



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

CORRELACIÓN DE PARÁMETROS ELECTROQUÍMICOS DE ALEACIONES DE
ÁNODOS DE MAGNESIO MEDIANTE TÉCNICAS DE RESISTENCIA A LA
POLARIZACIÓN LINEAL, ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA
Y RUIDO ELECTROQUÍMICO.

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:

JOSÉ DEL CARMEN CONTRERAS CRUZ.

TUTOR PRINCIPAL

M. EN I. JOSÉ FIDEL GUADARRAMA MUÑOZ
INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO.

MÉXICO, D. F. JUNIO 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín.
Secretario: Dr. Miguel Ángel Hernández Gallegos.
Vocal: Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez.
1er. Suplente Dr. Juan Mendoza Flores.
2do. Suplente M. en I. José Fidel Guadarrama Muñoz.

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Corrosión, Instituto Mexicano del Petróleo, México, D.F.

Universidad Tecnológica de Tabasco, Villahermosa Tabasco, México.

TUTOR DE TESIS

M. en I. José Fidel Guadarrama Muñoz

FIRMA

Dedicatoria

El presente trabajo está dedicado especialmente a mi pequeña gran familia:

A mi esposa:

Elia Isis,

por su infinito amor, comprensión y paciencia,
por caminar a mi lado y ser mí gran apoyo.

A mis hijos:

Yosgar Miguel, Yarib Ramsés y Jayra (i),

por ser la fuente de mi inspiración
y hacer que cada día tenga más ilusión por vivir.

A mis pequeñas sobrinas:

Abigail y Astrith

por hacernos muy divertidos
los fines de semana

A mis padres:

Julia (i) y Daniel

por sus enseñanzas y consejos;
por todo lo que me han dado en la vida y por enseñarme valores
que no se aprenden en la universidad,
siempre los llevaré conmigo en mi corazón.

Agradecimientos

Mi agradecimiento y compromiso a la empresa **PETROLEOS MEXICANOS**, en específico a **Exploración y Producción Región Sur**, de la cual estoy orgulloso de pertenecer, porque me dio la oportunidad de realizar mis estudios de maestría, por el apoyo económico y las facilidades que se me brindó, que se ven fructificados con el presente trabajo.

De manera muy especial agradezco a mi director de tesis **M. en I. José Fidel Guadarrama Muñoz**, por el tiempo brindado, por su gran apoyo, por su valiosa y acertada dirección para concluir esta meta personal.

Un reconocimiento muy especial a los **Ings. Carlos Hernández, Quirino Baños Orta, Eloy Pérez Baruch e Ing. Nicolás Pérez Marcín**, al darme las facilidades y el gran apoyo en todo momento para poder cursar este posgrado.

Al honorable jurado:

Por su aportación académica en este trabajo de investigación, cuyos acertados comentarios y sugerencias, me ayudaron al enriquecimiento del mismo de manera importante.

Presidente:

Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín.

Secretario:

Dr. Miguel Ángel Hernández Gallegos.

Vocal:

Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez.

1er. Suplente

Dr. Juan Mendoza Flores.

2do. Suplente

M. en I. José Fidel Guadarrama Muñoz.

Al **Dr. Juan Genescá Llongueras**, por su invaluable apoyo académico, su gran calidad humana y por qué fue una gran experiencia participar en sus cátedras.

Le agradezco a la **M. en I. Vianey Torres Mendoza**, por su inmenso apoyo dentro y fuera del ámbito académico y por ser mi guía en el proceso administrativo.

Mi eterno agradecimiento al **Instituto Mexicano del Petróleo** y a la Universidad Tecnológica de Tabasco por brindarme las facilidades para el desarrollo experimental de este trabajo en sus instalaciones del laboratorio. Así mismo, a la **Facultad de Química** y a la **Universidad Nacional Autónoma de México** por permitirme culminar mi segundo posgrado en la Institución.

INDICE

Resumen.	8
Abstract	10
Objetivo.	12
Alcances.	12
Antecedentes.	13
1.- MARCO TEÓRICO.	16
1.1.- Conceptos fundamentales.	16
1.2.- Técnicas Electroquímicas para medir corrosión.	28
1.2.1.- “Extrapolación de Tafel” alto campo.	31
1.2.2.- “Resistencia a la Polarización Lineal” bajo campo.	33
1.2.3.- Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE).	36
1.2.4.- Ruido electroquímico (EN)	54
2.- DESARROLLO EXPERIMENTAL.	78
2.1.- Determinar la composición química.	82
2.2.- Cálculo del rendimiento electroquímico y su eficiencia (capacidad de drenaje de corriente A-h/lb) de acuerdo a la Norma Mexicana NMX-K109-1977.	82
2.3.- Determinación del potencial de corrosión a circuito abierto (E_{corr} vs t).	83
2.4.- Determinar la velocidad de corrosión a través de la técnica de Extrapolación de Tafel.	84
2.5.-. Mediante la técnica de Resistencia a la Polarización Lineal, determinar la velocidad de corrosión y la Resistencia a la Polarización R_p .	85
2.6.- A través de la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, determinar los circuitos eléctricos equivalentes y parámetros electroquímicos de los procesos de corrosión.	85
2.7.- Aplicación de la técnica de ruido electroquímico para caracterizar la forma o tipo de corrosión, así como determinar los parámetros electroquímicos Resistencia de Ruido R_n , Índice de Localización IL y velocidad de corrosión.	86

3.-	RESULTADOS.	87
3.1.-	Composición química.	88
3.2.-	Rendimiento electroquímico (A-h/lb).	89
3.3.-	Potencial de corrosión a circuito abierto (E_{corr} vs t).	90
3.4.-	Curvas de Extrapolación de Tafel.	91
3.5.-	Resistencia a la Polarización Lineal.	93
3.6.-	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.	96
3.7.-	Ruido electroquímico.	104
3.8.-	Interpretación de resultados y correlaciones.	111
	CONCLUSIONES.	113
	Referencias bibliográficas.	114
	Anexo Nomenclatura utilizada.	124

Resumen.

