración de la solución. Además, el trazo de las curvas muestra poca sensibilidad en condiciones dinámicas a variaciones de flujo (Kato & Pickering, 1984; Pérez-Herranz, 2001; Kear et al., 2007). En esta investigación, de acuerdo con el diagrama de Pourbaix para el sistema Cu-Br⁻-H₂O a 25 °C (Muñoz-Portero et al., 2004), los únicos productos de corrosión del metal son el bromuro cuproso (CuBr) y el ion complejo (CuBr₂⁻). Estas especies se forman de acuerdo a las siguientes reacciones:



con un potencial de equilibrio a 25 °C definido por la siguiente ecuación:

$$E_{\text{Cu/CuBr}} = 0.031 + 0.0591 \log \left[\frac{1}{[\text{Br}^-]} \right]; (V_{\text{SHE}}) \quad (4.6)$$

Por otra parte, la formación del ion complejo requiere la participación de dos unidades del ion bromuro produciendo la misma cantidad de carga:



con un potencial de equilibrio a 25 °C definido por la siguiente ecuación:

$$E_{\text{Cu/CuBr}_2^-} = 0.195 + 0.0591 \log \left[\frac{(\text{CuBr}_2^-)}{(\text{Br}^-)^2} \right]; (V_{\text{SHE}}) \quad (4.8)$$

La polarización anódica de la celda, en la región Tafeliana, desarrolla pendientes en un rango de 60 a 75 mV/década (Figs. 3.10 a 3.12). (Lee & Nobe, 1984), determinan la pendiente, en una solución de cloruros, en aproximadamente 60 mV/década. Este hecho supone una disolución por activación, sin embargo, estos investigadores afirman que la electro-disolución del metal es controlada por un proceso de transporte de masa. El valor de este parámetro (Pérez-Herranz et al., 2001) está en un rango de 70 a 80 mV/década, para un rango de velocidad de $265 < \text{Re} < 3,120$. Este rango está cercano a pendientes de 60 mV/década, típicas de un proceso de disolución del metal controlado por la difusión de los productos de reacción de la superficie del metal al seno de la solución. La región de disolución activa observada a potenciales más nobles que el E_{corr} , continua diciendo esta investigadora, es consistente con la formación y difusión del ion complejo, y cuando se incrementa este fenómeno, altera las pendientes anódicas Tafel. (Kear et al., 2004) proporcionan un resumen de varios trabajos de investigación con cloruros, determinando la pendiente anódica bajo diferentes condiciones de operación.

La velocidad de una reacción electroquímica esta limitada por factores ambientales tanto físicos como químicos, de tal suerte que la reacción se dice polarizada o retardada debido a estos factores. La polarización por activación se refiere a un proceso electroquímico controlado por el paso más lento en una secuencia de reacción en la interfase. La polarización puede ser definida como el desplazamiento del potencial de electrodo debido al flujo de una corriente neta, y su magnitud es el sobrepotencial (η), el cual es una medida de la polarización con respecto al potencial de equilibrio del electrodo (Fontana & Greene, 1978).

La relación entre la velocidad de una reacción y el η debido a la polarización por activación es:

$$\eta_a = \pm \beta \log \frac{i}{i_o} \quad (4.9)$$

La ecuación anterior es la ecuación de Tafel, i_0 es la densidad de corriente de intercambio, β es frecuentemente llamada la pendiente o constante de Tafel, y α es el coeficiente de transferencia.

$$\beta = \frac{2.303 RT}{\alpha nF} \quad (4.10)$$

En una escala logarítmica de corriente, la relación entre el η y la densidad de corriente es una función lineal cuando $\eta \geq \pm 50$ mV; un η de esta magnitud provoca que la corriente en una dirección sea aproximadamente 10 veces mayor que la corriente en dirección opuesta.

La ley de Tafel (Bockris et al., 2000), muestra la relación exponencial entre la velocidad de reacción y η . Este proceder se aprecia de manera clara en la disolución del cobre y en la aleación 90/10, en esta última en la solución de LiBr a 40 y 53%. (Lee & Nobe, 1984, Fig. 2, 4-5), afirman que el comportamiento anódico en esta región es un comportamiento “aparente” de Tafel, ya que no representa un proceso controlado por activación. Esta idea es compartida por otros investigadores, sin embargo, (Bacarella & Griess, 1973; Kato & Pickering, 1984; Pérez-Herranz et al., 2001) a pesar de afirmar que para una pendiente de 60 mV/década el proceso anódico es controlado por difusión, determinan la velocidad de corrosión i_{corr} por el método de extrapolación de Tafel (Fontana & Greene, 1978; Flitt & Schweinsberg, 2005), el cual es muy conocido y frecuentemente mal aplicado. Se olvidan que es necesario que el metal se corra de manera uniforme, y en el potencial de corrosión, las reacciones anódica y/o catódica deben de estar bajo un completo control por activación. Además, para una correcta estimación de i_{corr} , la porción lineal identificada en las curvas debe extenderse al menos una década en la escala logarítmica de la corriente. La i_{corr} es calculada por (Deslouis et al., 1988) asumiendo un mecanismo por activación pura para ambas fracciones, lo cual es contrario a su planteamiento.

No obstante, conforme el potencial se desplaza en dirección noble, la curva desarrolla un cambio gradual de pendiente. Aproximadamente a -200 mV_{Ag/AgCl}, este cambio se presenta prácticamente en las mismas condiciones (Cooper & Bartlett, 1958; Brossard, 1984; Wood et al., 1990; Aben & Tromans, 1995; Muñoz-Portero et al., 2005), indicando de esta manera que el mecanismo de disolución se está modificando. El fin de la región aparente de Tafel está asociado a la formación de CuBr (Brossard, 1984; Valero-Gómez et al., 2006). Este comportamiento se observa en el trabajo de (Pérez-

Herranz et al., 2001), a un $Re = 263$. Conforme se incrementa la velocidad del fluido se genera un pico de corriente máxima, que en el caso de los materiales activo-pasivos sería la i_{crit} . Conforme se incrementa la velocidad, el valor de este parámetro se desplaza a una región más activa, generando a su vez una región mayor de corriente constante i_{pas} más pequeña. Este comportamiento fue atribuido por (Aben & Tromans, 1995) a la formación de CuBr, y la corriente estacionaria observada a potenciales más nobles a la presencia de una película pasiva de CuBr. Este comportamiento, también fue observado (Lal & Thirsk, 1953, citado en Kear et al., 2004; Lee & Nobe, 1985, 1986; Deslouis et al., 1988) en una solución de Cl^- . Sin embargo, cuando $[Cl^-] \geq 2 \text{ mol/l}$, no se observan los picos de corriente máxima, i_{crit} , y mínima, debido a una mayor velocidad de disolución de la capa de CuCl, por lo que ellos asumen una superficie libre de película. Por su parte, Deslouis atribuye este comportamiento a que el equilibrio de la reacción (ec. 4.11) cambia, favoreciendo la formación del ion complejo.

La relación entre las especies CuBr, Br^- y $CuBr_2^-$, ayuda a definir diferencias significativas en el enfoque dado al proceso de disolución de este sistema. El equilibrio entre estas especies se da a través de la siguiente reacción:



a 25 °C, el equilibrio se define de acuerdo a la siguiente ecuación:

Eliminado: ¶

$$\log (CuBr_2^-) = \log (Br^-) - 2.778 \quad (4.12)$$

En el estado activo, las reacciones (ec. 4.5 y 4.7) describen en forma correcta el comportamiento del sistema, ya que ambas proceden en el mismo nivel de energía, es decir, presentan un mismo potencial de equilibrio, lo que hace suponer que termodinámicamente son equivalentes. Este hecho es contrario al mecanismo de disolución propuesto por (Bacarella & Griess, 1973; Brossard, 1984a y 1984b; Tromans & Sun R, 1991; Aben & Tromans, 1995).

La Tabla 4.3 muestra el potencial de equilibrio (ec. 4.6), en función de la actividad del ion Br^- y la temperatura (Apéndices B-D). Los valores entre paréntesis muestran el potencial de equilibrio (ec. 4.8).

De acuerdo con la información (Tabla 4.3) el $E_{CuBr/Cu}$, de manera consistente, se desplaza en promedio 98 mV en dirección activa, debido a $[Br^-]$ y 17 mV por efecto de

la temperatura. El análisis parecería trivial y fuera de contexto, sino fuera porque este comportamiento, así como la relación lineal que observa el potencial con el logaritmo de la densidad de corriente E vs $\log i$ (ec.4.9), con una pendiente cercana a 60 mV/dec.

TABLA 4.3
Sistema Cobre-Bromuro de Litio X%
Potenciales de Equilibrio

Temperatura (°C)	$E_{(CuBr/Cu)}$ (mV _{Ag/AgCl})			
	40%	50%	53%	60%
25	-355.6 (-355.7)	-400.1 (-400.9)	-415.6 (-415.9)	-453.9 (-454.22)
35	-358.8	-	-418.8	-457.2
45	-363.1	-408.2	-423.1	-461.4
55	-368.7	-	-428.4	-466.5
60	-373.1	-418	-432.7	-470.7

se tomó como base para afirmar que la velocidad de disolución del cobre en una solución de Cl⁻, en un potencial cercano al E_{corr} , procede bajo la influencia de un proceso combinado por difusión y activación. Los primeros en promulgar tal afirmación fueron (Lal & Thirsk, 1953, citado en Kear et al., 2004, Fig. 4); en estas circunstancias (Crundwell, 1991) cae en contradicción.

En el punto de inflexión, el sistema genera una densidad de corriente de 2.92 mA/cm². Esta corriente es por mucho más importante que la generada en el estado estacionario, i_{corr} , o en el equilibrio, $i_{CuBr/Cu}$, (Tabla 3.8).

Si el sistema procede de acuerdo con (ec. 4.5), conforme el potencial se desplace en dirección positiva hasta el punto de inflexión, la generación de CuBr se incrementará de manera significativa. La formación de CuCl sobre la superficie del electrodo se observa a $\eta = 16$ mV y el área cubierta se incrementa conforme el potencial se hace más noble (Brossard, 1984a, 1984b; Lee & Nobe, 1985). Por su parte (Bjorndahl & Nobe, 1984 y Dhar et al., 1985 citados en Deslouis et al., 1988; Crundwell, 1992) asumen una superficie libre de película.

En el proceso electroquímico de disolución, los átomos en la superficie del metal reaccionan con el ion Br⁻ de la solución, generando una unidad de carga y el compuesto CuBr, el cual es poco soluble, $k_{ps} = 6.27 \times 10^{-9}$ (Weast, 1984), por lo que precipita y se adhiere a la superficie del electrodo. En un segundo paso, a través de un proceso químico, esta sustancia continúa reaccionando con el ion Br⁻ de la solución,

disolviéndose a una velocidad constante (ec. 4.12), aún después de interrumpida la polarización (Crundwell, 1991, 1992). La velocidad de disolución del precipitado es constante hasta que se completa la disolución (Brossard & Raynaud, 1985) para producir finalmente la especie compleja, la cual es soluble y difunde al seno de la solución. (Lal & Thirsk, 1953 citado en Kear et al., 2004), encontraron que la formación de CuCl_2^- es constante, con incrementos en el potencial para una $[\text{Cl}^-]$ dada.

El comportamiento anódico del sistema se puede describir de manera bastante aceptable con la combinación de (ec. 4.5 y 4.11), (Lee & Nobe, 1985, 1986). De esta manera, el mecanismo de disolución se lleva a cabo debido a un proceso simultáneo en dos etapas. El modelo matemático que mejor describe la disolución de este metal corresponde a este mecanismo (Deslouis et al., 1988). Un mecanismo común puede explicar el proceso en ambientes ácidos y neutros (Deslouis et al., 1993), sin embargo, esta aseveración por cuestiones termodinámicas no es posible.

El cambio de pendiente, de acuerdo con (Cooper & Bartlett, 1958) está asociado a un cambio en el coeficiente de transferencia α (ec.4.10), el cual, cuando el potencial se encuentra en una zona más activa con respecto al punto de inflexión, presenta un valor de 1.55. En estas condiciones la disolución del cobre procede conforme a la reacción (ec. 4.7). Cuando $\alpha = 0.785$, en una zona más noble el mecanismo cambia y procede según (ec. 4.5).

En la parte baja de la región de Tafel, la generación de CuBr es pequeña y el equilibrio de esta especie con el ion complejo es relativamente alto, por lo que prácticamente todo el CuBr se transforma en la especie soluble. En esta región (Lee & Nobe, 1984), la formación de la película (ec. 4.5) es relativamente más lenta que su disolución (ec.4.11), haciendo prácticamente imposible la formación de la película.

Cuando el η anódico se incrementa, la corriente hace lo propio, por lo tanto la producción de CuBr es más importante. Además, en estas condiciones, la concentración en el equilibrio con las especies solubles disminuye en forma considerable. En consecuencia, esta situación permite que sólo una pequeña fracción de CuBr se transforme en CuBr_2^- , permitiendo de esta manera una mayor acumulación de CuBr sobre la superficie del metal, protegiéndolo parcialmente. Este comportamiento explica el cambio gradual de pendiente en la curva.

Por su parte (Kato et al., 1980; Muñoz-Portero et al., 2005, 2006), señalan que la oxidación del cobre inicialmente forma el ion complejo de acuerdo con la reacción (ec.

4.7), el cual difunde de la superficie del metal al seno de la solución. (Smyrl, 1981 citado en Dhar et al., 1985), ha señalado que para el mecanismo de corrosión (ec. 4.7), una pendiente Tafel de 60 mV/década es esperada si las reacciones de oxidación y reducción son más rápidas que la velocidad de difusión de la especie compleja. Dhar, por su parte, confirma este mecanismo, sin embargo, afirma que debido a la reacción de equilibrio (ec. 4.7), se desarrolla una pasivación catódica aparente.

La corrosión del cobre (Pérez-Herranz et al., 2001; Montañés et al., 2006) tiene lugar a través de la formación del ion complejo (ec. 4.7). Ya que el proceso de disolución tiene lugar, la precipitación del CuBr ocurre sobre la superficie del metal, de acuerdo con la reacción (ec. 4.5), cuando la concentración del ion Cu^+ se incrementa a una concentración crítica como una consecuencia del proceso de disolución. La cantidad de CuBr precipitado sobre la superficie del metal se incrementará con el tiempo de exposición, formando una débil película pasiva, lo que provoca una disminución en la velocidad de corrosión del cobre.

En promedio el E_{corr} , en la solución más diluida, se alcanza en una región más noble, un comportamiento similar es observado por (Braun & Nobe, 1979; Tromans & Sun R, 1991; King et al., 1995; Valero-Gómez et al., 2006). En estas circunstancias se puede apreciar con mayor claridad la influencia que tiene el oxígeno en la disolución del cobre. La i_{corr} siempre es más alta en una solución con presencia de oxígeno (Kato & Pickering, 1984). En presencia del agente oxidante, la velocidad de corrosión del metal se incrementa de manera considerable, sobre todo a 45 °C. Con relación al comportamiento del cobre en las soluciones más concentradas, el metal encuentra las condiciones más adversas en la solución de LiBr al 40%. Se sabe que soluciones ácidas oxidantes no son recomendables para el cobre (Fontana & Greene, 1978). Sin embargo, el metal no sólo muestra sensibilidad a la presencia del agente oxidante, sino también a la concentración de Br^- en la solución. En una solución con Cl^- , (Crundwell, 1992) observa un comportamiento similar.

Salvo una excepción, la cual se observa a 25 °C en la solución de LiBr al 60%, el potencial de corrosión de la celda se establece en la región de estabilidad del agua. Esto sucede en una región más noble con respecto al electrodo de hidrógeno, pero muy por debajo del potencial del electrodo de oxígeno, el cual finalmente es el que controla la fracción catódica del sistema. En condiciones de flujo, este comportamiento se aprecia con mayor claridad, como puede observarse en (Pérez-Herranz et al., 2001, Fig. 2), ya que al incrementarse la velocidad el valor de la corriente en la fracción catódica se

incrementa de manera apreciable. Por el contrario, la respuesta de la rama anódica es más discreta a estos cambios. Un comportamiento similar sugiere que la fracción parcial anódica es más sensible a la transferencia de masa que la catódica (Deslouis et al., 1988).

Según Pérez-Herranz, la corriente límite observada en la rama catódica se atribuye a la evolución de hidrógeno. Durante el proceso de disolución, los H^+ difunden a la superficie del metal. Por lo tanto, si la velocidad de disolución es controlada por esta corriente, la difusión de los protones podría ser considerada como el paso que determina la velocidad de disolución del metal. El desplazamiento de E_{corr} en dirección noble, al incrementarse la velocidad, podría atribuirse a un control de la reacción catódica debido al desprendimiento de racimos de moléculas de hidrógeno de la superficie del metal, lo cual mejora con incrementos en la velocidad (Brown et al., 1992, citado en Pérez-Herranz et al., 2001; Montañés et al., 2006).

