



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
INGENIERIA QUÍMICA – CORROSIÓN

EVALUACIÓN DE UN INHIBIDOR EN FASE VAPOR A TRAVÉS DE RUIDO  
ELECTROQUÍMICO

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:  
IQM PAOLA RONCAGLIOLO BARRERA

TUTOR:  
Dr. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ  
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.

**MÉXICO, D. F. MAYO 2013**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Dr. González Rodríguez José Gonzalo

Secretario: Dr. Galicia Aguilar Gonzalo

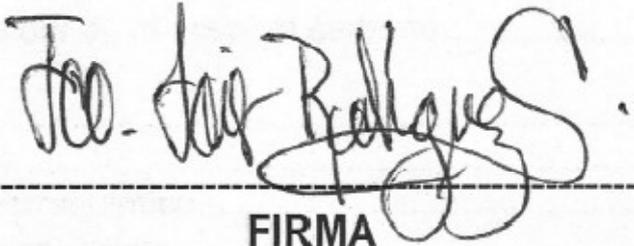
Vocal: Dr. Frontana Uribe Bernardo Antonio

1 er. Suplente: Dr. Orozco Cruz Ricardo

2d o. Suplente: Dr. Rodríguez Gómez Francisco Javier

Facultad de química, Edificio "D" Departamento de Ingeniería metalúrgica U.N.A.M

**TUTOR DE TESIS:**  
DR. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ



FIRMA

\_\_\_\_\_ ( ) \_\_\_\_\_

INDICE	
AGRADECIMIENTOS.....	4
RESUMEN.....	5
OBJETIVOS:.....	6
HIPÓTESIS.....	6
INTRODUCCIÓN.....	7
CAPÍTULO I	
ANTECEDENTES TEÓRICOS.....	9
1.1 Corrosión.....	10
1.1.2 Clasificación.....	11
1.2 Corrosión atmosférica.....	14
1.2.1 Factores que determinan la velocidad de corrosión atmosférica.....	17
1.3 Inhibidores de la corrosión.....	19
1.3.1 Clasificación.....	21
1.3.2 Mecanismo de acción.....	22
1.3.3 Inhibidores del tipo pasivador.....	22
1.3.4 Inhibidores del tipo filmico.....	22
1.3.5 Inhibidores en fase vapor.....	23
1.3.6 Principios básicos del transporte del inhibidor sobre el metal.....	25
1.4 Los derivados de 2-imidazolinias como inhibidores de corrosión.....	26
1.4.1 Mecanismo de absorción de las imidazolinias.....	27
1.4.2 Propiedades físicas de la imidazolina.....	28
1.4.3 Propiedades químicas de la imidazolina.....	28
1.4.4 Imidazolina como inhibidor en el acero al carbono.....	29
1.5 Ruido electroquímico.....	32
1.5.1 Historia de la medición.....	32
1.5.2 Modelo para Ruido electroquímico.....	34
1.5.3 Fuentes de ruido electroquímico.....	36
1.5.4 Registro del ruido electroquímico.....	38
1.5.5 Métodos de análisis.....	41
1.5.6 Medición de ruido electroquímico.....	41
1.5.7 Ruido electroquímico en potencial.....	41
1.5.8 Ruido electroquímico en corriente.....	42
1.5.9 Medida simultánea de ruido en corriente y potenciales.....	42
1.5.10 Métodos de análisis estadístico de ruido electroquímico en el dominio temporal.....	43
1.5.11 Valor medio.....	43
1.5.12 Desviación estándar.....	44
1.5.13 Remoción de tendencia.....	47
1.5.14 Resistencia de ruido.....	48
1.5.15 Estimación del índice de picaduras.....	50

1.5.16 Corrosión localizada.....	51
1.6 Curvas de polarización cíclica.....	52
CAPÍTULO II	
MÉTODO EXPERIMENTAL.....	54
2.1. Dimensiones de los electrodos.....	55
2.2. Preparación del monitor.....	57
2.3 Aplicación de la imidazolina sobre la superficie.....	58
2.4 Variación del porcentaje de humedad.....	59
2.5 Obtención de Datos.....	61
CAPÍTULO III	
RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	63
3.1. Secuencia de trabajo.....	64
3.2 Serie de tiempo Corriente- Potencial.....	65
3.3 Índice de localización.....	72
3.4 Resistencia al ruido electroquímico.....	76
3.5 Curvas de polarización cíclica.....	79
CAPÍTULO IV	
CONCLUSIONES.....	92
ANEXO 1	
Espectros para las diferentes HR.....	94
BIBLIOGRAFÍA.....	97

## **AGRADECIMIENTOS.**

A mi familia por ser mi apoyo incondicional en mi desarrollo profesional, estar a mi lado en cada paso, confiar y motivar mis sueños. A mis papás por siempre darme amor, respeto y libertad; me han enseñado a luchar con todo por cumplir un deseo. A mi hermana por siempre tener una sonrisa o una palabra para no dejarme caer. Apenas tienes una idea de todo lo que significas para mí, inseparables, hemos compartido tanto que mis logros son los tuyos: Mi amiga, mi hermana. Siempre juntas, siempre.

A Miguel Cuanalo por motivarme con amor, libertad y sobre todo por siempre estar a mi lado. Gracias por amarme como lo haces y nunca soltar mi mano, ese apoyo que siempre me inspira, gracias no es suficiente porque entre nosotros siempre hay más, porque cada recuerdo es atesorado, los sueños se vuelven proyectos de vida. Te amo.

A la UNAM, la Máxima Casa de Estudios, a la facultad de Química, al departamento de metalurgia y CONACYT que con el apoyo de una beca me permitieron desarrollar este trabajo de tesis y adquirir mucha experiencia profesional. Al Doctor Francisco Javier Rodríguez Gómez; asesor, amigo y maestro de vida tanto profesional como humana, nunca tendré como agradecerle todo el apoyo, confianza y aprecio que me has otorgado, gracias de todo corazón. Gracias por compartir tu sabiduría y tantas cosas más, por ser el pilar de uno de mis logros.

A todos mis amigos, amigas y todas aquellas personas que han sido importantes para mí durante todo este tiempo. A todos mis maestros que aportaron a mi formación. Para quienes me enseñaron más que el saber científico, a quienes me enseñaron a ser lo que no se aprende en salón de clase y a compartir el conocimiento con los demás.

Gracias a todos y cada uno de los que lean y han leído este trabajo porque, por ese simple hecho, ya forman parte de él.

## RESUMEN

En el estudio de la corrosión atmosférica los ensayos tradicionalmente utilizados son los de exposición natural y, aunque son muy precisos, por estar basados en métodos gravimétricos (Skoog y West 1986), tienen el inconveniente de ser de larga duración, ya que la corrosión atmosférica es un proceso relativamente lento. Este método proporciona sólo una velocidad promedio, relativa de la corrosión pero no presentan mecanismos ni el tiempo al cual se lleva el proceso corrosivo, ya que la humedad relativa y la temperatura cambian con respecto al tiempo. Es por ello que la técnica de ruido electroquímico permite la determinación de procesos submicroscópicos de nucleación de la corrosión con extrema sensibilidad y en tiempo real.

Una de las principales características de esta técnica es que no es destructiva, ya que a diferencia de otras técnicas electroquímicas no requiere de una perturbación externa para analizar la señal de salida provocada por el proceso de corrosión. La técnica de ruido electroquímico complementa y compite con otras técnicas electroquímicas, como por ejemplo, la técnica de polarización lineal y espectroscopia de impedancia electroquímica. Este tipo de técnica presenta una innovación en el monitoreo acelerado de la corrosión atmosférica que, junto con el ruido electroquímico y otras técnicas, arrojan información tanto de velocidades de corrosión así como de mecanismos que varían con respecto al tiempo.

La imidazolina es ampliamente usada en la industria petroquímica aplicada en pequeñas cantidades en el flujo de ductos presentando buenos valores de protección, por esto existe el interés en el estudio de este compuesto químico aplicado a otro tipo de procesos corrosivos como sería el embalaje o en protección de metales expuestos a la atmósfera. En este estudio se realizaron pruebas a través de la técnica de ruido electroquímico aplicando una imidazolina y expuesta a una atmósfera húmeda para simular el proceso de corrosión a diferentes humedades relativas de un acero al carbono.

## OBJETIVOS

- Aplicar técnicas electroquímicas (Ruido electroquímico y curvas de polarización cíclica) para establecer el desempeño de 2-metil- 2-imidazolina como inhibidor de la corrosión atmosférica en el acero al carbono.
- Determinar el tiempo de estabilización del potencial de corrosión del sistema inhibido y sin inhibir en función de la humedad relativa.
- Determinar la concentración óptima de inhibidor en función de la humedad relativa.
- Determinar la resistencia al ruido y la velocidad de corrosión a través del análisis de espectros de potencial y corriente a través de un monitor de nueve electrodos. (MECA).
- Validar el uso del monitor MECA en el estudio de la corrosión atmosférica.
- Determinar si este tipo de inhibidor presenta buena protección a la corrosión atmosférica.

## HIPÓTESIS

La 2- metil- 2 imidazolina actúa como inhibidor de la corrosión atmosférica, su eficiencia máxima se encuentra en la concentración de 100 ppm y en la humedad relativa máxima de este trabajo. El mecanismo está determinado por la capacidad de la imidazolina de formar una película, que actúa como barrera hidrofóbica, y del transporte del oxígeno a través de la capa de humedad.

El monitor MECA funciona como una celda confiable para realizar pruebas electroquímicas, ya sea de corriente alterna y corriente directa.

## INTRODUCCIÓN.

La corrosión atmosférica de los metales es responsable de un apreciable porcentaje del daño global de diversos materiales de uso ingenieril, alterando la durabilidad, así como la operatividad. Para poder disminuir este efecto, existen diversos métodos, como por ejemplo: los recubrimientos, los cuales separan la superficie de la atmósfera: y aleaciones especiales, que presentan muchas veces desventajas económicas y limitaciones que se subsanan con el uso de inhibidores, es aquí el interés del presente trabajo. La investigación de esta tesis, se basa en la evaluación de una imidazolina en acero al carbono a través de ruido electroquímico, dicho inhibidor se presenta como una alternativa para la protección de la corrosión atmosférica.

El uso de inhibidores es ampliamente conocido, pero dentro de los tipos de inhibidor, existen los que se depositan en forma de vapor o mejor conocido como inhibidores en fase vapor que presentan la ventaja en la aplicación, ya que tienen como característica particular que cambian de fase al incrementar su presión de vapor, de un sólido cristalino a un vapor que cubre parcial o totalmente la pieza que se desea proteger contra la corrosión.

Para la evaluación de dicho fenómeno de corrosión se pudo establecer, a finales de los años sesenta, que los sistemas en corrosión electroquímica producen por sí mismos, es decir, bajo ningún tipo de excitación externa, señales en forma de pequeñas variaciones estocásticas en potencial y en corriente, suministrando así, valiosa información de los procesos asociados a la superficie metálica.

Dicho fenómeno se conoce desde entonces como ruido electroquímico. El registro e interpretación del ruido electroquímico para el estudio de la corrosión involucra, no obstante, una forma completamente diferente de concebir el fenómeno a la empleada por los métodos electroquímicos tradicionales. Según estos, la corrosión es considerada como un proceso estacionario y de cinética constante, mientras que en el caso del ruido electroquímico, se registran desequilibrios en las reacciones electroquímicas en intervalos de tiempo muy cortos. Además, la

velocidad e intensidad de dichas señales en forma de pequeñas variaciones en potencial y corriente, según el tipo de material, las características de su superficie en contacto con el medio, las condiciones de este último, así como diferentes factores de diseño, permiten la obtención de información electroquímica del proceso corrosivo en tiempo real con tanta sensibilidad que incluso pueden registrarse procesos de nucleación submicroscópicos de la corrosión, indetectables con otros métodos.

El enorme interés en el aprovechamiento de la ventajosa técnica para la investigación de la corrosión a nivel de laboratorio, así como su exitosa aplicación en el monitoreo de la misma a nivel industrial, han llevado a un importante desarrollo de los sistemas y procedimientos de registro con el fin de garantizar la confiabilidad y precisión y a su vez hacer más sencilla la interpretación de la información obtenida.

En este trabajo se presentan los resultados electroquímicos obtenidos mediante la evaluación de un inhibidor aplicado en fase vapor llamado 2-metil 2-imidazolina en un acero 1018, a través de ruido electroquímico, fue realizada a diferentes humedades relativas, categorizadas de acuerdo con las normas ASTM E 104-85. Se utilizó una probeta de corrosión atmosférica conocida como medidor de corrosión atmosférica (MECA), modificada para presentar un medio continuo entre las placas aún con baja humedad relativa.

Una vez hecho el análisis espectral y estadístico de los datos obtenidos por la técnica de ruido, se realizó una prueba de corriente directa (curvas de polarización), para validar la información obtenida, así como la utilización de monitor MECA.

# **CAPÍTULO I**

## **ANTECEDENTES TEÓRICOS**

## 1.1 Corrosión

La ISO Standard 8044 <sup>[1]</sup> define la corrosión como la reacción química entre un metal y su medio ambiente, lo cual produce un cambio de las características del metal y provoca un sustancial deterioro de las funciones del metal. La corrosión frecuentemente ocurre en presencia de fluidos conductivos, humedad atmosférica o altas temperaturas; también, se muestra frecuentemente en la presencia de gases corrosivos. <sup>[2]</sup>

En la corrosión electroquímica los átomos del metal son oxidados dejando la red del metal como iones, creando un exceso de electrones en la superficie del metal. Estos electrones pueden ser transferidos a una especie activa en el electrolito produciéndose la reacción de reducción. La reacción de corrosión se conoce como reacción anódica y las áreas del electrodo donde ocurre se les llama ánodos. La electroneutralidad de la materia exige que en otros puntos, conocidos por cátodos, se reduzca alguna sustancia del medio ambiente en contacto con el material metálico.

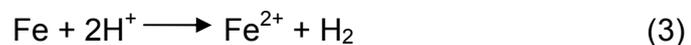
En el caso del acero, la reacción anódica que tiene lugar es:



Consecuentemente, una reacción catódica tiene que tener lugar para iniciar y mantener la corrosión metálica. Un ejemplo de reacción catódica es la reducción de protones.



La reacción de corrosión total será la suma de ambas reacciones.



Las áreas donde ocurre la reacción catódica (de reducción) se denominan cátodos como se muestra en la siguiente Fig. 1.1. La corrosión de los metales, y en particular el hierro, es un proceso electroquímico debido a que sobre la pieza del metal que se corroe existen zonas anódicas y catódicas, en el cual el hierro se oxida con el

oxígeno del aire en presencia de humedad, para dar un producto que carece de las propiedades estructurales del hierro metálico, como lo es el óxido de hierro (III) hidratado ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) de color café rojizo que se llama en lo cotidiano herrumbre.

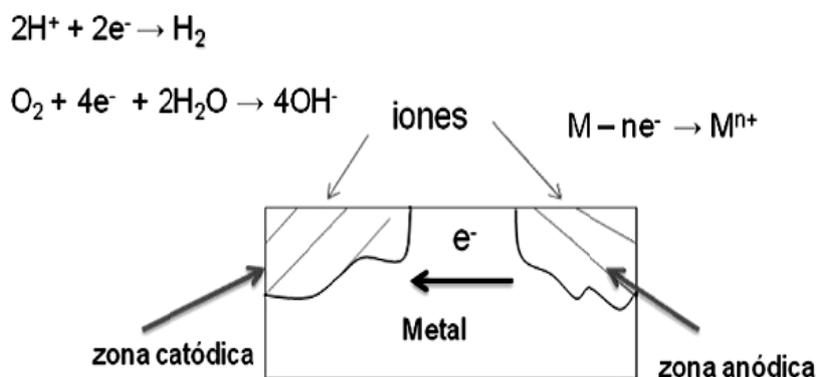


Fig. 1.1 Esquema del proceso de corrosión atmosférica. (4)

En los materiales metálicos se generan formas típicas de corrosión que afectan a una mínima parte de la superficie metálica, dando lugar a penetraciones considerables sin apenas pérdidas de material, característica que las hace extremadamente peligrosas, pues solo se detectan cuando se ha producido el daño y ya no son posibles las medidas preventivas. Estos son los fenómenos de corrosión localizada como son: por picaduras, en resquicios, intergranular, etc. A grandes rasgos la corrosión se produce cuando un material se disuelve en un medio líquido corrosivo hasta que dicho material se consume, o se satura el líquido.

### 1.1.2 Clasificación

Es importante distinguir dos clases de corrosión: Corrosión Seca y Corrosión Húmeda. La corrosión se llama seca cuando el ataque se produce por reacción química, sin intervención de corriente eléctrica. Se llama húmeda cuando es de naturaleza electroquímica, es decir que se caracteriza por la aparición de una corriente eléctrica dentro del medio corrosivo.. La corrosión electroquímica se produce cuando al poner ciertos metales con alto número de electrones de valencia,

con otros metales, estos tienden a captar dichos electrones libres produciendo corrosión.

Existen varios tipos de corrosión de acuerdo con la manera en que se presentan, entre los tipos más comunes se pueden encontrar (Fig. 1.2.).

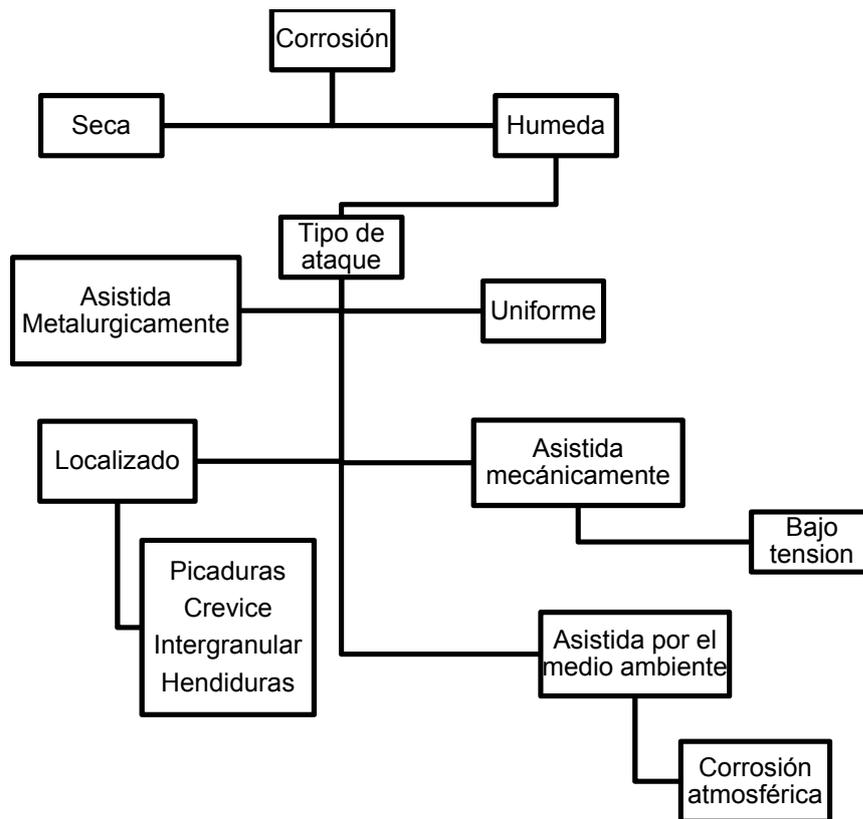


Figura 1.2. Tipos de corrosión.

a) Corrosión bimetálica. Se le conoce también como corrosión galvánica. Esto ocurre cuando están en contacto eléctrico dos metales distintos, expuestos a soluciones corrosivas o atmosféricas húmedas, uno de ellos se comportará como ánodo y el otro como cátodo de acuerdo a la posición que tengan en la serie galvánica, por lo

tanto el más electronegativo se corroerá con mayor intensidad mientras más alejado este el menos electronegativo.

b) Corrosión uniforme. Este tipo de corrosión se puede dar cuando el ataque se extiende casi por igual sobre toda la superficie del metal.

c) Corrosión localizada. Esta actúa solamente en determinadas áreas de superficie, tiende a profundizar mucho más rápido que la corrosión generalizada, pudiendo ser en extremo peligroso porque puede conducir al fallo de una pieza.

d) Corrosión por picaduras. Puede definirse como un tipo de corrosión localizada en el que el ataque se manifiesta en formas de picaduras estrechas y profundas. El mecanismo de ataque consta de un periodo de iniciación de la picadura debido a heterogeneidades, algún daño metálico, o a diferencia de composición en la solución, etc. Una vez iniciada la picadura, se forma una zona anódica en la parte del metal desnudo y como el cátodo el metal pasivo, generándose una diferencia de potencial muy grande.

e) Corrosión en grietas y hendiduras. Se presenta en uniones de piezas metálicas en rendijas debajo de arandelas, tuercas o remaches, en juntas solapadas o debajo de depósitos u objetos localizados sobre la superficie metálica, en otras palabras, ocurre cuando en la unión de los materiales existen espacios vacíos en donde no llega el oxígeno.

f) Corrosión intergranular. Todos los metales están formados por cristales que forman regiones cristalinas o granos los cuales están orientados generalmente al azar. Es una forma de ataque localizado en el borde de grano o regiones adyacentes. Este se presenta cuando el borde del grano es anódico respecto al grano y se forma una pequeña área anódica frente una extensa área catódica.

g) Corrosión-erosión. Se considera que es el aumento en la velocidad del deterioro que sufre un metal debido al movimiento relativo entre un fluido corrosivo y la superficie metálica.

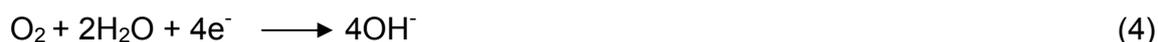
h) Corrosión atmosférica. Puede ser definida como el desgaste de los metales expuestos al aire y a sus contaminantes. La Corrosión Atmosférica puede ser clasificada en seca, húmeda; siendo ésta última de mayor interés puesto que está respectivamente asociada con la corrosión en presencia de películas electrolíticas microscópicas o herrumbre y capas electrolíticas visibles sobre la superficie. Las películas de humedad se crean a un cierto nivel de humedad crítica (en gran medida por la absorción de agua que tienen las moléculas), mientras que las películas muy húmedas están asociadas con el rocío, rocío de mar, agua de lluvia y otras formas de salpicaduras de agua. <sup>(2)</sup>

## 1.2 Corrosión atmosférica

En la corrosión atmosférica, la superficie del metal debe encontrarse en contacto con un electrolito, que puede ser desde una película de humedad extremadamente delgada originada por ejemplo, por condensación de humedad atmosférica, hasta una película acuosa, cuando el metal aparece perceptiblemente mojado. Se puede por tanto afirmar que para que el proceso corrosivo tenga lugar, la superficie del metal debe estar humedecida.

Una consecuencia que trae la alteración de las condiciones iniciales de la atmosfera por presencia de contaminantes es el aumento de la corrosividad atmosférica, que es un proceso electroquímico de deterioro metálico consecuencia de la acción de factores físicos y químicos de la atmósfera.

Para la corrosión atmosférica en contacto con un electrolito neutro, se presenta la reacción de reducción del oxígeno



También se llevan la reacción para la formación de peróxido.



Si el oxígeno de la atmosfera difunde a través de la capa de electrolito, el

mecanismo de transporte cambia y está controlado por la difusión del oxígeno como se muestra en la Fig. 1.3

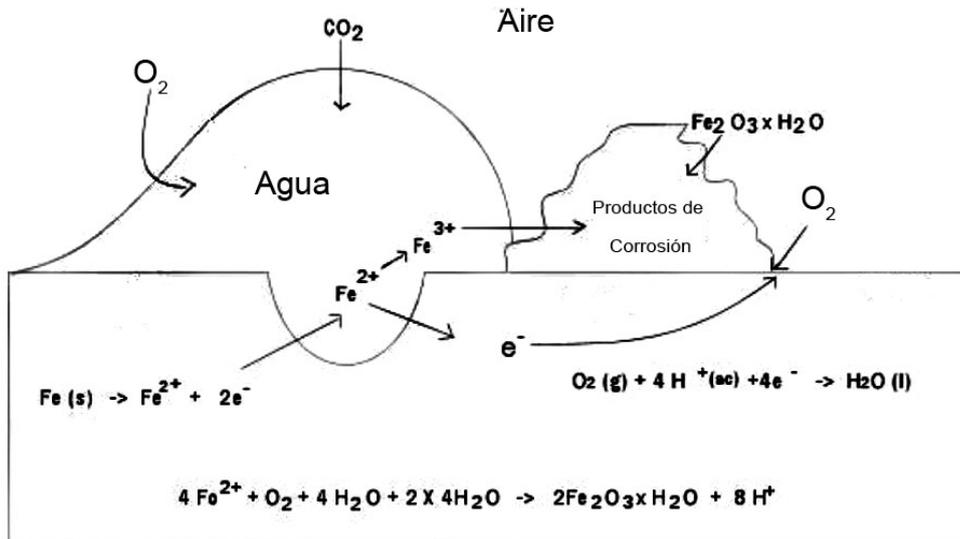


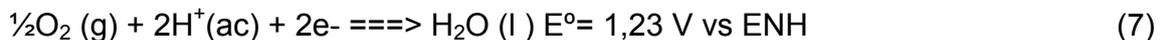
Fig.1.3 Progreso de la corrosión atmosférica en presencia de una capa de agua. (20)

El proceso de corrosión del acero se desarrolla fundamentalmente en dos etapas: saber:

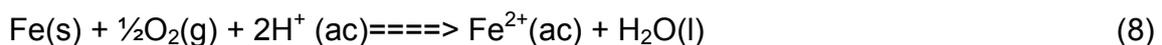
1.- La primera etapa puede interpretarse como una pila galvánica, en la que una zona de la superficie del hierro funciona como ánodo y tiene lugar la oxidación del hierro metálico a ión hierro(II), según :



En otra región contigua a la superficie del metal que funciona como cátodo, tiene lugar la reducción del oxígeno atmosférico a agua según la semirreacción;



La reacción global se representa en la siguiente ecuación:



( )

El potencial de esta pila se puede calcular, sea sumando los potenciales obtenidos en las semirreacciones o haciendo uso de los potenciales de reacción tabulados como de reducción y se obtiene:

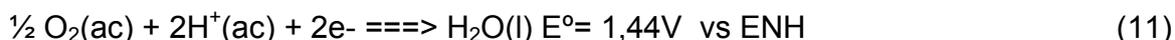
$$E^{\circ} = E^{\circ}\text{cátodo} - E^{\circ}\text{ánodo} = 1,23 - (-0,44) = 1,67 \text{ V. espontánea} \quad (9)$$

Como se observa en la reacción global, esta primera etapa ocurre en medio ácido, donde los protones requeridos, son aportados por cualquier ácido como el CO<sub>2</sub> atmosférico disuelto en el agua, también pueden ser aportados por la lluvia ácida en las zonas más contaminadas.