El propósito de este trabajo fue determinar el comportamiento electroquímico de dos muestras de ánodos de magnesio en agua de mar sintética, mediante la obtención y análisis de parámetros electroquímicos de extrapolación de Tafel, resistencia a la polarización lineal, espectroscopía de impedancia electroquímica y ruido electroquímico, así como la evaluación del cumplimiento de los requisitos de calidad conforme a la norma mexicana NMX-K-109-1977¹ “Ánodos de magnesio empleados en protección catódica”, de dos muestras de ánodos de magnesio denominadas MA y MB.

La muestra MB es la única que cumple con los requisitos de calidad que marca la norma mexicana NMX-K-109-1977¹, para ser aceptado como ánodo de magnesio de alto potencial e inclusive puede ser aceptado bajo la norma referencia NRF-110-PEMEX-2010.

Así mismo se determinó que la técnica de resistencia a la polarización lineal, sin estabilización de potencial, puede ser empleada durante un tiempo máximo de 1.6 horas para muestreo selectivo de los ánodo de magnesio de alto potencial en agua de mar sintética, previa a las pruebas de composición química y parámetros electroquímicos, indicadas en las normas NMX-K-109-1977¹ y NRF-110-PEMEX-2010² “Ánodos de magnesio”.

Las densidades de corriente de corrosión de las muestras analizadas a E_{corr} obtenidas por las técnicas de extrapolación de Tafel, resistencia a la polarización lineal y espectroscopía de impedancia electroquímica, fue mayor en la muestra MA en un orden de magnitud de 5 veces que la muestra MB, no obstante que la obtenida a E_{corr} por ruido electroquímico fue mayor en la muestra MB en un orden de magnitud de 2.2 veces que la muestra MA, pero significativamente menor a las obtenidas por las otras 3 técnicas.

En los espectros de impedancia obtenidos a potencial de corrosión de las dos muestras de ánodos de magnesio en agua de mar sintética, se observan dos constantes de tiempo que se representan en sus respectivos circuitos eléctricos equivalentes. Estos circuitos describen los procesos de interfase metal electrolito de transferencia de carga a bajas frecuencias y a altas frecuencias la presencia de una película superficial de características diferentes que depende de la muestra de ánodo.

De acuerdo a las tendencias del índice de localización para ambas muestras de ánodos de magnesio en agua de mar sintética, el mecanismo de corrosión predominante es del tipo corrosión localizada en el proceso de ruido electroquímico, conforme a las correlaciones de variación máximas y mínimas de la desviación estándar entre la media cuadrática de corriente en el dominio del tiempo.

Las pendientes de los espectros de densidad de potencia en voltaje β_v y en corriente β_i , de ambas muestras de ánodos de magnesio en agua de mar sintética, conforme a los ensayos de ruido electroquímico en el dominio de las frecuencias, presentan variación de 1.4 a 2.5 [$V^2/Hz/década$] y de 0.0002 a 0.121 [$A^2/Hz/década$], respectivamente, las cuales no se ajustan a las correlaciones de variación máximas y mínimas para definir el tipo de corrosión presente en el proceso.

Abstract.

The purpose of this study was to determine the electrochemical behavior of two samples of magnesium anodes (called MA and MB) in synthetic sea water through the collection and analysis of electrochemical parameters obtained from the Tafel extrapolation method of the polarisation curves, linear polarization resistance, electrochemical impedance spectroscopy and electrochemical noise and the assessment of compliance with the quality requirements according to the Mexican standard NMX-K-109-1977 "magnesium anodes used in cathodic protection".

The sample MB is the only one that meets the quality requirements that mark the Mexican standard NMX-K-109-1977, to be accepted as high potential anode magnesium and can even be accepted under the standard reference NRF-110-PEMEX-2010.

Likewise it was determined that the technique of linear polarization resistance, without stabilization of potential can be used for a maximum time of 1.6 hours for selective sampling of high potential magnesium anodes in synthetic seawater, pretest chemical composition and electrochemical parameters, indicated in the standards NMX-K-109-1977 and NRF-110-PEMEX-2010 related to magnesium anodes tests.

The corrosion current density of the samples to E_{corr} obtained by Tafel extrapolation techniques, linear polarization resistance, and electrochemical impedance spectroscopy, was greater in the MA sample in an order of magnitude of 5 times than the MB sample, however E_{corr} that obtained by electrochemical noise was greater in the sample MB in an order of magnitude of 2.2 times than the MA sample, but significantly lesser than that obtained with the other 3 techniques.

In the impedance spectra obtained by corrosion potential of the two samples of magnesium anodes in synthetic sea water, there are two time constants represented by their equivalent circuits. These circuits describe, at low frequencies, processes metal electrolyte interface charge transfer and at high frequencies the presence of a surface film of different characteristics depending on the anode sample.

According to the location index trends for both samples of magnesium anodes in synthetic seawater, the predominant corrosion mechanism is localized corrosion rate in the process of electrochemical noise, as stated in the correlations of variation of the maximum and minimum standard deviation from the mean square of current in the time domain.