El único caso, como se mencionó anteriormente, en que el potencial de corrosión se establece en el dominio del electrodo de hidrógeno el metal se polariza catódicamente 97 mV con respecto a este electrodo, una de las polarizaciones más grandes observadas en este sistema. Sin embargo, la corrosión del metal en estas circunstancias fue la más pequeña $0.8639 \mu A/cm^2$. Según (Muñoz-Portero et al., 2005), el pH provoca que la corriente se incremente y el potencial se desplace a una zona más noble, restringiendo la zona pasiva. Por su parte (Bacarella & Gries, 1973; Brossard, 1984a; Lee & Nobe, 1985, 1986; Elsner et al., 1988; Tromans & Sun R, 1991; Crundwell, 1992; Aben & Tromans, 1995) afirman que la electro-disolución del cobre esencialmente es independiente del pH.

Un comportamiento de particular importancia es el que se observa en la densidad de corriente de intercambio, $i_{CuBr/Cu}$. Conforme se incrementa la concentración de Br^- en la solución, este factor disminuye de manera considerable. Este hecho es significativo, ya que conforme se incrementa la concentración de esta especie se forma una barrera más protectora de CuBr. Este hecho viene a complementar el mecanismo de disolución propuesto.

En la solución al 53%, la presencia del agente oxidante prácticamente es irrelevante y la diferencia en la velocidad de disolución del metal se finca en otros factores como: $i_{CuBr/Cu}$ y η_a . Además, en esta situación el E_{corr} se establece en condiciones más reductoras, por lo que el metal en esta solución observa un mejor comportamiento.

En la solución al 60% se conjugan dos factores que contribuyen a generar condiciones adversas para el metal el η_a (Tabla 3.8) y el E_{corr} , que en presencia del agente oxidante se establece en una región más noble.

Debido al desempeño del cobre en la solución de LiBr, con la adición de Li_2MoO_4 como agente inhibidor, se buscó mejorar su cometido. Sin embargo, la respuesta del sistema, como lo indican la i_{corr} y el E_{corr} (Tabla 3.13), decayó sensiblemente conforme aumentó la concentración del inhibidor. Un efecto similar se observa también en el acero, ya que esta sustancia sólo consigue desplazar el E_{corr} del sistema a una zona más activa, incrementando la velocidad de disolución (Lizlovs, 1976).

El cambio más tangible, debido al efecto de esta sustancia, se puede apreciar en las pendientes de las curvas de polarización, sobre todo en la fracción catódica. El proceso anódico, en forma más discreta, pero no por ello menos importante, también es alterado de manera significativa.

(Sastri, 1998 Pág. 854), reporta que los MoO_4^{2-} inhiben la corrosión del cobre y sus aleaciones. Por su parte (Igual Muñoz et al., 2004) afirman que esta sustancia no pasiva al cobre. En ausencia de oxígeno, los molibdatos no previenen la corrosión (Prior & Cohen, 1953).

Un análisis más puntual, por ejemplo, del sistema Cu - 53% LiBr - Li_2MoO_4 a 25 °C, la celda muestra en promedio, en presencia del inhibidor, el desarrollo del mayor η_a para este sistema, el cual se incrementa conforme aumenta la concentración de esta sustancia. Este comportamiento fue una constante en los tres niveles de temperatura, manifestando de esta manera una discreta capacidad oxidante aún en ausencia de oxígeno (Tabla 4.4).

TABLA 4.4
Parametros Cinéticos del Sistema Cu-LiBr 53%- Li_2MoO_4

ppm	(°C)											
	25				45				55			
	η_a	β_a	β_c	$i_o \times 10^6$	η_a	β_a	β_c	$i_o \times 10^6$	η_a	β_a	β_c	$i_o \times 10^6$
(mV)	(mV/dec)	(mV/dec)	(A/cm ²)	(mV)	(mV/dec)	(mV/dec)	(A/cm ²)	(mV)	(mV/dec)	(mV/dec)	(A/cm ²)	
0	-22	65.5	-802	-	9.4	67	-674.4	11.8	19.4	65.5	-636	10.7
50	75.53	65.5	-351	3.98	60	92	-325	39.4	42.6	86.8	-288	64.2
100	80.53	65.5	-351	3.98	69	92	-325	39.4	54.4	86.8	-288	61.3
200	83.26	65.5	-351	3.98	87	71.6	-325	8	67.2	86.8	-288	40.1

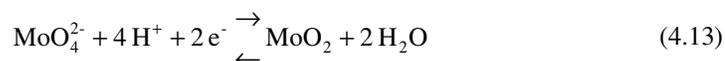
NOTA: i_o = Densidad de corriente de intercambio ($i_{Cu/CuBr}$)

En los tres niveles de concentración del inhibidor, la densidad de corriente de intercambio, $i_{CuBr/Cu}$, y la pendiente, β_a , para el proceso anódico no se alteran, por lo que

en estas condiciones el incremento de la i_{corr} se debe únicamente a la capacidad oxidante del inhibidor.

Cuando se incrementa la temperatura, se observa un comportamiento interesante en el sistema, sobre todo a 200 ppm de MoO_4^{2-} . A 45 °C se observa el mayor η_a , y la β_a prácticamente no se modifica con respecto al sistema con 0 ppm de inhibidor, además de que la $i_{\text{CuBr/Cu}}$ disminuye ligeramente. Este comportamiento está indicando que el inhibidor comienza a trabajar como tal. A 55 °C, la β_a permanece constante en presencia del inhibidor y a pesar de incrementarse el η_a en el sistema con 200 ppm de inhibidor, la $i_{\text{CuBr/Cu}}$ disminuye. Este comportamiento indica una mayor dificultad del cobre para disolverse, debido a un proceso de adsorción sobre la superficie del metal.

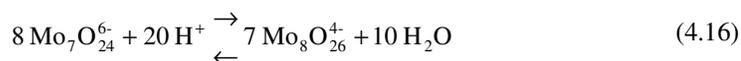
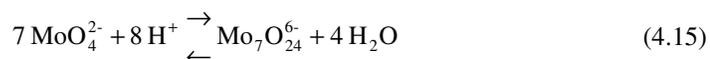
En el proceso catódico los MoO_4^{2-} probablemente inhiban la reducción del oxígeno, sobre todo a 200 ppm. Sin embargo, actúan como depolarizador de acuerdo con la siguiente reacción (Sugimoto & Sawada, 1976).



Con un potencial de equilibrio a 25 °C de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$E = 0.606 - 0.1182 \text{ pH} + 0.0295 \log [\text{MoO}_4^{2-}]; (V_{\text{SHE}}) \quad (4.14)$$

Se sabe (Ogura & Majima, 1979; Sastri, 1998; Mu et al., 2006), que en soluciones ácidas el ion ortomolibdato MoO_4^{2-} , reacciona para formar varias especies de isopolimolibdatos que dependen del grado de acidez del medio:



La reacción del ion ortomolibdato para generar al ion paramolibdato $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ se lleva a cabo a un pH por debajo de 6.5 y, esencialmente se completa a un pH de 4.5. Una posterior acidificación del medio a $\text{pH} = 2.9$ provoca la generación del ion octamolibdato $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$.

Estos iones no son tan efectivos como el MoO_4^{2-} para inhibir la corrosión, quizá debido a su poca capacidad de adsorción. Además, la película de MoO_2 , formada en condiciones ácidas, por naturaleza no es protectora (Sastri, 1998).

La efectividad del MoO_4^{2-} como inhibidor de la corrosión en soluciones ácidas es menos efectivo que en un ambiente neutro o alcalino. En el caso del acero, es más difícil para el inhibidor adsorberse sobre la superficie del metal conforme se incrementa la acidez del medio. Además, el proceso de adsorción es exotérmico, de manera que su eficiencia puede disminuir al aumentar la temperatura (Mu et al., 2006). Por ejemplo, se observa que el acero, en una solución con 250 ppm de cloruros, en presencia de 1000 ppm de molibdatos, se disuelve a una velocidad 10 veces mayor a un $\text{pH} = 5$ que a un $\text{pH} = 7$. A este pH el acero pasiva con 100 mg/l y a un $\text{pH} = 5$ necesita 10 veces más cantidad de inhibidor.

Los molibdatos también tienen la capacidad para comportarse de acuerdo con las siguientes reacciones:



Estas especies tienen la capacidad para actuar como iones complejos coordinados y pueden reaccionar con elementos que tengan incompleto el orbital electrónico “d”, como es el caso de los elementos de transición (Mu et al., 2006), adsorbiéndose sobre la superficie del metal e inhibiendo la corrosión. Este compuesto (ec. 4.18) desempeña un papel importante en el proceso de mejorar la resistencia al picado cuando el sistema contiene molibdatos (Ogura & Ohama, 1984).

Es difícil en estas condiciones pretender pasivar al cobre por medio de la polarización anódica o por la adición de un agente de bajo perfil oxidante como los MoO_4^{2-} , ya que el metal no posee las características para tal efecto. Los molibdatos no son oxidantes suficientemente poderosos para formar una película de óxido protector en soluciones con ausencia de oxígeno (Pryor & Cohen, 1953). Cualquier agente oxidante capaz de crear un potencial redox suficientemente noble deberá crear pasividad si el metal exhibe un comportamiento con la polarización anódica típica de un material pasivante (Stern, 1958). Como se puede apreciar en las curvas de polarización cíclicas (Fig. 3.20), el

cobre no sólo no se pica, sino que conserva su mecanismo de disolución conforme el potencial se hace más positivo.

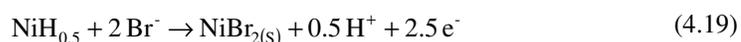
En el análisis del acero inoxidable, los MoO_4^{2-} sólo trabajan cuando la pasivación del metal se da por la formación de óxidos debido a un gradiente termodinámico. En el caso del cobre, en las condiciones en que opera el sistema, la formación de algún óxido es muy difícil ya que termodinámicamente, debido principalmente al pH de la solución, las condiciones no son propicias para tal efecto (Bacarella & Gries, 1973; Tromans & Sun R., 1991; Aben & Tromans, 1995; Brolo et al., 1998). Este parámetro en el desarrollo de la polarización no varía, como sí lo hace en el caso de los aceros.

De acuerdo con el diagrama de Pourbaix para lograr la formación de Cu_2O , el sistema debe estar en un pH alcalino, $\text{pH} > 9$.

4.4 Aleación 90% Cobre-10% Níquel

En promedio, en el rango de concentración de LiBr y temperatura, el E_{corr} de la aleación se desplaza, con respecto al E_{corr} del cobre, 57 mV en dirección negativa. Este hecho se debe únicamente a la presencia del níquel, y es fundamental para establecer una diferencia significativa en el comportamiento de ambos materiales. Por su parte, (Kato et al., 1980; Igual Muñoz et al., 2004) reportan que el E_{corr} de la aleación se desplaza en dirección noble.

El níquel en la solución de LiBr, en las condiciones de esta investigación, se disuelve de acuerdo al sistema Ni-H₂O-Br⁻ (Muñoz-Portero et al., 2007) de la siguiente manera:



con un potencial de equilibrio a 25 °C de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$E = -0.04543 + 0.02365 \log \left[\frac{1}{(\text{Br}^-)^2} \right] - 0.011827 \text{ pH}; (V_{\text{SHE}}) \quad (4.20)$$

De manera general, en las condiciones en que se establece el E_{corr} de la aleación, el cobre como tal se encuentra en condición de inmunidad (Tablas 3.8, 3.9 y 4.3). Por ejemplo, en la solución de LiBr al 40%, a 25 °C el E_{corr} de la aleación -393.22 mV_{Ag/AgCl}, se encuentra 37.62 mV en una región más activa con respecto al potencial de equilibrio del cobre, $E_{\text{CuBr/Cu}}$, -355.6 mV_{Ag/AgCl}, -(Brossard, 1984a) observó una superficie libre de productos de corrosión a potenciales más activos que el $E_{\text{Cu/CuCl}^-}$ y

está polarizado con respecto al potencial de equilibrio del níquel $E_{\text{NiH}_{0.5}/\text{NiB}_2(\text{s})}$, con un η_a de 78.2 mV (Tabla 4.5). La presencia de cobre mejora la disolución del níquel; en contraste, la presencia de níquel disminuye la cantidad de cobre disuelto (Beccaria & Crousier, 1989).

Bajo estas condiciones, en las inmediaciones del E_{corr} la fracción anódica del sistema es debido a la disolución del níquel de acuerdo con la reacción anterior (ec. 4.19). Esta podría ser la razón por la cual (Lee & Nobe, 1984) observaron una electro-disolución selectiva de níquel, según sus resultados, hasta un potencial por debajo del E_{pp} . La composición de los productos de reacción depende fuertemente del potencial. A potenciales más activos, la disolución del níquel se favorece. Por lo tanto, los productos de reacción contienen concentraciones mayores de níquel que la aleación (Milosev & Metikos, 1997). (Cahan & Haynes, 1969, citado en Lee & Nobe, 1984), concluyen que la reacción general es controlada por la disolución del níquel. Sin embargo, como se explica más adelante, este comportamiento en la aleación no puede ser posible, de lo contrario la aleación no pasivaría. Por su parte (Kato & Pickering, 1984), afirman que la disolución selectiva del cobre no se presenta al encontrar concentraciones significativas de níquel en las capas de los productos de corrosión. (Dhar et al., 1985) afirman que el papel del níquel en el proceso de corrosión no es evidente. En este sentido (Crundwell, 1991) obtiene resultados contradictorios.

Cuando el sistema se polariza anódicamente, debido a la cinética del cobre en esta solución (Tabla 3.8), este metal se disuelve en forma más acelerada que el níquel (Tabla 4.5), tomando este elemento un papel protagónico en la disolución de la aleación. El elevado contenido de níquel en la superficie del electrodo es debido a una mayor velocidad de corrosión del cobre (Efird, 1975). Conforme el potencial se incrementa, la electro-disolución selectiva del níquel progresivamente disminuye y se incrementa la electro-disolución del cobre (Lee & Nobe, 1984).

Por esta razón, los diagramas de polarización del cobre y la aleación 90/10 son similares. Las características de la polarización, así como de E_{corr} de la aleación 90/10 muestran clara similitud con el cobre (Crundwell, 1991; Kear et al., 2004; Igual Muñoz et al., 2004). (Kear 2001 citado en Kear et al., 2004) encontró en condiciones dinámicas $200 < \text{rpm} < 9,500$ que la morfología de la fracción anódica de la aleación fue similar a la determinada de manera independiente para el cobre.

TABLA 4.5
Sistema 90% Cu-10% Ni-Bromuro de Litio
Potencial de Equilibrio y Datos Cinéticos

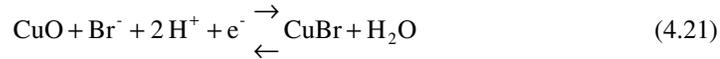
LiBr												
(% en peso)												
40												
53												
60												
Temp. (°C)	$i_o \times 10^6$ (A/cm ²)	η_a (mV)	β_a (mV/dec)	E_{eq} (mV _{Ag/AgCl})	$i_o \times 10^6$ (A/cm ²)	η_a (mV)	β_a (mV/dec)	E_{eq} (mV _{Ag/AgCl})	$i_o \times 10^6$ (A/cm ²)	η_a (mV)	β_a (mV/dec)	E_{eq} (mV _{Ag/AgCl})
25	0.027	78.2	54.2	-471.42	0.523	1.89	42	-503.21	0.094	30	114	-523.2
25-O ₂	0.089	59.1	54.5		-	-	-		-	-	-	

NOTA: i_o = Densidad de corriente de intercambio ($i_{NiH0.5/NiBr2}$); E_{eq} = Potencial de equilibrio ($E_{NiH0.5/NiBr2}$)

Por su parte (Milosev & Metikos, 1997) avalan la similitud de ambos sistemas utilizando voltametría cíclica. Sin embargo, un E_{corr} en zonas más activas y i_{corr} más pequeñas en la aleación 90/10 señalan diferencias significativas en ambos materiales.

Cuando la polarización del CuNi-90/10 supera al $E_{CuBr/Cu}$ del cobre, la aleación se corroe debido a la disolución de ambos elementos de acuerdo con (ec. 4.5, 4.11 y 4.19).

A medida que el η_a se incrementa, la concentración de los productos de corrosión CuBr y NiBr₂ sobre la superficie del electrodo hacen lo propio. Debido a esta situación, la disolución de la aleación disminuye. Este comportamiento se observa de forma apreciable en la solución de LiBr al 40% (Fig. 3.13). En estas condiciones es posible la formación del CuO, debido a la hidrólisis de la capa de CuBr, de acuerdo con la siguiente reacción:



con un potencial de equilibrio a 25 °C:

$$E = 1.038 + 0.0591 \log (Br^-) - 0.11827 \text{ pH}; (V_{SHE}) \quad (4.22)$$

Sin embargo, en el cobre, bajo las mismas condiciones, no se aprecia con la misma magnitud (Fig. 3.10). Conforme se incrementa la concentración de la solución, este efecto disminuye para la aleación (Figs. 3.14 y 3.16), y para el cobre (Figs. 3.11 y 3.12) no se observa. Además, los potenciales en las gráficas para esta condición no coinciden (ec. 4.22). Por lo tanto, este comportamiento se debe probablemente a un efecto combinado de los productos de corrosión de ambos elementos. Por otro lado, debido a la acidez de la solución, la probabilidad que se hidrolice la película a Cu₂O es mínima. Es muy probable (Itagaki et al., 2003) que el punto de inflexión sea provocado por la formación de Cu₂O.