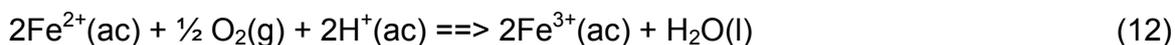
2.- La segunda etapa corresponde a la formación de la herrumbre, donde el ión hierro (II) sale de la superficie del metal y migra a la gota de agua, donde se oxida a ión hierro(III), según:



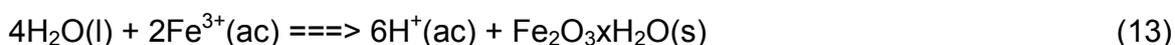
Simultáneamente el oxígeno disuelto en el agua se reduce según:



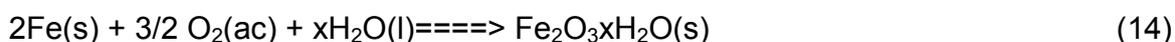
La ecuación de la reacción global corresponde a:



El potencial de la reacción global es alto y positivo, por lo tanto este proceso también es espontáneo. Los iones Fe<sup>3+</sup> precipitan como óxido de hierro(III) hidratado como consecuencia de la desprotonación de las moléculas de agua y se representa mediante la siguiente ecuación:

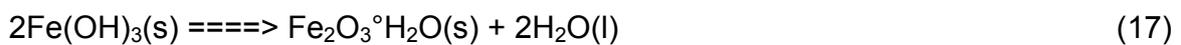


Esta reacción restablece los protones necesarios para que la reacción global de la primera etapa vuelva a ocurrir. La representación gráfica del proceso de corrosión del hierro en medio ácido, donde se forma la herrumbre, se muestra en la figura 1.3. El proceso global de corrosión del hierro se resume en la siguiente ecuación:



En medio neutro o débilmente básico, el proceso de corrosión del hierro se representa por las siguientes etapas:

Primera etapa: el oxígeno del aire se reduce a ión hidróxido, donde los electrones son suministrados por la oxidación del hierro metálico de acuerdo a las siguientes ecuaciones:



### 1.2.1 Factores que determinan la velocidad de corrosión atmosférica

La velocidad del fenómeno de corrosión atmosférica está determinada principalmente por el contenido de agua en la atmosfera en forma de humedad relativa, precipitación (lluvia, nieve, niebla), niveles de contaminación atmosférica por presencia de aerosoles marinos, gases, partículas, vapores ácidos y temperatura. <sup>(10)</sup>

Los parámetros que deben ser considerados como importantes para los cambios climáticos son la temperatura, humedad relativa del aire, la radiación solar, las precipitaciones, velocidad de vientos y su dirección predominante, los contaminantes (parámetros aero-químicos), acciones mecánicas, acciones químicas por fuerzas naturales, entre otros se tiene:

#### a) *Lluvia*

Las precipitaciones de un entorno, son un factor determinante para los procesos corrosivos de los metales, si bien con la lluvia se puede pensar que realiza un lavado de los contaminantes atmosféricos depositados sobre la superficie del material, si ésta se estanca en las rugosidades del material, pueden causar un aceleramiento en el proceso corrosivo, debido a la acumulación de humedad.

#### *b) Rocío y condensación*

El rocío es un fenómeno relacionado con la capacidad del aire para incorporar y retener vapor de agua, y cuando se condensa forma una finísima capa llena de los contaminantes atmosféricos como sales marinas, azufres y ácido clorhídrico, lo cual provee un electrolito muy agresivo para promover la corrosión. En los puntos de inflexión por la noche, la condensación aparece sobre las superficies metálicas, atrapa el dióxido de carbono y puede llegar a ser tan agresivo como un ácido diluido.

#### *c) Humedad relativa (HR)*

La humedad relativa es la cantidad de agua presente en el aire, es la relación porcentual entre la cantidad de vapor de agua real que contiene el aire y la que necesitaría contener para saturarse a idéntica temperatura.

La humedad relativa es uno de los factores más importantes en el proceso de corrosión atmosférica, influenciada por la frecuencia y duración de lluvia y rocío, durante las cuales las superficies metálicas aparecen visiblemente húmedas y aparece la corrosión. Al hablar de corrosión atmosférica, se habla de un proceso electroquímico, el cual necesita de un medio electrolítico que permita el intercambio de electrones. Por tanto el medio para que la corrosión atmosférica ocurra es el agua. Por consiguiente, si existe más humedad relativa en el ambiente, esto incrementa la velocidad de corrosión en los metales.

#### *d) Absorción de Agua en los Materiales*

Diferentes materiales absorben agua en muchas formas. En los metales el agua aparece como agua condensada sobre las superficies, como una capa de agua donde las reacciones de corrosión toman lugar. Si el agua no reacciona con la superficie del metal en ninguna forma, pero si solo se adhiere a ésta, el fenómeno es conocido como adsorción. El agua que absorbe el material se evaporará cuando la temperatura se incremente. Esto se conoce con el nombre de desorción.

Es vital darse cuenta que la cantidad de humedad de agua absorbida dentro de los materiales depende principalmente de la humedad relativa del aire, y no del contenido absoluto de agua en el aire. En temperaturas altas algo de agua absorbida en los materiales permanece en estado líquido en las rajaduras capilares del material y la mayor parte es vapor de agua, lo que significa que no hay demasiado vapor.

### **1.3 Inhibidores de la corrosión**

Los inhibidores son sustancias que disminuyen la agresividad del medio sobre un material, reduciendo la probabilidad de que tenga corrosión y/o reduciendo la velocidad de ataque. Se aplican en cantidades menores al 1% en disolución acuosa, pero también se pueden utilizar en fase gaseosa.

El objetivo de los inhibidores es reducir las pérdidas por corrosión, permitir la utilización de aleaciones de bajo coste y prolongar la vida de los equipos.

La inhibición de la corrosión atmosférica de metales ferrosos y no ferrosos exige la aplicación de compuestos químicos que poseen altas propiedades de pasividad, buen anclaje a la superficie de absorción y la capacidad de formar un vínculo fuerte y estable en comparación del metal desnudo.

Los procesos atmosféricos de la corrosión que ocurren en películas delgadas de electrolito pre ordenan el mecanismo de transporte del inhibidor de la corrosión con el fin de ser eficaz, esta naturaleza es delicada y compleja ya que debe difundir a través de la película de electrolitos y cubrir la parte sustancial de la superficie.

Estos parámetros del mecanismo del inhibidor sobre el metal, no son bien conocidos. Se cree que ciertas propiedades físicas y químicas de las moléculas son de importancia crítica, por ejemplo, los niveles de saturación de presión de vapor, la disponibilidad de grupos reactivos, la polaridad, la contaminación, la conductividad de los electrolitos, etc. Hay una controversia considerable sobre la importancia y la relación entre la presión de vapor saturado y su influencia en la eficacia de los

inhibidores en fase vapor.

Diversas investigaciones <sup>(3)</sup> han hecho hincapié en la importancia de los valores mínimos aceptables de presión de vapor para lograr la vaporización <sup>(4)</sup> o en la importancia de los factores electroquímicos en la alteración de la cinética de los procesos de corrosión parcial es por ello que se trabajó con valores diferentes de presión de vapor.

Los inhibidores volátiles representan la herramienta más económica y sin embargo muy potente en la lucha contra la corrosión atmosférica de metales y aleaciones, es por ello que su estudio es de suma importancia.

Los inhibidores previenen la corrosión con pequeñas cantidades de material para lograr el efecto protector. Los métodos clásicos de protección contra la corrosión implican cubrir el metal con una capa. Este tipo de método de protección se utiliza más en aparatos eléctricos o electrónicos donde es imposible utilizar los métodos clásicos de prevención.

### 1.3.1 Clasificación.

En la práctica los inhibidores de corrosión son productos útiles, rentables y también tiene características específicas para procesos muy particulares. Es por esto que existe una gran cantidad de inhibidores los cuáles son necesarios clasificar y estudiar para su buen aprovechamiento. En la literatura <sup>(2,4)</sup> han aparecido diversas formas de clasificarlos dependiendo del criterio que se esté siguiendo, tal y como se observa en la Tabla 1.1

Tabla1.1. Clasificaciones más usadas para los Inhibidores de Corrosión. <sup>(41)</sup>

Por su composición	<ul style="list-style-type: none"><li>• Orgánicos</li><li>• Inorgánicos</li></ul>
Por su mecanismo	<ul style="list-style-type: none"><li>• De interfase</li><li>• De membrana</li><li>• Capa difusa</li><li>• Pasivantes</li><li>• Neutralizadores</li><li>• Captadores de oxígeno</li></ul>
Por su aplicación	<ul style="list-style-type: none"><li>• De corrosión atmosférica</li><li>• Para soluciones acuosas</li><li>• De decapado</li><li>• Para soluciones alcalinas</li><li>• Para medios acuosos</li></ul>
Por la reacción parcial que interfieren	<ul style="list-style-type: none"><li>• Anódicos</li><li>• Catódicos</li><li>• Mixtos</li></ul>
Por sus características químicas	<ul style="list-style-type: none"><li>• Fuertes</li><li>• Débiles</li><li>• Intermedios</li></ul>

### 1.3.2 Mecanismo de acción.

Un inhibidor de corrosión es una sustancia química que detiene, evita ó retrasa, alguno ó todos los pasos que tienen lugar durante el proceso de disolución de una estructura metálica. Sus características dependen del medio donde son requeridos, en el caso de las industrias que se relacionan con el petróleo (extracción, procesamiento, almacenaje y transporte), y se clasifican en tres grupos: Pasivadores, Inhibidores en fase vapor é inhibidores filmicos.

### 1.3.3 Inhibidores del tipo pasivador.

Por lo general estos inhibidores son especies inorgánicas (sales) como: cromatos, nitritos, molibdatos etc., que reaccionan electroquímicamente con la fase metálica a proteger, ó los mismos productos de corrosión. En consecuencia las películas de corrosión formadas en presencia de este tipo de inhibidores, son de naturaleza semi-protectora, por una disminución en su carácter conductor de la corriente eléctrica; alargando la vida útil de las piezas tratadas. Adicionalmente se sabe que la presencia de estos inhibidores genera cambios estequiométricos, cristalinidad y topográficos en las películas formadas. [14-17]

Un ejemplo de un inhibidor del tipo pasivador sería el cromo (IV) que se oxida a cromo (III) en presencia de hierro.



### 1.3.4 Inhibidores del tipo fílmico

Estos inhibidores son especies orgánicas, con dos características en particular. Primeramente se requiere que cuenten con grupos funcionales con altas densidades de carga negativa (N, aminas, S, OH, carbonilos, anillos aromáticos etc.), que funcionen como un grupo quelante que favorezca la adsorción del inhibidor sobre la superficie metálica <sup>(4, 5, 18)</sup>. En segundo lugar, el cuerpo del inhibidor debe de estar

constituido por un sustituyente hidrofóbico, que tenga suficiente movilidad para rotar sobre el grupo quelante (Fig. 1.4.); de esta forma, se genera un efecto tipo sombrilla o capucha que impide el contacto entre el medio corrosivo y la superficie metálica.

Estos inhibidores se pueden utilizar de dos formas distintas: como medida contingente, como pretratamiento en estructuras nuevas, recién limpiadas (sin corrosión); en este tipo de casos, preferentemente se utilizan inhibidores que puedan formar estructuras poliméricas. <sup>(18)</sup>

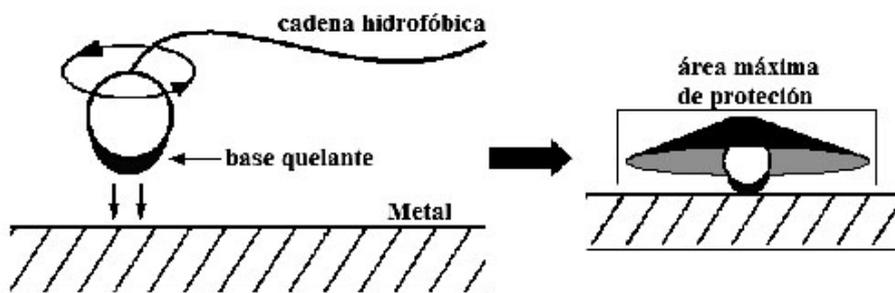


Fig.1.4. Esquema representativo de un inhibidor de corrosión del tipo filmico, y sus principales características como: su base quelante y el sustituyente de carácter hidrofóbico, que permiten aislar una pequeña área metálica del medio corrosivo.

Estos inhibidores se pueden utilizar de dos formas distintas: como medida contingente, ó como pretratamiento en estructuras nuevas, ó recién limpiadas (sin corrosión); en este tipo casos, preferentemente se utilizan inhibidores que puedan formar estructuras poliméricas

### 1.3.5 Inhibidores en fase vapor

Sustancias orgánicas con presión de vapor apropiada, capaces de evaporarse y condensar, sobre la superficie a proteger, en volúmenes cerrados.

Estas especies se utilizan como pretratamientos en estructuras nuevas ó que han recibido mantenimiento (remoción de productos de corrosión). En esencia, estas

especies cuentan con las mismas características que los inhibidores filmicos. La única diferencia que se observa con respecto a ellos, es la manera en cómo se forman las películas: por evaporación natural, ó por aerosoles.

En el diseño de un compuesto inhibidor de corrosión volátil, sin embargo, se tiene que asegurar que el producto tiene una presión de vapor apreciable, así como la capacidad de formar un vínculo estable con la superficie del metal. Es bien sabido que la presión de vapor de un compuesto químico depende en gran medida de la estructura de la red cristalina y el carácter del enlace atómico de la molécula. Por lo tanto, si un compuesto inorgánico contiene un grupo deseado de protección (aniones), un radical orgánico puede ser sustituido por el catión inorgánico, de modo que una sal orgánica tiene que poseer las dos propiedades siguientes:

a) Un grupo de protección.

b) Volatilidad.

Sin embargo, no siempre es posible obtener con éxito tanto de estas propiedades en un compuesto. El anión de protección puede ser demasiado pesado para vaporizar en el aire. Esta posibilidad es la razón por la volatilidad de los inhibidores de unos pocos lo han sintetizado con cromato como anión. A veces la presión de vapor del compuesto sintetizado llega a ser tan alta, que presenta problemas para ser reducida.

Los compuestos de alta presión de vapor pueden llegar a la concentración de vapor de protección rápida, pero en el caso de los recintos que no son herméticos, el consumo de inhibidor es rápido y los períodos de protección resultantes son cortos. Por otra parte, los inhibidores que tiene una presión de vapor baja puede que no se agoten tan rápido y puede asegurar una protección más duradera, pero se requiere mayor tiempo para lograr una concentración de vapor de protección. Además, existe la posibilidad de corrosión durante el período inicial de saturación, y si el espacio no está herméticamente sellado no se puede obtener la concentración de inhibidor óptima.

El grado de eficacia de un inhibidor depende de la longitud de la cadena de ácidos alifáticos que pueden aumentar la característica hidrófoba. Aminas y sales de aminas en general inhiben la corrosión aniónica. La hidrólisis de las sales de aminas permite, por parte del nitrógeno de la amina, el enlace del inhibidor con el metal. Aniones como los nitritos inhiben la reacción aniónica, sin embargo sales de nitritos de aminas protegen metales ferrosos pero inducen la corrosión de metales no ferrosos. Por lo tanto, es preferible el uso de inhibidores mixtos capaces de reducir la corrosión anódica y catódica, útil igualmente para inhibir la corrosión galvánica. Por lo tanto, el compuesto químico utilizado como inhibidor en fase vapor no debe tener demasiada alta o baja presión de vapor sino la óptima.

La volatilidad de los inhibidores no es más que un medio de transporte. El proceso de inhibición se inicia cuando los vapores llegan a la superficie del metal y se condensan en ellos formando delgadas películas de cristales. En presencia de una cantidad mínima de humedad, los cristales se disuelven y de inmediato se desarrolla la actividad iónica. El resultado de tal actividad es la evolución de una capa molecular que genera la descomposición del metal en contacto directo con el electrolito seguido con un aumento sustancial de hidrógeno de un inhibidor ya sea catódico o anódico.

La función principal de cualquier inhibidor es influir en la actividad iónica en la interfase metal-electrolito. En el caso de los inhibidores de fase vapor se logra por la condensación de vapores y continua evolucionando en una doble capa de protección, Esta doble capa con carga eléctrica de tipo polar representa en realidad una barrera de energía de los iones que penetran y despolarizan la superficie del metal.

### **1.3.6 Principios básicos del transporte del inhibidor sobre el metal**

La principal ventaja que presentan los inhibidores en fase vapor es la forma de depositarse para proteger la superficie metálica. Los inhibidores en fase vapor son sólidos cristalinos cuya fase de vapor es controlada por la estructura de la red cristalina y carácter del enlace atómico de la molécula. Los vapores de protección se

amplían dentro del espacio cerrado hasta que el equilibrio determinado por la presión parcial del vapor es obtenido. Cuanto mayor sea la presión de vapor, más pronto es la saturación del espacio protegido.

Por aplicaciones prácticas, es preferible utilizar inhibidores menos volátiles que proporcionan:

- Larga duración y una protección duradera en períodos de dos y tres años.
- La protección de los recintos transpirable y recintos donde los cambios de la atmósfera en ocasiones se producen.

La experiencia ha demostrado que la correcta selección de los compuestos volátiles permite controlar de modo confiable la cantidad de inhibidor que se introduce en el sistema y determinar termodinámicamente el nivel de reacción de corrosión.

#### **1.4 Los derivados de 2-imidazolininas como inhibidores de corrosión.**

Los compuestos heterocíclicos son sustancias que contienen un anillo formado por más de un tipo de átomos, estos anillos además de carbono pueden contener nitrógeno, oxígeno y azufre principalmente. El núcleo imidazol que se muestra en la figura 1.5, es uno de estos compuestos y se encuentra de manera natural en un gran número de sustancias.

La manera de enumerar el imidazol para su nomenclatura es aplicable a la molécula de 2-imidazolina, ésta última se diferencia por tener un doble enlace menos que el imidazol. Las partes de los derivados de 2-imidazolina se ilustran en la figura 1.5 donde se distinguen tres componentes: el anillo formado por el grupo imidazol, el sustituyente en la posición 1 conocido también como grupo pendiente, el cual consiste de una cadena corta de grupo alquilo que contiene al término de ésta, un grupo funcional que puede ser  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , etc; y el sustituyente de la posición 2, conformada por una cadena larga no necesariamente de grupo alquilo y de naturaleza hidrofóbica.

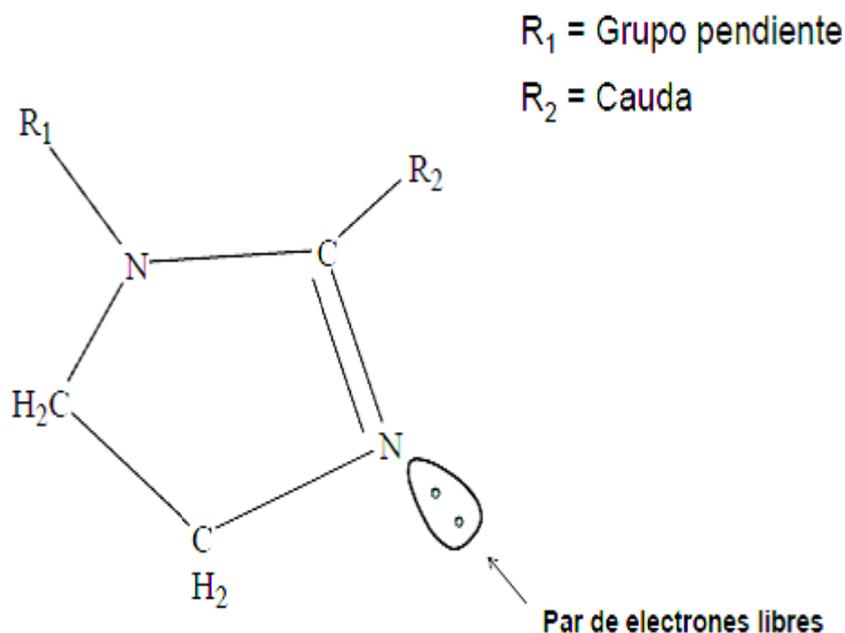


Figura 1.5 Estructura de imidazol (41,42)

#### 1.4.1 Mecanismo de absorción de las imidazolinas.

Las imidazolinas son inhibidores de la corrosión filmógenos muy utilizadas en la formulación de químicos. Su eficiencia de adsorción depende estructuralmente de:

- a) La longitud de la cadena hidrofóbica (cola)
- b) La constitución de anillo principal
- c) La hidrólisis de la estructura.

En el área anódica la molécula de inhibidor se fija en los iones  $Fe^{+3}$  y  $Fe^{+2}$  de la red cristalina del óxido de la superficie metálica por medio de los átomos del N del anillo de imidazolina sin formar ninguna cadena exterior N3. El átomo N3 comparte su par de electrones con  $Fe^{+2}$  y  $Fe^{+3}$  de la superficie porosa del óxido. Para ligar un inhibidor con el metal, cualquier sustancia polar debe desplazar moléculas de agua de la superficie metálica.

#### 1.4.2 Propiedades físicas de la imidazolina <sup>(43,44)</sup>

- La 2-imidazolina es más soluble en solventes polares que al introducirle derivados 1-alquil o 1-aril
- La 2-metil-2-imidazolina es altamente higroscópica y muy soluble en agua, alcohol y cloroformo. Es ligeramente soluble en benceno, tetracloruro de carbono y éter de petróleo.
- La solubilidad de la 2-R-2 imidazolina en solventes polares decrece al incrementar la longitud del grupo 2-alquilo.
- La 2-metil-2-imidazolina solo es ligeramente soluble en agua.
- La introducción de grupos alcohol, amino o ácido sulfónico en 2-imidazolinas incrementan la solubilidad en agua.
- Las 2-imidazolinas que no presentan grupos en la 1a posición son generalmente sólidos, que cuando se diluyen son muy viscosos y aceitosos,
- El espectro de absorción ultravioleta de 2-imidazolinas muestra la presencia del doble enlace entre el carbono y el nitrógeno

#### 1.4.3 Propiedades químicas de la imidazolina

- Las 2-imidazolinas forman complejos que se pueden destilar con ácidos orgánicos, preferentemente que contengan 2 moles de ácido en combinación con 1 mol de 2-imidazolina. Las 2-imidazolinas se liberan de tales complejos al ser tratadas con bases fuertes.
- Las sales cuaternarias de 2-imidazolina pueden prepararse al calentarlas con haluros de alquilo o arilo con o sin solvente: al agregar un haluro de alquilo a 2-metil-2-imidazolina, además del producto de alquilación esperado, se produce el haluro de alquilo de la sal cuaternaria de la 2-metil-2-imidazolina que fue alquilada. La 1-2-dialquil-2-imidazolina muestra una mejor tendencia a la formación de sales

cuaternarias que las 2-alkil-2-imidazolinas, esto sucede cuando el grupo alquilo ya presente en la primera posición es idéntico con el del haluro de alquilo ya adicionado.

- La 2-imidazolina es susceptible a hidrólisis. Algunas han sido hidrolizadas a 1,2-diaminas hasta en un 70 – 80%, esto se ha logrado calentando con ácido clorhídrico concentrado en un tubo sellado o también por reflujo con una solución de hidróxido de potasio al 30%.

#### **1.4.4 Imidazolina como inhibidor en el acero al carbono**

A finales de los años treinta y en la década de los cuarenta los inhibidores comenzaron a ser usados en ácido clorhídrico no sólo para la remoción de escamas y limpieza del acero, sino también para la extracción de petróleo crudo en depósitos de roca carbonatada, así como para la limpieza de calentadores y de metales oxidados. A mediados del siglo pasado compuestos como los nitritos, cromatos, fosfatos y otras sales, se adicionaban al agua y a otras soluciones electrolíticas neutras para retardar el proceso corrosivo (99), pero el uso de tales compuestos se ha visto disminuido debido a las recientes regulaciones ambientales, donde se favorece el uso de inhibidores de origen orgánico en diversas áreas de uso industrial. <sup>(46,47)</sup> El interés por el uso de inhibidores de corrosión que contienen imidazolinas se observa desde el inicio de la década de los setentas, primero mediante trabajos patentados como es el caso del presentado por Le Boucher, donde se revisa el mecanismo de reacción de compuestos destinados a su uso como agentes protectores contra la corrosión metálica. Entre otros trabajos que aparecen en esa época están los realizados por Kataoka, quien estudia los mecanismos de reacción de varias imidazolinas, Rasp reporta el uso de imidazolinas en sistemas anticongelantes <sup>(46)</sup> y Redmore observa el efecto del grupo fosfato unido a la imidazolina.

A finales de los setentas comienzan a aparecer trabajos que ya no estaban necesariamente patentados, como los estudios realizadas por Donnelly sobre

eficiencia y resonancia de los inhibidores de corrosión, mientras que Beger y su grupo estudian el fenómeno de adsorción de derivados de 2-imidazolininas en medio ácido. <sup>(45)</sup>

En la década de los ochentas los investigadores incorporan técnicas electroquímicas como es el caso de Dupin al correlacionar lo obtenido por voltametría con la estructura molecular del inhibidor de corrosión y Martin, polarizando un electrodo de acero en salmuera conteniendo azufre. Otra aportación importante en esta década es la hecha por Pebere, quien estudia la película inhibidora que forman las imidazolininas a partir de la técnica de impedancia y elabora isotermas de adsorción a partir de la eficiencia obtenida.

En los noventa Melissa y Wang incorporan la química cuántica al estudio de imidazolininas y su uso como inhibidor de corrosión, mientras que Kinsella observa el comportamiento de estos compuestos usando ruido electroquímico <sup>(49)</sup>. A partir del año 2000 y a la fecha, aún se busca un mejor entendimiento de la actuación de estos compuestos, por lo que el mecanismo de reacción, el concepto de adsorción, el efecto de la cauda y el grupo pendiente, así como el efecto de la temperatura y las isotermas de adsorción que representan un sistema son entre otros parámetros, elementos importantes en el estudio del efecto inhibidor de las imidazolininas <sup>(16,18)</sup>.