The slopes of the power density spectra in voltage " β_v " and current " β_i " of the two samples of magnesium anodes in synthetic sea water, obtained from electrochemical noise tests in the frequencies domain, show variation from 1.4 to 2.5 [$V^2/Hz/decade$] and 0.0002 to 0.121 [$A^2/Hz/decade$], respectively, which do not correspond to the correlations maximum and minimum variation to define this type of corrosion in the process.

Objetivo.

- Determinar el comportamiento electroquímico de dos muestras de ánodos de magnesio en agua de mar sintética, mediante la obtención y análisis de parámetros electroquímicos resistencia a la polarización lineal RPL³, extrapolación de Tafel⁴, espectroscopía de impedancia electroquímica EIE⁵ y ruido electroquímico RE⁶.

Alcances.

- Evaluar el cumplimiento de los requisitos de calidad de las dos muestras de ánodos de magnesio conforme a la norma mexicana NMX-K-109-1977¹. Y determinar si alguno de los métodos de RPL³, Tafel⁴, EIE⁵ y RE⁶, puede ser propuesto para muestreo selectivo de los ánodos de magnesio de alto potencial antes de aplicar las pruebas de composición química, eficiencia y potencial a circuito abierto, indicadas en las normas NMX-K-109-1977¹ y NRF-110-PEMEX-2010².
- Obtener los espectros de impedancia electroquímica a potencial de corrosión de las dos muestras de ánodos de magnesio en agua de mar sintética y los circuitos eléctricos equivalentes para definir los procesos principales presentes en la corrosión de las muestras.
- Aplicar la técnica de ruido electroquímico para caracterizar la forma de corrosión presente en las dos muestras de ánodos de magnesio en agua de mar sintética.

Antecedentes.

Los problemas de corrosión en la industria petrolera pueden causar grandes pérdidas económicas y humanas si no son prevenidos o corregidos a tiempo.

La aplicación de los resultados de este trabajo dentro de Petróleos Mexicanos “PEMEX” Exploración y Producción Región Sur, es importante puesto que dentro de sus operaciones sustantivas, se incluye el manejo de hidrocarburos por ductos de acero para la recolección, transporte y distribución, los cuales en su mayor longitud se mantienen enterrados y protegidos mediante sistemas de protección catódica por corriente impresa o ánodos “galvánicos” de sacrificio base aleaciones de magnesio.

Así mismo, para el almacenamiento de hidrocarburos líquidos se utilizan grandes tanques construidos con placa de acero cuyo fondo está en contacto con el suelo, por lo tanto también son protegidos mediante sistemas de protección por la técnica de ánodos “galvánicos” de aleaciones de magnesio.

En este sentido, es de vital importancia una selección adecuada de los ánodos de sacrificio para mantener la funcionalidad de estos sistemas de protección, asegurar la integridad mecánica, la confiabilidad estructural de los tanques de almacenamiento y ductos de recolección, de transporte y distribución de hidrocarburos, a fin de prevenir pérdidas de contención por corrosión del acero de los ductos, evitando así, daños a las personas, instalaciones y medio ambiente.

De la revisión de la normatividad para determinar la calidad, rendimiento y eficiencia electroquímica de los ánodos de Mg utilizados en los sistemas de protección catódica mediante ánodos de sacrificio, se obtiene el siguiente resumen de métodos de prueba:

En México se tiene la norma mexicana NMX-K-109-1977¹ “Ánodos de Magnesio empleados en protección catódica”, vigente desde el 11 de Noviembre de 1997, establece una eficiencia mínima del 50% y rendimiento práctico de 1100 A-h/kg mínimo

(capacidad de drenaje de corriente práctica), con potencial a circuito abierto de -1.65 Volts mínimo con respecto a un electrodo de referencia de Cu/(CuSO₄) saturado y composición específica de la aleación de magnesio de al menos 98.339 % de Mg en peso. La prueba galvanostática de acuerdo a la NMX indica se realice en agua de mar sintética con densidad de corriente anódica de 1.25 mA/cm² durante un periodo de 4 a 5 días (96 a 120 h).

En los Estados Unidos de Norteamérica, la American Society For Testing Materials, publicó el "Standar Test Method for Laboratory Evaluation of Magnesium Sacrificial Anode Test Specimens for Underground Applications" ASTM G97-97⁷, que describe el método para medir dos propiedades fundamentales del funcionamiento de ánodos galvánicos de magnesio, en solución saturada de Sulfato de Calcio e Hidróxido de Magnesio. Estas propiedades son el potencial de corrosión y los ampere-hora (A-h) por unidad de masa del ánodo en evaluación, que se obtiene con densidad de corriente anódica de 0.039 mA/cm² durante un periodo de prueba de 14 días (336 h).

En Petróleos Mexicanos, actualmente se tiene en vigencia la Norma de Referencia NRF-110-PEMEX-2010 ² "ÁNODOS DE MAGNESIO" cuyo objetivo es establecer los requisitos que se deben cumplir para la adquisición de ánodos de magnesio para la protección catódica en cuanto a: calidad de material, procedimientos y metodología de muestreo, pruebas, análisis químico, criterios de aceptación o rechazo. La cual establece como requisitos a cumplir, determinar la composición específica de la aleación de magnesio cuyo % en peso debe ser de al menos 98.29 % de Mg, el potencial a circuito abierto de -1.78 Volts mínimo con respecto a un electrodo de referencia de Cu/(CuSO₄) saturado, eficiencia mínima del 50% y rendimiento práctico de 1100 A-h/kg (500 A-h/lb) mínimo (capacidad de drenaje de corriente práctica), del ánodo en evaluación, que se obtiene con densidad de corriente anódica de 0.039 mA/cm² durante un periodo de prueba de 14 días (336 h).