El sistema a 55 °C, en la solución de LiBr al 40%, en ausencia de oxígeno, observa un comportamiento ligeramente diferente. Bajo estas circunstancias, el E_{corr} de la aleación se establece 103.5 mV en condiciones más reductoras con respecto al $E_{\text{CuBr/Cu}}$ del cobre. En esta situación, el electrodo experimenta solamente la disolución del níquel hasta un η_a de 125 mV, con respecto al E_{corr} de la aleación -esta podría ser la respuesta al comportamiento que observa el sistema de (Zanoni et al., 1992)-. En este potencial el cobre se activa y comienza a dominar el proceso de disolución de la aleación (Fig. 3.13(b)).

El comportamiento de la aleación en la solución de LiBr al 53% rompe con el esquema que se había observado en la solución diluida. A 55 °C, en presencia y ausencia de oxígeno, y en forma más tenue en ausencia del agente oxidante a 35 °C, el sistema muestra un comportamiento activo-pasivo. Este comportamiento se observa en los trabajos de (Kato et al., 1980; Lee & Nobe, 1984) y (Walton & Brook, 1977 citado en Lee & Nobe, 1984); desafortunadamente, no se le dio buena lectura a este fenómeno.

Según Lee, la formación de la película no se percibe hasta lo que ellos llaman el potencial pico -lo que equivaldría al E_{pp} , o en su defecto, a la i_{crit} - necesario para lograr la transición activo-pasiva. En los potenciales de las regiones de corriente mínima y corriente constante, i_{pas} , la disolución de la película de CuCl es el proceso dominante en esta región, y está bajo un control por transferencia de masa, la difusión del ion complejo al seno de la solución. En estas condiciones, (Braun & Nobe, 1979; Crundwell, 1992) afirman que la difusión del ion Cl^- es el paso que determina la velocidad de disolución. Por su parte (Moreau et al., 1982 citado en Lee & Nobe, 1984), concluyen que la película de CuCl empieza a formarse a un potencial justo por debajo del E_{pp} . En este punto, cuando la película empieza a formarse la cinética de (ec. 4.5) es mas rápida que la velocidad de disolución (ec. 4.11).

Este comportamiento, de acuerdo con los diagramas de Pourbaix para los sistemas Cu- $\text{H}_2\text{O}-\text{Br}^-$ y Ni- $\text{H}_2\text{O}-\text{Br}^-$, (Muñoz-Portero et al., 2004, 2007) no explica la presencia de algún compuesto oxidado que pudiera pasivar al electrodo.

Este comportamiento se debe a una disolución muy agresiva de cobre, provocando que la superficie del electrodo se enriquezca en níquel. En este sentido, es necesario mencionar que el comportamiento de la aleación en el trabajo de (Kato et al., 1980), aunque similar, no es provocado por un enriquecimiento en níquel sino en cobre.

Al incrementarse la concentración de níquel, la relación 90/10 se modifica, de tal suerte que la aleación pasiva debido a las características del níquel. En estas condiciones, es

muy probable que se establezca una relación Cu/Ni entre 1.9 y 2.2. Cuando la relación se establece en el nivel superior, la concentración probable de níquel en la superficie del electrodo es de 31.25% en peso. En períodos prolongados de exposición en agua marina, el enriquecimiento superficial en níquel de la aleación 90/10 es muy similar al observado en la aleación 70/30, por lo que la velocidad de disolución de ambos materiales virtualmente llega a ser idéntica (Efird, 1975). Existe una composición crítica de níquel en la aleación (Mansfeld & Uhlig, 1970), por encima de la cual las curvas de polarización exhiben una densidad de corriente pasiva similar a la mostrada por el níquel, y por debajo de la misma la densidad de corriente pasiva desaparece y la aleación se comporta como el cobre. Este comportamiento deja entrever que conforme se incrementa el contenido de níquel en la aleación, el riesgo de un proceso de corrosión por picado es inminente. La aleación 90/10 presenta características de corrosión localizada en soluciones de cloruros, (Milosev & Metikos, 1997). La falla de la aleación 70/30 en agua marina se debe principalmente a ataque localizado (Zanoni et al., 1992). La aleación 70/30 pasiva de manera espontánea en agua marina (Wood et al., 1990, Fig. 5(a)).

De acuerdo con la teoría de la configuración electrónica, se sabe que metales con vacantes en el orbital “d”, metales de transición, favorecen la quimioadsorción del oxígeno. Por lo tanto, la pasividad en la aleación sólo es observada cuando las vacantes en estos orbitales están presentes (Uhlig, 1979). Cuando tales vacantes han sido ocupadas por electrones de los componentes de la aleación, la quimioadsorción necesaria del oxígeno para provocar la pasivación no ocurre.

Este comportamiento es típico de un proceso por adsorción como el observado en el acero inoxidable (Figs. 3.5 y 3.8). Por tal motivo, no es raro suponer que en estas circunstancias se lleva a cabo un proceso de pasivación similar al observado en estos materiales. El Cu y el cuproníquel exhiben bajas velocidades de corrosión en ciertos ambientes, no debido a la marcada polarización anódica, sino debido a la película de los productos de reacción actuando como una barrera superficial contra la difusión (Uhlig, 1979).

El E_F^0 para el níquel es de 0.2 V_{SHE} (Uhlig & Revie, 1985), por lo tanto el potencial Flade, potencial de pasivación para la aleación, en la solución de LiBr al 53% se da en correspondencia con (ec. 4.4).

En estas condiciones, el sistema presenta un potencial de pasivación de $-301.85 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. En las gráficas, este potencial se observa a -298 y $-307.1 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, en ausencia de oxígeno, para el sistema a 35 y $55 \text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente, y a $-338 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, en presencia del agente oxidante, a $55 \text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 3.14).

Por esta razón, se puede afirmar que bajo estas condiciones la aleación pasiva debido a un proceso de quimioadsorción de oxígeno. Sin embargo, debido a lo inestable de la capa protectora y a la concentración de iones Br^- , la película termina cediendo rápidamente.

A pesar de la fuerte dependencia que muestra el potencial Flade con el pH, la pasivación por un proceso de quimioadsorción no se observa en condiciones alcalinas. (Milosev & Metikos, 1992) sugieren que el óxido formado sobre la superficie de la aleación 90/10 es predominantemente óxido de cobre, y el crecimiento de la película está controlado por este compuesto. Además, la presencia de NiO como una fase sólida no fue identificada sobre la aleación. Como consecuencia, se observa una mejoría debido a la acción protectora de la capa de Cu_2O , la cual no consigue una pasivación completa hasta que no es cubierta por una capa de CuO . Este comportamiento habla bien de la aleación, sin embargo, bajo estas condiciones se desarrollan procesos de corrosión localizada muy severos.

En el sistema a $45 \text{ }^\circ\text{C}$, en ausencia de oxígeno (Fig. 3.15), ambos elementos en la aleación están activos y debido a la cinética de disolución del cobre, la superficie del electrodo es rica en níquel. Por ello es que se observa un fenómeno de pasivación tan inestable, ya que en estas condiciones la concentración de níquel en la superficie no es suficiente para permitir la formación de una película más tenaz.

Conforme se incrementa la concentración de la solución, el comportamiento de la aleación 90/10 mejora. Esta situación se debe a que se conjugan las siguientes condiciones. El cobre se encuentra en una región de inmunidad, pero además, el E_{corr} de la aleación se localiza en el dominio del electrodo de hidrógeno. En estas condiciones, la evolución de este elemento llega a ser la reacción de reducción dominante, y como ya se ha observado (Tabla 3.8), el cobre en tal situación presenta un desempeño bastante aceptable.

El comportamiento de la aleación a $45 \text{ }^\circ\text{C}$ en presencia y en ausencia de oxígeno, se debe a que se presentan estas condiciones. Por esta razón se podría asegurar que la aleación no está en un estado pasivo, además de que no se presentan las condiciones

para que tal estado se dé. Por el contrario, se encuentra en una región de inmunidad para el cobre, y probablemente el η con respecto al níquel sea pequeño.

A 35 °C, la aleación, en presencia de oxígeno, presenta condiciones similares. Sin embargo, debido a esas cuestiones veleidosas de la química, no desarrolla un comportamiento similar al descrito por el sistema a 45 °C.

Otra situación interesante que observa el sistema se presenta a 55 °C, en presencia de oxígeno. En estas condiciones, el E_{corr} de la aleación polariza anódicamente 104 mV con respecto al $E_{\text{CuBr/Cu}}$. En estas circunstancias y bajo el dominio del potencial del electrodo de oxígeno, la disolución del cobre es muy agresiva, generando con este comportamiento que la superficie del electrodo rápidamente alcance una concentración tal en níquel que le permite pasivar debido a un proceso de adsorción de acuerdo con (ec. 4.4). En la solución de LiBr al 60%, el potencial de pasivación, de acuerdo con (ec. 4.4) se establece a $-248.1 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$. Este valor está en concordancia con el valor obtenido gráficamente (Fig. 3.16(a)) de $-254.91 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$. Debido a lo inestable de la capa protectora, típico de elementos como el níquel y el hierro, y a una mayor concentración de iones Br^- , la película termina cediendo rápidamente debido a un proceso de corrosión por picado.

4.4.1 Aleación 90% Cobre-10% Níquel en solución de Bromuro de Litio 50%

El desempeño de la aleación 90/10, analizado en el dominio de la frecuencia, observa el siguiente comportamiento. En condiciones estáticas, en el rango de temperatura analizado, el sistema 90% Cu-10% Ni-LiBr 50% en el primer periodo, 0.3 h, invariablemente alcanza el E_{corr} (Tabla 3.14) en condiciones más nobles, siempre polarizado con respecto a $E_{\text{CuBr/Cu}}$ (Tabla 4.3). La celda establece el E_{corr} en condiciones más nobles debido a una mayor presencia de oxígeno. En estas circunstancias, un segmento de la fracción catódica, próximo al E_{corr} , desarrolla un comportamiento Tafeliano (Fig. 4.1), antes de alcanzar un estado de corriente límite. Por esta razón, el fenómeno de la difusión manifiesta menor presencia en el proceso de disolución. A 25 °C, la contribución de este factor es de $3.7 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$. Conforme transcurre el tiempo de exposición, el E_{corr} se establece en condiciones más reductoras. Al parecer este comportamiento lo genera el mismo sistema, ya sea por una menor concentración de oxígeno en la interfase debido al mismo proceso de disolución, o bien, por un enriquecimiento en níquel sobre la superficie del electrodo debido a la disolución del cobre.

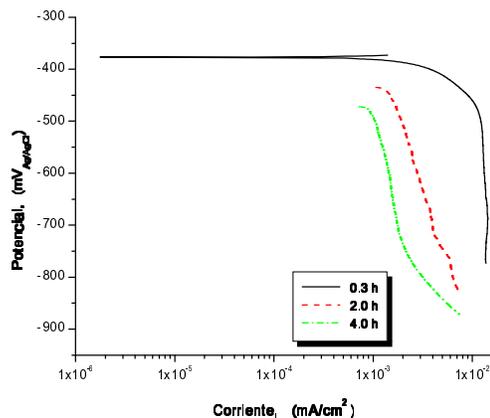


FIGURA 4.1 Curvas de polarización catódica, en ausencia de oxígeno, del sistema 90% Cu-10% Ni-LiBr 50%, en condiciones estáticas a 25 °C.

En tales condiciones, la difusión del oxígeno cobra relevancia convirtiéndose en el paso que controla la velocidad de disolución. A 25 °C, la i_L pasa de 13.58 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ en el primer período a 1.9 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ a las 4 horas (Fig. 4.1). A las dos horas de exposición, el sistema a 60 °C desarrolla la mayor resistencia por transporte de masa, 62.9 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ (Tabla 3.14).

En el espectro de la impedancia, a 25 °C, se desarrolla una resistencia de 3.01 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$. Conforme transcurre el tiempo, el valor de este parámetro se incrementa; alcanzando su máximo valor a las dos horas de exposición a 25 y 60 °C. En este sentido la celda a 45 °C, en los dos últimos periodos, desarrolla un valor similar cercano a los 12 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$.

La película provoca una disminución sustancial en la velocidad de reducción del oxígeno. Esta reacción, en las proximidades de E_{corr} , se ve más afectada que la reacción anódica. En la región Tafel, la formación de la capa afecta significativamente la fracción catódica y sólo débilmente la anódica, indicando un proceso corrosivo controlado catódicamente (Hack & Pickering, 1991). De esta manera, la reducción de oxígeno se puede considerar como la reacción más importante en determinar la velocidad general de corrosión en presencia de una película protectora, (Kato et al., 1980).

(Kear et al., 2004) presentan una relación de ecuaciones desarrolladas en diversas investigaciones, que describen la disolución del cobre en una solución de cloruros, en la región aparente de Tafel. Prácticamente todos consideran el proceso como reversible y

dependiente de un proceso combinado de transferencia de carga y transporte de masa, la difusión del ion complejo CuCl_2^- de la superficie del electrodo al seno de la solución.

Como ya se mencionó, en el primer periodo de exposición, 0.3 h, el E_{corr} de la celda invariablemente se desplaza en dirección noble con respecto al $E_{\text{CuBr/Cu}}$, reflejando una polarización anódica, a 25 °C, de 27.58 mV (Tablas 3.14 y 4.3). Este comportamiento indica que el sistema no está en equilibrio. (Deslouis et al., 1988, 1993) consideran la electro-disolución en pseudo equilibrio, de tal suerte que no se puede considerar reversible. El establecimiento de un estado reversible aplica para una reacción de media celda, mas no es apropiado para describir un sistema corrosivo.

Para explicar el concepto de la polarización por concentración (Uhlig & Revie, 1985) utilizan como ejemplo al cobre en una solución de Cu^{2+} . Cuando el sistema polariza catódicamente la concentración de iones en la superficie del electrodo, $(\text{Cu}^{2+})_s$ disminuye, por lo que llega a ser menor con respecto a los iones en el seno de la solución (Cu^{2+}). A mayor corriente, menor concentración $(\text{Cu}^{2+})_s$ en la superficie y mayor la polarización (ec. 4.23). Una polarización infinita por concentración se consigue cuando $(\text{Cu}^{2+})_s \rightarrow 0$, generando un estado de corriente límite.

$$\eta_c = E_2 - E_1 = -0.0296 \log \left(\frac{(\text{Cu}^{2+})}{(\text{Cu}^{2+})_s} \right) \quad (4.23)$$

Cuando el electrodo se polariza anódicamente, la concentración del ion $(\text{Cu}^{2+})_s$ en la superficie se incrementa, siendo mayor que en el seno de la solución. La relación $(\text{Cu}^{2+})/(\text{Cu}^{2+})_s$ llega a ser menor que la unidad, desplazando al potencial en dirección noble.

Según este planteamiento, conforme transcurre el tiempo de exposición, la superficie de la aleación debería saturarse de CuBr_2^- y provocar un desplazamiento de E_{corr} en dirección noble. Sin embargo, en condiciones estáticas este comportamiento no se observa; por el contrario, el potencial se desplaza en dirección activa de manera consistente, en todo el rango de temperatura, conforme transcurre el tiempo de exposición (Tabla 3.14).

Por otro lado, en condiciones dinámicas, sobre todo a 45 °C, se aprecia el efecto de la velocidad en el sistema, ya que conforme ésta se incrementa el E_{corr} se desplaza en dirección noble y la corriente límite se incrementa (Fig.4.3(a)). Este efecto de la velocidad es propio de un proceso catódico controlado por difusión (Fontana & Greene, 1978).

De acuerdo con (Figs. 3.32 y 3.36) en condiciones estáticas se necesitan pocos segundos para apreciar la formación de productos de corrosión sobre la superficie del metal. 40 segundos de oxidación son suficientes para formar una capa de productos de corrosión que cubran totalmente al electrodo (Brossard & Raynaud, 1985). 270 segundos son suficientes para observar la formación de cristales de CuCl (Elsner et al., 1988). En este sentido, la respuesta del sistema depende de las condiciones de operación, ya que la morfología de la barrera difusiva varía con la temperatura, según se aprecia en las imágenes (Fig. 4.2) y el tiempo de exposición (Brossard & Raynaud, 1985). Este comportamiento también se observa en el acero al carbón (Tano et al., 1993).

La morfología de la película formada a 25 °C es característica de un proceso de corrosión uniforme, observando en el primer periodo de exposición una buena cantidad de partículas adheridas a la superficie del electrodo. La imagen (Fig. 4.2(a)), también muestra una parte de la superficie libre de estas partículas. Estas condiciones en la superficie del electrodo provocan los efectos transitorios observados en la corriente. Conforme transcurre el tiempo de exposición, la superficie del electrodo termina cubierta prácticamente en su totalidad.