Como inhibidores de la corrosión típicos sobre acero al carbono, las amidas, amidoaminas o imidazolininas de ácidos grasos y poliaminas poseen una solubilidad en aceite y alcohol buena, por lo tanto, no son muy utilizadas en presencia de medios acuosos corrosivos. La inhibición de la imidazolinina resulta de la adsorción de películas del inhibidor sobre la superficie metálica. La adsorción de esas moléculas sobre la superficie del acero al carbono ocurre por transferencia de carga parcial entre la molécula y el metal, formando un enlace covalente. En moléculas N-heterocíclicas, esta transferencia de carga es promovida por el par de electrones solitarios presentes en los átomos de hidrógeno de la molécula orgánica, otra forma de adsorción tiene lugar vía atracción electrostática entre un átomo de hidrógeno cargado positivamente y la superficie metálica cargada negativamente. (Fig 1.6)

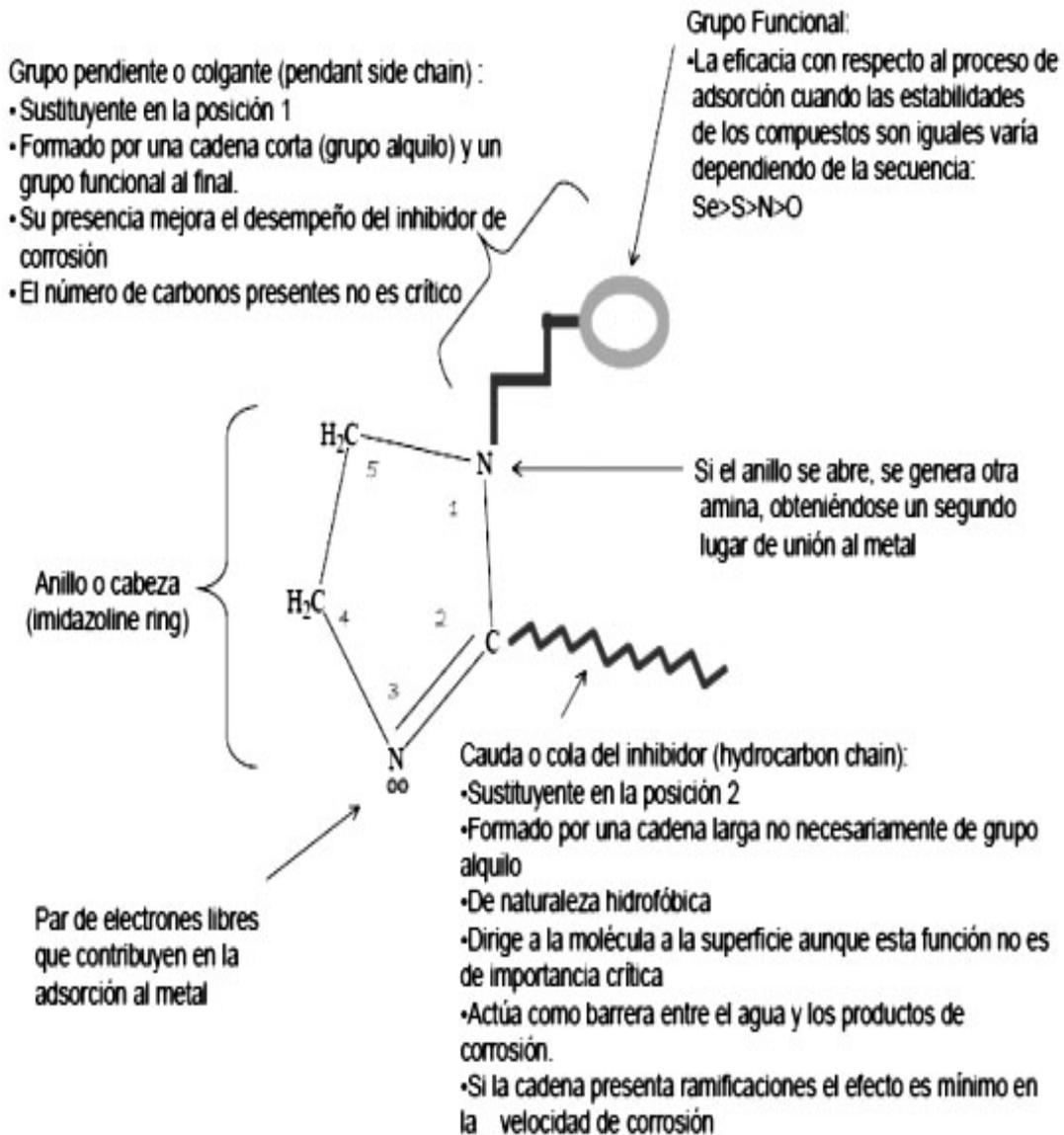


Fig.1.6 Características de la molécula de imidazolina que se han tomado en cuenta para el desarrollo de mecanismos.

## **1.5 Ruido electroquímico.**

### **1.5.1 Historia de la medición.**

En cualquier medida del potencial de un electrodo en corrosión o de la corriente a un electrodo a un potencial controlado implícitamente se estará midiendo un ruido electroquímico (EN), además de la que se está midiendo deliberadamente. El uso del análisis del ruido electroquímico ha demostrado los resultados más prometedores (Silverman, 1995). Esencialmente, el ruido electroquímico se ha referido como fluctuaciones espontáneas de potencial y corriente entre dos o tres electrodos metálicos similares o idénticos. El ruido electroquímico espontáneo que se presenta entre los electrodos idénticos puede ser una fuente rica de información referente a los procesos que ocurren simultáneamente en las interfases corrosivas (Roberge, 1993). Por lo tanto, el estudio de las fluctuaciones espontáneas de potencial y corriente para la caracterización de los procesos de la corrosión ha recibido atención considerable en estos últimos años (Eden y Rothwell, 1992; Bertocci, 1989). Un estudio temprano de Iverson (1968) despertó un interés creciente en la medida del ruido electroquímico y su relación a la corrosión localizada (Roberge, y otros. 1989). Searson y Dawson (1988) propusieron que la desviación estándar de las fluctuaciones de potencial del ruido se puede relacionar con la medida de la corrosión y los espectros del ruido pueden dar la información sobre la naturaleza del ataque y distinguirla entre la corrosión uniforme y localizada. Sin embargo, Mansfeld y Xiao (1993) indicaron que la conclusión de Searson y de Dawson no es totalmente correcta. Estos investigadores encontraron que los datos potenciales del ruido no se sustentan con los comportamientos conocidos de la corrosión del sistema, usando métodos del análisis del dominio de tiempo y del dominio de la frecuencia. Roberge (1993) en su reciente escrito también expresó una preocupación similar a las características demandadas por el diagrama espectral de la densidad de la energía del ruido las cuales siguen siendo un problema, puesto que se pierde mucha información útil cuando los datos en tiempo real se convierten en el dominio de la frecuencia. Aunque estas fluctuaciones espontáneas entre los electrodos han sido observadas por varios investigadores, las correlaciones

constantes entre las características de la señal de ruido y un proceso real de la corrosión localizada no se han obtenido. La configuración de medida de tres electrodos se ha convertido en el estándar para las mediciones de EN, a pesar de que se han hecho varios intentos para tratar de hacer una medición de EN en un solo electrodo, y con ello evitar algunos de los compromisos que son inherentes en el análisis de la medición convencional. Algunas investigaciones hechas previamente para estudiar ruido electroquímico se han concentrado en el dominio de tiempo o el dominio de la frecuencia con la esperanza de identificar las firmes características de modos localizados de ataque. Los métodos del dominio de tiempo se basan principalmente en análisis estadístico, tal como los cálculos de la media, la desviación estándar, la varianza, etc. Mientras que los métodos para el dominio de la frecuencia se centran en la observación de los resultados de la transformada de Fourier, las curvas de la densidad de poder espectral (PSD), etcétera. Se han reconocido que la presencia de fenómenos no estacionarios puede complicar considerablemente el análisis finalmente empleado. La confusión entre los resultados divulgados pueden deberse a la complejidad del proceso de la corrosión así como las limitaciones de los métodos de análisis utilizados.

El análisis de las señales de ruido electroquímico obtenidas como serie del registro del tiempo de potencial y corriente se pueden establecer por una variedad de medios por ejemplo:

- 1.- La determinación del registro del expediente del tiempo puede indicar los tipos de procesos de corrosión que están ocurriendo (la corrosión general, las picaduras, el SCC).
- 2.- El análisis estadístico se puede utilizar para demostrar valores de baja frecuencia, valores de la raíz cuadrática media (rms) de señales y del índice de la localización.
- 3.- Las transformadas en el dominio de frecuencia pueden proporcionar los mecanismos fundamentales de corrosión y dar la información sobre la impedancia de baja frecuencia de la interfaz.

4.- Análisis fractal, teoría del caos, etcétera.

### 1.5.2 Modelo para Ruido electroquímico.

El modelo que mejor permite relacionar, de modo general, las fuentes de ruido electroquímico en los electrodos de trabajo es el propuesto por Cottis<sup>(5)</sup> que obtiene con las señales experimentales un ensayo de mediciones de ruido electroquímico. También de acuerdo con Bertocci<sup>(33)</sup> el comportamiento eléctrico de una celda de medida de ruido electroquímico puede ser representado por circuitos equivalentes como se muestra en la Fig 1.7 que se muestra a continuación.

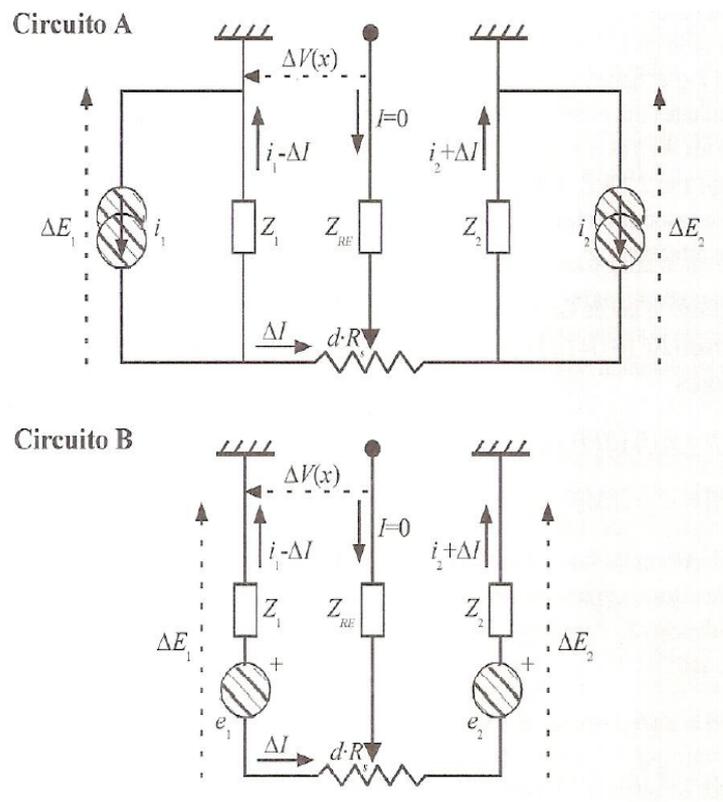


Fig. 1.7.- Circuito equivalente de Ruido Electroquímico. (32)

En el Circuito A, el fenómeno aleatorio debido al proceso de corrosión en cada electrodo se modela mediante la fuente de ruido de corriente  $i$  y una impedancia  $Z_j$  en paralelo ( $j=1,2$ ) igualmente, el comportamiento de los electrodos puede

representarse por una fuente de ruido de voltaje  $e_j$  y una impedancia  $Z_j$  en serie ( $j=1, 2$ ), Circuito B. En este modelo se considera que las fuentes de ruido  $i_j$  o  $e_j$  tiene un valor medio nulo y que las fluctuaciones de todas las magnitudes son estacionarias. Además, por convenio, la corriente  $i$  que circula entre los electrodos de trabajo es considerada como positiva cuando fluye desde el electrodo de trabajo 1 al 2, (WE1 y WE2). Por otra parte, se considera despreciable el ruido térmico asociado a la resistencia de la disolución  $R_s$  y la impedancia del electrodo de referencia  $Z_{RE}$ .

Al aplicar la ley de Ohm al circuito A, Las fluctuaciones del potencial de cada electrodo  $\Delta E_j(f)$  ( $j=1,2$ ) en el dominio de la frecuencia viene dadas por las expresiones

$$\Delta E_1(f) = Z_1(f) [\Delta I(f) - i_1(f)] \quad (20)$$

$$\Delta E_2(f) = -Z_2(f) [\Delta I(f) + i_2(f)] \quad (21)$$

Donde  $\Delta I$  son las fluctuaciones de la corriente  $I$ . En estas ecuaciones se asume que las fluctuaciones de potencial y corriente no influyen en el valor de las impedancias  $Z_j$ .  $\Delta E_j$  son iguales a la fuente interna de ruido de potencial de dicho electrodo. Los valores de las fluctuaciones de estas magnitudes se pueden expresar de acuerdo con la ley de ohm a través de las ecuaciones

$$\Delta E_1 - \Delta E_2 = -R_s \Delta I \quad (22)$$

$$\Delta V(d) = \Delta E_1 + d \cdot R_s \Delta I \quad (23)$$

Las expresiones de  $\Delta I$  y  $\Delta V$  en función de las fuentes de ruido de potencial se obtienen a partir de las ecuaciones anteriores:

$$\Delta I = \frac{e_2 - e_1}{Z_1 + Z_2 + R_s} \quad (24)$$

$$\Delta V(d) = e_1 \frac{Z_2 + R_s(1-d)}{Z_1 + Z_2 + R_s} + e_2 \frac{Z_1 + R_s d}{Z_1 + Z_2 + R_s} \quad (25)$$

Las ecuaciones anteriores muestran que  $e_1$  y  $e_2$  no pueden ser medidas si el RE se coloca a una distancia mínima de los electrodos de trabajo ( $d=0$  ó  $d=1$ ), incluso si se considera que el ruido proviene solo de un electrodo ( $e_2= 0$ ). Además estas ecuaciones también de muestra que la posición del electrodo de referencia afecta la medida de  $\Delta V$ . Sin embargo, en muchas ocasiones se puede considerar que el valor de  $R_S$  es despreciable frente a los de las impedancias de los dos electrodos y que estas impedancias tiene valores similares; en este caso la ecuación se reduce a:

$$\Delta V (d) = \frac{1}{2}(e_1 + e_2) \quad (26)$$

Es decir, las fluctuaciones medidas en la señal de voltaje es un promedio de las fuentes de ruido de potencial para cada electrodo de trabajo indistintamente de la posición del electrodo de referencia, siempre que pueda despreciarse la resistencia de la disolución.

### 1.5.3 Fuentes de ruido electroquímico

Entender el origen del ruido electroquímico es el principio para entender la aplicabilidad de esta técnica. En este sentido, la interfase metal (capa de productos de corrosión) electrolito es el punto donde se producen en forma continua las señales de ruido electroquímico en forma de pequeñas variaciones (transigentes) en potencial y corriente, las cuales están relacionadas con los procesos de transferencia de carga que allí ocurren. Por lo tanto, el fenómeno del ruido electroquímico no es, bajo ninguna circunstancia, la respuesta a algún tipo de excitación externa del sistema, sino en realidad una consecuencia inherente a los procesos electroquímicos involucrados en la corrosión, que ocurre aun cuando no se esté midiendo.

De este modo, las variaciones en potencial y corriente registradas como señales electroquímicas se derivan de la disolución del metal, ocasionada, en primera medida, por la presencia de sitios de diferente energía en la superficie relacionados con heterogeneidades propias del material, como son: segregaciones, impurezas,

fases de diferente composición química, tratamientos térmicos y mecánicos, anisotropías o defectos en la estructura cristalina. Ello hace, de la común consideración de una superficie homogénea, una rareza.

Siendo el principio de mínima energía la fuerza motriz de la corrosión, se entiende, entonces, que el proceso de disolución metálica ocurra bajo diferentes cinéticas de transferencia de carga dependiendo de las condiciones locales de la superficie. De forma análoga, heterogeneidades en el medio, como, por ejemplo: gradientes de concentración y temperatura o la presencia de procesos de transferencia de masa difusionales a través de las capas de productos de corrosión, contribuyen también a la variación en la interfase de las resistencias, a la polarización del electrolito, de la capacitancia de la doble capa y de la impedancia de Warburg (en caso de presencia de capas de productos de corrosión), inherentes al fenómeno eléctrico de transferencia de carga.

Estas heterogeneidades son causa, por todo lo planteado, de una desequilibrada disolución del metal y en últimas, la fuente más importante del ruido electroquímico. Fenómenos de corrosión localizada, como el picado y la corrosión en rendijas entre otros, por tratarse de procesos electroquímicos estocásticos relacionados con la activación y repasivación local en la interfase metal (capa pasiva) electrolito representan también una importante fuente de ruido electroquímico.<sup>(7)</sup> Precisamente, en este campo, es donde la técnica de ruido electroquímico ha experimentado sus mayores avances y ha permitido de forma única el registro de los procesos submicroscópicos que dan origen a estas formas de corrosión. Adicionalmente, fuerzas hidrodinámicas en el electrolito,<sup>(11, 14)</sup> como el impacto de partículas sobre la superficie metálica en sistemas bajo corrosión- erosión, interacciones de orden físico de los productos de las reacciones electroquímicas como la evolución de hidrógeno o el desprendimiento de gases, han sido considerados también como fuentes de ruido electroquímico y, solamente mediante la correcta elección de los parámetros de registro de la señal, podrán ser aisladas de aquellas directamente relacionadas con la disolución electroquímica del metal.

#### 1.5.4 Registro del ruido electroquímico

Un registro de ruido electroquímico surge como consecuencia de la superposición en el tiempo de una serie de señales individuales. Estos registros serán, por tanto, el resultado de la suma de distintos eventos, asociados a la cinética anódica, catódica o ambas, que tienen lugar simultáneamente. Dichos eventos pueden ser de distinta naturaleza, dependiendo de las características del sistema estudiado. A continuación se mencionan algunos fenómenos que suelen ser la causa de la aparición de ruido electroquímico. <sup>(6)</sup>

- Evolución de hidrógeno: formación, crecimiento y desprendimiento de la burbuja. <sup>(7)(8)</sup>
- Gradientes en la velocidad de transporte de masa. <sup>(9)</sup>
- Intercambio de iones en la superficie como consecuencia del equilibrio dinámico del metal en el medio. <sup>(10)</sup>
- Difusión en la propagación de una microgrieta. <sup>(11)</sup>
- Picaduras y crecimiento de las mismas. <sup>(12)</sup>
- Abrasión o rozamiento <sup>(13)</sup>
- Fenómenos en sistemas pasivos. <sup>(14)</sup>

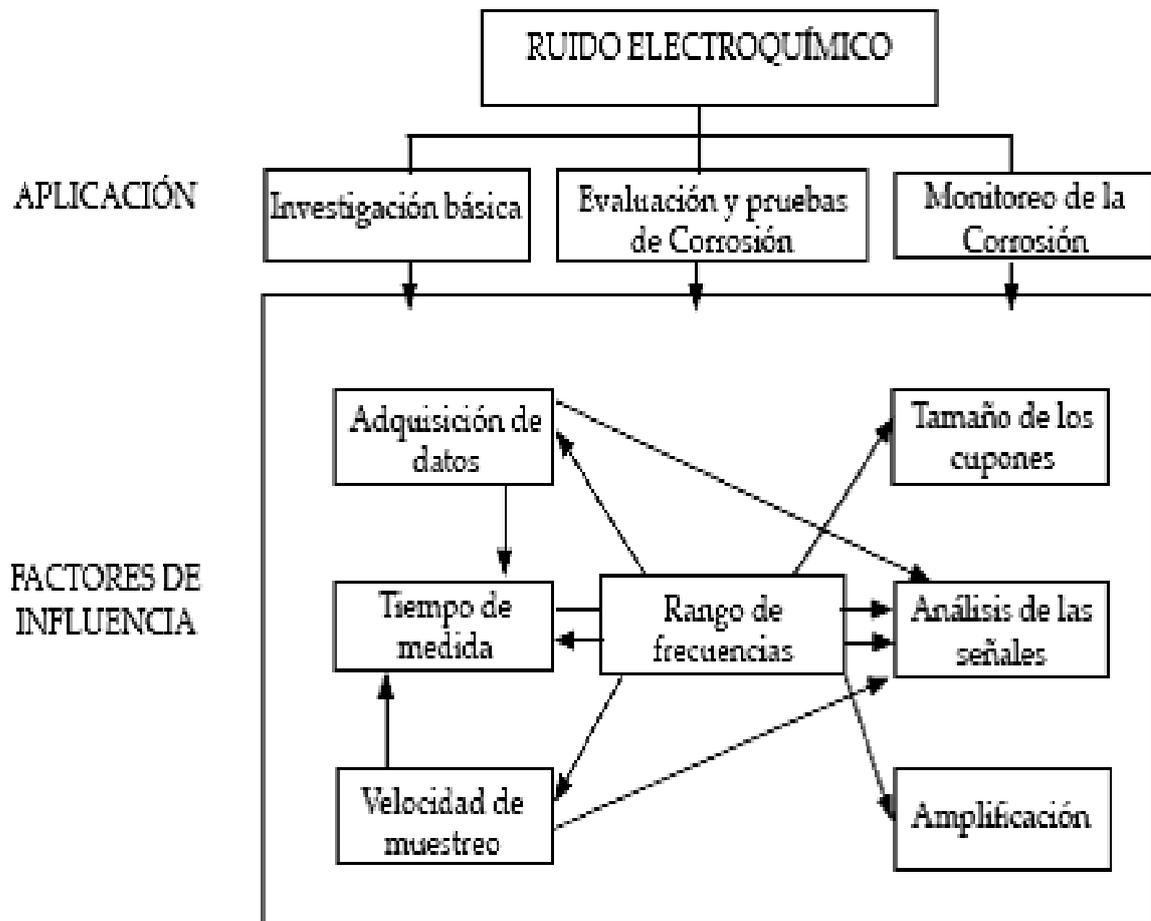


Fig. 1.8 Interdependencia de los factores de influencia sobre las señales de ruido electroquímico. (7)

La aplicación de la técnica de ruido electroquímico en el ámbito de la corrosión se puede clasificar en tres campos diferentes: investigación básica de fenómenos corrosivos, pruebas y evaluación de la corrosión, y monitoreo a nivel industrial de la misma <sup>(15)</sup>. A su vez, cada uno de ellos contempla diferentes parámetros y condiciones de registro específicos, los cuales se resumen en la figura 1.8. Las grandes variaciones, en cuanto a los parámetros de registro y adquisición de la señal según la aplicación, permiten concluir que para el registro del ruido electroquímico no existe un sistema universal y, por ende, su concepción estará siempre directamente relacionada con su aplicación. Un sistema general para el registro de ruido electroquímico se divide en tres partes principales. En primer lugar, se tiene el elemento de medida, entendiéndose por este el sistema electroquímico, en especial,

el electrodo de trabajo y, por tanto, todos los posibles factores internos y externos que podrían actuar como variables de influencia sobre el mismo. En segundo lugar, se encuentran los equipos para medidas electroquímicas (potencial y corriente) y los accesorios necesarios para efectuar las mismas, junto a los dispositivos de amplificación y filtros, cuyas características estarán definidas como ya se mencionó, por cada aplicación específica (Fig. 1.9). Finalmente, aparece el sistema de adquisición de datos, para el cual se deberán establecer unos parámetros técnicos dependientes de la aplicación y del sistema a investigar.



**Fig. 1.9. Parámetros y condiciones de registro y análisis recomendadas para las diferentes aplicaciones de la técnica de ruido electroquímico. (10)**

### 1.5.5 Métodos de análisis

Los datos de corriente y voltaje obtenidos en ensayos de ruido electroquímico proporcionan un tipo de información difícil de interpretar en forma directa, por ello es preciso recurrir a distintos métodos de análisis de datos.

Como se trata de una técnica en desarrollo, la metodología para el análisis de datos de ruido electroquímico cada sistema determina el método de análisis.

La mayor parte de los métodos de análisis de datos que actualmente son utilizados se pueden agrupar en cinco grandes grupos:

- Inspección directa de registros experimentales. <sup>(16)</sup>
- Análisis en el dominio de frecuencias. <sup>(17)</sup>
- Análisis estadístico en el dominio temporal <sup>(18)</sup>
- Análisis basado en la Teoría del Caos <sup>(19)</sup>
- Análisis basado en el transformada de Wavelets <sup>(20)</sup>

### 1.5.6 Medición de ruido electroquímico.

A primera vista, la medición del ruido electroquímico es simple, y esto ha sido promovido como una ventaja del método. Sin embargo, se necesita tener mucho cuidado para obtener mediciones confiables (los primeros resultados deben ser vistos con cierto recelo, ya que a menudo están seriamente contaminados con el ruido de otras fuentes electroquímicas). <sup>(20)</sup>

### 1.5.7 Ruido electroquímico en potencial.

La medición del ruido en potencial (EPN) por sus siglas en inglés se puede hacer ya sea mediante el registro de la diferencia de potencial entre un electrodo en corrosión y un electrodo de referencia de bajo nivel de ruido o la diferencia de potencial entre dos electrodos de corrosión. Esta última técnica tiene ventajas para monitoreo de la corrosión práctica, aunque los resultados pueden ser un poco más difíciles de interpretar ya que no es posible determinar de forma inequívoca cuál de los dos

electrodos es la fuente del ruido. <sup>(21)</sup>

### **1.5.8 Ruido electroquímico en corriente.**

La medición del ruido en corriente (ECN), por sus siglas en inglés se hace normalmente mediante la medición de la corriente entre dos electrodos nominalmente idénticos. Alternativamente, se puede hacer mediante la medición de la corriente consumida por un solo electrodo en un potencial fijo. El primer método es más simple, ya que evita la necesidad de un electrodo de referencia de bajo ruido y un potencióstato, y evita las preguntas sobre el efecto de la realización del electrodo de trabajo a un potencial fijo, en lugar de permitir que varíe de forma natural.

### **1.5.9 Medida simultánea de ruido en corriente y potenciales.**

Si la ECN se mide como la corriente entre dos electrodos de trabajo nominalmente idénticos, el potencial de este par de electrodos de trabajo se puede medir con respecto a un electrodo de referencia o un tercer electrodo de trabajo. Esto permite la medición de  $R_n$  como la desviación estándar del potencial dividida por la desviación estándar de la corriente, y se ha convertido en el método convencional de medición de la ECN. Hay diferencias entre el método que usa un electrodo de referencia o un tercer electrodo de trabajo, el primer método es científicamente un poco mejor, ya que evita las complicaciones asociadas a la incertidumbre de si el ruido que emana del electrodo de referencia, pero requiere de un electrodo de referencia fiable, que puede ser problemático en las aplicaciones prácticas de supervisión. Así, dos electrodos de trabajo y un electrodo de referencia se utilizan normalmente en el laboratorio, mientras que el método de tres electrodos similares es más común en el control de la corrosión. <sup>(22)</sup>

### 1.5.10 Métodos de análisis estadístico de ruido electroquímico en el dominio temporal

Todas las consideraciones matemáticas que se realizan a continuación son aplicables a datos de ENM registrados previamente con un número determinado de puntos. En el trabajo de Eden et al. <sup>(23)</sup> se pueden encontrar las ecuaciones que permiten calcular parámetros equivalentes, al mismo tiempo que los datos están siendo registrados. Este tipo de aplicación puede resultar de gran utilidad para el seguimiento de procesos industriales.