El nivel jerárquico de aplicación de las normas y estándar citados se da de acuerdo a la prioridad siguiente, en primer término la NMX-K-109-1977 por su ámbito nacional

aplica para todo México, en segundo lugar la NRF-110-PEMEX-2010 por su exclusividad en PEMEX y por último el ASTM G97-97 por ser un estándar extranjero.

Únicamente en las normas NMX-K-109-1977 y NRF-110-PEMEX-2010, se especifica condiciones y criterios de muestreo para comprobar las especificaciones significativas de calidad del producto previo a las pruebas electroquímicas.

Del resumen anterior se observan diferencias de los siguientes parámetros importantes en los 2 métodos indicados: el tiempo de prueba que es de un valor mínimo de 4 días (96 h) y un valor máximo de 14 días (336 h), la densidad de corriente anódica con un valor máximo de 1.25 mA/cm^2 y valor mínimo de 0.039 mA/cm^2 , así como el uso de electrolitos prueba de diferentes, agua de mar sintética y solución saturada de Sulfato de Calcio e Hidróxido de Magnesio.

Por lo tanto en el presente trabajo se evaluarán electroquímicamente dos muestras de ánodos de Mg mediante los métodos: Ruido electroquímico "RE" por un tiempo máximo de 48 horas (2 días), Espectroscopia de impedancia electroquímica IES y Resistencia a la polarización lineal RPL por un tiempo máximo de 1.6 horas (96 minutos), complementados con la técnica de Curvas de Polarización de Tafel, para obtener los parámetros electroquímicos de resistencias a la polarización R_{tafel} , R_{pl} , R_n , R_{EIS} , densidad de corriente de corrosión I_{corr} y la velocidad V_{corr} y potencial de corrosión E_{corr} , para determinar si existe correlación entre estos parámetros con la forma de corrosión presente, obtenida mediante los ensayos de Ruido electroquímico y con los resultados de composición química-rendimiento electroquímico obtenidos mediante la aplicación de los métodos de la NMX-K-109-1977 en las dos aleaciones de Magnesio seleccionadas.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 Conceptos fundamentales

Cada año, la industria del petróleo presenta pérdidas económicas y altos costos, una gran porción de estos costos se debe al remplazo de los materiales de acero dañados por el fenómeno de “Corrosión”, la cual puede definirse como la reacción química o electroquímica de un metal o aleación con su medio circundante con el consiguiente deterioro de sus propiedades físicas y químicas.

La reacción básica de corrosión es por tanto:



De acuerdo con ello también es posible definir la corrosión como la transformación de un metal de su forma elemental a su forma iónica o combinada con cesión de electrones a un no metal como el oxígeno, azufre o el hidrogeno Ec. $\langle 4.2 \rangle$. Es decir, el metal a través de la corrosión, retorna a la forma combinada formando óxidos, sulfuros hidróxidos, entre otros, que es como los metales se encuentran habitualmente en la naturaleza por tratarse de formas termodinámicamente más estables⁸.



En presencia de un medio acuoso este fenómeno es de naturaleza electroquímica, formándose zonas anódicas y catódicas locales en la superficie de la estructura metálica donde se generan dos reacciones de electrodos que ocurren en lugares diferentes y que consideradas conjuntamente constituyen el proceso global de corrosión. Para el caso del acero las semireacciones parciales pueden formularse como sigue:

Proceso de oxidación (anódico):



Proceso de reducción (catódico):

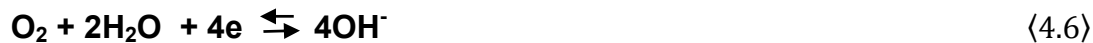
Los procesos catódicos involucran la reducción y en agua con p^h ácido donde los iones hidrógeno (H^+) son abundantes, ocurre la siguiente reacción:



En medio alcalino donde los iones de hidrógeno son raros, la reducción de agua ocurrirá para producir álcali e hidrógeno:



Sin embargo a menos que el agua esté deareada, la reducción del oxígeno es el proceso más probable que ocurra, produciendo otra vez álcali en la superficie del metal:



La reducción de protones en medios ácidos y del oxígeno disuelto en soluciones neutras o alcalinas son, con gran diferencia sobre el resto, los dos procesos catódicos más importantes en la naturaleza⁹.

Aunque parezca que la corrosión ocurre sin distinción, en realidad los componentes que deben estar presentes para que el proceso de corrosión electroquímica pueda ocurrir son: ánodo, cátodo, electrolito, medio conductor y diferencia de potencial entre ánodo y cátodo.

El ánodo es el electrodo donde se lleva a cabo la reacción de oxidación Ecs. (4.1 y 4.3), del cual sale la corriente hacia el electrolito y el cátodo es el electrodo donde se lleva a cabo la reacción de reducción Ecs. (4.2, 4.4 a 4.6), al cual entra la corriente proveniente del electrolito puesto que éste actúa como conductor de la corriente eléctrica, el conductor metálico es el que conecta eléctricamente el cátodo con el ánodo y la diferencia de potencial entre el ánodo y cátodo, provoca una migración de electrones desde el ánodo al cátodo a lo largo del conductor metálico externo. En efecto, para evitar este tipo de corrosión bastará con eliminar uno de estos cinco componentes del proceso.