La película formada a 60 °C (Fig. 4.2(b)), muestra una morfología bastante compacta, muy diferente a la respuesta del sistema a 25 °C. (Bacarella & Gries, 1973) asumen que el espesor de la capa de difusión (δ) es independiente de la temperatura. Esta diferencia se puede apreciar en los datos (Tablas 3.14 y 4.6). No obstante, las diferencias morfológicas de las barreras difusivas, la película muestra buena capacidad protectora. (Muñoz-Portero et al., 2006), señalan que la morfología de los productos de corrosión depende de la concentración de Br^- en la solución.

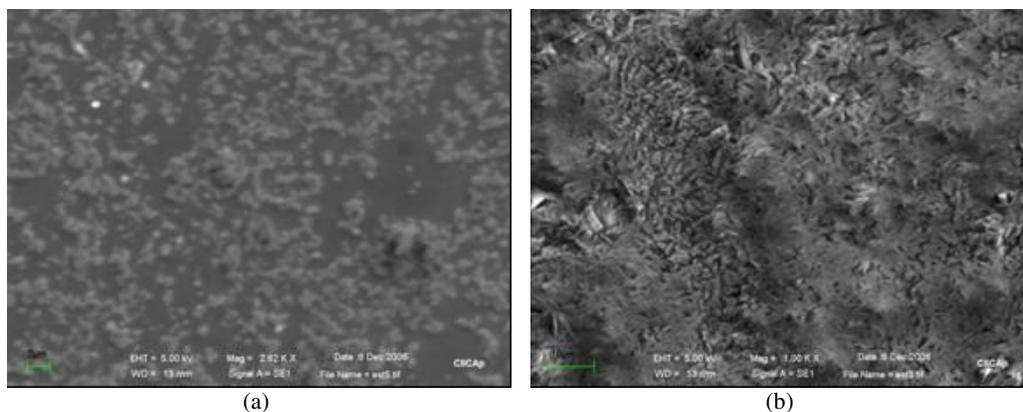


FIGURA 4.2 Las imágenes tomadas con el microscopio electrónico de barrido, muestran la superficie del electrodo después de las pruebas realizadas en condiciones estáticas, en ausencia de oxígeno, (a) 25 °C y (b) 60 °C.

Según sus resultados, la barrera difusiva desarrollada en las condiciones de este trabajo debería presentar una morfología amorfa y gelatinosa asociada a una mezcla de CuBr y $\text{CuBr}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Los registros de ruido en corriente y potencial muestran otras características del sistema que complementan las observaciones anteriores. A 25 °C, en el primer período de exposición, la señal de ruido en potencial inicia a $-373.1 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ (Fig. 3.32). En estas condiciones, el electrodo presenta un η_a , con respecto al $E_{\text{CuBr}/\text{Cu}}$, de 27.9 mV. A los 250 segundos de iniciada la prueba el potencial súbitamente se desplaza en dirección noble a $-357.1 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, incrementando el η_a a 44 mV. Esta condición se mantiene por espacio de 700 segundos. En este período, una mayor presencia del agente oxidante en la interfase provoca un incremento en la disolución del cobre, lo que acelera la producción de CuBr. Esta sustancia se acumula sobre la superficie del electrodo, promoviendo la formación de una capa protectora que inhibe la actividad en la interfase. Debido a lo permeable de la misma, se establece un proceso de corrosión por picado. Este comportamiento se desarrolla en los tres niveles de temperatura, observándose más agresivo a 45 °C, en los tres periodos de exposición. En el último periodo, a 25 y 60 °C, este comportamiento no se observa, debido a que el potencial de corrosión se establece en una zona de inmunidad para el cobre, y a una menor presencia de oxígeno (Figs. 3.32 y 3.36).

En condiciones de flujo, el sistema en los tres niveles de temperatura observa un comportamiento particular. A 25 °C el sistema no presenta un patrón definido, ya que conforme se incrementa la velocidad el E_{corr} debería desplazarse en dirección noble disminuyendo así la contribución por transporte de masa. Sin embargo, a 972 rpm, el E_{corr} se establece en condiciones más reductoras, de tal suerte que la contribución del transporte de masa por difusión adquiere tal relevancia que termina controlando el proceso de disolución. En estas condiciones el comportamiento del sistema se ajusta a la relación de Levich. A una velocidad de 1,264 rpm, E_{corr} se establece en las condiciones más oxidantes. Debido a las condiciones de flujo, una mayor presencia de oxígeno en la interfase termina volviendo irrelevante el fenómeno de la difusión (Fig. 3.25). En esta situación se presentan las condiciones más adversas para la aleación (Tabla 3.16).

A 45 °C, conforme se incrementa la velocidad en la solución, el transporte de masa por difusión contribuye menos al proceso de disolución (Tabla 3.14). A mayor velocidad, el E_{corr} se desarrolla en condiciones más nobles debido a una mayor presencia de oxígeno en la interfase. El comportamiento del sistema en estas condiciones refleja en forma

clara la importancia del oxígeno y del fenómeno de difusión de este elemento en el proceso de disolución de la aleación. Este comportamiento es fundamental y sostiene la tesis que se ha propuesto en este trabajo sobre el mecanismo de disolución.

De acuerdo con los datos (Tabla 3.14) y (Fig. 4.3(a)), a 476 rpm el sistema polariza tan sólo 5.3 mV con respecto al $E_{CuBr/Cu}$; conforme aumenta la velocidad E_{corr} se desplaza

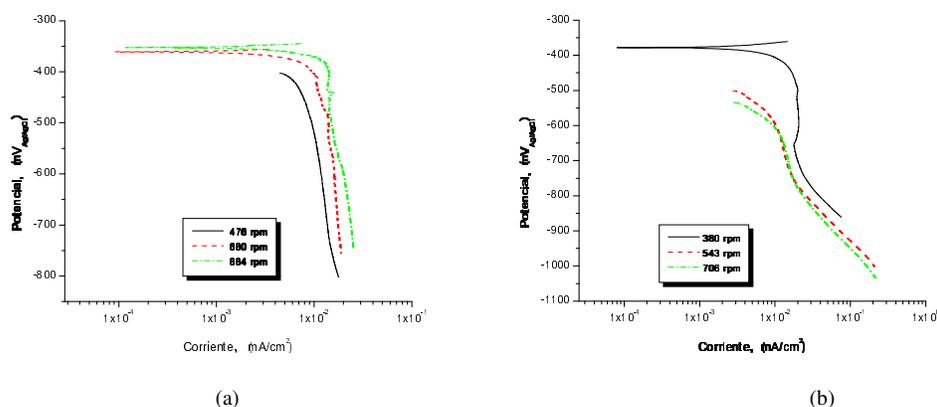


FIGURA 4.3 Curvas de polarización catódica del sistema 90% Cu-10% Ni-LiBr 50%, en condiciones dinámicas y ausencia de oxígeno (a) 45 °C (b) 60 °C.

en dirección noble. Este hecho favorece la disolución del cobre. Según (Fig. 4.3(a)), un estado de corriente límite se establece prácticamente en la vecindad E_{corr} , en todo el rango de velocidad.

Este comportamiento en el nivel bajo podría considerarse normal. Sin embargo, dadas las condiciones que se presentan en los niveles superiores de velocidad, se esperaría mayor participación de un proceso por activación de la fracción catódica. No se observa un comportamiento Tafeliano en estas condiciones. Por otro lado, el comportamiento en los niveles superiores es muy similar, dando la impresión de haber alcanzado el mismo nivel en el estado estacionario.

De acuerdo con los registros de la señal de ruido en corriente y potencial (Fig. 3.35), a 680 y 884 rpm la señal de ruido en potencial alcanza el estado estacionario prácticamente desde el inicio de la prueba, sin mostrar tendencia en ambos niveles. A pesar de la diferencia en potencial, ≈ 12 mV, la señal de ruido en corriente es prácticamente la misma en los dos niveles. Esta situación hace suponer que en estas condiciones el sistema se encuentra en un estado pasivo. Como se mencionó líneas arriba, el incremento en la velocidad del electrodo presupone una mayor disolución del cobre, propiciando una mayor presencia de níquel en la superficie del electrodo (Fig.

4.4). Según datos (Tabla 3.14), el E_{corr} a estas velocidades está muy próximo al potencial Flade (ec. 4.4), con una diferencia de 37.4 mV a 680 rpm y de tan solo 25.6 mV a 884 rpm, por lo que no es aventurado suponer que en estas condiciones se desarrolla un proceso pasivo por adsorción.

El comportamiento del sistema en condiciones de flujo, a 60 °C, lo definen prácticamente dos factores; por un lado la temperatura y su efecto en la concentración de oxígeno y la morfología de la película, y por otro lado la concentración de Br^- y su efecto en el E_{corr} y en la concentración de oxígeno. El proceder del sistema en estas condiciones es opuesto al que se había observado en los niveles inferiores de temperatura. A 380 rpm, el electrodo está polarizado 57 mV con respecto al $E_{\text{Cu/CuBr}}$. Este hecho se refleja en los procesos de transferencia de carga y masa (Tabla 3.14). Al incrementarse la velocidad, el E_{corr} se desplaza en dirección activa (Fig. 4.3(b)). En estas condiciones, a 543 rpm, el potencial mixto con respecto al $E_{\text{Cu/CuBr}}$ está en una zona más activa 84 mV, por lo que el cobre en estas condiciones se encuentra en una zona de inmunidad.

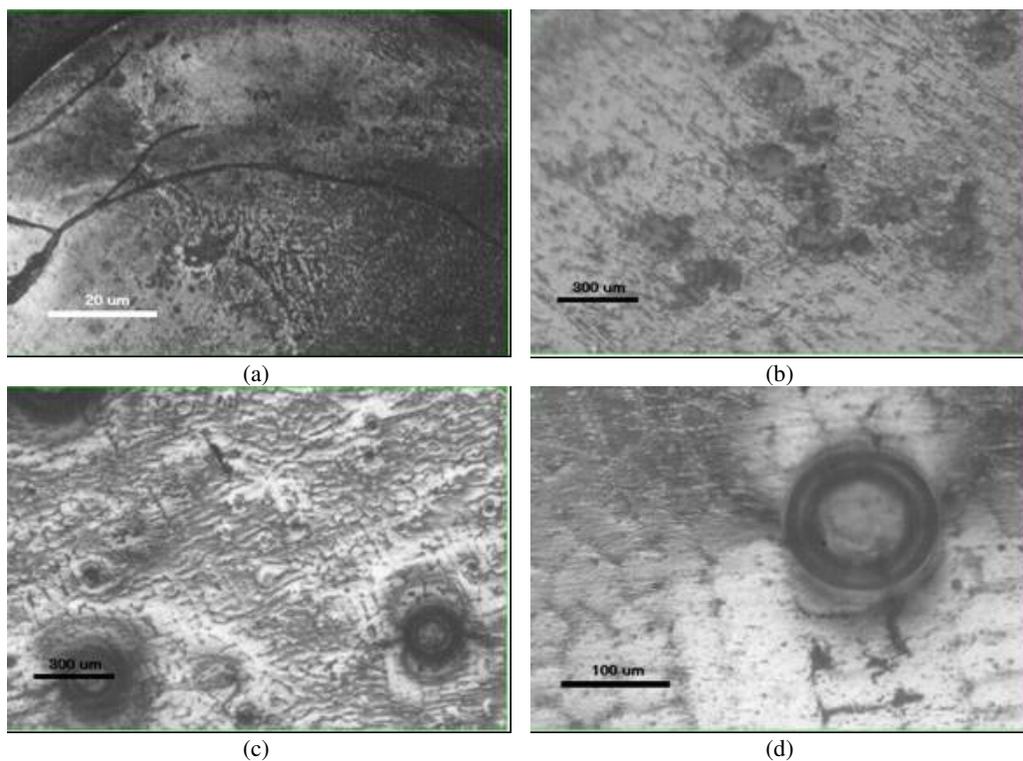


FIGURA 4.4. Imágenes tomadas con el microscopio óptico que muestran cuatro diferentes acercamientos sobre la superficie del electrodo de la aleación 90%Cu-10%Ni después de las pruebas llevadas a cabo a 45 °C y 680 rpm.

Sin embargo, la aleación aún se encuentra en el dominio del electrodo de oxígeno. Esta es la razón por la cual el fenómeno de la difusión se manifiesta con mayor fuerza. En el nivel superior de velocidad, el E_{corr} está plenamente en el dominio del potencial de hidrógeno, por lo que el fenómeno difusivo disminuye y la cinética por activación se vuelve más lenta, corroborando lo que ya se había mencionado en este sentido. De acuerdo a los valores reportados (Tabla 3.14) y al circuito equivalente propuesto (Fig. 3.26), el proceso de disolución de la aleación efectivamente se encuentra bajo un

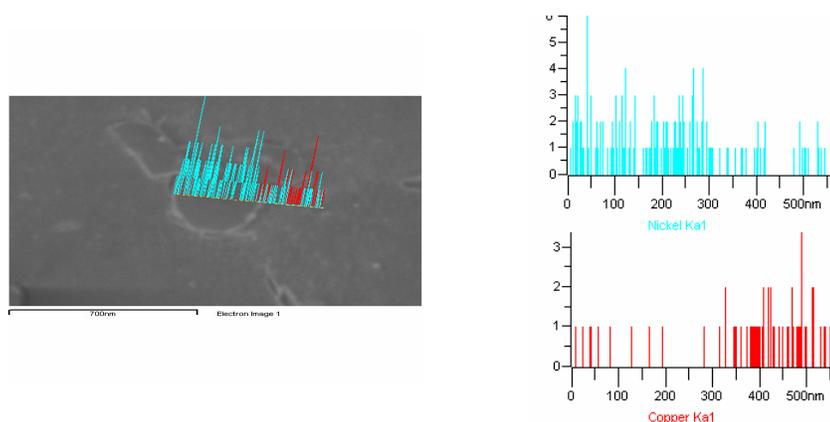


FIGURA 4.5. La figura muestra un barrido elemental sobre la línea, realizada al microscopio electrónico de barrido después de la prueba realizada a 60 °C y 543 rpm

control cinético mixto, por activación y difusión. Sin embargo, la resistencia por transporte de masa, bajo todas las condiciones experimentales, es superior a la observada por transferencia de carga. Por otro lado, al ser ambos elementos interdependientes, el que representa el proceso por transporte de masa es el que opone mayor resistencia al flujo de corriente. Por lo tanto, el fenómeno de la difusión debe ser el proceso que controla la disolución de la aleación. Debido a la concentración del ion Br^- , esta especie puede descartarse como la especie que difunde. (Brossard, 1984b; Brolo et al., 1998) afirman que la difusión que controla el transporte de los iones Br^- del seno de la solución al electrodo es el paso que determina la velocidad en la reacción de oxidación. El paso que determina la velocidad de disolución del cobre es la difusión de la especie CuBr^+ (Hibbert et al., 1990). Por su parte (Mansfeld et al., 1994 citado en Kear et al., 2004), no definen cuál es la especie que difunde.

Por lo tanto, sólo dos especies pueden generar tal comportamiento; el ion complejo CuBr_2^- o el oxígeno. Para que el proceso de disolución se mantenga, las especies que reaccionan deben coincidir en la interfase en un proceso electroquímico. El transporte

hacia la superficie del electrodo se da por una combinación de dos fenómenos. Primero, por un proceso convectivo del seno de la solución a la parte externa de la película. Posteriormente, el reactivo debe difundir a través de esta capa para lograr la superficie del electrodo (Brossard & Raynaud, 1985). En este sentido, el ion complejo se genera en la interfase de la película (ec. 4.11) y difunde al seno de la solución, de tal suerte que el responsable del fenómeno de difusión es el oxígeno. La difusión del oxígeno en la solución dentro de los poros de la espesa capa de productos de corrosión es, parcial o completamente, el paso que limita la reacción general de corrosión (Hack & Pickering, 1991).

De acuerdo con los valores (Tabla 3.14), la transferencia de masa es quien controla la cinética del sistema, sin embargo, ésta no siempre se apegó a la relación de Levich. En la región Tafel, debido a la difusión del ion Cl^- , la densidad de corriente no fue proporcional a $w^{1/2}$, sin embargo, la densidad de corriente se incrementó con aumentos en la velocidad de rotación (Braun & Nobe, 1979). En la región de corriente límite, la corriente varía de acuerdo a $w^{1/2}$, sin embargo, esta corriente es más pequeña que la obtenida con la relación de Levich cuando el ion Cl^- es considerado como la especie electroactiva (Barcia et al., 1993).