### 1.5.11 Valor medio

La forma más extendida de registrar datos de ENM es almacenarlos en forma de series temporales  $x_n$ ,  $n = 1, \dots, N$ , donde  $x$  representa la señal de voltaje (V) o corriente (I) y  $N$  es el número total de puntos de la serie. Así, los datos son tomados a intervalos de tiempo  $tm$ , la duración total de un registro es  $Tm = N*tm$ . Un valor típico de  $N$  es 2048, mientras que para  $tm$  se suele utilizar valores menores de un segundo. Una primera aproximación para condensar esta información, y poder estudiarla con mayor facilidad, es calcular la media de cada serie temporal. Los valores así calculados permiten estudiar cómo evoluciona el valor medio del potencial o la corriente con el tiempo. La media más utilizada es la aritmética, que se define como:

$$x = \frac{\sum_{n=1}^N x_n}{N} \quad (27)$$

No obstante cuando se quiere prescindir del signo de los valores de  $x_n$ , se puede usar la media cuadrática:

$$X_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (X_n)^2}{N}} \quad (28)$$

Calculando el valor medio a través de las ecuaciones anteriores de la diferencia de potencial de cada una de las series es posible obtener diagramas  $V - t$ . Estos diagramas proporcionan información condensada de la evolución del potencial en el tiempo. Este tipo de registros pueden ser útiles para determinar las transformaciones que están teniendo lugar en el sistema estudiado. Así, en general, la media del potencial disminuye si el número de electrones liberados en reacciones anódicas es mayor que el número de ellos consumidos en reacciones catódicas y viceversa. De manera que, una disminución de la media del potencial con el tiempo puede indicar el desarrollo de una capa de productos de corrosión. Por el contrario, se producirá una polarización de la muestra hacia potenciales más positivos si dicha capa se disuelve. <sup>(24, 25,26)</sup>

### 1.5.12 Desviación estándar.

Estas señales se puede caracterizar por un valor medio,  $x$ , alrededor de cual se sitúan los  $N$  valores  $x_n$  donde  $n=1,2,\dots,N$ . La dispersión de los puntos puede ser definida por un promedio de la diferencia entre el valor de cada punto y la media de la señal. Sin embargo, la media aritmética de dichas diferencias es siempre nula, ya que las desviaciones positivas y negativas de los valores respecto a la media se cancelan mutuamente:

$$\frac{\sum_{n=1}^N (X_n - x)}{N} = 0 \quad (29)$$

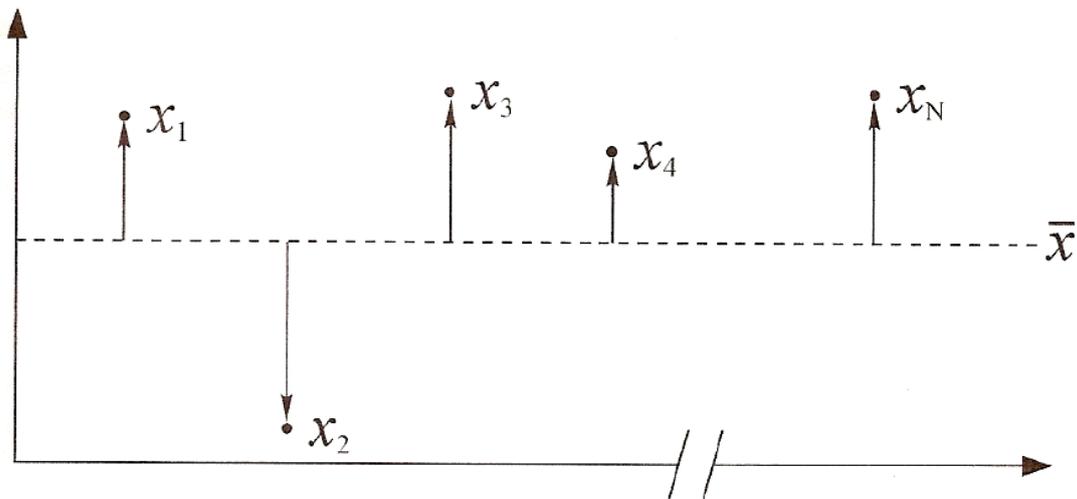


Fig. 1.10. Registro temporal correspondiente a una magnitud arbitraria X. <sup>(10)</sup>

Consecuentemente, es necesario recurrir a momentos de segundo orden, como es la varianza:

$$X_{m2} = \frac{\sum_{n=1}^N (X_n - \bar{X})^2}{N - 1} \quad (30)$$

En la bibliografía, la varianza de las señales de corriente y voltaje son denotadas en ocasiones como  $I_{n2}$  y  $V_{n2}$  siendo referidas como potencia de ruido de corriente y voltaje, respectivamente. En la ecuación anterior, lo que se promedia es el cuadrado de las diferencias entre los valores respecto a la media. De esta forma se eliminan los signos de las desviaciones y evitándose así que la varianza sea cero. Sin embargo, si se quiere que el resultado de la operación tenga las mismas unidades que los datos de partida es necesario calcular la raíz cuadrada de la varianza. El parámetro así obtenido se denomina desviación estándar

$$\sigma_x = \sqrt{X_{m2}} \quad (31)$$

La desviación estándar ( $\sigma_1$ ) es un parámetro estadístico que permite evaluar la dispersión de un conjunto de datos con respecto al valor medio. Por tanto, su

aplicación a los registros de  $V(t)$  e  $I(t)$  puede ser de gran utilidad para cuantificar la amplitud de las fluctuaciones. No obstante, al utilizar este parámetro hay que tener presente que su valor depende del ancho de banda del registro estudiado (intervalo de tiempo entre dos puntos consecutivos y número de puntos en el registro) <sup>(27)</sup>.

Por lo que se refiere al significado de este parámetro, Mansfeld et al. <sup>[28]</sup> han encontrado que la desviación estándar del ruido de corriente aumenta con la velocidad de corrosión uniforme, aunque no llega a proponerse una relación exacta. También se ha tratado de correlacionar el valor de  $\sigma_1$  con la severidad de procesos de corrosión por picaduras. Así, en Pistorius et al. <sup>(29)</sup> se propone que valores altos de  $\sigma_1$  se relacionan con frecuencias altas de nucleación de picaduras.

Por otra parte, los resultados obtenidos por Kearns et al. <sup>(24)</sup> ponen de manifiesto que los procesos de corrosión localizada generan señales de  $I(t)$  en las que la variación de su desviación estándar con el tiempo es mayor que la observada para procesos de corrosión uniforme.

El parámetro  $\sigma_1$  puede ser muy útil en el seguimiento de procesos de corrosión a escala industrial. Esto es así debido a que, un aumento en la actividad, sea cual sea su origen, se ve reflejado en un incremento inmediato de  $\sigma_1$  <sup>(30,31)</sup>. De esta forma, se pueden detectar situaciones catastróficas de forma instantánea evitándose así cuantiosas pérdidas económicas.

El valor de  $\sigma_1$  se ve, sobre todo, influido por la polarizabilidad de la superficie, más que por la actividad corrosiva. Por tanto, en un electrodo pasivo o inhibido, que es mucho más polarizable que uno activo, las fluctuaciones de corriente pequeñas pueden provocar fluctuaciones de potencial de amplitudes imprevisibles. <sup>(32)</sup> Así, para metales nobles o pasivables, pequeñas fluctuaciones en el control de transporte de masa pueden producir grandes cambios en el potencial de corrosión. De acuerdo con Mansfeld et al. <sup>(26)</sup> un alto nivel de ruido en la señal de voltaje no tiene que ser consecuencia de una alta velocidad de corrosión sino, más bien, estar asociado con procesos de corrosión localizada o situaciones de pasividad.

Por otro lado, como se aprecia en la Figura 1.9, las señales experimentales

obtenidas en ensayos de ENM pueden contener una tendencia en corriente directa. Esto provoca un aumento en el valor de la desviación estándar con respecto al que se obtendría si solo se tuvieran en cuenta las fluctuaciones. <sup>(33)</sup> El estudio de estas variaciones se podría llevar a cabo mediante la observación de la evolución de la media de la señal con el tiempo. <sup>(34)</sup>

### 1.5.13 Remoción de tendencia

La medición de ruido electroquímico es considerada como una consistencia de fluctuaciones aleatorias sobre el valor medio. Para el caso de EPN, en que el valor medio es el potencial de corrosión. Con frecuencia se observa que el potencial de corrosión tiende a ser arrastrado durante el curso de una medición y ha sido mostrado que este arrastre puede influir en los resultados obtenidos de un análisis de ruido electroquímico. El fenómeno es referido a como una tendencia en corriente directa y el proceso de remoción es llamado *remoción de tendencia (trend removal)*.

En términos de procesos estocásticos, la remoción de tendencia es intentar transformar un proceso no estacionario en un proceso estacionario.

Los dos métodos más prominentes de remoción de tendencia que han sido aplicados para ruido electroquímico son:

1) Remoción de tendencia lineal (LTR) donde la tendencia es asumida para aproximar una expresión lineal y se usa una regresión lineal para estimarla.

2) Movimiento de remoción media (MAR) donde la tendencia es estimada usando el promedio del movimiento de alguna longitud.

$$m = \frac{(n \sum (q_v q_0) - (\sum q_v * \sum q_0))}{((n \sum q_v^2) - (\sum q_v)^2)}$$

$$b = \frac{((\sum q_0 * \sum q_v^2) - (\sum q_v q_0 * \sum q_v))}{((n \sum q_v^2) - (\sum q_v)^2)}$$

$$q_c = m q_0 + b$$

(32)

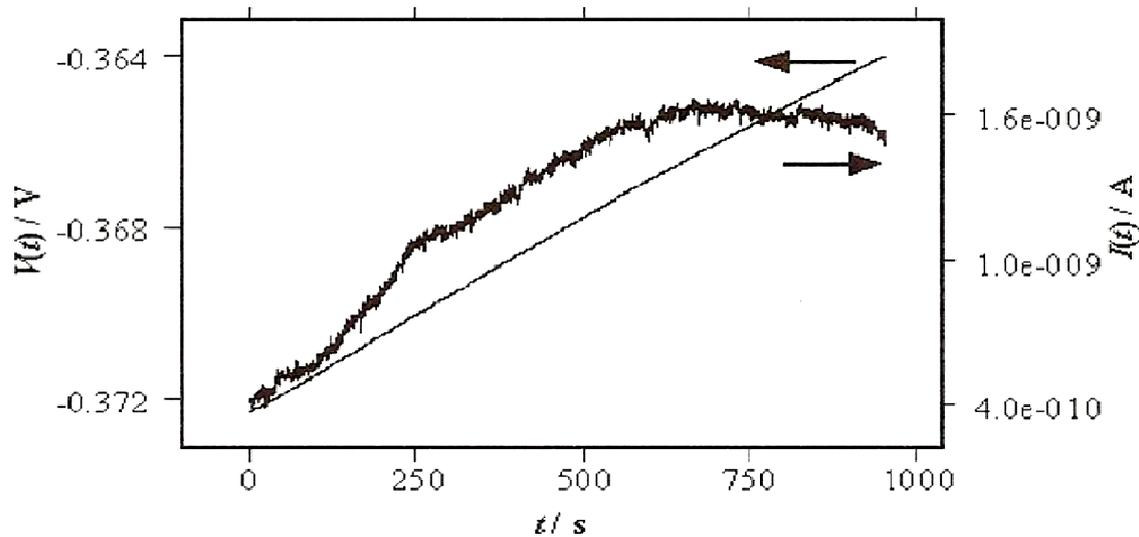


Fig. 1.12 Registro de  $I(t)$  y  $V(t)$  obtenidos para muestras de acero al carbono tras 2 horas de inmersión en disolución de NaOH al 0.1%. (19)

#### 1.5.14 Resistencia de ruido.

El término resistencia de ruido,  $R_n$ , fue definido en la década de los 80<sup>(36)</sup> con idea de complementar la información proporcionada por los registros de ruido de corriente y voltaje separadamente. La resistencia de ruido se define como la relación entre las desviaciones de ruido de corriente y voltaje<sup>[37,38]</sup>:

$$R_n = \frac{\sigma_V}{\sigma_I} \quad (33)$$

La idea de relacionar dichas magnitudes surgió de la observación de que existe una buena correlación entre los registros de ruido de potencial y corriente.

Por tanto, las variaciones en potencial se pueden considerar como una respuesta del sistema a las variaciones de corriente o viceversa. Así, en el caso más simple, existirá una constante que relacione dichas variables. Esta constante ha sido utilizada para evaluar la dificultad o facilidad con que se da la transferencia de carga a través de la superficie de los electrodos de trabajo, por lo que se hace una relación

con la resistencia a la polarización  $R_p$  y la resistencia en ruido.

$$R_p = \left( \frac{dE}{di} \right)_{i=0} \quad (34)$$

Esta magnitud está relacionada con las pendientes de Tafel anódicas y catódicas ( $b_a$  y  $b_c$ ) según la ecuación de Stern Geary:

$$R_p = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c) i_{\text{corr}}} = \frac{B}{i_{\text{corr}}} \quad (35)$$

Donde  $i_{\text{corr}}$  es la densidad de corriente de corrosión y  $B$  es la constante de Stern-Geary.

La diferencia entre  $R_p$  y  $R_n$  es que para calcular  $R_n$  el sistema se desplaza del equilibrio de forma espontánea (ruido electroquímico), mientras que para calcular  $R_p$  es necesario polarizar la muestra imponiendo una señal externa. <sup>[10]</sup>

Dadas las analogías existentes entre  $R_p$  y  $R_n$  diversos autores proponen utilizar el valor de  $R_n$  para poder determinar velocidades de corrosión ya que presenta la ventaja de que puede ser calculado sin necesidad de polarizar la muestra.

El empleo de ENM para el cálculo de la resistencia de polarización presenta algunas ventajas frente a técnicas convencionales en sistemas en los que la resistencia de la disolución es alta. En este tipo de sistemas existen dificultades para medir la resistencia de polarización incluso si se consigue estabilizar el potencial.

El empleo de  $R_n$  para evaluar la velocidad de corrosión uniforme, resulta aun más problemático en aquellos sistemas que presentan una velocidad de corrosión elevada. En este tipo de sistemas no se ha encontrado una buena correlación entre los valores de  $R_n$  y los de las velocidades de corrosión obtenidas a partir de ensayos de pérdida de peso. Este desacuerdo tiene su origen en que, para dichos sistemas, el valor de  $N_v$  suele ser mucho mayor que el de  $N_I$ , por lo que el valor de  $R_n$  está

dominado por el de  $N_v$ . Se ha demostrado que eventos no asociados directamente con el proceso anódico pueden dar lugar a altas fluctuaciones en  $N_v$  [31,41]. Estas fluctuaciones provocan un aumento del valor de  $Rn$  cuando en realidad su origen no está en la actividad corrosiva existente en la superficie del metal.

### 1.5.15 Estimación del índice de localización

Los resultados incluidos en el análisis estadístico, [16] ponen de manifiesto que la corriente media de sistemas que sufren corrosión uniforme se estabiliza a un valor diferente de cero y relativamente alto comparado con la magnitud de las fluctuaciones. La estabilidad observada en la corriente media es atribuida a una ligera separación entre las áreas anódicas y catódicas. Por su parte, los procesos de corrosión por picaduras suelen ocurrir, inicialmente, en electrodos pasivos, en los que los valores medios de corriente son relativamente bajos. Así, cuando se inicia un ataque localizado se producen tránsitos de corriente relativamente grandes, dando lugar en la desviación estándar. Para comparar el valor de la corriente media algebraica con relación a la magnitud de las fluctuaciones se puede usar el coeficiente de variación de la señal de corriente, parámetro que se ha denominado índice de picaduras ( $PI$ ).

$$PI = \frac{\sigma_I}{I} \quad (36)$$

Con este índice se pretende facilitar la discriminación entre procesos de corrosión localizada y uniforme. Así, para comprobar la validez del índice de picaduras, éste fue calculado para sistemas dominados por una corrosión uniforme, obteniéndose valores de  $PI$  del orden de  $1 \times 10^{-3}$ . Para sistemas que sufren corrosión localizada,  $PI$  alcanza valores mayores que la unidad.

---

{ }

### 1.5.16 Corrosión localizada

La técnica de ruido electroquímico puede diferenciar entre corrosión general y localizada, a la vez que proporciona un estimado de la velocidad de corrosión sin perturbación externa al sistema en estudio. Los eventos electroquímicos que ocurren en la superficie del metal generan fluctuaciones (ruido) en las señales de ruido y corriente, que son característicos para algunos tipos de corrosión y proporcionan información del grado de deterioro que se está llevando a cabo <sup>(38, 39, 49)</sup>.

El índice de picadura IP y el índice de localización IL, se utilizan para comparar el valor de la corriente media con relación a la magnitud de las fluctuaciones, facilitando así la discriminación entre procesos de corrosión localizada y uniforme. La diferencia entre ambos consiste en que el IL usa la media cuadrática de la corriente en lugar de la media algebraica que usa el IP, considerando que la corriente pasa entre los electrodos de trabajo independientemente de su dirección.

El índice de localización (IL) que se obtiene a partir de la técnica de ruido electroquímico, toma valores de 0 a 1 y se obtiene de la razón de la desviación estándar del ruido electroquímico en corriente entre la raíz cuadrada de la media y de la desviación estándar en corriente <sup>(7)</sup>:

$$IL = \frac{\sigma_I}{\sqrt{(\bar{I} * \sigma_I)}} \quad (37)$$

IL se puede evaluar siguiendo el siguiente criterio <sup>(40)</sup>

Tabla 1.2 Criterios para determinar el tipo de corrosión. <sup>(40)</sup>

Índice de localización	Tipo de corrosión
0.001- 0.01	Corrosión generalizada
0.01 - 0.1	Corrosión mixta
0.1- 1.0	Corrosión localizada picaduras

## 1.6 Curvas de polarización cíclica.

Las curvas de polarización muestran la interdependencia entre el potencial de electrodo y la intensidad de corriente (relaciones  $i$  vs.  $E$ ). Las curvas de polarización pueden determinarse aplicando una corriente constante y midiendo el potencial, repitiendo este procedimiento para diversos valores de corriente y midiendo en cada caso el nuevo potencial alcanzado.

Otra forma de determinar la relación  $i$ - $E$  es aplicando un potencial constante y determinando la forma en que varía la corriente.

En una solución acuosa la superficie alcanzará el valor de un potencial relativamente estable  $E_{\text{corr}}$  que dependerá de la habilidad y la velocidad con que los electrones pueden intercambiarse en las reacciones anódica y catódica.

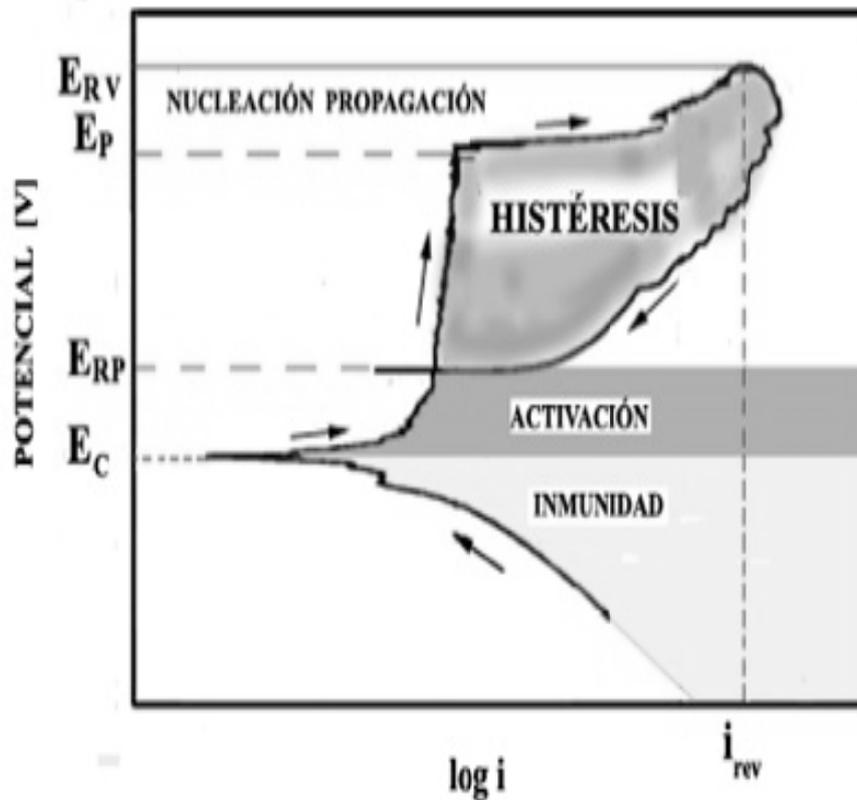


Fig. 1.13 Esquema de una curva de polarización que muestra el potencial crítico y la región metaestable de la picadura.

$E_P$  potencial de picado:  $E_{RP}$  potencial de reposición:  $E_{corr}$  potencial de corrosión (2)

El análisis de la curva de polarización anódica juntamente con el de la curva de polarización catódica permite deducir la condición espontánea del sistema, es decir cuando no se aplique polarización sobre el mismo, que corresponde al potencial a circuito abierto  $E_{corr}$ .

Además permite determinar si un metal es susceptible a la corrosión uniforme o al ataque localizado. Si se polariza un electrodo primero en sentido anódico y luego en sentido catódico se puede obtener pares de valores de corriente y potencial.

# **CAPÍTULO II**

## **MÉTODO EXPERIMENTAL**

## 2.1. Dimensiones de los electrodos.

Lo que se hace es montar láminas metálicas idénticas, separadas entre sí por otras de material aislante y que en conjunto se montan en una resina, tal como aparece en la figura 2.4. Este monitor se construyó con nueve placas de acero 1018 de acuerdo con el diseño propuesto por J.A. González, E. Otero, C.Cabañas Y J.M. Bastidas <sup>(45)</sup> <sup>(46)</sup>, constituido por cuatro placas que actuaron como electrodo de trabajo, otras 4 de contra electrodo y una placa como electrodo de “seudo” referencia, para evitar el contacto eléctrico se colocó teflón entre cada placa.

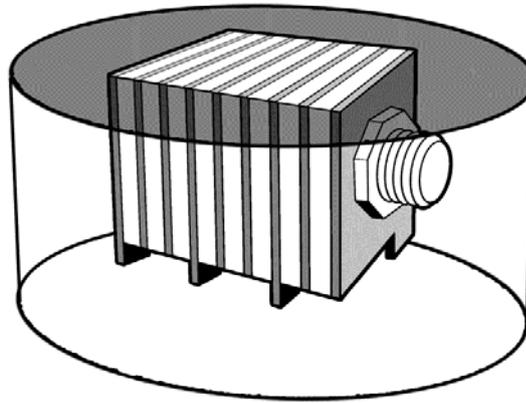


Fig. 2.1. Esquema del monitor embebido en resina epóxica.

Las placas fueron cortadas con las especificaciones mostradas en la Fig. 2.2. El espesor fue de 2mm, por lo cual las placas de teflón tuvieron el mismo espesor para así garantizar que el espacio entre las placas fuera lo más parecido posible (Fig.2.3).

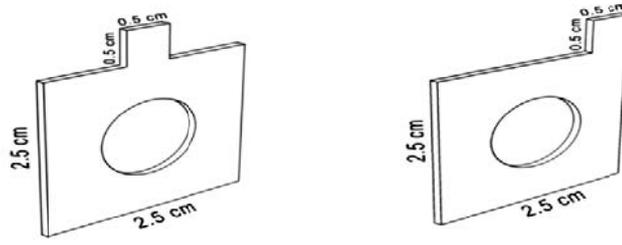


Fig.2.2 Esquema del corte de las placas

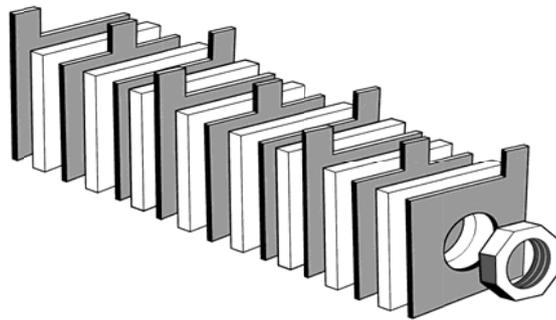


Fig. 2.3. Esquema de la construcción del monitor MECA.

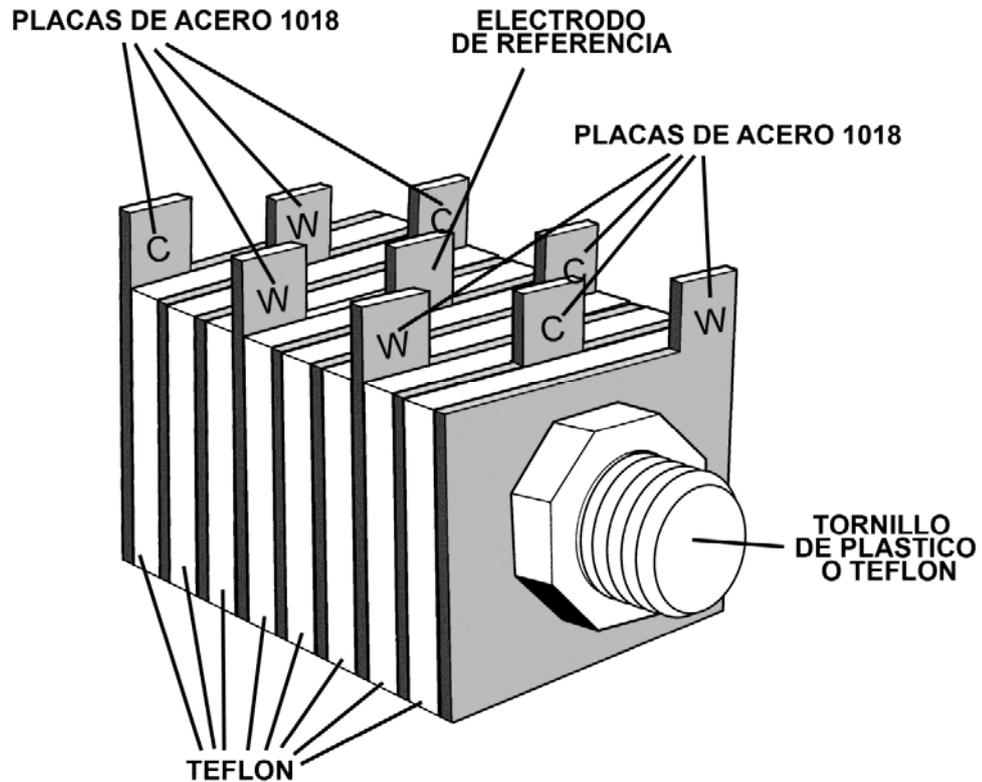


Fig. 2. 4 Esquema del arreglo en el monitor.