Existen procedimientos para prevenir y controlar la corrosión, entre los que se pueden citar la ingeniería de diseño (diseño de aleaciones y selección de materiales resistentes), barreras físicas que eliminan la interacción metal-medio (recubrimientos metálicos y orgánicos), modificación del ambiente agresivo (inyección de inhibidores de corrosión) y la protección catódica (por corriente impresa o ánodos de sacrificio)¹⁰.

En Pemex Exploración y Producción, al igual que en la mayoría de las empresas cuyas instalaciones de producción están principalmente constituidas por partes metálicas, se presenta el fenómeno de la corrosión. Este problema causa importantes pérdidas materiales derivadas de la reposición total de estructuras metálicas o de retrasos en la producción por reparaciones.

En Petróleos Mexicanos las medidas preventivas tomadas para controlar la corrosión consisten, fundamentalmente, en:

Sistemas a base de protección catódica, son sin duda el método más eficaz para controlar la corrosión en estructuras metálicas enterradas o inmersas en un electrólito. Estos sistemas, de acuerdo a su forma de operar, se clasifican como de corriente impresa y por ánodos de sacrificio.

Sistemas protectores con recubrimientos anticorrosivos, se utilizan principalmente para formar una barrera física entre el ambiente corrosivo y la estructura a proteger. Su uso más extendido es en elementos metálicos expuestos a la atmósfera.

Inhibidores de corrosión, Son sustancias que, adicionadas en pequeñas concentraciones al medio corrosivo, disminuyen eficazmente la velocidad de corrosión. Este método reconoce su principal campo de aplicación en el interior de tuberías, tanques y equipos de proceso¹⁰.

Protección catódica.

La corrosión en materiales metálicos al ser un fenómeno natural, consiste en la tendencia de estos materiales a alcanzar un estado de equilibrio electroquímico con el medio, y que se caracteriza por presentarse a niveles de energía más bajos de los que poseen originalmente; en el caso de fierro, se alcanza esta condición más estable en

forma de óxidos y sulfuros que conforman los minerales, menas y/o yacimientos a partir de los cuales, mediante la adición de energía se obtiene fierro metálico, materia prima básica del acero.

Existen procedimientos para prevenir y controlar la corrosión, entre los que se pueden citar las barreras físicas que eliminan la interacción metal-medio, modificadores del ambiente agresivo como inhibidores de corrosión y protección catódica, y el diseño de aleaciones y materiales resistentes.

Las barreras físicas o recubrimientos anticorrosivos han tenido un gran desarrollo, ya que permiten, por lo sencillo de su formulación, lograr fácilmente el recubrimiento idóneo para cada uso o agente agresivo; sin embargo, ningún recubrimiento es capaz de garantizar una película totalmente libre de poros o discontinuidades, sobre todo, por los daños mecánicos que se ocasionan durante el manejo de la estructura.

Las fallas o discontinuidades del recubrimiento no son significativas cuando la estructura está expuesta a un ambiente poco corrosivo pero, en un medio electrolítico como suelos o agua y en función del tiempo o vida útil del recubrimiento, se genera corrosión localizada que provoca daños a la estructura metálica, por lo que la protección de estas áreas, se realiza mediante un sistema de protección catódica, el cual un método electroquímico que se puede clasificar como modificador del ambiente agresivo, o bien, del potencial de la estructura con respecto al medio.

La protección catódica consiste en obligar a la estructura a funcionar como cátodo en una celda de corrosión, mediante la manipulación y/o modificación de factores electroquímicos, por lo tanto, puede ser aplicada a cualquier estructura metálica en contacto con un electrolito; en la práctica su uso más importante es para proteger estructuras de acero enterradas en el suelo o sumergidas en agua; esta técnica también se utiliza para la protección del acero embebido en concreto.

Para la protección contra la corrosión atmosférica que es de naturaleza electroquímica, la protección catódica no puede ser utilizada, puesto que el electrolito es una capa de humedad sobre la superficie del metal, que unas veces es extremadamente delgada e invisible y otras, moja visiblemente el metal. La duración del proceso de corrosión

depende del tiempo en que la capa de humedad permanece sobre la superficie metálica¹⁰.

Protección catódica por corriente impresa.

Uno de los métodos para aplicar protección catódica es el denominado como corriente impresa, en el cual se imprime corriente directa mediante fuentes externas, al circuito formado por la estructura a proteger, el lecho anódico y el cableado.

El arreglo general de un dispositivo de protección catódica por corriente impresa¹¹ se muestra en la figura 1:

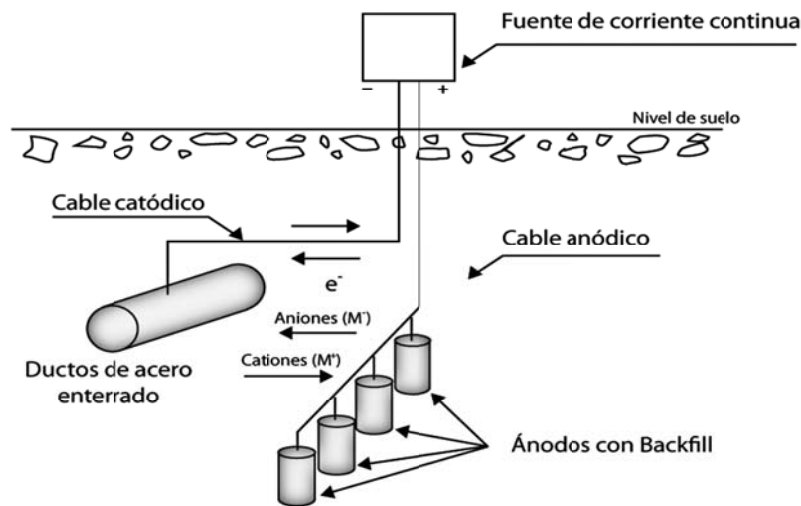


Figura 1. Arreglo general de un dispositivo de protección catódica por corriente impresa.