TABLA 4.6
Parámetros Cinéticos del Sistema 90% Cu-10% Ni-Bromuro de Litio 50%
Condiciones Estáticas y Dinámicas

Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Velocidad (rpm)	E_{corr} (mV _{Ag/AgCl})	$i_0 \times 10^5$ (A/cm ²)	$D_{\text{O}_2} \times 10^5$ (cm ² /s)	$k_0 \times 10^8$ (cm/s)	δ (μm)
25	0.3	-	-373.1	2.98	-	3.5	-
	2	-	-434.9	1.2	0.149	0.5	1.14
	4	-	-472.1	1	0.123	0.4	1.89
	-	680	-363.6	12.79	-	15	-
	-	972	-458.3	14.5	0.218	6.8	10.9
	-	1,264	-280.4	57.17	-	67.3	-
45	0.3	-	-387.3	10.75	-	12.6	-
	2	-	-420.9	4.8	1.53	2.2	3.44
	4	-	-435.7	4.7	0.675	2.2	2.33
	-	476	-402.9	18.65	65.8	21.9	98.1
	-	680	-355.8	13.84	-	16.3	-
	-	884	-344.5	16.13	-	18.9	-
60	0.3	-	-381.9	23.22	611.2	27.3	1,284.20
	2	-	-469.2	2.32	-	1	-
	4	-	-495.5	2.17	-	1	-
	-	380	-361	36.34	-	42.7	-
	-	543	-501.7	8.1	1.83	3.8	26.9
	-	706	-534.5	5.14	-	2.4	-

El coeficiente de difusión del oxígeno (Tabla 4.6) se determinó para aquellas condiciones que siguen la relación anterior, de acuerdo con la siguiente ecuación (Bard & Faulkner, 1980; Barsoukov & Macdonald, 2005):

$$D_{O_2} = \left[\frac{RT}{\sigma n^2 F^2 \sqrt{2} C_{O_2}} \right]^2 \quad (4.24)$$

El espesor de la película, en condiciones estáticas, se determinó de acuerdo con la siguiente ecuación (Bard & Faulkner, 1980):

$$\delta = \frac{n F D_{O_2} C_{O_2}^*}{i_L} \quad (4.25)$$

En condiciones de flujo, el espesor se determinó con la siguiente ecuación:

$$\delta = 1.61 D_{O_2}^{1/3} w^{-1/2} \gamma^{1/6} \quad (4.26)$$

4.4.2 Rapidez de disolución aleación 90% Cobre-10% Níquel

Según datos (Tabla 3.16), en el rango de temperatura y condiciones estáticas, el ambiente es más adverso para la aleación en el primer periodo de exposición. Conforme transcurre el tiempo, las condiciones se tornan más favorables; este comportamiento probablemente es debido a la barrera que se forma con los productos de corrosión, los cuales gradualmente van cubriendo la superficie del electrodo. No obstante el desarrollo de procesos de corrosión por picado, que se observan bajo diferentes condiciones (Figs. 3.32(a) a 3.37(a)), la R_p determinada por diferentes medios, salvo dos excepciones, son muy similares.

En condiciones de flujo, de manera general los resultados obtenidos por medio de las tres técnicas son semejantes. Sin embargo, la técnica del ruido de manera sistemática arroja valores más grandes. En este sentido, las diferencias más significativas se presentan a 45 °C en los niveles superiores de velocidad, a 884 rpm se observa una resistencia de $3.2 \times 10^6 \Omega$, estos valores son muy superiores a los determinados con LPR e impedancia.

Un comportamiento parecido, también es observado en los resultados obtenidos con la bomba de calor (Tabla 3.17). Tal parece que la técnica del ruido en un proceso de corrosión uniforme observa un comportamiento bastante aceptable. Sin embargo, conforme la superficie del electrodo se va recubriendo la técnica empieza a mentir. En

este sentido, LPR e impedancia, en los niveles superiores de velocidad, arrojan valores semejantes.

La velocidad de corrosión se determina de acuerdo con los valores de R_p reportados (Tabla 3.16) y el empleo de la ecuación de Stern-Geary (ec. 1.27). Los resultados, salvo los obtenidos a 1,264 rpm, muestran i_{corr} muy semejantes Tabla 4.7.

TABLA 4.7
Densidad de Corrente de Corrosión en Condiciones Estáticas y Dinámicas
Determinada con Diferentes Técnicas para el Sistema 90% Cu-10% Ni-LiBr 50%

Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Velocidad (rpm)	E_{corr} (mV _{Ag/AgCl})	R_n ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	LPR ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Z_f ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	i_{corr} (B=0.026)		
							($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) _(Rn)	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) _(LPR)	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) _(Zf)
25	0.3	-	-373.1	4,283	7,366	4,412	6.066	3.528	5.893
	2	-	-434.9	37,244	24,977	34,002	0.698	1.04	0.765
	4	-	-472.1	32,637	113,789	16,450	0.796	0.228	1.58
	-	680	-363.6	13,905	9,375	7,382	1.869	2.77	3.522
	-	972	-458.3	20,527	18,092	29,918	1.266	1.44	0.869
	-	1,264	-280.4	6,613	649	881	3.929	40	29.5

La unidad de ingeniería más común para medir la velocidad de penetración es la milésima por año (mpy) (Schweitzer, 2003). Una milésima de penetración por año es igual a una pérdida de espesor de 1×10^{-4} pulgadas. Velocidades de corrosión menores a 1 mpy generalmente se consideran excelentes. Se considera que $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ equivale aproximadamente a 0.5 mpy para un amplio rango de materiales estructurales incluyendo aleaciones a base de cobre.

La velocidad de disolución en mpy para la aleación 90% Cu-10% Ni en la solución de LiBr (Tabla 4.8) se determina de acuerdo con la ecuación 4.27.

$$\text{mpy} = \frac{129(\text{ma})(i_{corr})}{n\rho} \quad (4.27)$$

donde:

mpy = velocidad de penetración (milésimas/año)

ma = masa atómica (g), 69 g (90% Cu-10% Ni)

i_{corr} = densidad de corriente de corrosión (mA/cm^2)

ρ = densidad (g/cm^3), 8.94 (90% Cu-10% Ni),

(Schackelford & Alexander, 2001)

n = número de electrones perdidos por átomo oxidado

Por lo que respecta al número de electrones involucrados, éste dependerá del proceso de disolución, de acuerdo con las ecuaciones 4.5 y 4.19, del cobre y níquel respectivamente, así como de las condiciones del sistema.

TABLA 4.8
Velocidad de Corrosión Condiciones Estáticas y Dinámicas
Aleación 90% Cu-10% Ni en Solución de Bromuro de Litio 50%

Temperatura (°C)	Tiempo		E_{corr}	Z_f	$i_{corr} \times 10^3$	
	(h)	rpm	(mV _{Ag/AgCl})	($\Omega \cdot cm^2$)	(mA/cm ²)	mpy
25	0.3		-373.1	4,412	5.893	1.67
	2	0	-434.9	34,002	0.765	0.761
	4		-472.1	16,450	1.58	0.629
	-	680	-363.6	7,382	3.522	1
	-	972	-458.3	29,918	0.869	0.346
	-	1,264	-280.4	881	29.5	8.39
45	0.3		-387.3	6,176	4.209	1.2
	2	0	-420.9	21,222	1.225	0.487
	4		-435.7	22,991	1.13	0.45
	-	476	-402.9	17,409	1.493	0.425
	-	680	-355.8	1,372	18.95	5.39
	-	884	-344.5	1,099	23.65	6.73
60	0.3		-381.9	5,288	4.92	1.39
	2	0	-469.2	63,291	0.41	0.163
	4		-495.5	28,732	0.9	0.358
	-	380	-361	4,109	6.33	1.8
	-	543	-501.7	9,668	2.69	1.07
	-	706	-534.5	5,527	4.7	1.87

4.4.3 Observaciones

Como se ha podido observar en el desarrollo de este trabajo, el oxígeno juega un papel fundamental en el comportamiento de estos materiales, (Tabla 4.9). Sin embargo, el desempeño de los aceros, sobre todo los inoxidable, cambia sensiblemente al variar la concentración de este elemento en la solución. En presencia del agente oxidante, sobre todo en las soluciones más diluidas, estos materiales pasivan de manera espontánea formando películas más compactas, sin embargo, como se puede apreciar en los diagramas esta situación no siempre es favorable ya que bajo ciertas condiciones el potencial mixto se establece prácticamente en la región transpasiva por lo que el material puede disolverse activamente o bien desarrollar un proceso de corrosión por picado.

Por otro lado, en ausencia de oxígeno los aceros inoxidable 304 y 316 se corroen por activación en el dominio del electrodo de hidrógeno, el cual, como se puede observar no tiene la capacidad para promover el estado pasivo en los metales desaprovechando de esta manera sus cualidades y capacidades pasivantes comportándose, en tales circunstancias, como un acero ordinario.

TABLA 4.9
Densidad de Corriente de Corrosion Promedio Celdas Electroquimicas

	Bromuro de Litio (% en peso)								
	40			53			60		
	Oxígeno			Oxígeno			Oxígeno		
	presencia	ausencia	general	presencia	ausencia	general	presencia	ausencia	general
	$(\mu A/cm^2)$			$(\mu A/cm^2)$			$(\mu A/cm^2)$		
Acero al carbon	2.48	9.45	5.97	1.04	3.54	2.29	1.83	2.65	2.18
Acero inox. 304	0.57	1.64	1.11	0.25	0.98	0.62	1.47	0.83	1.15
Acero inox. 316	0.6	1.25	0.93	0.65	0.86	0.75	0.43	0.91	0.67
Cobre	32.3	16.37	24.33	7.46	10.78	9.54	23.04	13.7	18.37
90% Cu-10% Ni	2.65	1.56	2.1	1.12	0.82	0.97	0.1	0.73	0.41

El acero inoxidable, de manera general, presenta las velocidades de disolución más pequeñas, sobre todo en presencia de oxígeno, prácticamente en todas las condiciones analizadas. Sin embargo, debido a lo sensible del potencial mixto, el cual no siempre cae en el rango pasivo, no presentar un buen carácter de repasivación, pero sobre todo su tendencia natural al picado, proceso estimulado por la presencia de iones Br^- (Schütze, 2000), hacen de este material un elemento estructural poco atractivo en un ambiente de esta naturaleza.

Por otra parte, comparado con el acero al carbón, el acero inoxidable es mal conductor del calor. El acero 304, por ejemplo, a 100 °C presenta una conductividad de tan solo el 28% comparado con el acero al carbón. Esto ocasiona un incremento en la temperatura del metal, provocando expansión térmica y esfuerzo o tensión. Los aceros austeníticos se expanden aproximadamente el doble que el acero al carbón (Schweitzer, 2003); este comportamiento, a temperaturas mayores de 60 °C, los hace particularmente sensibles al stress corrosion-cracking (SCC) en este sentido, el pH juega un papel importante (Itzhak & Greenberg, 1999).

Por lo que respecta al acero al carbón, éste no solo es sensible a la influencia del agente oxidante, sino también a la evolución de hidrógeno; las condiciones más adversas se presentan en el dominio de este electrodo. Sin embargo, a diferencia del acero inoxidable, el acero al carbón pasiva, debido a un gradiente termodinámico, en el dominio del electrodo de hidrógeno. Este comportamiento se aprecia mejor en los sistemas con menor concentración de oxígeno, ya que en presencia del mismo el metal se disuelve de manera activa presentando el desarrollo de procesos de corrosión por picado.

Contrario a lo que se afirma este metal es sensible a la corrosión por picado, inclusive cediendo ante este fenómeno en condiciones más activas que el observado en el acero inoxidable.

La presencia de nitratos en la celda provoca un desplazamiento del potencial mixto del sistema en dirección noble, lo que pone de manifiesto el carácter oxidante de esta sustancia.

Sin embargo, una transición activo-pasiva en el sistema es poco probable debido a que el potencial de pasivación del acero al carbón por adsorción se desarrolla en una región muy noble y los nitratos no poseen un potencial redox para tal efecto. El proceso de pasivación en este sistema es debido a un gradiente termodinámico o sea a la formación de un óxido verdadero que forme una barrera para la difusión.

Los principales productos de reacción del acero al carbón en la solución de LiBr son el Fe_3O_4 y el Fe_2O_3 . En las proximidades del potencial de corrosión, el compuesto más abundante en la celda es la magnetita, la cual como se puede observar no posee buenas características protectoras.

Debido a su composición, la película tiene gran afinidad por los nitratos; esta es la razón por la cual la velocidad de disolución del metal se incrementa de manera importante (Tabla 3.12), favoreciendo de manera indirecta a la fracción catódica (Tabla 4.1).

Contrario a lo que afirman (Uhlig & Revie, 1985) no se aprecia un carácter depolarizante en esta sustancia.

Conforme el potencial se desplaza en dirección noble, la presencia del ion Fe^{3+} se vuelve más importante. Esta especie muestra poca afinidad por los nitratos permitiéndoles adsorberse con mayor facilidad en la película. Esta situación, dificulta la absorción de los iones Br^- propiciando de esta manera que el potencial de picado se desplace en dirección noble (Fig. 3.22).

Conforme se incrementa la temperatura, el proceso de adsorción de los nitratos en la película mejora ya que disminuye de manera importante la densidad de corriente de intercambio del hidrógeno. Sin embargo, este hecho no es suficiente para inhibir el proceso de disolución del metal.

El acero al carbón, al igual que el acero inoxidable, manifiesta sensibilidad al proceso de corrosión por picado, bajo todas las condiciones analizadas.

El metal que se muestra más vulnerable en presencia del ion Br^- es el cobre. Este comportamiento se debe principalmente al hecho de que el potencial mixto del sistema se establece, prácticamente en todo el rango de temperatura y concentración, en el

dominio del potencial de oxígeno (Tabla 3.8). El cobre virtualmente es inerte si el oxígeno es removido del sistema (Talbot D. & Talbot J., 1998), esta afirmación se confirma con el comportamiento que observa el metal a 25 °C en la solución más concentrada dejando en claro que la evolución de hidrógeno no forma parte de su termodinámica de disolución.

La presencia de molibdatos en la celda provoca un efecto contrario al esperado con su incorporación ya que la velocidad de disolución del metal se incrementa en forma considerable (Tabla 3.13).

Con su presencia esta especie modifica la cinética del proceso en ambas fracciones, la catódica (Figs. 3.23(a) y (b)) al parecer es la más sensible a la presencia de esta especie. En presencia de oxígeno, se observa un proceso sinérgico provocando un incremento de aproximadamente dos unidades logarítmicas en la corriente, en ausencia del mismo el efecto es menor pero no por ello menos significativo. Este comportamiento refleja el carácter depolarizante de esta sustancia (ec. 4.13). Su efecto, a pesar de presentar una capacidad oxidante menor, comparada con los nitratos, se observa principalmente en el cambio de β_c .

Por otro lado, (Roberge, 2000) menciona que un desplazamiento del potencial de corrosión en dirección noble indica principalmente un retraso en el proceso anódico; sin embargo, esta afirmación es insuficiente. A pesar que la fracción anódica reacciona de manera más discreta a la influencia del inhibidor a 25 °C, por ejemplo, en ausencia del inhibidor el potencial mixto de la celda se establece en una zona de inmunidad para el metal. Con la adición del agente oxidante la celda, en los tres niveles de concentración, se polariza en promedio 79 mV este comportamiento supondría de acuerdo con la afirmación anterior que la disolución del metal se ha inhibido. Sin embargo, la corriente de intercambio anódica (Tabla 4.4) indica lo contrario, en estas condiciones esta corriente inclusive es mayor que la densidad de corriente de corrosión en ausencia del agente inhibidor. Por tal motivo se puede afirmar que los molibdatos no solo no inhiben el proceso sino que lo promueven afectando ambas fracciones. Los molibdatos inhiben la corrosión de metales como el cobre y sus aleaciones (Sastri, 1998).

Pretender pasivar un metal que no posee las características para generar una transición activo-pasiva con un agente de bajo perfil oxidante como los molibdatos es un error. El cobre como tal no posee las características para generar una transición activo-pasiva.

Para proteger un metal como el cobre es necesario establecer condiciones para la formación de productos de corrosión que formen adherencia en el metal. Normalmente,

el responsable de proteger al cobre en una solución acuosa es el óxido cuproso (Cu_2O), el cual, en estas circunstancias, se podría formar por hidrólisis de la capa de CuBr , en tales condiciones los molibdatos tendrían mayor participación en el proceso de pasivación del metal, como lo hacen con el acero 316. Sin embargo, no se presentan las condiciones termodinámicas en la celda para que tal proceso se lleva a cabo.

Una de las ventajas que ofrece la aleación 90/10 es la de establecer el potencial mixto de la celda en una zona de inmunidad para el cobre. En la solución más diluida, esta cualidad no se aprecia debido a que el potencial mixto se establece en el dominio del electrodo de oxígeno.

Conforme se incrementa la concentración de LiBr el potencial de corrosión no solo se establece en la región de inmunidad sino también en el dominio del electrodo de hidrógeno. En la solución de mayor concentración, en tres condiciones, el metal muestra un desempeño excelente (Tabla 3.9). En tal situación la aleación muestra un comportamiento muy superior al observado en los aceros inoxidable.

Resistencias a la transferencia de carga pequeñas muestran una cinética de reacción relativamente fácil en el metal, este comportamiento se aprecia en condiciones estáticas, pero sobre todo en condiciones dinámicas (Tabla 3.14). Esta condición por si sola sería preocupante, sin embargo, como se puede apreciar en el circuito equivalente (Fig. 3.26) existe una interdependencia entre esta resistencia y la transferencia de masa. Bajo todas las condiciones analizadas el efecto del proceso difusivo es por mucho el paso más lento del sistema; por tal motivo al ser el paso limitante es quien controla finalmente el proceso de disolución.