En la Fig.2.4 se observa el arreglo de los electrodos para formar el MECA antes de ser embebida en la resina epóxica.

## 2.2. Preparación del monitor.

Una vez teniendo las placas con las dimensiones especificadas, se realizó un decapado químico con una solución 1:1 de ácido clorhídrico e inhibidor, para eliminar productos de corrosión. Una vez hecha la preparación de la superficie, se realizaron las conexiones empleando una soldadura de plomo estaño a la pestaña de cada placa, de acuerdo con el arreglo especificado con anterioridad. Una vez realizadas las conexiones adecuadas se atornillan junto con las placas de teflón.

\_\_\_\_\_ ( ) \_\_\_\_\_

Como el teflón sirve como aislantes, se intercala entre cada placa de manera que se evite el contacto entre las placas de acero. Este arreglo es montado en resina epóxica cristal. Para la preparación de la resina se agregaron 50 gr de resina se agregan 12 gotas de catalizador, se utiliza como molde un tubo de PVC, que es previamente engrasado y se pone como base plastilina como sellador de la base plástica para evitar derrames de la resina.

Una vez teniendo el monitor ya montado en la resina epóxica se lijó la superficie exponiendo las placas de acero, usando un grupo de lijas de los siguiente grados de abrasión 240, 320, 400, 600 y 1200 y se pulió a espejo con alúmina ( $Al_2O_3$ ) y paño, para obtener una superficie lo más homogénea posible y así garantizar el anclaje de la imidazolina sobre la superficie metálica. Se lavó la superficie de trabajo con agua destilada, desengrasando con acetona y secando.

### 2.3 Aplicación de la imidazolina sobre la superficie

Debido a que la 2-metil 2 imidazolina es soluble en alcoholes, se uso un etanol. El etanol ofrece la capacidad de formar enlaces de hidrógeno y de ceder pares de electrones, como el agua, pero además también poseen un extremo lipófilo que puede ayudar en la solvatación de sustratos orgánicos como la imidazolina.

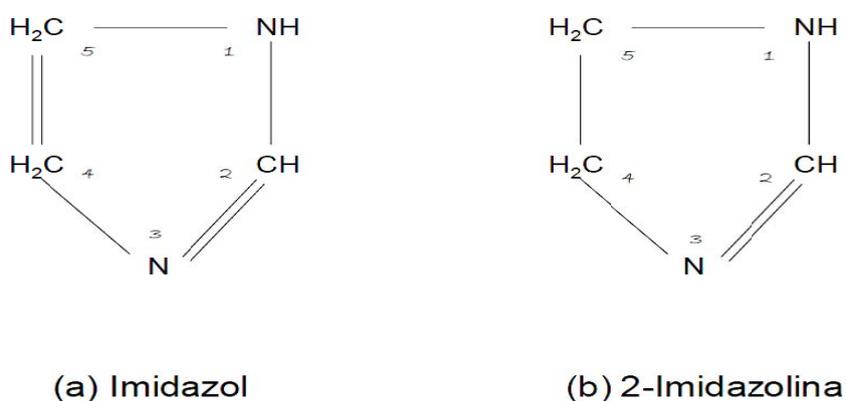


Fig. 2.5 Esquema de una imidazolina (40)

Se tomó con una jeringa 10 ml de la solución con 10 ppm o 100 ppm según el experimento y se aplicaron sobre la superficie, se trató que toda la probeta tuviera la solución con imidazolina, tomando en cuenta también la resina, se esperó hasta que el alcohol se evaporara para así simular el mecanismo de transporte de un inhibidor en fase vapor.

## 2.4 Variación del porcentaje de humedad.

La mezcla de sal y agua a saturación, permite generar humedad relativa desde aproximadamente 3% hasta 98 %. Este amplio intervalo de humedad es útil para calibrar higrómetros así como para otras aplicaciones. La principal ventaja de este método es la reducción en el costo. El valor de humedad generado depende del tipo de sal, en la tabla 1 se muestran las soluciones sal-agua más usadas.

Tabla 2.1. Soluciones saturadas de sal-agua y sus valores de humedad relativa reportados en ASTM <sup>[39]</sup>

TIPO DE SAL	% HR	T(°C)
<b>LiCl</b>	11.3	25
<b>CH<sub>3</sub>COOK</b>	23	25
<b>MgCl<sub>2</sub></b>	32.8	25
<b>NaCl</b>	75.3	25
<b>BaCl<sub>2</sub></b>	90	25
<b>K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	98	25

Entre los aspectos más importantes a considerar en la preparación de las soluciones de sales se encuentran los siguientes:

- 1) material del recipiente que contiene a la solución acuosa.
- 2) la pureza de los componentes de la solución.

- 3) La técnica de preparación.
- 4) El volumen y diseño de la cámara de calibración o desecador.
- 5) La medición y control de temperatura dentro de la cámara.

El recipiente debe ser de un material no higroscópico, resistente a la corrosión. Comúnmente se usa teflón, acero inoxidable o vidrio; en la experimentación se usó un desecador de vidrio. La sal empleada debe ser grado reactivo analítico. El agua usada en la solución debe ser destilada ó des-ionizada. Una porción de sal debe disolverse completamente en agua y mantener una cantidad sin disolver (sobresaturación) la cuál puede ser del 30 % al 90 % respecto a la muestra pesada

Las humedades relativas empleadas en el presente trabajo fueron de; 70% la sal empleada fue cloruro de sodio (NaCl), en 90% cloruro de bario ( $\text{BaCl}_2$ ) y 98% el sulfato de potasio ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ). Estas humedades fueron seleccionadas ya que se busca medios lo suficientemente húmedos para poder favorecer la humectación de la superficie y el proceso corrosivo.

Para el trabajo experimental se usó un desecador como el que se muestra en las Fig. 2.6 y 2.7.

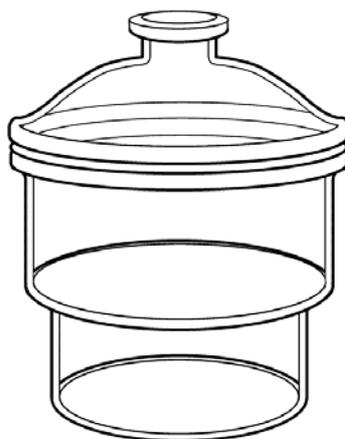


Fig. 2.6. Desecador de vidrio, tapa con abertura para generar vacío.

## 2.5 Obtención de Datos

- Para la obtención de datos se utilizó un Potenciostato-Galvanostato ACM Instruments GILL 8. Los parámetros para realizar las pruebas de ruido fueron 2048 puntos cada 0.5 seg, con un periodo de tiempo de espera entre cada medición de 1 hora 43 minutos por lo cual se tuvieron 24 mediciones. Todas las pruebas fueron realizadas por triplicado para mejorar el resultado estadístico del tratamiento de las pruebas.
- Se empleó una jaula de Faraday como elemento de protección frente a interferencias externas (campos magnéticos, eléctricos) que pueden afectar las señales.
- El tipo de electrodo de referencia usado en todos los ensayos fue un electrodo de calomelanos, el cual tiene un potencial de +0.241 V respecto al electrodo de referencia de hidrógeno a temperatura ambiente, y como contra electrodo se usó grafito.
- El tiempo de permanencia del monitor MECA dentro de las diferentes condiciones de cada prueba fue de 48 horas.
- Las pruebas se realizaron por triplicado en cada una de las condiciones.
- Se obtuvieron curvas cíclicas de polarización potenciodinámicas de los materiales estudiados siguiendo el estándar ASTM G5 con sobrepotencial de 400mV en sentido catódico y 600mV anódicos. Se realizaron sobre el mismo monitor una vez hecho el análisis estadístico de los datos de ruido para corroborar el mecanismo del inhibidor y validar los resultados obtenidos por el monitor MECA.

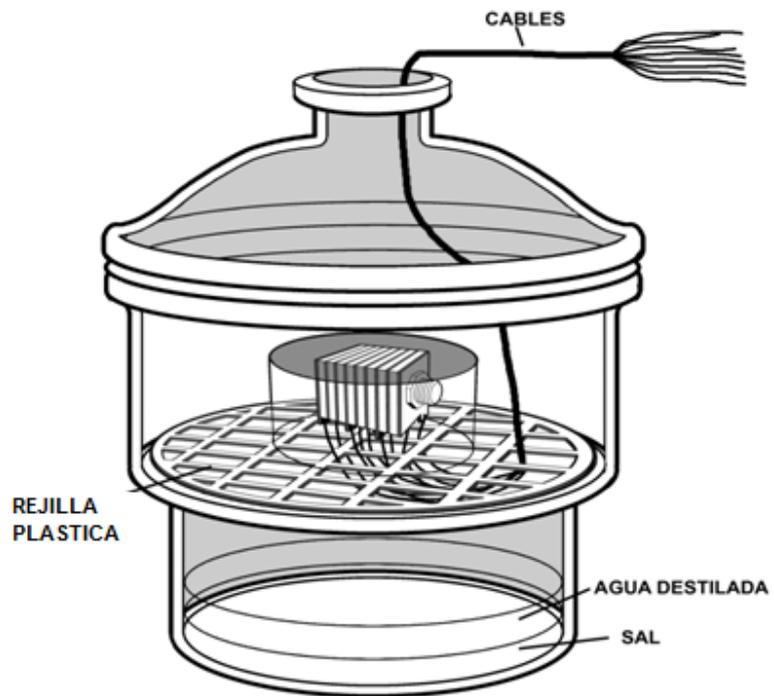


Fig. 2.7 Esquema descriptivo de la obtención de datos experimentales con el monitor MECA en el interior del desecador junto con el agua y la sal.

# **CAPÍTULO III**

## **RESULTADOS Y ANÁLISIS**

### 3.1. Secuencia de trabajo.

En la figura 3.1., se presenta la secuencia de trabajo de experimentación.

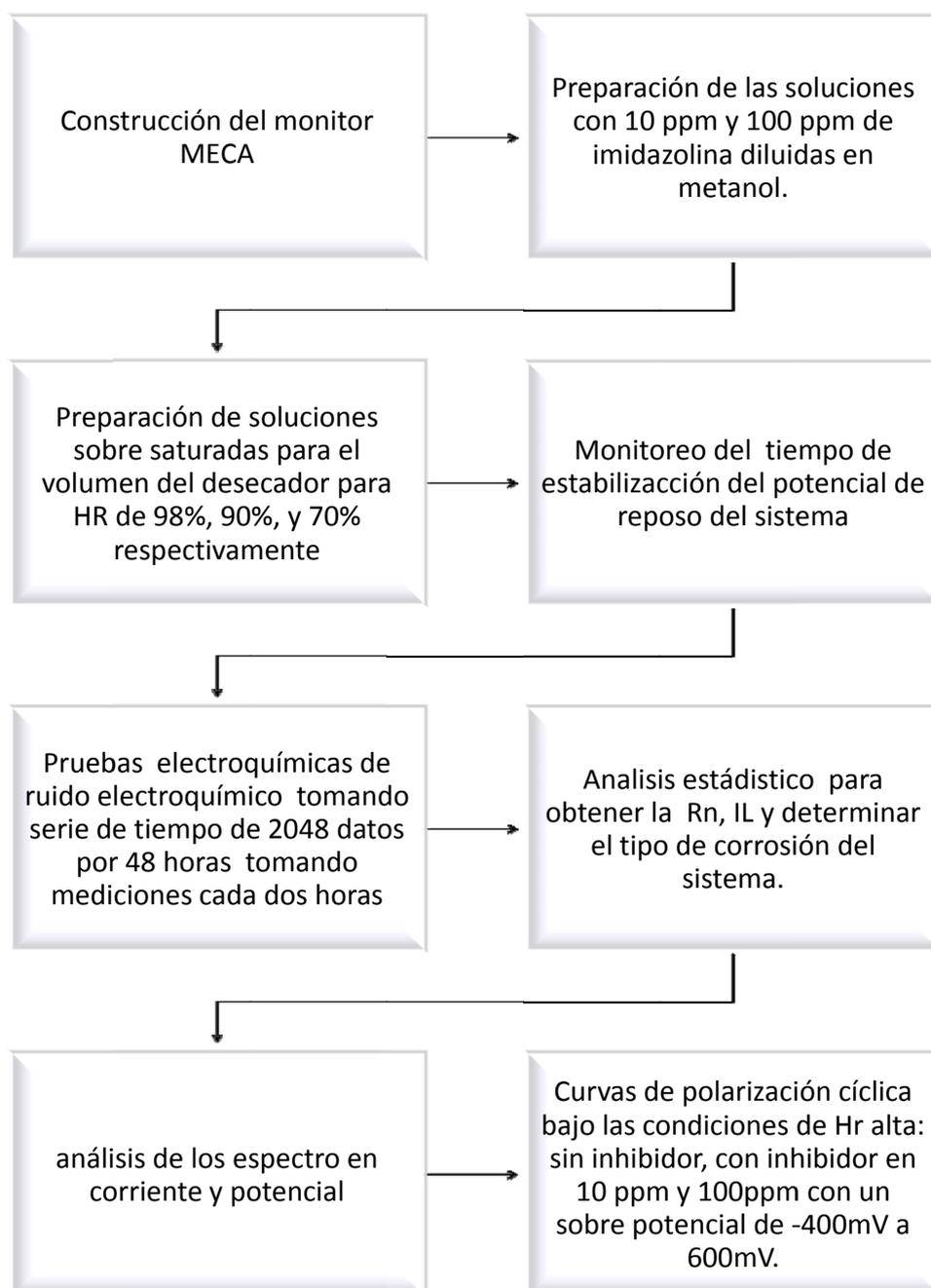


Fig. 3.1 Esquema de la metodología experimental

A continuación se presentan series de tiempo de manera representativa de todo el proceso. Cabe mencionar que las series de tiempo seleccionadas son las que muestran mayores diferencias en afán de dejar claro en el análisis el comportamiento inducido por las presencia de la imidazolina. Por este motivo se eligió presentar las series de tiempo a 6 horas en 98% de humedad relativa. En el índice de localización se observa más claramente que a este tiempo la tendencia de localización es más marcada y quedará justificado el tiempo para presentar los espectros a 6 horas.

### 3.2 Serie de tiempo Corriente- Potencial

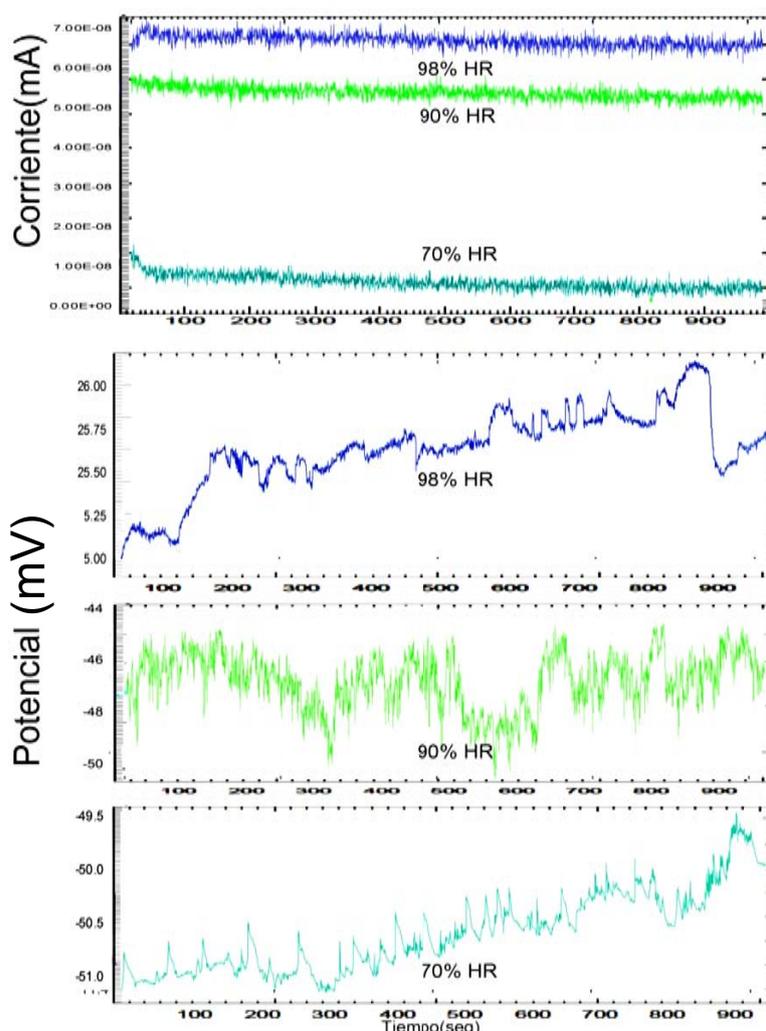


Fig. 3.2 Series de tiempo en corriente y potencial sin inhibidor después de 6 horas de exposición a para humedades relativas de 70%, 90% y 98%

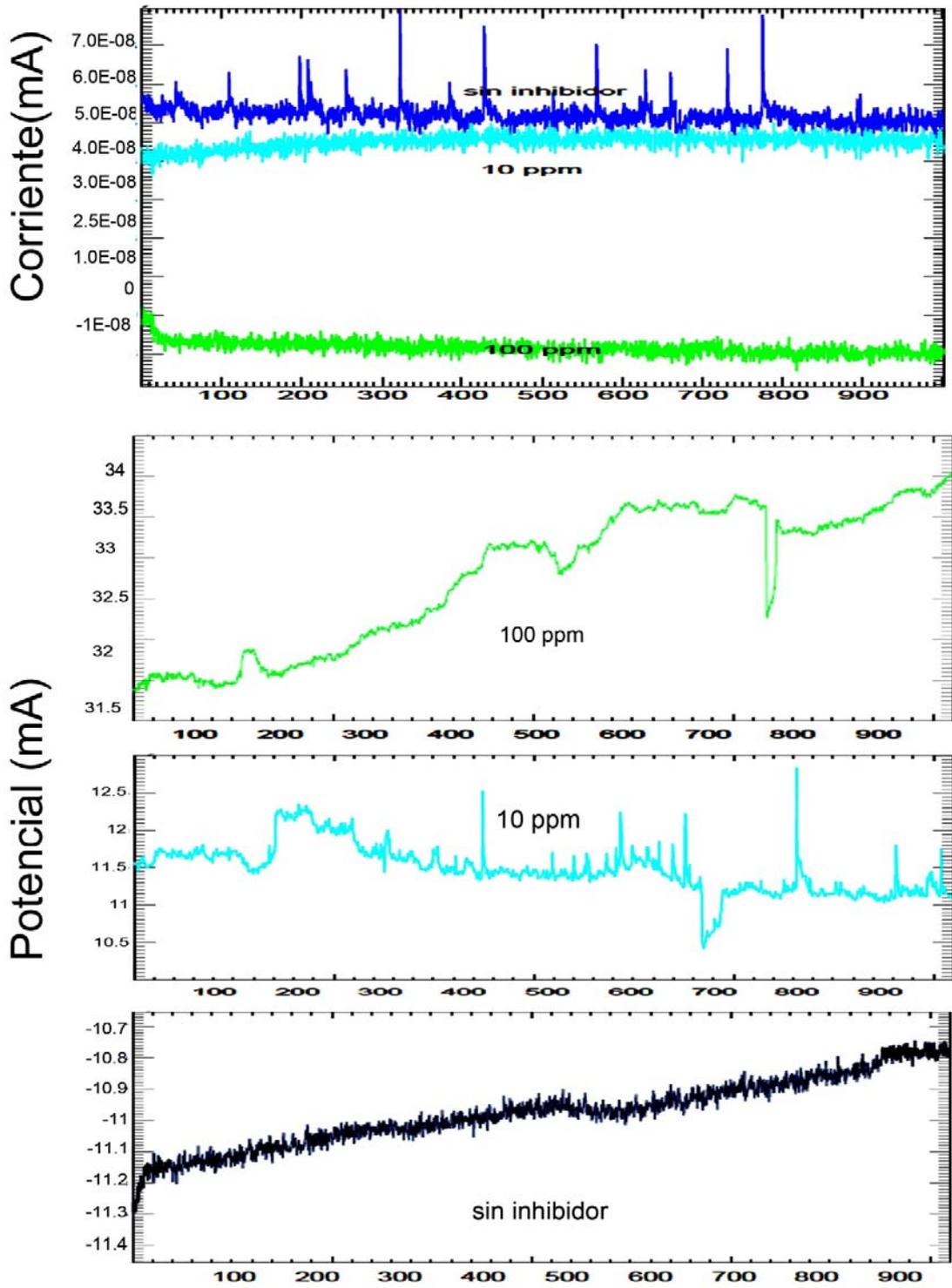


Fig. 3.3. Serie de tiempo en corriente y potencial condiciones de humedad relativa de 98% con imidazolina en concentraciones de 10 ppm, 100 ppm y sin inhibidor después de 6 horas de exposición.

Basando el análisis sólo en las series de tiempo en corriente y potencial sin inhibidor a 98% de HR, el potencial oscila en un valor medio de 17mV y la media de la corriente es de  $5.9495 \times 10^{-08}$  mA, para 10 ppm el valor medio del potencial es de 31.93 mV y la media de la corriente es de  $4.91 \times 10^{-08}$  mA, para 100 ppm el valor medio del potencial es de -3.99 mV y media en corriente es de  $2.54 \times 10^{-08}$  mA, con esto se puede decir que el potencial disminuye y la corriente aumenta no en forma lineal con respecto al inhibidor sino que a 10 ppm se obtiene la salida de corriente más alta para un valor de  $4.91 \times 10^{-08}$  mA en comparación con 100 ppm que tiene una salida de corriente menor con valor de  $2.54 \times 10^{-08}$  mA.

Si se observa el potencial, sí varía mucho con respecto a la concentración de imidazolina haciéndolo más positivo para 10 ppm, esto implica que el potencial aumentó y a su vez la salida de corriente también, por lo que el inhibidor en 10 ppm no presenta buena inhibición a la corrosión, de hecho se puede decir que la acelera a partir del análisis vía series de tiempo, aunque habrá que analizar los otros parámetros que se determinan vía estadística a través del tratamiento de los datos.

Para 100 ppm el potencial aumenta poco en comparación con la prueba sin inhibidor y la corriente muestra el mismo comportamiento descrito para la concentración de 10 ppm, es decir, aumenta el potencial y aumenta la salida de corriente.

A 90% de humedad relativa, la corriente disminuye más cuando se tiene una concentración e 10 ppm de imidazolina, en comparación con 100 ppm, por lo que se determina que el inhibidor a esta humedad relativa funciona mejor a baja concentración.

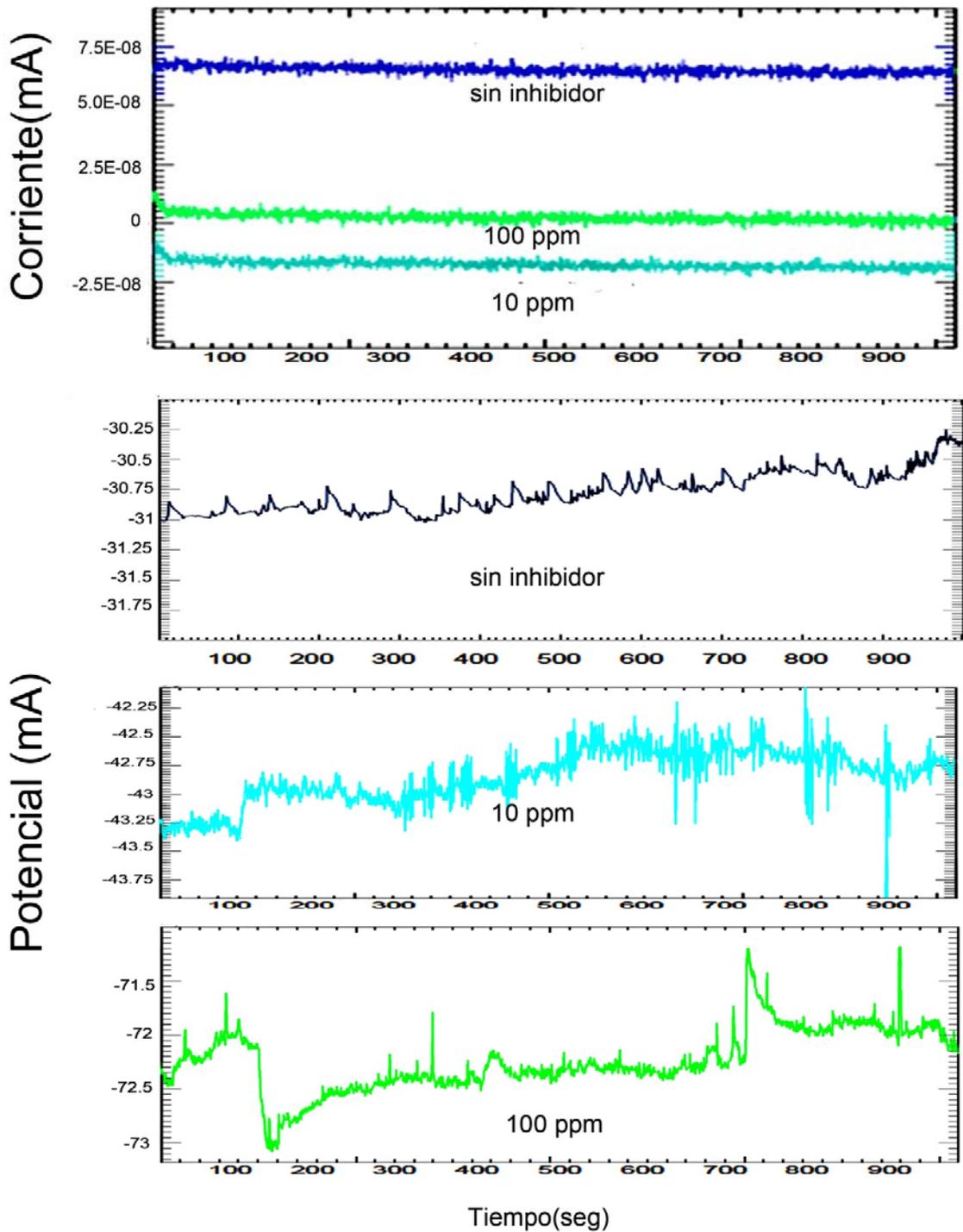


Fig.3.4 Corriente y potencial contratiempo en condiciones de humedad relativa de 90%, con imidazolina en concentraciones de 10 ppm y 100 ppm y sin inhibidor

La media del potencial para cada una de las condiciones de concentración con respecto a 90% de humedad relativa fueron para 100 ppm son 59 mV, para 10 ppm -5.53 mV y sin inhibidor es de -30 mV, es por ello que se determina que el comportamiento del inhibidor es anódico ya que el potencial aumenta con respecto a la concentración de inhibidor.