Estructura a proteger: En la figura 1 se representa un ducto, aunque puede ser un tanque de almacenamiento, pilotes, tabla estacado o cualquier estructura metálica; es condición que se encuentre alojada en el seno del electrólito en que se instala el lecho anódico. El electrólito puede ser suelo, agua de mar, marisma, pantano, etcétera. La estructura a proteger se conecta al polo negativo de la fuente de corriente directa.

Fuente de corriente directa: Este dispositivo suministra la potencia necesaria para hacer circular la corriente de protección requerida por la estructura, venciendo la resistencia total del circuito. Estos dispositivos, dependiendo de los recursos disponibles en su lugar de instalación, pueden ser accionados por corriente alterna,

motores de combustión interna, celdas solares, generadores eólicos o por medios térmicos.

Lecho anódico: Es un agrupamiento de elementos llamados ánodos, que pueden estar formados por: grafito, fierro – silicio, plomo – plata, platino o algún otro material inerte, cuya función es drenar corriente al electrólito para que por medio de éste se cierre el circuito. Este agrupamiento se conecta al polo positivo de la fuente de corriente directa, con lo que actúa como ánodo del sistema. Su dimensionamiento se efectúa con base en la cantidad de corriente a drenar y a la resistividad del electrólito; el material se define de acuerdo al medio en que se alojará.

Cableado: La estructura, la fuente de corriente directa y el lecho anódico requieren interconectarse eléctricamente, ya que ésta es una condición básica para un proceso catódico, que se consigue con cable de cobre, cuyo calibre dependerá de la cantidad de corriente a manejar.

La principal ventaja de la corriente impresa es que a partir de un punto de inyección de corriente, llamado punto de drenaje, es posible proteger una cantidad significativa de estructura. En barcos, muelles y tanques permite manejar grandes volúmenes de corriente, necesarios para este tipo de estructura. La principal desventaja de estos sistemas es que requieren mantenimiento y ajustes de operación frecuentes, por lo que su instalación en lugares remotos o inaccesibles no es recomendable.

Protección catódica por ánodos de sacrificio o galvánicos.

Este tipo de protección catódica aprovecha las características electroquímicas de los materiales metálicos, que provocan un par galvánico al ponerse en contacto dos metales con diferente electronegatividad, corroyéndose el más electronegativo o anódico. Con base en su actividad electroquímica, los metales se ordenan en una clasificación que recibe el nombre de serie galvánica, pudiéndose referir su electronegatividad a distintos medios; la relación de potenciales de aleaciones comúnmente utilizadas, se muestran en la Tabla 1¹⁰, siguiente:

Tabla 1 ¹⁰ . Potenciales típicos, en suelos neutros y agua, medidos con respecto a un electrodo de referencia de Cu/CuSO ₄ .	
Serie galvánica	
Material	Potencial (V)
Magnesio puro (comercial)	- 1.75
Magnesio aleado (6% Al, 3% Zn, 0.15% Mn)	- 1.60
Zinc	- 1.10
Aluminio aleado (5% Zn)	- 1.05
Aluminio puro (comercial)	- 0.80
Acero al carbón (limpio y brillante)	- 0.5 a - 0.8
Acero al carbón (oxidado)	- 0.2 a - 0.5
Hierro fundido (gris)	- 0.5
Plomo	- 0.5
Acero al carbón en concreto	- 0.2
Cobre, Latón, Bronce	- 0.2
Hierro fundido alto silicio	- 0.2
Costra de laminación en acero	- 0.2
Carbón, Grafito, Coke.	+ 0.3

El arreglo general de un dispositivo de protección catódica por ánodos de sacrificio o galvánicos¹⁰ se muestra en la Figura 2.

Al igual que por el método por corriente impresa, la estructura a proteger puede ser un ducto, un tanque de almacenamiento, pilotes para muelles, etcétera. También es condición que se encuentre alojada en el seno del electrólito en que se instalará el lecho anódico.

El lecho anódico (agrupamiento de ánodos) al estar conectado directamente a la estructura a proteger, aprovecha las características electroquímicas de los materiales metálicos.

El cableado es necesario para llevar a cabo la protección catódica por creación de un par galvánico. La principal ventaja de este sistema es que, adecuadamente instalado, no requiere mantenimiento ni ajustes de operación y considerando que además no necesita instalaciones especiales de suministro de energía, su aplicación es ideal en lugares remotos o inaccesibles. La influencia de estos sistemas es local, excediendo raramente el orden de las decenas de metros, por lo que es necesario un mayor número de puntos de drenaje y de masa anódica⁹.