Si se toma como referencia el criterio de los mpy (Tabla 4.8) se puede observar que en general el desempeño de este metal es excelente.

Las condiciones menos favorables se presentan en el primer periodo de exposición en condiciones estáticas; a 25 y 45 °C, en condiciones dinámicas, en los niveles superiores de flujo. Esta situación en las condiciones de operación de una bomba de calor debe cambiar favoreciendo el desempeño del metal.

Por otro lado, la aleación puede trabajar sin problema a velocidades de flujo de 3.1 m/s y temperaturas de 150 °C (Schweitzer, 2003b), es una de las aleaciones más resistentes al stress corrosion cracking (SCC) (Schweitzer, 1989, 2003).

Posee, además, excelentes propiedades físicas, químicas y mecánicas que le permiten adaptarse a diferentes condiciones de operación (Kutz, 2002; Othmer, 2004).

Este metal es relativamente barato, como elemento estructural estéticamente es atractivo. Muestra buena conductividad térmica y una resistencia eléctrica más baja que la observada en la aleación 70/30 y el acero; estas características hacen de la aleación 90/10 un elemento estructural competitivo y eficiente en los procesos de transferencia de calor (Copper-Nickel Alloys in Marine Environment).

CAPITULO No. 5

Conclusiones

- ✓ Las condiciones más adversas para los cinco metales, en presencia y en ausencia de oxígeno, se presentan en la solución más diluída.
- ✓ Los metales más vulnerables en presencia del ion Br^- son el cobre y el acero al carbón.
- ✓ El acero inoxidable 304, en la solución de bromuros se comportó mejor que el acero inoxidable 316 desarrollando corrientes de pasivación más pequeñas y estableciendo el potencial de picado en zonas más nobles.
- ✓ De manera consistente, los aceros exhiben un comportamiento mejor en presencia de oxígeno; por el contrario, el cobre y la aleación 90/10 se comportan mejor en condiciones reductoras, sin embargo, en estas condiciones el cobre establece el potencial mixto en el dominio del electrodo de oxígeno; además, los bromuros facilitan la hidrólisis del cobre acelerando su cinética.
- ✓ Conforme la solución se ve más concentrada, el comportamiento de la aleación 90/10 es mejor que el observado en los aceros inoxidables, en presencia y ausencia del agente oxidante.
- ✓ En la disolución del cobre, los molibdatos actúan acelerando el proceso; en la fracción anódica, promueven el incremento de la densidad de corriente de intercambio, en la parte catódica actúan como depolarizadores combinándose con los protones aceleran el proceso de disolución.
- ✓ En la disolución del acero al carbón, los nitratos al manifestar afinidad por el ion Fe^{2+} no permiten la pasivación del metal, promoviendo de manera indirecta el proceso catódico, incrementando la densidad de corriente de intercambio para la evolución de hidrógeno
- ✓ En condiciones reductoras los aceros se corroen bajo un proceso por activación, normalmente con evolución de hidrógeno, por lo que no se aprovechan sus propiedades pasivas; en cambio, en ambientes oxidantes las probabilidades de desarrollar procesos de corrosión por picado son muy altas.
- ✓ Se determinaron parámetros que permiten estimar con un alto grado de confiabilidad la cinética de disolución de los metales bajo diferentes condiciones de operación.

- ✓ La sonda utilizada para monitorear el comportamiento del cuproníquel en la bomba de calor manifestó sensibilidad a los cambios de operación en el equipo; reflejando fielmente variaciones en el mecanismo de disolución y en la cinética del sistema cuando se utilizó con la técnica del ruido electroquímico, lo que puso de manifiesto que no es necesario alcanzar el potencial de picado para que éste se manifieste en el sistema.
- ✓ De acuerdo con los datos obtenidos por medio de la impedancia se propone un mecanismo de disolución para el cuproníquel en la solución de bromuro de litio en condiciones similares a las encontradas en una bomba de calor. El circuito equivalente propuesto exhibe una interdependencia de los procesos de transferencia de carga y masa, siendo el factor que controla el proceso, la difusión del oxígeno en el sistema.
- ✓ Se lleva a cabo una estimación de la velocidad de disolución de la aleación 90/10, utilizando diferentes técnicas electroquímicas, tanto a nivel laboratorio como en planta piloto; los resultados obtenidos en laboratorio son similares; de acuerdo con éstos el sistema cuproníquel bromuro de litio, observa un comportamiento bastante aceptable por lo que debe ser considerado para futuras investigaciones como una alternativa confiable en el diseño de una bomba de calor por absorción.

Apéndices

Apéndice A

Cálculo de la velocidad de rotación del electrodo

Un caudal de $15.25 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ de solución de bromuro de litio al 50% pasa por una tubería de $1.27 \times 10^{-2} \text{ m}$ de diámetro en el generador de la bomba de calor. En estas condiciones se determina un número de Reynolds (Re) de 1195.5 de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{Re} = \frac{V D}{\nu} \quad (\text{A1})$$

donde:

V = Velocidad lineal del fluido, m s^{-1}
D = Diámetro interno de la tubería, m
 ν = viscosidad cinemática, $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$

La viscosidad cinemática se determina con la siguiente ecuación:

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (\text{A2})$$

donde:

μ = viscosidad dinámica, $\text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$
 ρ = densidad, kg m^{-3}

La densidad de la solución se calcula de acuerdo con la ecuación C1, y la viscosidad dinámica con la ecuación C2.

La velocidad de rotación equivalente se determina con la siguiente ecuación:

$$w = \frac{\text{Re } \nu}{r^2} \quad (\text{A3})$$

donde:

w = velocidad de rotación, rpm
r = radio del electrodo, cm

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla A1

Tabla A1
Propiedades Físicas Solución LiBr 50%
y Velocidad de Rotación del Electrodo

Temperatura (°C)	Densidad (kg m^{-3})	Viscosidad		Velocidad rpm
		Dinámica (cp)	Cinemática ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	
25	1,518	3.2545	0.0212	971.2
45	1,525	2.2695	0.0148	679.5
60	1,530	1.803	0.0119	542.3

Apéndice B

Cálculo de la energía libre de Gibbs

Cálculo de la capacidad calorífica C_p^0 (Heng & Johnston, 1952; Dean, 1989) en función de la temperatura absoluta para sustancias puras, CuBr

$$C_p^0 = 49.898 + 0.0169 T - 1.769 \times 10^{-6} T^{-2} \quad (B1)$$

El método para determinar la capacidad calorífica C_p^0 de la especie iónica, Br^- es el propuesto por (Criss & Cobble, 1964; Taylor, 1978) para $T < 200$ °C, valores de entropía absoluta y el valor de los parámetros: $a = -0.37$ y $b = 0.0055$.

$$C_p^0 = \left[(4.186 a + b S_{(298 K)}^0) (T_2 - 298.16) \right] / \ln(T_2 / 298.16) \quad (B2)$$

Cálculo de la energía libre de Gibbs en el rango de temperatura

$$G_{(T)}^0 = G_{(298 K)}^0 + (C_p^0 - S_{(298 K)}^0) (T_2 - 298.16) - C_p^0 T_2 \ln \left(\frac{T_2}{298.16} \right) \quad (B3)$$

Cálculo del potencial de equilibrio E^0 para la reacción de disolución del cobre



$$E_{(T)}^0 = \frac{-\Delta G^0}{n F}; (V_{(SHE)}) \quad (B5)$$

Cálculo del potencial de la ecuación B4

$$E_{(T)} = E_{(T)}^0 + 0.0591 \log \left(\frac{1}{Br^-} \right) \quad (B6)$$

donde Br^- es la actividad del ion bromuro

Apéndice C

Propiedades fisicoquímicas del par $H_2O-LiBr$ (Torres Merino, 1997)

Cálculo de la densidad de la solución de LiBr en función de la densidad del agua, ecuación d' Alefeld

$$\rho_{(X_{sol}, T_{sol})} = \frac{\rho_{H_2O}(T_{sol})}{2} \left[\exp(0.012 X_{sol}) + \exp \left(\left(0.842 + 1.6414 \times 10^{-3} T_{sol} \right) \left(\frac{X_{sol}}{100} \right)^2 \right) \right] \quad (C1)$$

donde:

$\rho_{H_2O}(T_{sol})$, densidad del agua a la temperatura de la solución, ($Kg m^{-3}$)

$\rho(X_{\text{sol}}, T_{\text{sol}})$, densidad de la solución, (Kg m^{-3})

X_{sol} , (% en masa LiBr)

Rango de dominio: $40\% \leq X_{\text{sol}} \leq 75\%$, $0 \text{ }^\circ\text{C} \leq T_{\text{sol}} \leq 190 \text{ }^\circ\text{C}$

Cálculo de la viscosidad dinámica μ , ecuación d' Alefeld

$$\mu = \exp \left[A_1 + \frac{A_2}{T_{\text{sol}}} + A_3 \cdot \ln T_{\text{sol}} \right] \quad (\text{C2})$$

donde:

$$A_1 = -494.122 + 16.3967 X_{\text{sol}} - 0.14511 X_{\text{sol}}^2$$

$$A_2 = 28606.4 - 934.568 X_{\text{sol}} + 8.52755 X_{\text{sol}}^2$$

$$A_3 = 70.3848 - 2.35014 X_{\text{sol}} + 0.0207809 X_{\text{sol}}^2$$

μ , cp

T_{sol} , K

X_{sol} , (% en masa LiBr)

dominio: $45\% \leq X_{\text{sol}} \leq 65\%$; $30 \text{ }^\circ\text{C} \leq T_{\text{sol}} \leq 210 \text{ }^\circ\text{C}$

Apéndice D

Cálculo de la actividad de la solución $\text{H}_2\text{O-LiBr}$

El modelo para calcular la actividad de electrolitos fuertes en solución acuosa es el propuesto por (Meissner et al., 1972; Kusik & Meissner, 1972; Meissner & Tester, 1972). El cálculo del coeficiente de actividad para una solución de un electrolito fuerte a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ es el siguiente

$$\Gamma^0 = \left[1 + B (1 + 0.1 I)^q - B \right] \Gamma^* \quad (\text{D1})$$

con

$$B = 0.75 - 0.065 q \quad (\text{D2})$$

$$\log \Gamma^* = \frac{-5107 \sqrt{I}}{(1 + C \sqrt{I})} \quad (\text{D3})$$

$$C = 1 + 0.055 q \exp(-0.023 I^3) \quad (\text{D4})$$

donde Γ^0 es el coeficiente de actividad reducida de la solución pura a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, q es el parámetro de Meissner ($q = 7.27$ para el LiBr); I es la fuerza iónica del electrolito

$$I = \frac{\sum m_i Z_i^2}{2} = m_{\text{LiBr}} \quad (\text{D5})$$

Z es el número de cargas sobre el cation o el anion ($Z = 1$ para LiBr)

El coeficiente de actividad iónica media para la solución LiBr-H₂O

$$\gamma_{\pm} = (\Gamma^{\circ})^{Z_+ Z_-} = \Gamma^{\circ} \quad (D6)$$

Finalmente la actividad de la solución LiBr esta dada por la expresión

$$a_{(\text{LiBr})} = \frac{m_{\text{LiBr}}}{m^{\circ}} \gamma_{\pm} \quad (D7)$$

donde m° es la molalidad estándar de la solución (1 mol LiBr/ Kg H₂O)

El cálculo del parámetro de Kusik-Meissner (Kusik & Meissner, 1978) para la temperatura t en °C es con la siguiente ecuación

$$q_t = (a q_{(25)} + b^*) (t - 25) + q_{(25)} \quad (D8)$$

donde $a = -0.005$ y $b^* = 0.0085$

Bibliografía

- Aben T. & Tromans D. (1995). Anodic Polarization Behavior of Copper in Aqueous Bromide and Bromide/Benzotriazole Solutions. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 142, No. 2, (February 1995), pp. 398-404
- Anderko A. & Young R. D. (2000). Model for Corrosion of Carbon Steel in Lithium Bromide Absorption Refrigeration Systems. *Corrosion*, Vol. 56, No. 5, pp. 543-555
- Annual Book of ASTM Standards. (1999). *Metal Test Methods and Analytical Procedures*, Vol. 03.02, Section 3, Metal Corrosion, pp. 467-477, United States of America
- Bacarella A. L. & Griess Jr. J. C. (1973). The Anodic Dissolution of Copper in Flowing Sodium Chloride Solutions between 25 °C and 175 °C. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 120, No. 4, (April 1973), pp. 459-465
- Bailar J. C. & Jr Urbana. (1973). *Comprehensive Inorganic Chemistry Vol 1*, Pergamon Press Ltd, 0-08-017275-X, First Edition. Printed in Great Britain by a Wheaton & Co., Exeter
- Barcia O. E., Mattos O. R., Pebere N. & Tribollet B. (1993). Mass-Transport Study for the Electrodeposition of Copper in 1 M Hydrochloric Acid Solution by Impedance. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 140, No. 10, (October 1993), pp. 2825-2832
- Bard A. J. & Faulkner L. R. (1980). *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., 0-471-04372-9, published in the United States of America simultaneously in Canada
- Barsoukov E. & Macdonald J. Ross. (2005). *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications* (second edition), Wiley-Interscience. A John Wiley & Sons, Inc., Publication, 0-471-64749-7, Hoboken, New Jersey. Published simultaneously in Canada
- Beccaria A. M. & Crousier J. (1989). Dealloying of Cu-Ni alloys in natural sea water. *Br. Corros. J.*, Vol. 24, No. 1, (March 1988), pp. 49-52
- Bellezze T., Roventi G. & Fratesi R. (2004). Electrochemical Characterization of Three Corrosion-Resistant Alloys after Processing for Heating-Element Sheathing. *Electrochimica Acta*, Vol. 49, pp. 3005-3014
- Blasco-Tamarit E., Igual-Muñoz A. & García-Antón J. (2007). Galvanic corrosion of high alloyed austenitic stainless steel welds in LiBr systems. *Corrosion Science*, Vol. 49, pp. 4452-4471
- Blasco-Tamarit E., Igual-Muñoz A., García Antón J. & García-García D. (2006). Effect of Aqueous LiBr Solution on the Corrosion Resistance and Galvanic Corrosion of an Austenitic Stainless Steel in Its Welded and non-Welded Condition. *Corrosion Science*, Vol. 48, pp. 863-886
- Bockris J. O'M, Reddy A. K. N. & Gamboa-Aldeco Maria. (2000). *Modern Electrochemistry Fundamentals of Electrode Processes, Vol. 2A* (second edition), Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 0-306-46166-8 (Hardbound), 0-306-46167-6 (paperbound), Printed in the United States of America
- Bond A. P. (1973). Effects of Molybdenum on the Pitting Potentials of Ferritic Stainless Steels at Various Temperatures. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 120, No. 5, pp. 603-606
- Braun M. & Nobe K. (1979). Electrodeposition Kinetics of Copper in Acidic Chloride Solutions. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 126, No. 10, (October 1979), pp. 1666-1671

- Brolo A. G., Temperini M. L. A. & Agostinho S. M. L. (1998). Copper dissolution in bromide medium in the absence and presence of hexamethylenetetramine (HMTA). *Electrochimica Acta*, 44, (April 1998), pp. 559-571
- Brossard L. (1984). Potentiodynamic Investigation of Copper in LiCl Solutions. *Corrosion*, Vol. 40, No. 8, (August 1984), pp. 420-425
- Brossard L. (1984). Potentiodynamic Investigation of Copper in the Presence of Bromide Ions. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 131, No. 8, (1984), pp. 1847-1849
- Brossard R. L. & Raynaud G. M. (1985). Influence of Temperature on copper bromide formation and dissolution. *Can. J. Chem.*, Vol. 63, (April 1984), pp. 720-724
- Carroll W. M. & Lynskey E. E. (1994). A Crevice-Free Electrode Assembly for the Determination of Reproducible Breakdown Potentials for Stainless Steels in Halide Environments. *Corros. Sci.*, Vol. 36, No. 9, pp. 1667-1678
- Cooper R. S. & Bartlett J. H. (1958). Convection and Film Instability, Copper Anodes in Hydrochloric Acid. *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 105, No. 5, (March 1958), pp.109-116
- Copper-Nickel Alloys in Marine Environments*, available from, http://www.copper.org/applications/cuni/visual_overview/full-text.htm
- Cottis R. & Turgoose S. (1999). *Electrochemical Impedance and Noise, Corrosion Testing Made Easy*, B. C. Syrett Series Editor, Manchester England
- Criss C. M. & Cobble J. W. (1964). The Thermodynamic Properties of High Temperature Aqueous Solutions. IV. Entropies of the ions up to 200 °C and the Correspondence Principle. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 86, (December 1964), pp. 5385-5401
- Crundwell F. K. (1992). The Anodic Dissolution of Copper in Hydrochloric Acid Solutions. *Electrochimica Acta*, Vol. 37, No. 15, (April 1992), pp. 2707-2714
- Crundwell F. K. (1991). The Anodic Dissolution of 90% Copper-10% Nickel alloy in Hydrochloric Acid Solution. *Electrochimica Acta*, Vol. 36, No. 14, (February 1991), pp. 2135-2141
- Davis J. R. (Davis & Associates). (March 2001). *Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance*, ASM International, 0-87170-700-4, United States of America
- Dean John A. (1989). *Manual de Química Lange* (Decimotercera Edición), McGraw-Hill, 13ª edición, 968-422-087-1 (obra completa) Tomo IV, paginas, 9-20, 9-106, 9-107, 9-118 Impreso en México
- Deslouis C., Mattos O. R., Musiani M. M. & Tribollet B. (1993). Comments on Mechanism of copper electrodisolution in chloride media. *Electrochimica Acta*, Vol. 38, No. 18, (July 1993), pp. 2781-2783
- Deslouis C., Tribollet B., Mengoli G. & Musiani M. M. (1988). Electrochemical behaviour of copper in neutral aerated chloride solution. I Steady-State investigation. *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 18, (October 1987), pp. 374-383
- Deslouis C., Tribollet B., Mengoli G. & Musiani M. M. (1988). Electrochemical behaviour of copper in neutral aerated chloride solution. II Impedance investigation. *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 18, (October 1987), pp. 384-393