En el análisis de este espectro, el comportamiento del inhibidor es distinto ya que con una concentración de 10 ppm se obtiene la menor salida de corriente que tiene un valor medio de  $-2.44 \times 10^{-09}$  mA y el potencial más positivo con respecto al potencial de la prueba sin inhibidor esto podría deberse a que el inhibidor está actuando sobre la reacción anódica del hierro y así disminuye la salida de corriente y se aumenta el potencial como más adelante se describe por diagramas de Evans Tafel.

La imidazolina modifica el potencial anódicamente y disminuye la salida de corriente, a mayor concentración de inhibidor menor es la salida de corriente y aumenta el potencial pero solo para 10 ppm. Se observa que las fluctuaciones tanto en potencial como en corriente disminuyen a esta concentración de inhibidor. No es el mismo caso para 100 ppm donde el potencial se encuentra en un valor medio entre los -15.15 mV y la salida de corriente se encuentra  $5.22 \times 10^{-08}$  mA.

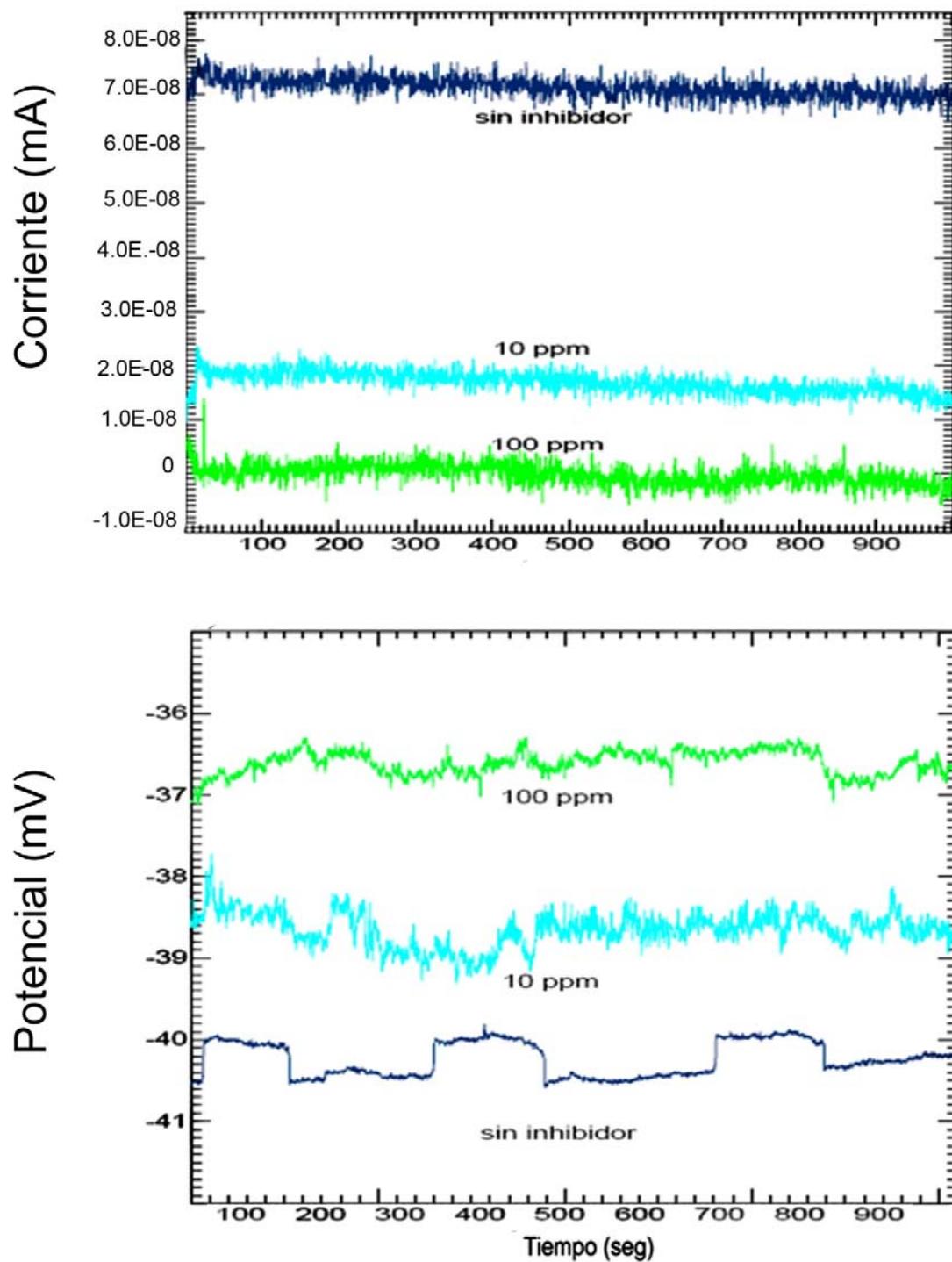


Fig. 3.5. Corriente y potencial contratiempo en condiciones de humedad relativa de 70%, con inhibidor en concentraciones de 10 ppm y 100 ppm y sin inhibidor

Para que exista corrosión significativa desde un punto de vista práctico, se requiere de humedad relativa crítica cuyo porcentaje varía de acuerdo con el tipo de material metálico que se trate. Para el acero se considera en general un valor mínimo de 60 % (Stratman y Streckel, 1990), el cual fue superado en los experimentos a lo largo de todo el monitoreo como se muestra en la figura 3.4.

La corrosión del acero se produce en presencia de humedades relativas altas, incrementándose ésta a medida que la humedad relativa aumenta. Sin embargo, es también cierto que con velocidades altas de corrosión también aumenta la formación de productos de corrosión que son más o menos protectores y que desaceleran el subsecuente ataque. El proceso corrosivo determinante en el inicio de la corrosión atmosférica es la difusión del oxígeno a través de la capa de electrolito presente sobre la superficie del metal y la reacción anódica comprende la corrosión y la formación de productos, esencialmente  $\text{FeOOH}$ . Como se muestra en las figuras que presentan series de potencial y de corriente en función del tiempo, se obtienen transitorios correspondientes que están asociados a eventos localizados de corrosión y formación de productos sobre la superficie metálica y que corresponden a incrementos de corriente y caídas de potencial acompañadas de disminución de corriente y crecimiento casi exponencial de los transitorios de potencial, hasta que aparezca un nuevo evento localizado (Uruchurtu 1991).

Posteriormente, al secarse el electrolito se reduce la corriente de corrosión y aumenta la resistencia. En la superficie se forma una capa de productos de corrosión, que mientras retenga agua mantiene una cierta actividad corrosiva. Esto puede repetirse en otros sitios discretos sobre la superficie, mostrándose en las oscilaciones observadas en las series de tiempo. De ahí la importancia de los períodos de humectación en la corrosión atmosférica.

Observando globalmente la variación de la humedad relativa sin inhibidor se puede decir que la resistencia al ruido disminuye proporcionalmente al aumentar la

corrosión debido a la presencia de óxidos sobre la superficie, no necesariamente pasivantes. A valores elevados de humedad relativa en las condiciones de este trabajo se observan oscilaciones e incrementos leves con respecto al tiempo de permanencia de la probeta. La presencia de productos de corrosión y el proceso de secado de la capa de electrolito permiten este incremento alcanzando el mismo orden de magnitud que al inicio, y aunque oscile, se mantiene en un mismo rango.

### **3.3 Índice de localización**

El análisis del ruido electroquímico ha llevado a los investigadores a desarrollar expresiones matemáticas para el estudio y monitoreo de la corrosión localizada <sup>(7, 49)</sup>. El índice de localización que se muestra en las figuras 3.5, 3.6, y 3.7 para los diferentes porcentajes de HR, se obtiene a partir de la técnica de ruido electroquímico y está dado por la razón de la desviación estándar del ruido electroquímico en corriente entre la raíz cuadrada de la media y de la desviación estándar en corriente, como lo establece la ecuación que se citó con anterioridad en los antecedentes teóricos. A continuación se muestra dicho análisis en representaciones gráficas para cada humedad relativa a las diferentes concentraciones de inhibidor.

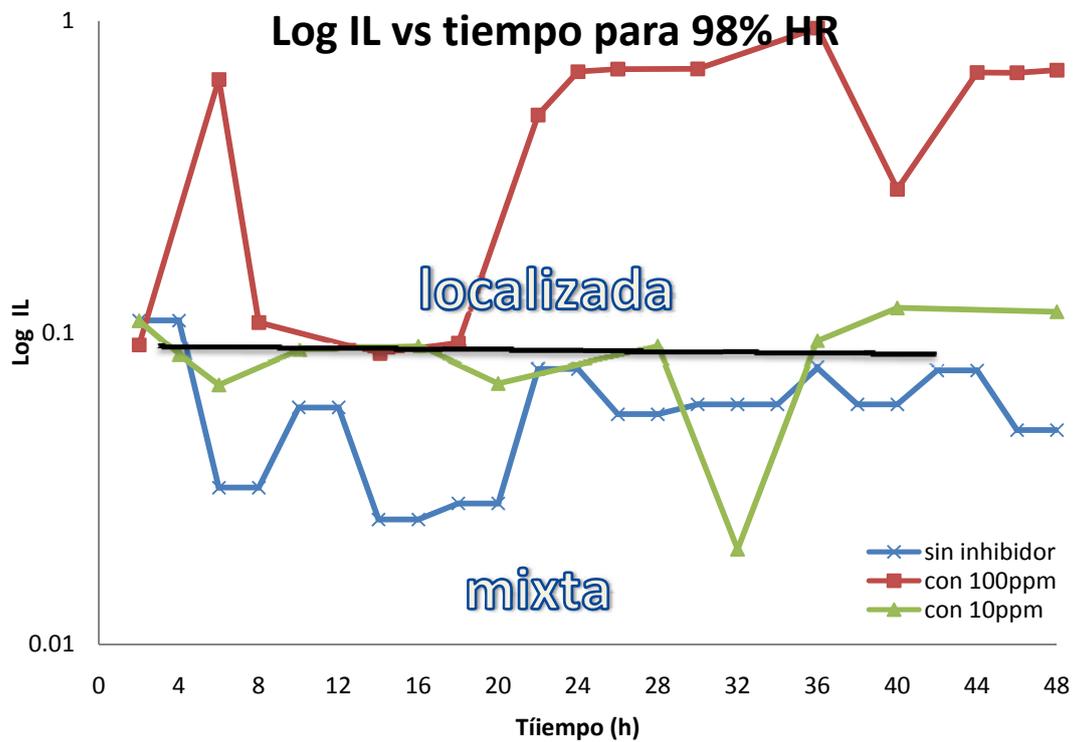


Fig.3.6 Log del índice de localización con respecto al tiempo para 98% de HR.

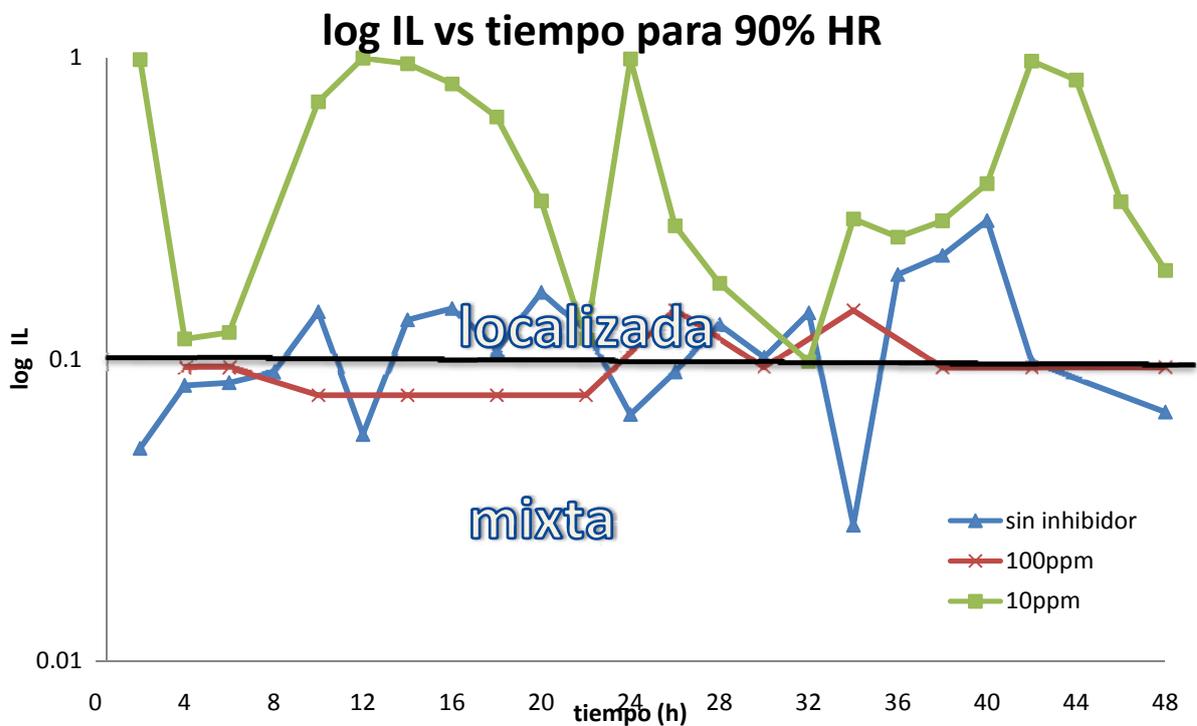


Fig.3.7. Log del índice de localización con respecto al tiempo para 90% de HR.

La técnica de ruido electroquímico implica la toma de datos segundo a segundo, por lo tanto es sensible a la corrosión localizada e indica, como se observa en las gráficas de IL, en qué momento ocurre el fenómeno.

Al analizar el IL sin inhibidor para los porcentajes de humedad estudiados, se puede apreciar que a medida que el porcentaje de humedad aumenta el valor del IL disminuye pero mantiene el mismo comportamiento mixto que no es dependiente del porcentaje de humedad relativa, dado que se trata del mecanismo característico de la corrosión atmosférica del acero en presencia de humedades relativas altas<sup>(10)</sup>, los óxidos pueden presentar una cierta protección pero no en su totalidad y tampoco en toda la superficie expuesta, solo en 90% se observa un ligero cambio pero no es representativo de todo el sistema en estudio. Puede indicar que hubo un aumento en la temperatura o que se disturbó el sistema por causas externas al comportamiento que existe en todos los ensayos.

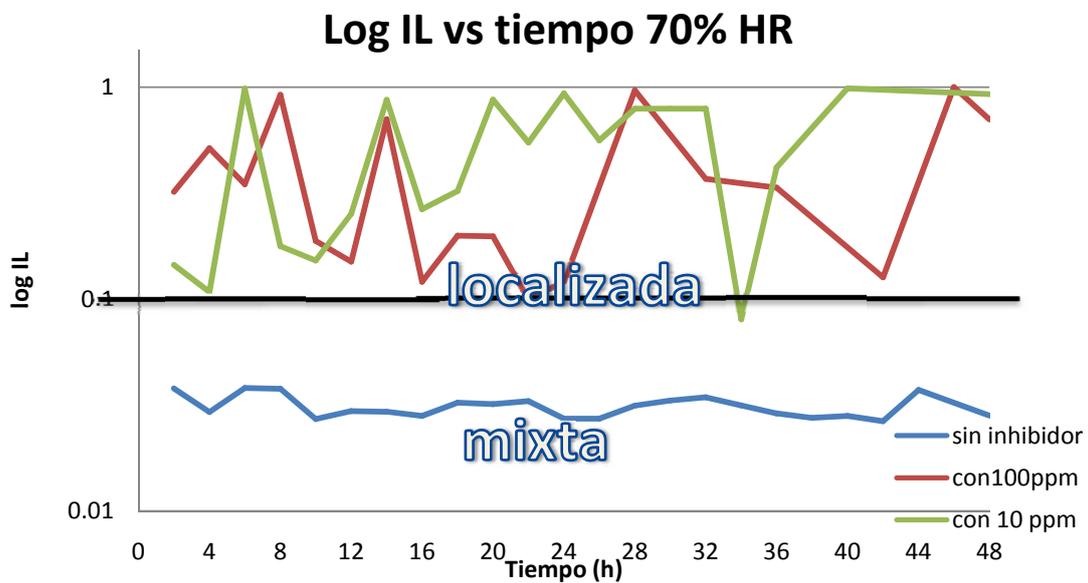


Fig.3.8. Log de índice de localización con respecto al tiempo para 70% de HR.

En la misma línea de análisis con respecto a la concentración de imidazolina, en primera instancia se tomará 10 ppm a las diferentes humedades relativas planteadas en este trabajo. Para 90% de HR se observa un cambio en el mecanismo de corrosión de un mecanismo mixto a uno localizado, esto puede ser debido a que la imidazolina forma una capa que protege en ciertos puntos pero no en toda la superficie provocando que la corrosión se localice en puntos discretos donde el inhibidor no forma la capa, no es capaz de polarizar, o donde se rompe con mayor facilidad ya que el método por el cual se aplicó no asegura que toda la superficie contenga la imidazolina.

Para 100ppm se observa en las diferentes humedades que el mecanismo se modifica de mixto a localizado en todos los porcentajes de humedad como ya se mencionó antes, ya que el inhibidor no protege toda la superficie o puede aumentar por la dispersión en la capa, dejando zonas desprotegidas donde la imidazolina no actúa y aumenta el valor del índice de localización.

En presencia de la imidazolina, la cinética es incrementada aún más y se desarrolla el ataque localizado sobre la superficie. Los valores de IL aquí presentados no son comparables con los IL de otras imidazolinas porque hasta la fecha no se conoce un estudio con ruido electroquímico que tome en cuenta el índice de localización como parámetro de evaluación del desempeño de estos inhibidores como protectores de la corrosión atmosférica.

Se puede observar que el índice de picaduras disminuye con respecto a la concentración de imidazolina pero no en su totalidad, esto puede deberse a que las picaduras no son detenidas por la imidazolina, sino que éste actúa como una capa y las picaduras son inherentes al metal y no pueden ser detenidas por este tipo de inhibidor; al parecer presenta buena protección a la corrosión uniforme y disminuye la velocidad de corrosión uniforme, pero no protege al material en toda la superficie.

Es importante continuar con la aplicación de ruido electroquímico ya que esta técnica ha demostrado tener características muy ventajosas en el estudio de la corrosión

atmosférica, especialmente la sensibilidad a cambios en la actividad de la corrosión y la capacidad de diferenciar tipos de corrosión localizada como se muestra en los gráficos anteriores

### **3.4 Resistencia al ruido electroquímico**

A continuación se presentan las gráficas del análisis estadístico de los datos obtenidos con el MECA con respecto al tiempo en el monitoreo de Ruido electroquímico. El  $\log 1/R_n$  sería equivalente a la velocidad de corrosión siempre y cuando el mecanismo controlante del proceso corrosivo fuera de tipo generalizado, pero para este caso de estudio en particular, el inhibidor localiza la corrosión por lo cual es incongruente comparar los valores obtenidos del análisis estadístico de la resistencia al ruido para poder ofrecer un valor de corrosión pero sí se puede observar las curvas para distinguir los tiempos en los que el mecanismo se vuelve más localizado; es aquí donde se tomó la determinación de considerar 6 horas como tiempo característico del proceso en todos los casos, porque es donde el mecanismo se modificó de un mecanismo mixto a uno localizado en casi todas las humedades con las diferentes concentraciones de inhibidor.

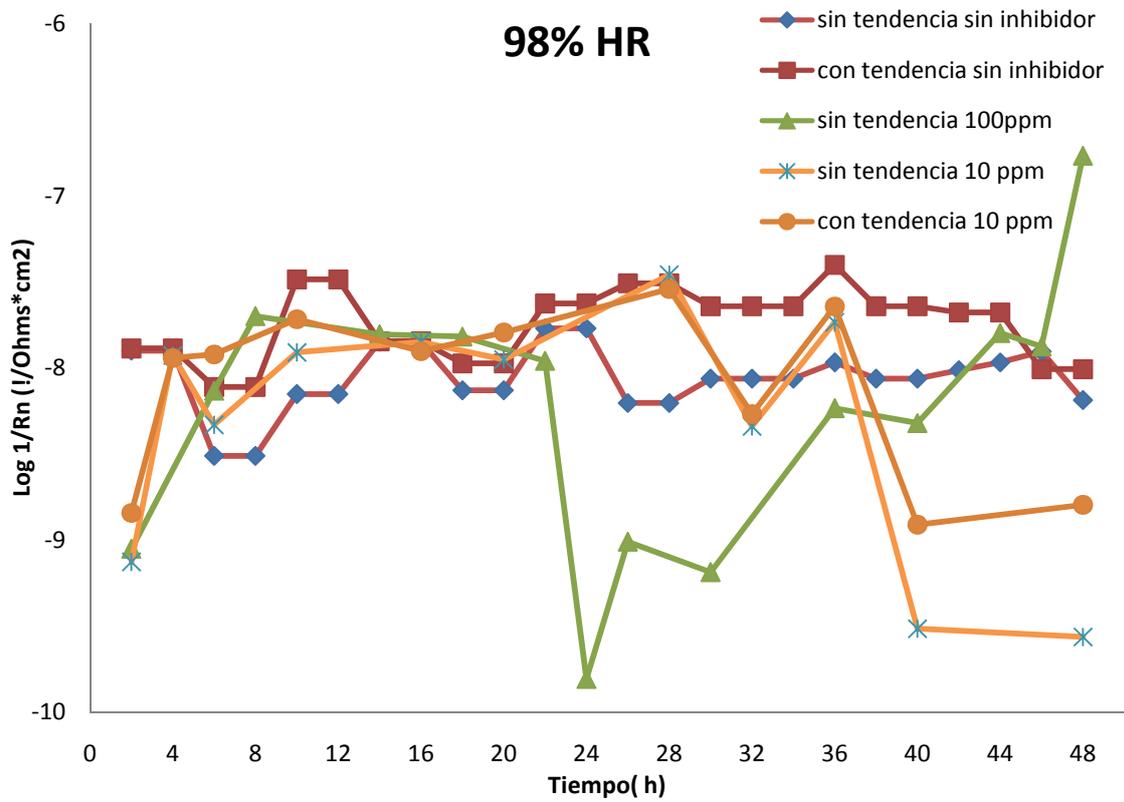


Fig. 3.9 Log I/Rn con respecto al tiempo para una humedad relativa del 98%.

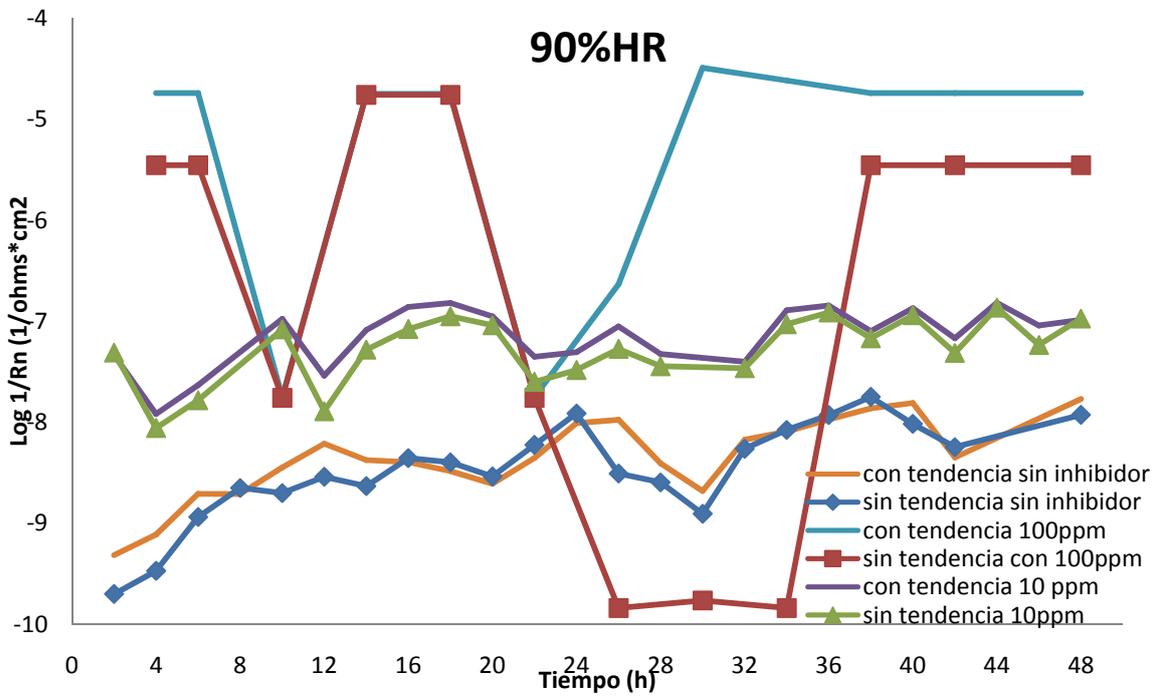


Fig. 3.10 Log I/Rn con respecto al tiempo para una humedad relativa del 90%.

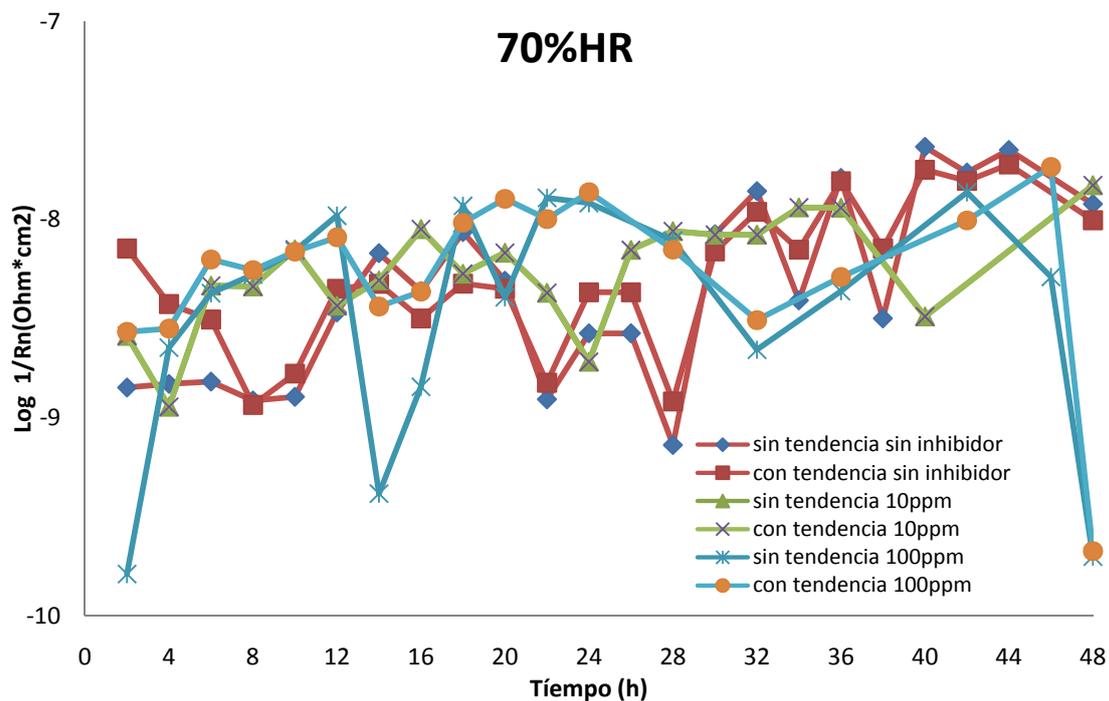


Fig. 3.11 Log de 1/Rn con respecto al tiempo para una humedad relativa del 70%.