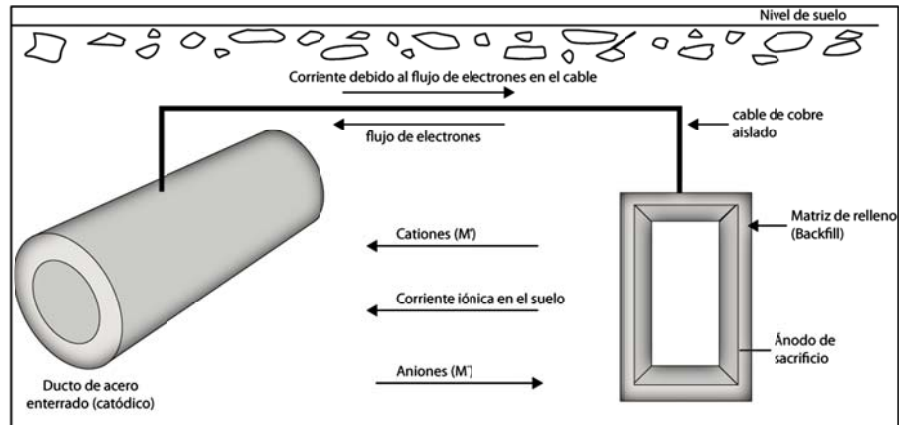


Figura 2. Arreglo general de un dispositivo de protección catódica por ánodos de sacrificio o galvánicos¹⁰.

Propiedades de un material anódico

En función de la serie electroquímica de los metales¹³ (Tabla 2) un metal tendrá un carácter anódico respecto de otro si se encuentra debajo de él en dicha serie. Así, por ejemplo el hierro será anódico con relación al cobre y catódico respecto al Zinc. Es decir, el metal que actúa como ánodo se sacrifica (se disuelve) en favor del metal que actúa como cátodo, por este principio el sistema se conoce como Protección Catódica con ánodos de sacrificio.

En la protección catódica con ánodos de sacrificio o galvánicos para estructuras de acero normalmente se utilizan tres metales característicos: Zinc (Zn), Magnesio (Mg), Aluminio (Al) y sus aleaciones, en la Tabla 3 se indican algunas de sus propiedades físicas y electroquímicas¹⁰.

Tabla 2. Serie electroquímica de metales en agua de mar ¹³ .	
Serie Galvánica en agua de Mar	
	Extremo anódico (Activo)
Magnesio	Potenciales negativos
Aluminio	
Zinc	
Acero o Hierro	
Plomo	
Estaño	
Níquel (estado activo)	
Latones	
Cobres	
Bronces	
Monel	
Níquel (estado pasivo)	
Titanio	
Acero inox. 18/8 (estado pasivo)	
Plata	
Grafito	Potenciales positivos
Oro	
Platino	
	Extremo catódico (Noble)

Las propiedades específicas que debe reunir un material anódico son las siguientes:

- Potencial de disolución lo suficientemente negativo como para polarizar la estructura.
- Tendencia pequeña a la polarización, no debe desarrollar películas pasivantes protectoras y debe tener un elevado sobrepotencial para la formación de hidrogeno.
- Elevado rendimiento eléctrico, expresado en amperes-hora por kg de material (A-h/kg) lo que constituye su capacidad de drenaje.
- En su proceso de disolución anódica, la corrosión debe ser uniforme.
- De fácil adquisición y deberá poderse fundir en diferentes formas y tamaños.
- Costo razonable y en conjunción con las características electroquímicas puede lograrse una protección a bajo costo por A-h/año.

Tabla 3. Comparación de propiedades de ánodos de sacrificio ¹⁰.			
Propiedades	Mg	Zn	Al
Peso atómico (g)	24.32	65.38	26.97
Peso específico A 20°C, g/cm ³	1.74	7.14	2.70
Punto de fusión (°C)	651	419.4	660.1
Resistividad eléctrica (Ohm-cm)	4.46 E-6	6 E-6	2.62 E-6
Valencia	2	2	3
Equivalente-gramo	12.16	32.69	9.00
Equivalente elec. (mg/C)	0.12601	0.3387	0.0931
Cap. Elec. Teórica (A-h/kg)	2204	820	2982
Cap. Elec. Teórica (A-h/dm ³)	3836	5855	8051
Cap. Elec. Práctica (A-h/kg)	1322	738	1491
Rendimiento de corriente%	50	90	95
Consumo teórico (kg/A-año)	3.98	10.69	2.94
Potencial normal a 25°C (V vs Ag/AgCl)	-2.63	-1.05	-1.10
Potencial disolución en H ₂ O de mar (V vs Ag/Cl)	-1.55	-1.05	-1.85
Densidad de corriente mA/cm ²	0.15 - 0.56	0.05-0.20	0.06-0.25

Estas exigencias ponen de manifiesto que solamente el zinc, el magnesio y el aluminio y sus respectivas aleaciones puedan ser considerados como materiales para ser utilizados prácticamente como ánodos de sacrificio ¹¹.

El magnesio puede utilizarse para la protección catódica de estructuras provistas de un recubrimiento de mala calidad situadas en un medio de resistividad elevada (10 000 Ohms-cm) tal como es el caso de un suelo arenoso.

No son recomendables estos ánodos para su utilización en agua de mar, ya que su elevada autocorrosión hace que los rendimientos sean relativamente muy bajos. Su mejor campo de aplicación es en medios de resistividad elevada (entre 5000 y 2000 Ohms-cm).

Potencial de Solución

El magnesio y sus aleaciones son los materiales anódicos más usados comúnmente como ánodos de sacrificio. El Mg puro sumergido en soluciones de sales acuosas

diluidas presenta un potencial de solución mayor de -1.75 V, con respecto a una media celda de Cu/CuSO₄ saturado. El ánodo de Mg es capaz de suministrar de dos a tres veces más corriente que el resto de metales anódicos (Al y Zn) una vez que la estructura ha sido polarizada rápidamente.