- Dhar H. P., White R. E., Darby R., Cornwell L. R., Griffin R. B. & Burnell G. (1985). Corrosion Behavior of 70Cu-30Ni Alloy in 0.5 NaCl and in Synthetic Seawater. *Corrosion*, Vol. 41, pp.193-196
- Eden D. A. & Rothwell A. N. (1992). "Electrochemical Noise Data: Analysis Interpretation and Presentation", Paper 292, "Corrosion'92", NACE 1992
- Eden D. A. (1998). "Electrochemical Noise the First Two Octaves" Paper 386, "Corrosion '98", NACE 1998
- Eden D. A., John D. G. & Dawson J. L. (1992). *U. S. Patent No 5,139,627*, (August 1992)
- Efird K. D. (1975). Potential-pH Diagrams for 90-10 and 70-30 Cu-Ni in Sea Water. *Corrosion*, Vol. 31, No. 3, (March 1975), pp. 77-83
- Elsner C. I., Salvarezza R. C. & Arvia A. J. (1988). The Influence of Halide Ions at Submonolayer Levels on the Formation of Oxide Layer and Electro-dissolution of Copper in Neutral Solutions. *Electrochimica Acta*, Vol. 33, No. 12, (May 1988), pp. 1735-1741
- Feller H. G. & Uhlig H. H. (1960). Relation of Electron Configuration to Passivity in Cr-Ni-Fe Alloys. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 107, No. 11, pp. 864-868
- Flitt H. J. & Schweinsberg D. P. (2005). A Guide to Polarisation curve interpretation: deconstruction of experimental curves typical of the Fe/H₂O/H⁺/O₂ corrosion system. *Corros. Sci.*, 47, (February 2005), pp. 2125-2156
- Fontana M. G. & Greene N. D. (1978). *Corrosion Engineering* (second edition), McGraw-Hill Book Company, 0-07-021461-1, Printed in the United States of America
- Furlong J. W. (1994). *The Air Pollution Consultante* 11-12, pp. 1.12-1.14
- Guiñón J. L., García-Antón J., Pérez-Herranz V. & Lacoste G. (1994). Corrosion of Carbon Steels, Stainless Steels, and Titanium in Aqueous Lithium Bromide Solution. *Corrosion*, Vol. 50, No. 3, pp. 240-246
- Guo R. & Ives M. B. (1990). Pitting susceptibility of stainless steel in bromide solutions at elevated temperature. *Corrosion*, Vol. 46, No. 2, pp. 125
- Gusmano G., Montesperelli G., Pacetti S., Petite A. & D'Amico A. (1997). Electrochemical Noise Resistance as a Tool for Corrosion Rate Prediction. *Corrosion*, Vol. 53, No. 11, (November 1997), pp. 860-868
- Hack H. P. & Pickering H. W. (1991). AC Impedance Study of Cu and Cu-Ni Alloys in Aerated Salt Water. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 138, No. 3, (March 1991), pp. 690-695
- Hashimoto K., Asami K., Kawashima A., Habazaki H. & Akiyama E. (2007). The role of corrosion-resistant alloying elements in passivity. *Corros. Sci.*, Vol. 49, pp. 42-52
- Hassibi A., Navid R., Dutton R. W. & Lee T. H. (2004). Comprehensive study of noise processes in electrode electrolyte interfaces. *Journal of Applied Physics*, Vol. 96, No. 2, (April 2004), pp. 1074-1082
- Heng J. & Johnston H. L. (1952). Low Temperature Heat Capacity of Inorganic Solids XII. Heat Capacity and Thermodynamic Properties of Cuprous Bromide from 16 to 300 K. *The Journal of the American Chemical Society*, Vol. 74, (October 1952), pp. 4771-4772
- Hermas A. A., Ogura K., Takagi S. & Adachi T. (1995). Effects of Alloying Additions on Corrosion and Passivation Behaviors of Type 304 Stainless Steel. *Corrosion*, Vol. 51, No. 1, pp. 3-10

- Hibbert D. B., Richards S. & Gonzalves V. (1990). The Kinetics and Mechanism of the Corrosion of Copper in Acidified Copper (II) Bromide Solution. *Corrosion Science*, Vol. 30, No. 4/5, pp. 367-376
- Hladky K., Callow L. M. & Dawson J. L. (1980). Corrosion Rates from Impedance Measurements: An Introduction. *Br. Corros. J.*, Vol. 15, No. 1, (January 1980), pp. 20-25
- Holland F. A. (1990). *Manual sobre Tecnología de Bombas de Calor*, Publicado por el Instituto de Investigaciones Eléctricas dentro del Programa de Cooperación e Investigación entre el IIE y la Universidad de Salford
- Horvath J. & Uhlig H. (1968). Critical Potentials for Pitting Corrosion of Ni, Cr-Ni, Cr-Fe and Related Stainless Steels. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 115, No. 8, pp. 791-795
- Igual Muñoz A., García Antón J., Guiñon J. L. & Pérez Herranz V. (2004). Comparison of Inorganic Inhibitors of Copper, Nickel, and Copper-Nickels in Aqueous Lithium Bromide Solution. *Electrochimica Acta*, pp. 1-10, available online at www.sciencedirect.com
- Igual Muñoz A. J., García Antón J., Guiñon J. L. & Pérez-Herranz V. (2003). Effect of aqueous lithium bromide solutions on the corrosion resistance and galvanic behavior of copper-nickel alloys. *Corrosion*, Vol. 59, No. 1, pp. 32-41
- Igual Muñoz A. J., García Antón J., López Nuevalos S., Guiñon J. L. & Pérez-Herranz V. (2004). Corrosion Studies of Austenitic and Duplex Stainless Steels in Aqueous Lithium Bromide Solution at Different Temperatures. *Corrosion Sci.*, pp. 1
- Impedances of electrochemical systems: Terminology, nomenclature and representation-Part I: Cells with metal electrodes and liquid solutions (IUPAC Recommendations 1994) Commission on Electrochemistry*
- Irhzo A., Segui Y., Bui N. & Dabosi F. (1986). On the Conduction Mechanisms of Passive Films on the Molybdenum-Containing Stainless Steel. *Corrosion*, Vol. 42, No. 3, pp. 141-147
- Itagaki M., Hirata Y. & Watanabe K. (2003). Anodic Dissolution and Disproportional Reaction of Copper in Bromide Solution Investigated by Channel Flow Electrode. *Corros. Sci.*, Vol. 45, pp. 1023-1036
- Itzhak D. & Elias O. (1994). Behavior of type 304 and 316 austenitic stainless steel in 55% lithium bromide heavy brine environments. *Corrosion*, Vol. 50, No. 2, pp. 131-137
- Itzhak D. & Greenberg T. (1999). Galvanic Corrosion of a Copper Alloy in Lithium Bromide Heavy Brine Environments. *Corrosion*, Vol. 55, No. 8, (August, 1999), pp. 795-799
- Itzhak D., Elias O. & Greenberg V. (1996). Behavior of type 316 austenitic stainless steel under slow strain rate technique conditions in lithium bromide heavy brine environments. *Corrosion*, Vol. 52, No. 1, pp. 72-78
- Kaneko M. & Isaacs H. S. (2000). Pitting of Stainless Steel in Bromide, Chloride and Bromide/Chloride Solutions. *Corros. Sci.*, Vol. 42, pp. 67-78
- Kaneko M. & Isaacs H. S. (2002). Effects of Molybdenum on the Pitting of Ferritic and Austenitic Stainless Steels in Bromide and Chloride Solutions. *Corros. Sci.*, Vol. 44, pp. 1825-1834
- Kato C. & Pickering H. W. (1984). A Rotating Disk Study of the Corrosion Behavior of Cu-9.4Ni-1.7Fe Alloy in Air-Saturated Aqueous NaCl Solution, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 131, No. 6, (June 1984), pp. 1219-1224

- Kato C., Ateya B. G., Castle J. E. & Pickering H. W. (1980). On the Mechanism of Corrosion of Cu-9.4Ni-1.7Fe Alloy in air Saturated Aqueous NaCl Solution. I Kinetic Investigations. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 127, No. 9, (September 1980), pp. 1890-1896
- Kato C., Castle J. E., Ateya B. G. & Pickering H. W. (1980). On the Mechanism of Corrosion of Cu-9.4Ni-1.7Fe Alloy in air Saturated Aqueous NaCl Solution. II Composition of the Protective Surface Layer. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 127, No. 9, (September 1980), pp. 1897-1903
- Kear G., Barker B. D. & Walsh F. C. (2004). Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media - a critical review. *Corrosion Science*, Vol. 46, (December 2002), pp. 109-135
- Kear G., Barker B. D., Stokes K. & Walsh F. C. (2004). Electrochemical corrosion behaviour of 90-10Cu-Ni alloy in chloride media – based electrolytes. *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 34, No. 55, (January 2004), pp. 659-669
- Kear G., Barker B. D., Stokes K. R. & Walsh F. C. (2007). Electrochemistry of non-aged 90-10 copper-nickel alloy (UNS C70610) as a function of fluid flow, Part 1: Cathodic and anodic characteristics. *Electrochimica Acta*, Vol. 52, (July 2006), pp. 1889-1898
- Kelly R. G., Inman M. E. & Hudson J. L. “Analysis of Electrochemical Noise for Type 410 Stainless Steel in Chloride Solutions,” *Electrochemical Noise Measurements for Corrosion Applications*, ASTM STP 1277, Jeffery R. Kearns, John R. Scully, Pierre R. Roberge, Davis L. Reichert & John L. Dawson, Eds., American Society for Testing and Materials, 0-8031-2032-X, (1996), pp. 101-113
- King F., Litke C. D., Quinn M. J. & LeNEVEU D. M. (1995). The Measurement and Prediction of the Corrosion Potential of Copper in Chloride Solutions as a Function of Oxygen Concentration and Mass transfer Coefficient. *Corrosion Science*, Vol. 37, No. 5, (December 1994), pp. 833-851
- Kuo H. C. & Nobe K. (1978). Electrodeposition Kinetics of Iron in Chloride Solutions (Concentrated Acidic Solutions). *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 125, No. 6, pp. 853-860
- Kusik C. L. & Meissner H. P. (1972). Activity Coefficients of Strong Electrolytes in Multicomponent Aqueous Solutions. *AIChE Journal*, Vol. 18, No. 2, (March 1972), pp. 294-298
- Kusik C. L. & Meissner H. P. (1978). Electrolyte Activity Coefficients in Inorganic Processing. Fundamentals Aspects of Hydrometallurgical Processes, *AIChE Symposium Series*, Vol. 74, No. 173, (1978), pp. 14-20
- Kutz M. (2002). *Handbook of Materials Selection*, John Wiley & Sons, Inc., New York United States of America
- Leckie H. P. & Uhlig H. H. (1966). Environmental Factors Affecting the Critical Potential for Pitting in 18-8 Stainless Steel. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 113, No. 12, pp. 1262-1267
- Lee H. P. & Nobe K. (1984). Rotating Ring-Electrode Studies of Cu-Ni Alloy Electrodeposition in Acidic Chloride Solution, A Commercial Cu-Ni (90/10) Alloy. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 131, No. 6, (June 1984), pp. 1236-1243
- Lee H. P. & Nobe K. (1985). Film Formation and Current Oscillations in the Electrodeposition of Cu in Acidic Chloride Media. I Experimental Studies. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 132, No. 5, pp. 1031-1037

- Lee H. P. & Nobe K. (1986). Kinetics and Mechanisms of Cu Electrodeposition in Chloride Media. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 133, No. 10, pp. 2035-2043
- Liu G. Q., Zhu Z. Y., Ke W., Han E. H. & Zeng C. L. (2001). Corrosion Behavior of Stainless Steels and Nickel-base alloys in Acetic Acid Solutions Containing Bromide ions. *Corrosion*, Vol. 57, No. 8, pp. 730
- Lizlovs E. A. (1976). Molybdates as Corrosion Inhibitors in the Presence of Chlorides. *Corrosion*, Vol. 32, No. 7, pp. 263-266
- Mack L. P. & Nobe K. (1984). Effect of Bromide Ions on the Electrochemical Behavior of Iron. *Corrosion*, Vol. 40, No. 5, (May 1984), pp. 215-219
- Man H. C. & Gabe D. R. (1981). A Study of Pitting Potentials for Some Austenitic Stainless Steels Using a Potentiodynamic Technique. *Corros. Sci.*, Vol. 21, No. 9, pp. 713-721
- Manning P. E. & Duquette D. J. (1980). The Effect of Temperature (25-289 °C) on Pit Initiation in Single Phase and Duplex 304L Stainless Steel in 100 ppm Cl⁻ Solution. *Corrosion Sci.*, Vol. 20, pp. 597-610
- Mansfeld F. & Sun Z. (1999). Technical Note: Localization Index Obtained from Electrochemical Noise Analysis. *Corrosion*, Vol. 55, No. 10, (October 1999), pp. 915-918
- Mansfeld F. & Uhlig H. H. (1970). Effect of Electron Donor and Acceptor Elements on Passivity of Copper-Nickel Alloys. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 117, No. 4, (April 1970), pp. 427-432
- Mansfeld F. & Xiao H. (1993). Electrochemical Noise Analysis of Iron Exposed to NaCl Solutions of Different Corrosivity. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 140, No. 8, (August 1993), pp. 2205-2209
- Mansfeld F. & Xiao H. (1994). Electrochemical Noise Analysis of Iron Exposed to NaCl Solutions of Different Corrosivity COMMENTS. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 141, No. 5, (May 1994), pp. 1402- 1404
- Mansfeld F. (1973). Tafel Slopes and Corrosion Rates from Polarization Resistance Measurements, *Corrosion*, Vol. 29, No. 10, (October 1973), pp. 397-402
- Mansfeld F. (1981). Recording and Analysis of AC Impedance Data for Corrosion Studies. I. Background and Methods of Analysis. *Corrosion*, Vol. 36, No. 5, (May 1981), pp. 301-307
- Matsuda S. & Uhlig H. (1964). Effect of pH, Sulfates, and Chlorides on Behavior of Sodium Chromate and Nitrite as Passivators for Steel. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 111, No. 2, pp. 156-161
- McCafferty E. & Hackerman N. (1972). Kinetics of Iron Corrosion in Concentrated Acidic Chloride Solutions. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 119, No. 8, pp. 999-1009
- Meissner H. P. & Tester J. W. (1972). Activity Coefficients of Strong Electrolytes in Aqueous Solutions. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, Vol. 11, No. 1, pp. 128-133
- Meissner H. P., Kusik C. L. & Tester J. W. (1972). Activity Coefficients of Strong Electrolytes in Aqueous Solutions-Effect of Temperature. *AIChE Journal*, Vol. 18, No. 3, (May 1972), pp. 661-662
- Metikos-Hukovic M. & Milosev I. (1992). Electrochemical methods in the study of localized corrosion attack. *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 22, (June 1991), pp 448-455
- Meziane M., Kermiche F. & Fiaud C. (1998). Effect of Molybdate Ions as Corrosion Inhibitors of Iron in Neutral Aqueous Solutions. *British Corrosion Journal*, Vol. 33, No. 4, pp. 302-308