Para 90% y 98% de humedad relativa el comportamiento se observa mucho más detallado, ya que a mayor concentración de imidazolina, la corrosión se localiza de manera mucho más severa. En 0 y 10 ppm de imidazolina, la resistencia al ruido se mantiene en valores oscilantes dentro de un rango estrecho, sin cambios abruptos, por lo que el comportamiento del inhibidor se ve reflejado en el aumento de la resistencia al ruido.

Para 70% de humedad relativa se observa que la resistencia al ruido no presenta una clara tendencia con respecto al aumento o disminución de la imidazolina. Esto es debido a que la corrosión atmosférica para esta humedad relativa no es tan elevada ya que la superficie del material no está completamente humectada por lo que el proceso no se ve disminuido ni acelerado por la presencia del inhibidor. El mecanismo controlante no es modificado por lo que se puede concluir que el inhibidor a esta humedad relativa no interactúa con igual intensidad que en las humedades relativas más elevadas.

Como el mecanismo del inhibidor se modifica sin mostrar una tendencia con respecto a la cantidad de inhibidor, ni a la humedad relativa, se realizó una técnica de alto campo sobre el mismo monitor MECA para determinar si efectivamente el mecanismo se localizaba por el inhibidor o el monitor estaba registrando otro tipo de corrosión como podría ser corrosión por hendiduras formada por la unión de las placas con el teflón. Es por ello que se realizaron curvas de polarización cíclica ya que el mecanismo registrado por el monitor se modificaba de mixto (mecanismo conocido en la corrosión atmosférica) a un mecanismo muy localizado en presencia de la imidazolina.

### 3.5 Curvas de polarización cíclica



Fig. 3.12 Fotografía que muestra la forma en la que se hicieron las mediciones experimentales para curvas de polarización

En la fotografía anterior se muestra el arreglo de los electrodos de calomel saturado y el contra electrodo de grafito, usando como electrodo de trabajo el MECA lo que se observa en la superficie del MECA es una gota de agua destilada que permite el contacto de los electrodos junto con el acero para poder realizar curvas de

polarización.

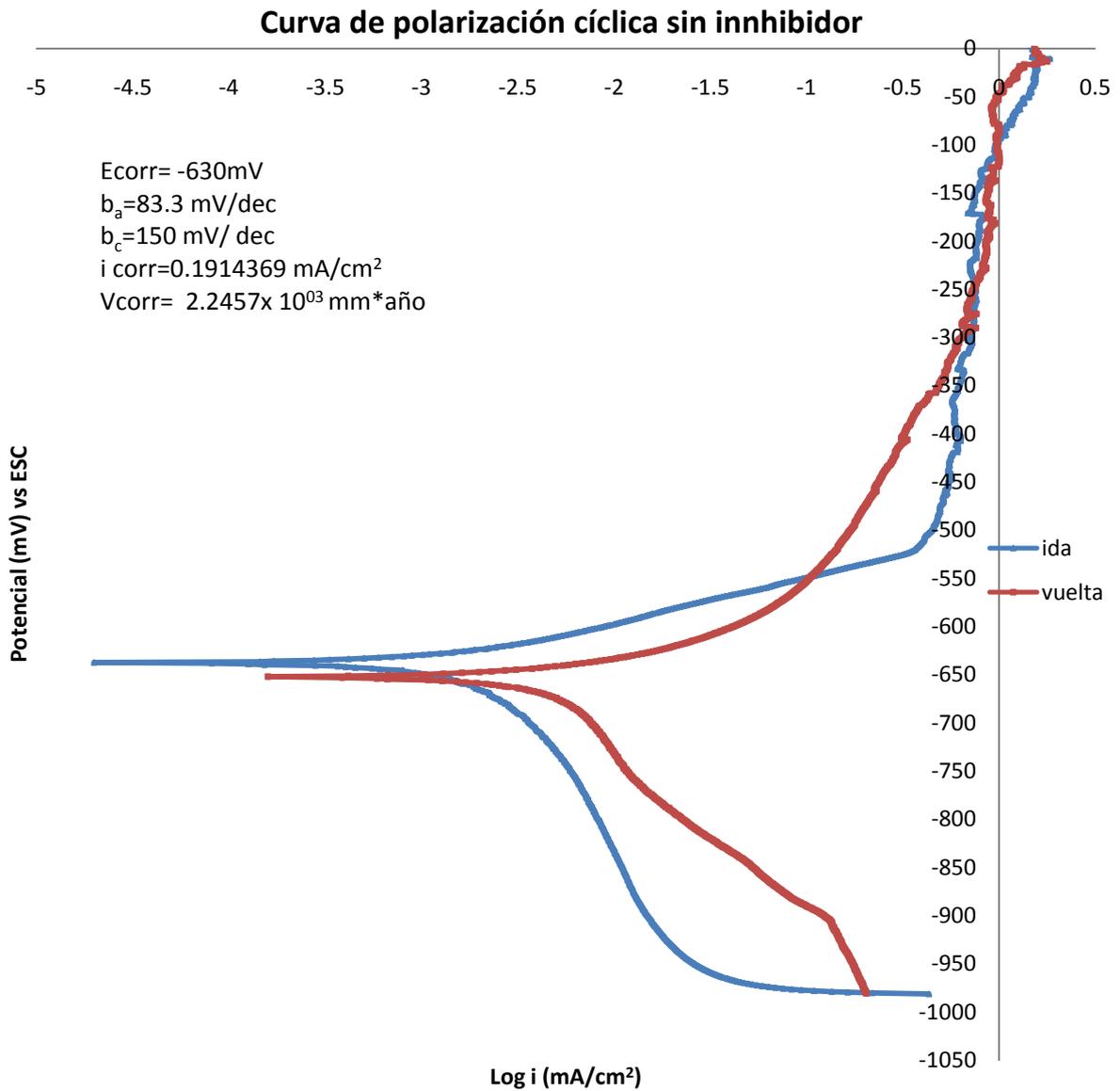


Fig. 3.13 Curva de polarización cíclica sin inhibidor con agua destilada

Los valores obtenidos de las pendientes anódicas y catódicas se determinaron aplicando la técnica de extrapolación de Tafel así como la densidad de corriente y a su vez la velocidad de corrosión.

Sin inhibidor el acero se comporta de forma usual, se tiene una zona de activación, una zona de “pasivación” y la curva regresa casi por el mismo lugar. Por arriba de -500 mV vs ESC, se observa la formación de la película de óxido y por arriba de -200 mV se observan intervalos que nos indican que la salida de corriente se ve disturbada por el burbujeo que se presenta en el electrodo o por la oxidación del agua, ya que como se menciono anteriormente se coloco solo una gota para realizar la prueba. La oxidación de agua puede deberse a la poca presencia de iones en la misama, ya que se utilizó agua destilada con una conductividad de 0.5  $\mu\text{S}/\text{cm}$  con un pH de 6, Cuando la cantidad de iones necesarios para que siga ocurriendo la reacción, es casi nula, comienza la reducción del agua en el MECA debido al sobrepotencial aplicado.

### Curva de polarización cíclica para 10 ppm de inhibidor

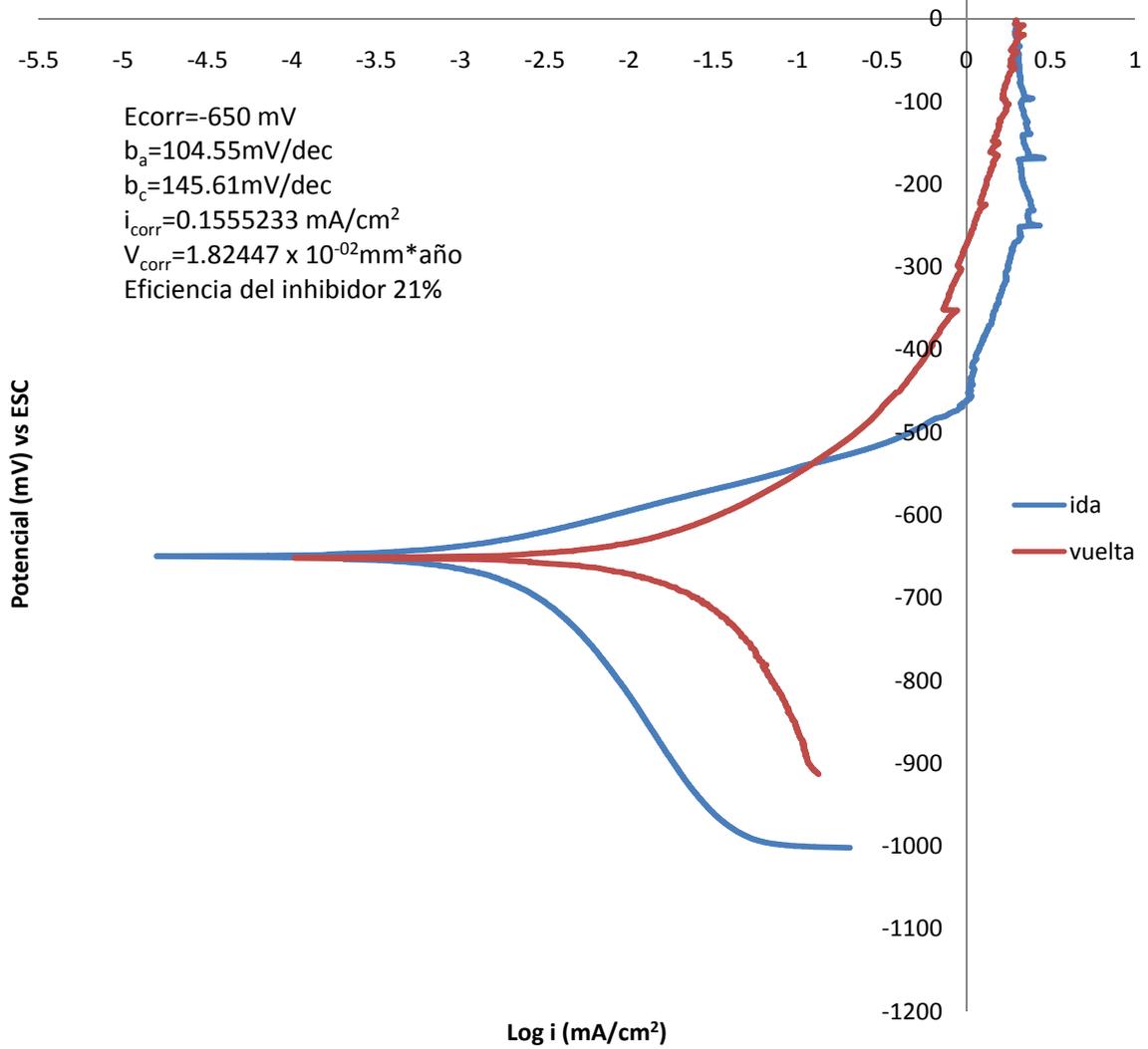


Fig. 3.14 Curva de polarización cíclica para 10 ppm de inhibidor en agua destilada.

### Curva de polarización cíclica para 100 ppm de inhibidor

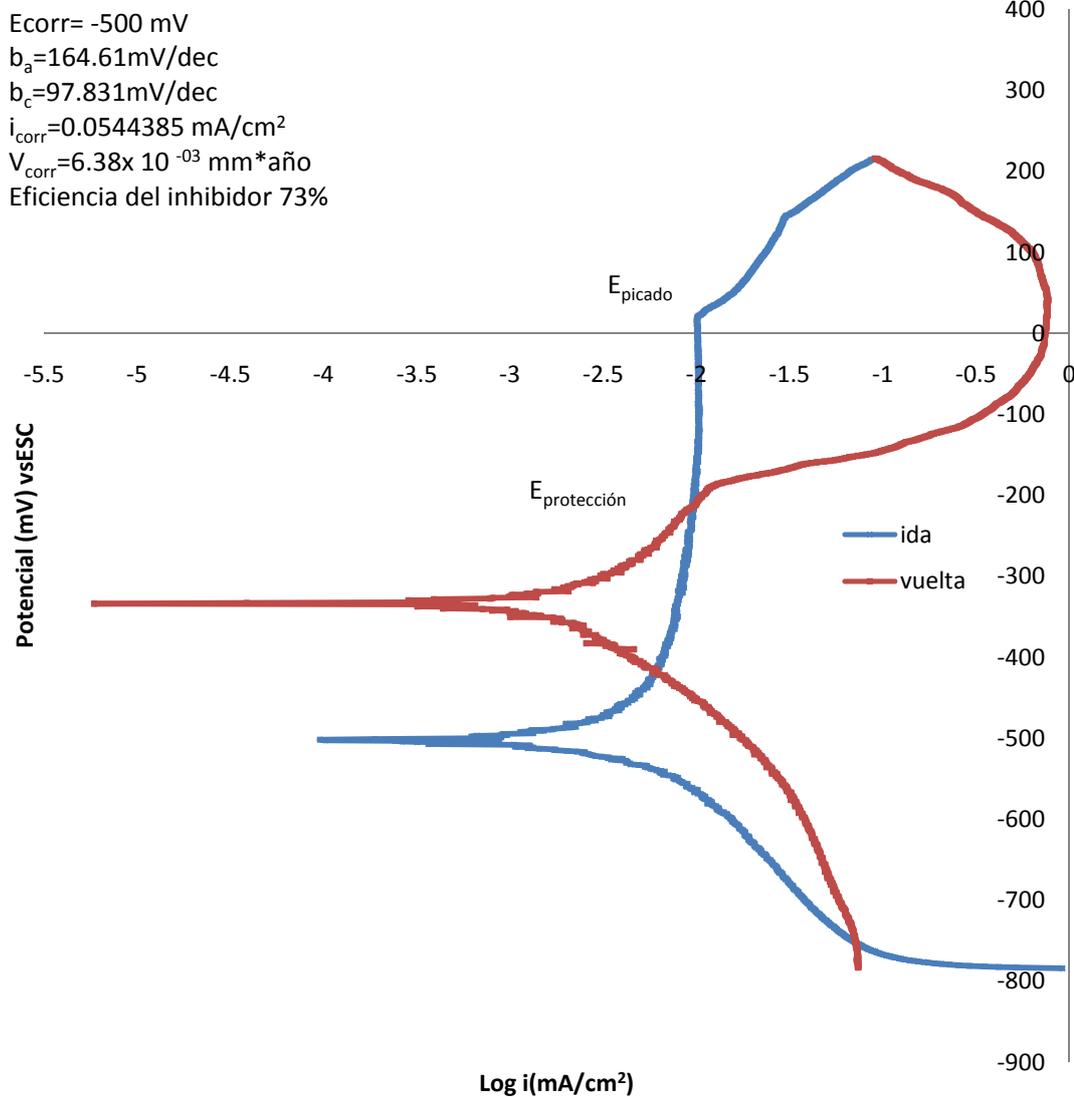


Fig. 3.16 Curva de polarización cíclica para 100 ppm de inhibidor en agua destilada.

En el caso de 100 ppm de inhibidor se observan picaduras, se observa un potencial de picado y un potencial de repasivación por lo que se puede decir que el inhibidor sí inhibe la corrosión pero no en toda la superficie del metal, no se distribuye homogéneamente por lo cual se localiza la corrosión provocando picaduras, esto corrobora los datos experimentales de la técnica de ruido y se valida el mecanismo localizado que se mostraba en el análisis estadístico del índice de localización.

Debido a que la imidazolina modifica el potencial de corrosión, se puede decir que existen cambios en la doble capa debido a la adsorción de la molécula de inhibidor en la interfase metal solución. Físicamente se forma una barrera: Esta barrera es independiente del tipo de adsorción que se desarrolle entre las moléculas de imidazolina y la superficie metálica.

Para una inhibición óptima, la concentración del inhibidor debe ser mayor que un cierto valor. Por debajo de esta concentración el inhibidor se comporta como activo despolarizante y aumentan la corrosión localizando el mecanismo. A más bajas concentraciones del inhibidor le corresponden valores más activos de potencial de óxido- reducción. Sin embargo, el inhibidor no debe exceder una concentración máxima como para producir la reacción de reducción que intercepte a la curva anódica en la zona de transpasividad. Por otra parte se validan los resultados obtenidos en el monitoreo del ruido a través del monitor MECA y decir que aunque los resultados obtenidos con el inhibidor no son los óptimos, los resultados son confiables y se da otra opción confiable para medir la corrosión atmosférica a través de técnicas electroquímicas.

También se puede concluir que la 2 metil 2-imidazolina no presenta buena eficiencia para humedades relativas altas como las usadas en el presente trabajo, debido a que la distribución en la superficie se da en sitios discretos; se puede intuir por el comportamiento descrito con anterioridad que el inhibidor forma una capa que no es homogénea en la superficie y es por ello que la corrosión se vuelve localizada.

Una vez descrito el comportamiento del inhibidor sobre el metal, existe la necesidad de encontrar el porqué sucede dicho proceso, es por ello que, con ayuda de la representación esquemática de un diagrama de Evans que permite mostrar las reacciones que se pueden estar desarrollando en la superficie del material, se propone un mecanismo. Si se disminuye la reacción anódica que en este estudio sería la reacción de oxidación del hierro en presencia de oxígeno y agua la cual provoca la corrosión del hierro, se disminuye la salida de corriente y se aumenta el potencial como se menciona a continuación. (Fig. 3.17)

Reacción Anódica:



Reacción Catódica:

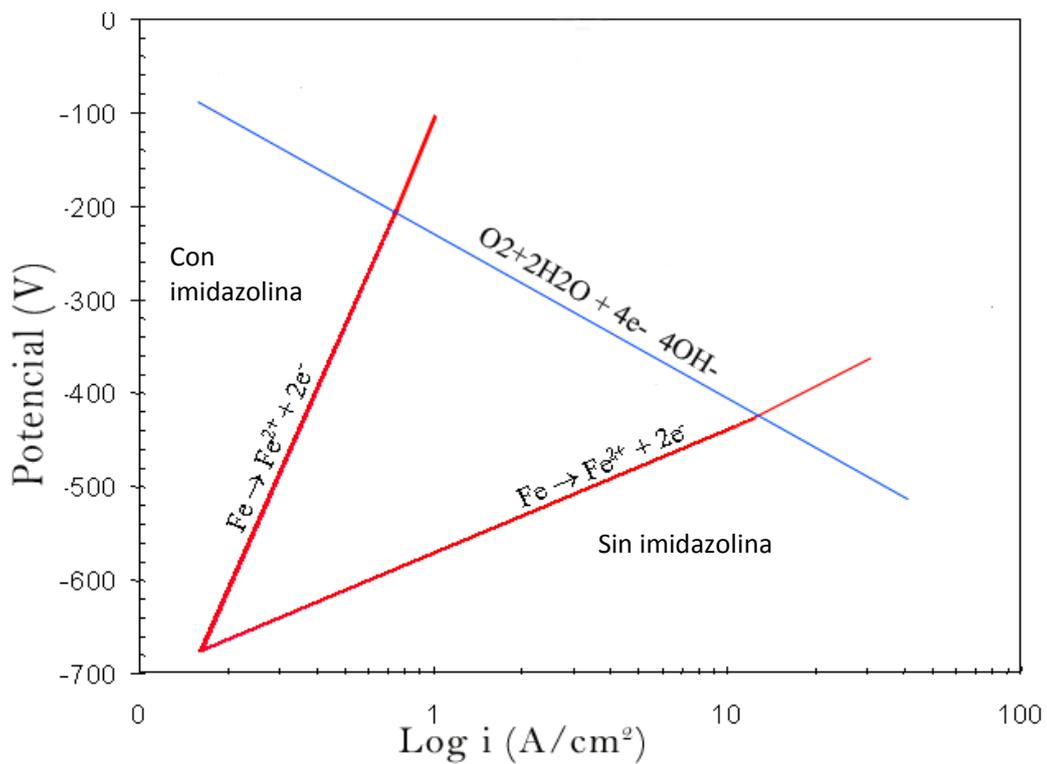


Fig.3.17 Diagrama de Evans- Tafel de las reacciones de hierro y el oxígeno en presencia de humedad con imidazolina y sin imidazolina.

La cinética de la corrosión atmosférica depende de la capa de agua formada sobre la superficie, entre otros factores, pero para analizar los posibles mecanismos que controlan el fenómeno, se tomó como directriz la humedad en diferentes condiciones, donde se encuentra las siguientes: totalmente húmeda, parcialmente húmeda y completamente seca. Pero dentro de cada una de estas condiciones se tiene diferentes características en la superficie por la presencia de óxidos

depositados, ya sea parcialmente oxidada, totalmente oxidada o sin presencia de óxidos. A continuación se lleva a cabo el análisis de las posibles reacciones y el mecanismo que controla el proceso de corrosión. (Fig. 3.18)

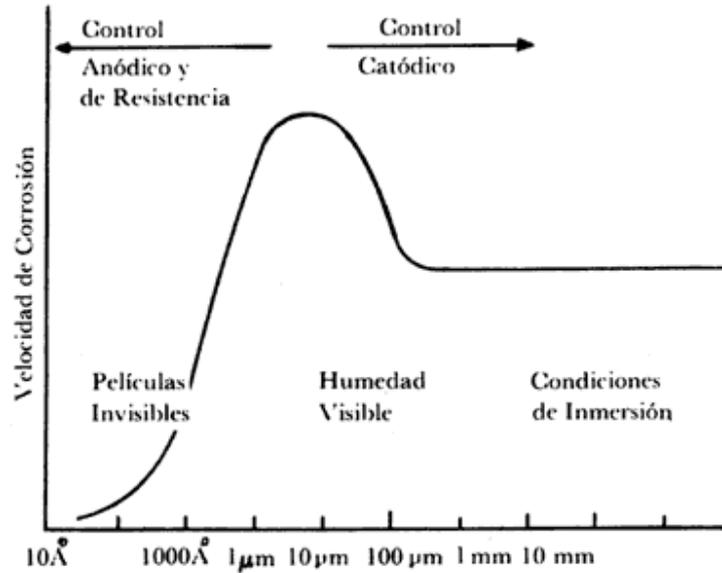


Fig. 3.18 Representación gráfica del tamaño de mono paca de agua que controla el proceso de corrosión seca a húmeda y los procesos de corrosión atmosférica.

a) PROBETA HÚMEDA TOTALMENTE: El mecanismo del acero para la corrosión atmosférica es un control mixto en el cual está implicado tanto el control activacional, control resistivo, como el transporte de masa, suponiendo que se condense la humedad en sitios discretos de la superficie, La evolución de la corriente en ese sitio discreto puede explicarse en términos de la corrosión y formación de una película de óxidos de hierro. (Fig.3.19)



i. Al tiempo  $t=0$  el mecanismo cinético depende del espesor de la capa

\_\_\_\_\_ ( ) \_\_\_\_\_

de humedad por lo que el control es resistivo y activacional.

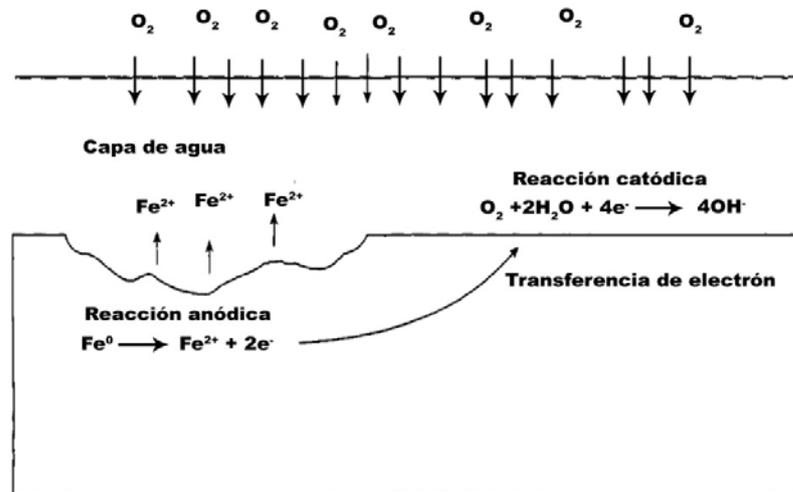


Fig. 3.19 Representación esquemática del proceso de corrosión atmosférica sin presencia de óxido.

- ii. Cuando se tiene óxido y la capa de humedad está en toda la superficie, el mecanismo depende del espesor de la capa de agua, el espesor de óxido y la naturaleza del óxido de hierro que se forma, por lo cual los mecanismos controlantes podrían ser resistivos por el espesor de la capa, difusión del oxígeno a través de la capa de óxido y agua y la activación.
- iii. Cuando la humedad se encuentra en sitios discretos y se encuentra parcialmente oxidada la probeta, el mecanismo depende de igual forma que los mecanismos anteriormente mencionados, pero en los sitios donde no se encuentre oxidado el metal podría presentarse la corrosión localizada por presentar diferencia de concentración de oxígeno, es decir, corrosión por hendiduras.

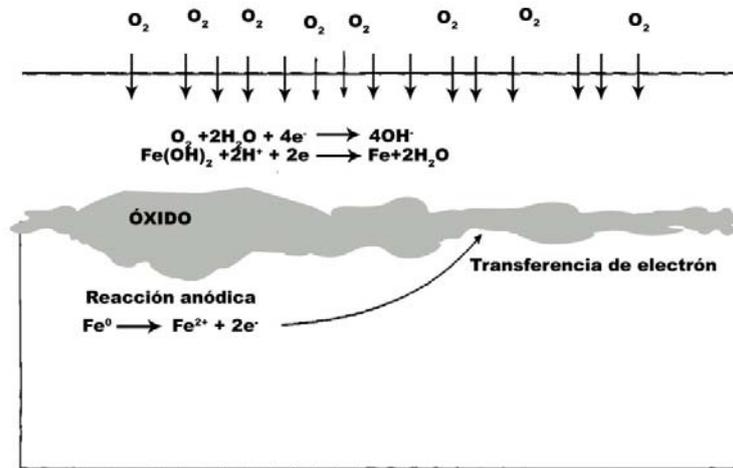


Fig. 3.20 Representación esquemática del proceso de corrosión atmosférica con la superficie oxidada.

b) TOTALMENTE SECA.

- i) Cuando la probeta se encuentra completamente seca la reacción que se presenta es la oxidación del hierro con el oxígeno en la atmosfera (Fig. 3.21).



- ii) Cuando la probeta se encuentra oxida parcial o completamente el oxígeno tiene que difundir por la capa de óxido formada y este proceso muy lento.

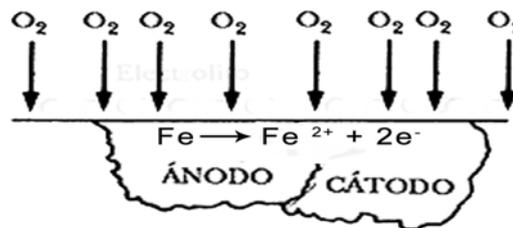


Fig. 3.21 Representación esquemática del proceso de corrosión seca.

c) PARCIALMENTE HUMEDA.

- i) Si la superficie está parcialmente mojada se presentan dos fenómenos, donde se encuentra mojado el mecanismo se encuentra controlado por la resistencia de la capa de agua y donde no está mojado se da la oxidación directa y el mecanismo sería la oxidación por activación o transporte de carga.
- ii) Cuando se encuentra parcialmente oxidada la superficie, el mecanismo depende de la fracción oxidada, la distribución de la capa de agua, la difusión de oxígeno, resistencia de la capa de agua, es aquí donde todos los mecanismos anteriores se conjuntan en un solo proceso. (Fig. 3.22)

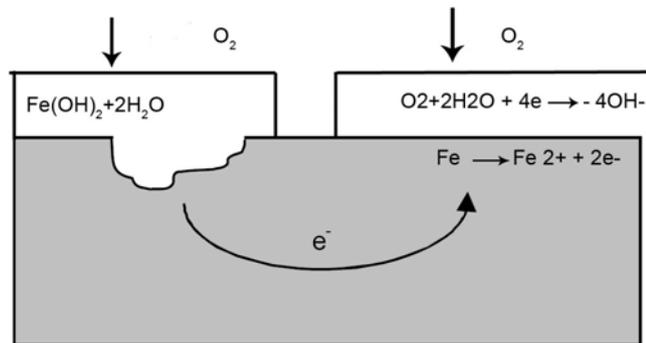
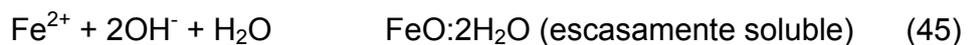


Fig 3.22 Esquema gráfico de la corrosión atmosférica cuando la superficie se encuentra parcialmente húmeda.

- iii) Debido a los puntos de diferente potencial que se encuentran sobre la superficie (microelectrodos), el acero en contacto con la humedad se convierte en un gran conjunto de micropilas.
- iv) Los iones  $Fe^{2+}$  y  $OH^-$  generados en diferentes puntos de la superficie de contacto metal-humedad relativa se desplazan en sentidos opuestos en un medio que además tiene gas oxígeno, y en las zonas en que se encuentran forman óxido hidratado (hidróxido) de Fe(II).



- v) Las sustancias que como el hidróxido de Fe (II) resultan de la primera de una serie de reacciones que comienzan con la combinación del

cación con el anión disponible se llaman productos inmediatos de la corrosión, cuando el proceso de humectación se da en toda la superficie, pero se sabe que en condiciones atmosféricas normales este proceso cambia con respecto al tiempo y no se mantiene constante ya que depende de la temperatura y de la presión de vapor del medio ambiente.

- vi) Conforme el proceso de corrosión atmosférica avanza se presentan otras reacciones ajenas al proceso de corrosión electroquímica: el hidróxido de Fe (II) se oxida a hidróxido de Fe (III).

Se advierte que el área catódica es de mayor aireación que el área anódica, y como la capa de óxido generada por la corrosión actúa como barrera entre el metal subyacente y el agua, resulta que la corrosión genera un área de superficie metálica poco expuesta al aire. De aquí, la corrosión produce otra área anódica con lo que se renuevan las condiciones necesarias para que opere el mecanismo electroquímico antes descrito, es decir, la corrosión se propaga.

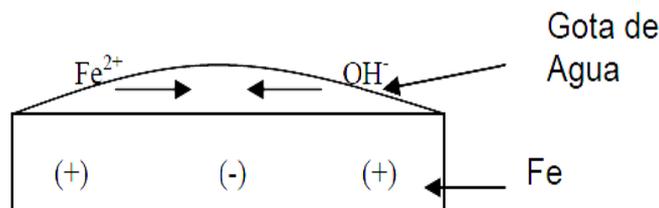


Fig. 3.23 Esquema de la gota sobre el monitor.

En la Fig. 3.23 se muestra el proceso de corrosión que se lleva a cabo sobre el monitor al tener una gota de agua sobre la superficie. Cuando se aplica el inhibidor se despolarizan partes de la superficie pero otras queda activas por lo que la reacción se acelera y el daño es mucho más severo.

Una vez descrito los posibles mecanismos cinéticos y las reacciones posibles,

existen dos reacciones que se garantizaron durante la experimentación ya que la humedad se mantuvo constante durante todo el monitoreo y por encima del valor crítico para que se presente la monocapa de agua en toda la superficie.

Estas serían:



El inhibidor actúa anódicamente modificando el potencial y disminuyendo la salida de corriente, esto indica que actúa sobre la reacción del acero ya se polarizándolo o como una barrera que impide el contacto del agua con el hierro. Cuando se aplica el inhibidor y se vaporiza el etanol el inhibidor queda disperso en la superficie aleatoriamente por lo que la inhibición no se presenta en toda la superficie por lo cual el control se modifica de mixto a localizado, pero no en toda la superficie por lo cual se localiza la corrosión, que no es el resultado deseado. En otras palabras, es capaz de inhibir la corrosión uniforme, pero si no está en las condiciones óptimas permitiría la corrosión localizada acelerando el daño.

# **CAPÍTULO IV**

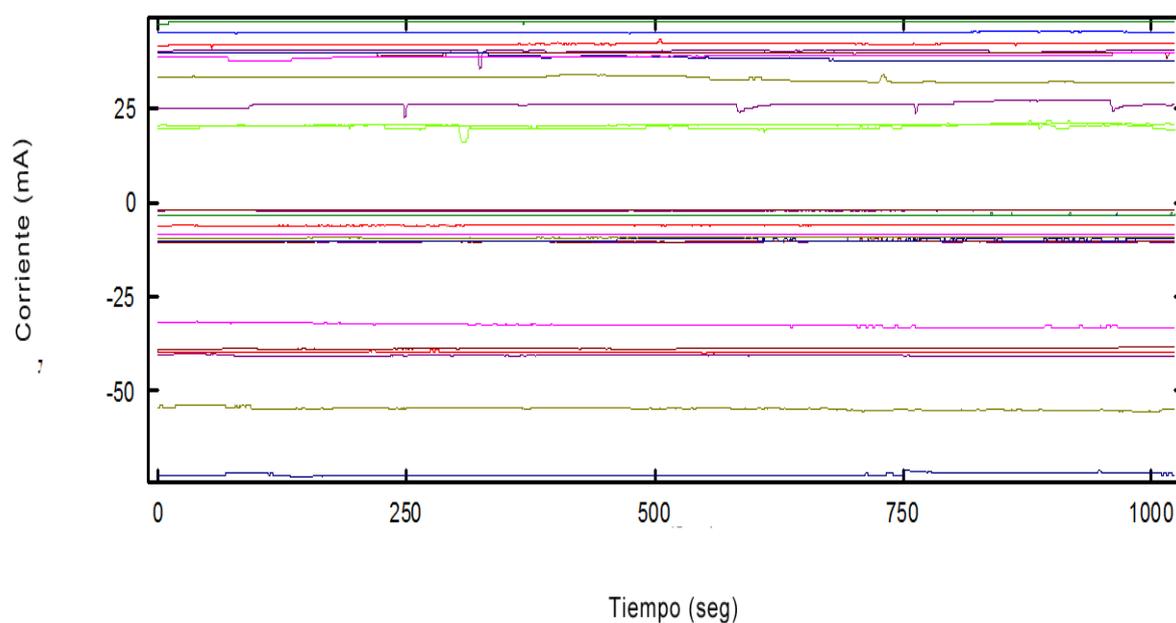
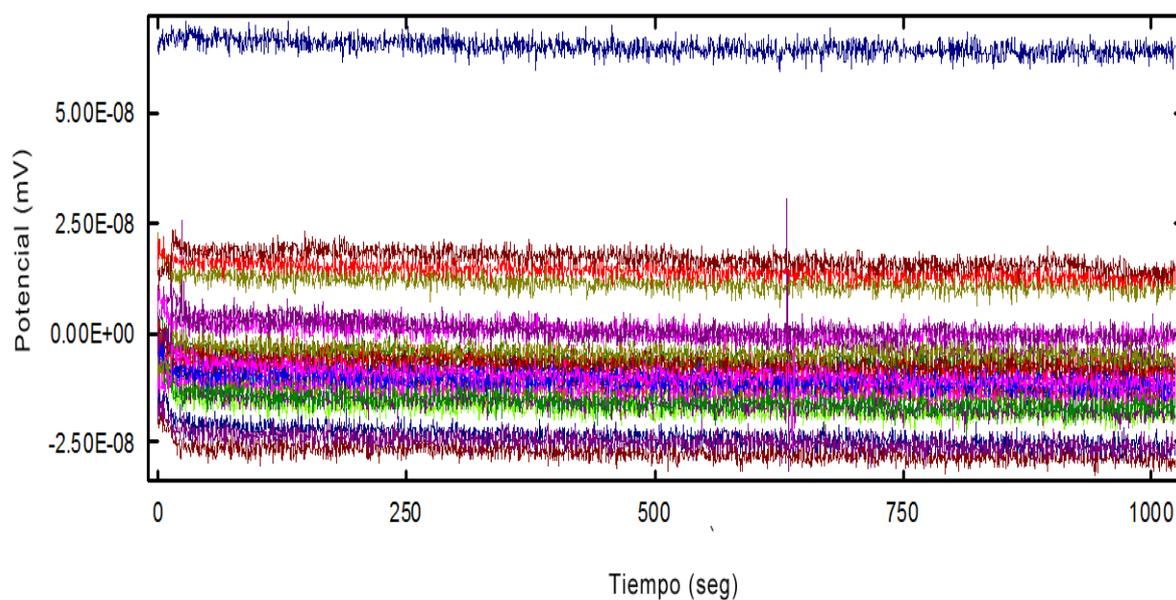
## **CONCLUSIONES**

- La aplicación del inhibidor 2 metil 2 imidazolina con etanol sobre la superficie no presenta buena formación de una capa en toda la superficie del monitor MECA ya que localiza la corrosión, por lo tanto no tiene buenos valores de eficiencia de inhibidor.
- La 2- metil- 2 imidazolina modifica el potencial anódicamente, esto debido a que modifica la doble capa por adsorción.
- El inhibidor en concentración de 100 ppm modifica el mecanismo controlante de mixto a localizado en todas las humedades del presente trabajo.
- El monitor MECA registra valores confiables para mediciones electroquímicas de corrosión atmosférica.
- Cuando el mecanismo controlante es de tipo localizado la Resistencia al ruido ( $R_n$ ) no es equivalente a la resistencia a la polarización por lo tanto no se puede obtener una aproximación de la velocidad de corrosión.
- La 2- metil 2 imidazolina en las condiciones de esta tesis no presenta buenas características de protección a la corrosión atmosférica.
- La 2 metil 2 imidazolina disminuye la velocidad de corrosión pero no en toda la superficie del metal.
- A mayor humedad relativa con y sin inhibidor la corrosión atmosférica se presenta un mecanismo más localizado.

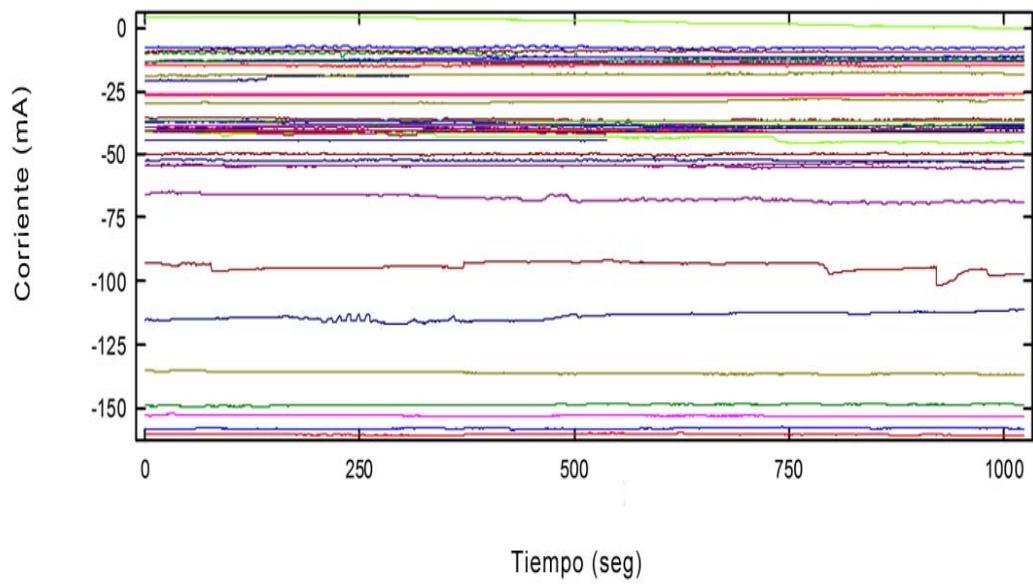
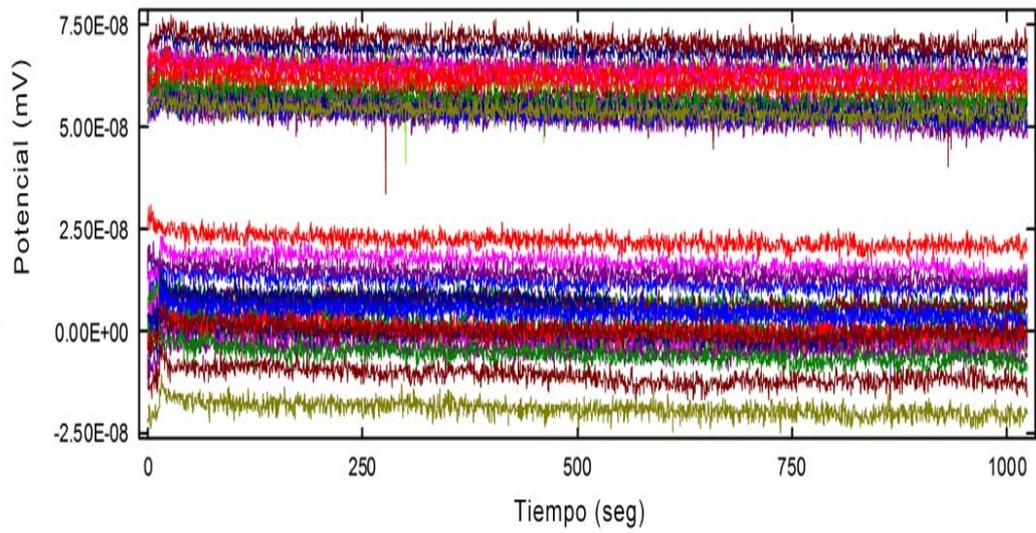
## Anexo 1

### Series de tiempo para las diferentes HR y las concentraciones de imidazolina

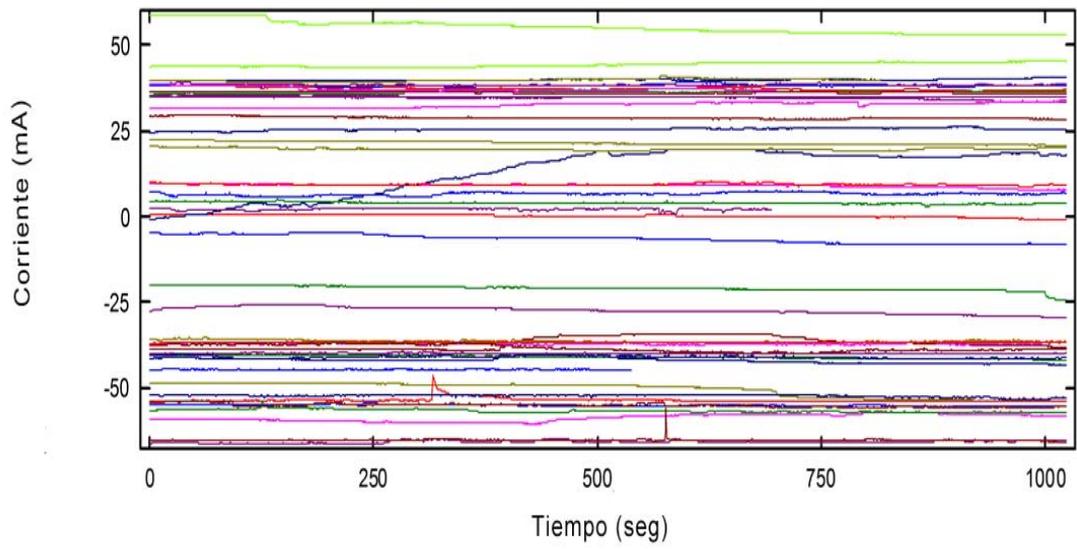
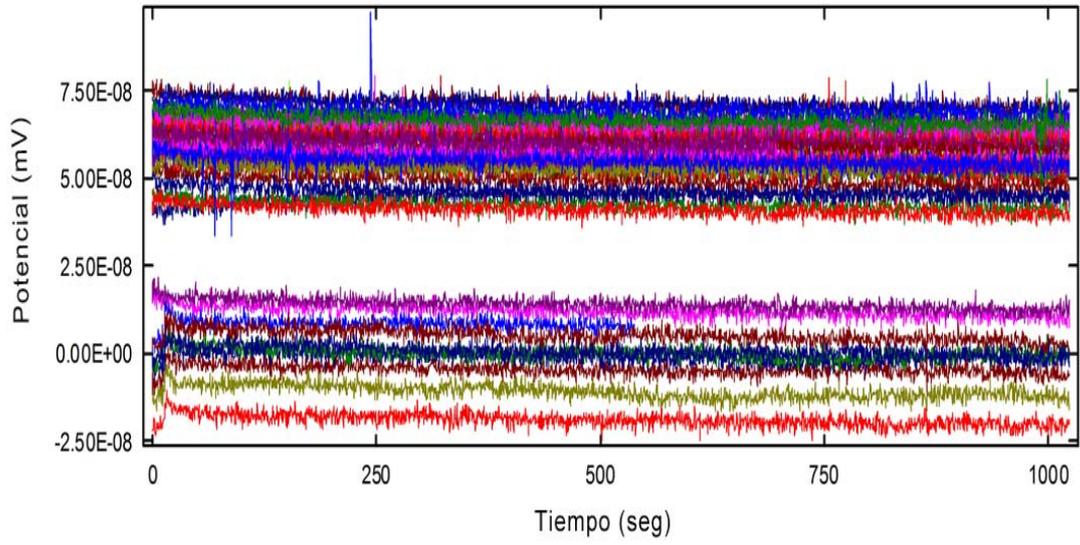
Espectro para 90% de HRE, lvs T



Espectro para 70% de HRE, lvs T



Espectro para 98% de HR E, l vs T



## **BIBLIOGRAFÍA**

- [1] ISO, Corrosion of metals and alloys. Basics terms and definitions (ISO8044:1999), 1999.
- [2] ASM Handbook vol.13 Corrosion, American society for metals, c1992
- [3] G. Schmitt and S. Feinen, "Effect of anions and cations on the pit initiation in CO<sub>2</sub> corrosion of iron and steel", in proceedings of corrosion 2000, National Association of Corrosion Engineers, 2000.
- (4) H. Fischer. Comptes Rendus de 2 eme Europeen Symp. sur les Inhibiteurs de Corrosion, Ferrara, 1966.
- (5) S.A., Balezin, Comptes Rendus de 2 eme Europeen Symp. Sur les Inhibiteurs de Corrosion, p. 277 (1966).
- (6) R.A. Cottis, S. Turgoose, J. Mendoza-F., Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications. Ed. ASTM, West Conshohocken, EE.UU., 1996, pp. 93-100.
- [7] J.L. Dawson, Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications, Ed. ASTM., West Conshohocken, EE.UU., 1996, pp. 3-35.
- [8] Alexander M. Lowe. Estimation of Electrochemical Noise Impedance and Corrosion Rates from Electrochemical Noise Measurements, Curtin University of Technology. School of Electrical and Computer Engineering ed. 2002 Curtin University of Technology
- [9] U. Bertocci, J. Krugger, Surface Science. 101 (1980) 608.
- [10] S.P. Mattin, G.T. Burstein, en Proc. 10th European Corrosion Congress, Progress in the Understanding and prevention of corrosion Vol.2, London, EE.UU., 1993, Institute of Material, p. 1109.
- [11] D.A. Eden, A.N. Rothwell y J.L. Dawson, Proc. Corrosion/91, paper 444, Houston, EE.UU., 1991, National Association of Engineers.
- [12] D.A. Eden, A.N. Rothwell, Electrochemical Noise data: Analysis, Interpretation and Presentation, en Corrosion 92, Paper 292, NACE, Houston (1992).

- [13] J. Gollner, I. Garz, K. Meyer, *Korrosion* 17 (1986) 244.
- [14] K. Nachstedt, K.E. Heysler, *Electrochim. Acta* 33 (1988) 311.
- (15) J. Goellner. "Elektrochemisches Rauschen bei der Korrosion", *Werkstoffe und Korrosion*, Vol. 55, pp. 727-734, 2004.
- [16] A. Aballe V., F.J. Botana P., M.M. Barcena; *Ruido Electroquímico. Métodos de Análisis*; Septem Ediciones, Oviedo, 2002.
- [17] D.E. Williams, *Proc. Electrochemical Corrosion Testing Ferrara, Italy, 1985*, Dechema.
- [18] J. Chen, W.F. Bogaerts, *Corros. Sci.* 37 (1995) 1839.
- [19] P.R. Roberge, *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*, Ed. ASTM., West Conshohocken, EE.UU., 1996, pp. 142-156.
- [20] D. A. Eden, *Proc. Corrosion/98*, paper 386, Houston, EE.UU., 1999, NACE.
- (21) Robert G. Kelly and John R. Scully *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*. Marcel Dekker, Inc. 2022 p.p.115
- (22) Allen J. Bard Larry R. Faulkner "Electrochemical methods fundamentals and applications" John Wiley & Sons, Inc. 2001
- (23) Philippe Marcus, Florian Mansfeld *Analytical Methods in corrosion science and engineering*. Taylor & Francis Group, LLC 2006 p.p 508-509, 554-559.
- [24] J.R. Kearns, D.A. Eden, M.R. Yaffe, J.V. Fahey, D.L. Reichert, D.C. Silverman, *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*, Ed. ASTM., West Conshohocken, EE.UU., 1996, pp. 446-470.
- [25] M.S. Al Ansari, R.A. Cottis, *Proc. The 13th International Corrosion Congress*, Vol. 2, Clayton, Australia, 1996, Australian Corrosion Assoc., pp 212/1-212/6.
- [26] F. Mansfeld, H. Xiao, *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion*

Applications, Ed. ASTM., West Conshohocken, EE.UU., 1996, pp. 59.

[27] C.C. Lee, C.C., F. Mansfeld, *Corr. Sci.* 40 (1998) 959.

[28] F. Mansfeld, H. Xiao, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1990) 2205.

[29] P.C. Pistorius, *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*, Ed. ASTM., West Conshohocken, EE.UU., 1996, pp. 343-358.

[30] R.G. Hardon, P. Lambert, C.L. Page, *British Corr. Jour.* 23(4) (1988) 225

[31] D.L. Reichert, *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*, Ed. ASTM., West Conshohocken, EE.UU., 1996, pp. 79-89.

[32] A. Bautista, L. Mariaca, P. Rodríguez y J.A. González, *Proc. 50 Congreso Iberoamericano de Corrosión y Protección*, II-oral-01, Tenerife, España, 1995, Universidad de La Laguna.

[33] F. Huet, U. Bertocci, C. Gabrielli, M. Keddad, *Proc. Corrosion/97, Advanced Monitoring and Analytical Techniques*, New Orleans, EE.UU., 1997, NACE, p.11.

[34] U. Bertocci, C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddad *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997)

[35] A.M. Lowe, *Estimation of Electrochemical Noise Impedance and Corrosion Rates from Electrochemical Noise Measurements*. January 2002, pp. 44.

[36] D.A. Eden, D.G. John y J.L. Dawson, *Proc. Corrosion/86*, paper 274, Houston, EE.UU., 1986, NACE.

[37] U. Bertocci, F. Huet, *Corrosion* 51 (1995) 131.

[38] C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddad, *Electrochim. Acta* 31 (1986) 1025.

[39] ASTM E 104-85 (reapproved 1991). *Standard Practice for Maintaining Constant Relative Humidity by Means of Aqueous Solutions*, 1991

[40] J Crespo, I Ramírez Freire. *Inhibidores de corrosión en fase vapor. Ejemplos de aplicaciones industriales*. Depto. Técnico de corrosión Quimilock S.A.

[41] Zang X., Wang F., Yufang H., Du Y. Study of the inhibition mechanism of imidazoline amide on CO<sub>2</sub> corrosion of Armco iron., Corrosion Science. Vol. 43, (2001), pp. 1417-1431

[42] H. R., Baker, W. A., Zisman., Polar-Type rust inhibitors. Theory and properties. Industrial and Engineering Chemistry. Vol. 40, No. 12, (1948) pp. 2338-2347

[43] R.T Morrison., R.N Boyd., Química Orgánica. Fondo Educativo Interamericano, S.A., E.U.A., 1976

[44] R. J. Ferm. & J. L. Riebsomer The chemistry of the 2-Imidazolines and imidazolidines. Chemical Reviews. Vol. 54, (1954) pp. 593-613

[45] J.A. Gonzalez, E. Otero, C. Cabanas, J.M. Bastidas, Electrochemical sensors for atmospheric corrosion rates: a new design, Br. Corros. J. 19 (1984) 89–94.

[46] Chunling Li, Yuantai Ma, Ying Li Fuhui Wang. EIS monitoring study of atmospheric corrosion under variable relative humidity State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 62 Wencui Rd., Shenyang 110016, China

[47] C. Rasp, A.Botta. Corrosion inhibitor. A., Bayer A.-G. Ger. (1973), Patent: D.E. 2235093. US 4000079.

[48] D. Wang., S. Li., Y. Ying, M Wang, H. Xiao, Z. Chen. Theoretical and experimental studies of structure and inhibition efficiency of imidazoline derivatives. Corrosion Science. Vol. 41, (1999), pp. 1911-1919.

[49] A. Takahashi. Applications of the Cole-Cole plot to the study of adsorption kinetics at the mercury/electrolyte-solution interface. Electrochimica Acta. Vol. 13, No. 7, (1968) pp. 1609-1621