- Milosev I. & Metikos-Hukovic M. (1992). Factors Influencing the Breakdown Susceptibility of the Passive Film on Cu-Ni Alloy. *Corrosion*, Vol. 48, No. 3, (March 1992), pp. 185-193
- Milosev I. & Metikos-Hukovic M. (1997). The behaviour of Cu-xNi (x = 10 to 40 %) alloys in alkaline solutions containing chloride ions. *Electrochimica Acta*, Vol. 42, No. 10, (September 1996), pp. 1537-1548
- Montañés M. T., Pérez-Herranz V., García-Antón J. & Guiñón J. L. (2006). Evolution with Exposure Time of Copper Corrosion in a Concentrated Lithium Bromide Solution. Characterization of Corrosion Products by Energy-Dispersive X-Ray Analysis and X-Ray Diffraction. *Corrosion*, Vol. 62, No. 1, (January 2006), pp. 64-73
- Mu G., Li X., Qu Q. & Zhou J. (2006). Molybdate and tungstate as corrosion inhibitors for cold rolling steel in hydrochloric acid solution. *Corros. Sci.*, Vol. 48, pp. 445-459
- Muñoz-Portero M. J., García-Antón J., Guiñón J. L. & Pérez-Herranz V. (2006). Corrosion of Copper in Aqueous Lithium Bromide Concentrated Solutions by Immersion Testing. *Corrosion*, Vol. 62, No. 11, (November 2006), pp. 1018-1027
- Muñoz-Portero M. J., García-Antón J., Guiñón J. L. & Pérez-Herranz V. (2005). Anodic Polarization Behavior of Copper in Concentrated Aqueous Lithium Bromide Solutions and Comparison with Pourbaix Diagrams. *Corrosion*, Vol. 61, No. 5, (May 2005), pp. 464-472
- Muñoz-Portero M. J., García-Antón J., Guiñón J. L. & Pérez-Herranz V. (2007). Pourbaix Diagrams for Nickel in Concentrated Aqueous Lithium Bromide Solutions at 25 °C. *Corrosion*, Vol. 63, No. 7, (July 2007), pp. 625-634
- Muñoz-Portero M. J., García-Antón J., Guiñón J. L. & Pérez-Herranz V. (2004). Pourbaix Diagrams for Copper in Aqueous Lithium Bromide Concentrated Solutions. *Corrosion*, Vol. 60, No. 8, (August 2004), pp. 749-756
- Newman R. C. (1985). The dissolution and passivation kinetics of stainless steels containing molybdenum –II Dissolution Kinetics in Artificial Pits. *Corrosion Sci.*, Vol. 25, No. 5, pp. 341
- Ogawa H., Omata H., Itoh I. & Okada H. (1978). Auger Electron Spectroscopic and Electrochemical Analysis of the Effect of Alloying Elements on the Passivation Behavior of Stainless Steels. *Corrosion*, Vol. 34, No. 2, pp. 52-60
- Ogura K. & Majima T. (1979). Stimulation of the Passivation of Iron by Tungstate, Molybdate and Chromate Ions. *Electrochimica Acta*, Vol. 24, pp. 325-329
- Ogura K. & Ohama T. (1984). Pit Formation in the Cathodic Polarization of Passive Iron IV. Repair Mechanism by Molybdate, Chromate and Tungstate. *Corrosion*, Vol. 40, No. 2, pp. 47-51
- Olefjord I. & Olof Elfstrom B. (1982). The composition of the Surface During Passivation of Stainless Steels. *Corrosion*, Vol. 38, No. 1, pp. 46-52
- Olefjord B. Brox & Jelvestam U. (1985). Surface Composition of Stainless Steels during Anodic Dissolution and Passivation Studied by ESCA. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 132, No. 12, pp. 2854-2861
- Othmer K. (2004). *Encyclopedia of Chemical Technology* (5th edition), John Wiley & Sons, Inc., New York, NY United States of America, pp. 679

- Otieno-Alego V., Hope G. A., Flitt H. J., Cash G. A. & Schweinsberg D. P. (1992). The Effect of Potential Scan Rate on the Parameters Used to Synthesize Anodic Polarization Curves. *Corros. Sci.*, Vol. 33, No. 11, pp. 1719-1734
- Pérez-Herranz V., Montañes M. T., García-Antón J. & Guiñon J. L. (2001). Effect of Fluid Velocity and Exposure Time on Copper Corrosion in a Concentrated Lithium Bromide Solution. *Corrosion*, Vol. 57, No. 10, (October 2001), pp. 835-842
- Philip A. & Schweitzer P. E. (2003). *Metallic Materials Physical, Mechanical, and Corrosion Properties*, 0-8247-0878-4, Marcel Dekker, Inc., New York-Basel United States of America
- Pryor M. J. & Cohen M. (1953). The Inhibition of the Corrosion of Iron by Some Anodic Inhibitors. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 100, No. 5, pp. 203-215
- Raja K. S. & Jones D. A. (2006). Effects of Dissolved Oxygen on Passive Behavior of Stainless Alloys. *Corros. Sci.*, Vol. 48, pp. 1623-1638
- Rivera W., Siqueiros J., Martínez H. & Huicochea A. (2010). Exergy analysis of a heat transformer for water purification increasing heat source temperature. *Applied Thermal Engineering*, Vol. 30, pp. 2088-2095
- Roberge P. R. (2000). *Handbook of Corrosion Engineering*, McGraw Hill, 0-07-076516-2, Chapter 10, pp. 833-862. United States of America
- Robertson W. D. (1951). Molybdate and Tungstate as Corrosion Inhibitors and the Mechanism of Inhibition. *J. of the Electrochemical Society*. Vol. 98, No. 3, pp. 94-100
- Rothwell A. N. & Eden D. A. (1992). "Electrochemical Noise Technique for Determining Corrosion Rates and Mechanisms" Paper 223, "Corrosion '92", NACE 1992
- Sastri V. S. (1998). *Corrosion Inhibitors Principles and Applications*, John Wiley & Sons Ltd., 0 471 97608 3, Baffins Lane Chichester, West Sussex PO19 1UD England
- Schweitzer P. A. (1989). *Corrosion and Corrosion Protection Handbook Second Edition Revised and Expanded*, Marcel Dekker, Inc., United States of America
- Schweitzer P. A. (2003). *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*, Marcel Dekker, Inc., 0-8247-9917-8, New York Basel. United States of America
- Schütze M. (Cahn R. W., Haasen P., Kramer E. J.). (2000). *Corrosion and Environmental Degradation Vol. II*, Wiley-VCH. Materials Science and Technology Series, Weinheim Federal Republic of Germany
- Searson P. C. & Dawson J. L. (1988). Analysis of Electrochemical Noise Generated by Corroding Electrodes under Open-Circuit Conditions. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 135, No. 8, (August 1988), pp. 1908-1915
- Shackelford J. F. & Alexander W. (2001). *Materials Science and Engineering Handbook (Third Edition)*, CRC Press, 0-8493-2696-6, Boca Raton, Florida. United States of America
- Smart N. G., Bhardwaj R. C. & J. O'M. Bockris. (1992). Kinetic, Solution, and Interfacial Aspects of Iron Corrosion in Heavy Brine Solutions. *Corrosion*, Vol. 48, No. 9, pp. 764-779
- Stern M. & Geary A. L. (1957). Electrochemical Polarization. I. Shape of Polarization Curves. *J. Electrochem. Soc.*, 104, 56

- Stern M. (1958). The Mechanism of Passivating Type Inhibitors. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 105, No. 11, pp. 638-647
- Sugimoto K. & Sawada Y. (1976). The Role of Alloyed Molybdenum in Austenitic Stainless Steels in the Inhibition of Pitting in Neutral Halide Solutions. *Corrosion*, Vol. 32, No. 9, pp. 347-352
- Szklarska Z. & Smialowska. (1971). Review of Literature on Pitting Corrosion Published Since 1960. *Corrosion*, Vol. 27, No. 6, pp. 223-233
- Talbot D. & Talbot J. (CRC Press). (1998). *Corrosion Science and Technology*, CRC Series in Materials Science and Technology, 0-8493-8224-6, United States of America
- Tan Y. J. (1999). Interpreting Electrochemical Noise Resistance as a Statistical Linear Polarization Resistance. *The Journal of Corrosion Science and Engineering*, Vol. 1, Paper 11 (February 1999), available on <http://www.jcse.org/volume1/paper11/v1p11.php>
- Tan Y. J., Bailey S. & Kinsella B. (1999). Factors Affecting the Determination of Electrochemical Noise Resistance. *Corrosion*, Vol. 55, No. 5, (May 1999), pp. 469-475
- Tan Y. J., Bayley S. & Kinsella B. (1996). The Monitoring of the Formation and Destruction of Corrosion Inhibitors Films Using Electrochemical Noise Analysis (ENA). *Corrosion Science*, Vol. 38, No. 10, (February 1996), pp. 1681-1695
- Tanno K., Itoh M., Sekiya H., Yashiro H. & Kumagai N. (1993). The Corrosion Inhibition of Carbon Steel in Lithium Bromide Solution by Hydroxide and Molybdate at Moderate Temperatures. *Corros. Sci.*, Vol. 34, pp. 1453-1461
- Tanno K., Itoh M., Takahashi T., Yashiro H. & Kumagai N. (1993). The Corrosion of Carbon Steel in Lithium Bromide Solution at Moderate Temperatures. *Corros. Sci.*, Vol. 34, pp. 1441-1451
- Taylor D. F. (1978). Thermodynamic Properties of Metal-Water Systems at Elevated Temperatures. *J. Electrochem. Soc.*, Solid State Science and Technology, Vol. 125, No. 5, (May 1978), pp. 808-812
- Thevenot R. (1979). *A History of Refrigeration*, International Institute of Refrigeration
- Torres Merino J. (1997). École Nationale Supérieure des Industries Chimiques Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, Thèse. Présentée à l'Institut National Polytechnique de Lorraine pour l'obtention du Titre de Docteur de l'Inpl Spécialité Génie des Procédés par Jesús Torres Merino. Ingénieur en Génie Chimique UNAM. Sujet: "Contacteurs Gaz-Liquide pour Pompes à Chaleur à Absorption Multi-Étages", Février 1997
- Tromans D. & Sun R. (1991). Anodic Polarization Behavior of Copper in Aqueous Chloride/Benzotriazole Solutions. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 138, No. 11, (November 1991), pp. 3235-3244
- Uhlig H. H. & King P. F. (1959). The Flade Potential of Iron Passivated by Various Inorganic Corrosion Inhibitors. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 106, No. 1, pp. 1-6
- Uhlig H. H. & Revie R. W. (1985). *Corrosion and Corrosion Control, An Introduction to Corrosion Science and Engineering* (third edition), John Wiley & Sons. A Wiley Interscience Publication, 0-471-07818-2, United States of America, Published simultaneously in Canada
- Uhlig H. H. (1979). Passivity in Metals and Alloys. *Corros. Sci.*, Vol. 19, pp. 777-791

- Valero-Gómez A., Igual-Muñoz A. & García-Antón J. (2006). Corrosion and Galvanic Behavior of Copper and Copper-Brazed Joints in Heavy Brine Lithium Bromide Solutions. *Corrosion*, Vol. 62, No. 12, (December 2006), pp. 1117-1131
- Walter G. W. (1986). A Review of Impedance Plot Methods Used for Corrosion Performance Analysis of Painted Metals. *Corrosion Science*, Vol. 26, No. 9, (April 1986), pp. 681-703
- Weast R. C. (1984). *Handbook of Chemistry and Physics* (65th ed.), CRC Press, Inc., 0-8493-0465-2, Boca Raton FL, United States of America
- Wood R. J. K., Hutton S. P. & Schiffrin D. J. (1990). Mass Transfer Effects of Non-Cavitating Seawater on the Corrosion of Cu and 70Cu-30Ni. *Corrosion Science*, Vol. 30, No. 12, (December 1989), pp. 1177-1201
- Zanoni R., Gusmano G., Montesperelli G. & Traversa E. (1992). X-ray Photoelectron Spectroscopy Investigation of Corrosion Behavior of ASTM C71640 Copper-Nickel Alloy in Seawater. *Corrosion*, Vol. 48, No. 5, (May 1992), pp. 404-410

NOTIFICATION OF ACCEPTANCE

May 15, 2011

Dear Msc. Martinez-Meza,

On behalf of the Editorial Board it is my pleasure to inform you that the manuscript titled "Effect of the Diffusion in the Process of the Dissolution of the 90%Cu-10%Ni Alloy in a Solution of Lithium Bromide" has been accepted for publication in the book "Mass Transfer / Book 3", ISBN 978-953-308-74-5.

We firmly believe that your contribution will be of great importance for the scientific community.

Sincerely yours,

Aleksandar Lazinica, CEO



INTECH
d.o.o. Rijeka

CHAPTER: Effect of the Diffusion in the Process of the Dissolution of the 90%Cu-10%Ni Alloy in a Solution of Lithium Bromide
AUTHORS: Esteban Martinez-Meza, Joan Genesca and Jorge Uruchurtu
BOOK EDITOR: Hironori Nakajima
STATUS: ACCEPTED

FULL CHAPTER REVIEW

May 15, 2011

Editor's comments

This chapter describes an electrochemical kinetic investigation of the dissolution process of Cu-Ni alloy in a LiBr solution. Significant effect of mass transfer is clarified. This chapter deserves publication as is.

Sincerely yours,

Aleksandar Lazinica, CEO



INTECH
d.o.o. Rijeka

THE JOURNAL OF SCIENCE AND ENGINEERING
CORROSION

Editorial

Technical Editor
Jesse B. Lumsden, FNACE
Teledyne Scientific &
Imaging, LLC
Thousand Oaks, CA

Managing Editor
Angela S. Jarrell
Houston, TX

Editorial Assistant
Suzanne M. Moreno

Editorial Board

P.L. Andresen, FNACE
General Electric Co.

R.G. Buchheit, FNACE
The Ohio State University

S.C. Dexter
University of Delaware

G.S. Frankel, FNACE
The Ohio State University

R.S. Lillard
Los Alamos National Lab

T. Murata, FNACE
University of Kitakyushu

S. Nešić
Ohio University

R.C. Newman, FNACE
University of Toronto

R.W. Revie, FNACE
CANMET

N. Sato, FNACE
Hokkaido University

P.M. Scott
Framatome

J.R. Scully, FNACE
University of Virginia

A. Turnbull
National Physical Lab

Production

*Electronic Publishing
Specialist*
Melanie Chmiel

Administration

Executive Director
Tony Keane

Director of Publications
Gretchen A. Jacobson

*Advertising Sales
Coordinator*
Brenda Nitz

Marketing Manager
LaVonne Carlson

Subscriptions
FirstService

Acknowledgement of Acceptance for Publication

Date: 2/18/09

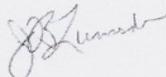
MS # 80806

Dear Dr. Meza:

The revised version of your manuscript has been reviewed and approved for publication. It has been forwarded to NACE headquarters for publication. All future correspondence concerning your paper should be addressed to:

Angela Jarrell
Managing Editor
NACE International
1440 South Creek Drive
Houston, TX. 77084-4906

Sincerely,



Editorial
Technical Editor

THE JOURNAL OF SCIENCE AND ENGINEERING
CORROSION

EDITORIAL

Technical Editor
Jesse B. Lumsden, FNACE
Rockwell International Science
Center
Thousand Oaks, CA

Managing Editor
Angela S. Jarrell
Houston, TX

Editorial Assistant
Suzanne M. Moreno

EDITORIAL BOARD
P.L. Andresen, FNACE
General Electric Co.

R.G. Buchheit
The Ohio State University

S.C. Dexter
University of Delaware

G.S. Frankel
The Ohio State University

R.S. Lillard
Los Alamos National Lab

T. Murata, FNACE
Nippon Steel Corp.

R.C. Newman, FNACE
Corrosion Protection Centre, UMIST

R.N. Parkins, FNACE
University of Newcastle upon Tyne

R.W. Revie, FNACE
CANMET

N. Sato, FNACE
Hokkaido University

P.M. Scott
Framatome

J.R. Scully, FNACE
University of Virginia

N. Sridhar
CNWRA-Southwest Research
Institute

A. Turnbull
National Physical Lab

PRODUCTION
Electronic Publishing Specialist
Melanie Chmiel

ADMINISTRATION
Executive Director
Jeff H. Littleton

Director of Publications
Jeff H. Littleton

Advertising Sales Coordinator
Stacia L. Howell

Marketing Specialist
Trevor Eade

Subscriptions
Membership Services Department

Scott Lillard
Materials Science & Technology Div.
MS G755
Los Alamos National Laboratory
Los Alamos, NM 87545
505-667-6325. fax: 505-667-2264
lillard@lanl.gov

E. Martínez Meza
UNAM-Facultad de Química
Cd Universitaria, México DF
esteban_martinez_meza44@yahoo.com
Tel: +52 (044777)1342902
Fax +52 (777)320-2754

Nov. 24, 2008

Dear Dr. Martinez:

Attached are the reviews of CJ manuscript #80806: "Kinetics and Dissolution Mechanism" by Martinez-Meza *et al.* Having read these reviews it is my opinion that the manuscript be accepted by the Journal after minor revision.

When submitting the revised manuscript I ask that you provide a point-by-point response to each of the reviewer's comments. In this response please note the location in the revised MS where I may find the changes, page and line numbers (highlighting is also helpful). My decision on acceptance of the revised manuscript will focus on how these concerns were addressed.

Thank you for submitting to Corrosion Journal and I hope to receive your revised manuscript in the coming weeks.

Regards.



Scott Lillard
Associate Editor, Corrosion Journal

1440 South Creek Drive, Houston, TX 77084-4906 (281) 228-6200
Fax (281) 228-6300 Membership Services Fax (281) 228-6329