Drenaje de Corriente.

El drenaje de corriente de magnesio y sus aleaciones, utilizados como ánodos galvánicos en teóricamente de 2204 A-hr/kg. En la práctica se obtiene eficiencias del orden del 50% debido a la corrosión parasita que se desarrolla en los ánodos por formación de pilas locales.

El drenaje de corriente práctico alcanzado entre los límites de 993 A-hr/kg a 1211 A-hr/kg, para densidades de corriente superiores a 0.0215 mA/cm².

Efectos de los elementos de aleación en las aleaciones de Mg para protección catódica.

El magnesio comercial y sus aleaciones están sujetos a contaminación por varias impurezas metálicas, algunas de las cuales pueden catalizar la descarga de hidrogeno y acelerar el proceso de corrosión. Las impurezas comúnmente encontradas en aleaciones de magnesio incluyen elementos como estaño, plomo, cadmio, hierro, silicio, calcio, níquel y cobre. El zinc y aluminio pueden también ser mencionados en el caso de magnesio puro.

Estas impurezas pueden aumentar o disminuir el potencial de hidrogeno, Algunas veces el hidrógeno es desplazado con facilidad a bajos potenciales y se dice que tiene un bajo sobrepotencial de hidrógeno, y cuando se desplaza a altos potenciales se dice que tiene un alto sobrepotencial de hidrógeno.

En este sentido existen dos tipos de impurezas: las de bajo sobrepotencial y de alto sobrepotencial. Las impurezas de bajo sobrepotencial incluyen metales tales como el níquel, hierro y cobre. El estaño, plomo y zinc pertenecen a las impurezas de alto sobrepotencial.

El cualquier lugar que las impurezas sean expuestas sobre la superficie del magnesio pueden crear celdas galvánicas localizadas. En estos puntos cada partícula de impureza actúa como un diminuto cátodo. Estando en contacto íntimo con el magnesio, en pequeñas áreas y dispersos en la superficie, tales cátodos minúsculos producen una alta polarización, con un potencial cercano al del mismo magnesio. Bajo estas condiciones, cuando el magnesio es sumergido en un electrolito, el hidrógeno es liberado rápidamente en los puntos donde se encuentran estas impurezas (de bajo sobrevoltaje). El efecto que produce esta fuera de proporción con respecto a la cantidad de impurezas. Las impurezas de alto sobrevoltaje tiene menos efecto, ya que para el hidrógeno sea liberado, estas impurezas deben ser previamente polarizadas a potenciales más altos ¹².

Por las razones explicadas anteriormente se ve la necesidad de un control estricto sobre los niveles de impurezas de los materiales anódicos, para no permitir que sobrepasen los rangos tolerables para cada aleación.

Las impurezas dañinas en el funcionamiento de los ánodos de magnesio son níquel, hierro y cobre ¹³.

El efecto de la composición sobre el funcionamiento del ánodo.

El magnesio comercial es utilizado como metal puro y en forma de varias aleaciones con base de magnesio, teniendo una variedad de propiedades dependiendo del uso que se intente darles.

Aunque el magnesio puede ser aleado con diferentes metales, los materiales más utilizados de base de magnesio son hechos de aleación con manganeso, aluminio, y zinc, por separado o en combinación. Estas aleaciones comerciales de base magnesio puro, y muchas otras aleaciones especiales han sido probadas como ánodos galvánicos.

Los ánodos de magnesio desarrollados para servicio en el suelo son fabricados de aleación de magnesio de alta pureza con adicciones de aluminio y zinc.

La mayoría de los metales son catódicos en relación con el Mg. Así, pues, las impurezas constituyen un peligro de corrosión espontánea. Si se desean obtener buenos rendimientos es necesario mantenerlas dentro de límites bien determinados. El hierro es particularmente perjudicial; su influencia es pequeña en tanto no exceda el 0.014%, pero si sube hasta el 0.03%, la corrosión espontánea del ánodo se multiplica aproximadamente 500 veces. El níquel ocasiona efectos desastrosos sobre los ánodos de Mg. Se ha comprobado que contenidos superiores a 0.001% dan lugar a la disolución del ánodo por corrosión espontánea y a potenciales e disolución sensiblemente nobles (positivos).

El cobre otro elemento que ejerce una acción nociva en el Mg. Si el contenido de cobre permanece menor a 0.05%, no se observan cambios nobles en el potencial de disolución. Contenidos superiores dan lugar a un aumento en el potencial y a una disminución de la intensidad de corriente proporcionada por el ánodo para la protección de una estructura determinada. Cuando el contenido de cobre alcanza 4% el potencial disolución del magnesio se vuelve tan positivo, que se produce una inversión de la polaridad de Mg ¹³.

La acción que ejerce el Al como elemento de aleación del Mg-Al es eliminar gran parte del Fe durante la preparación de la aleación. Las aleaciones Mg-Al tienen una buena resistencia a la corrosión espontánea.

El Zn produce efectos favorables como elemento de aleación de Mg. Por una parte favorece el consumo homogéneo del ánodo, especialmente con contenidos entre 2.5 y 3.5% y por el otra, actúa dando un margen mayor a la acción de las impurezas; se puede admitir hasta un 0.01% de Fe sin afectar el rendimiento.

Por último, el Mn, ejerce, en general una acción favorable, ya que tiende a eliminar los efectos del Fe y a compensar los de Cu ¹³.

1.2.- Técnicas electroquímicas para medir corrosión

La investigación realizada del comportamiento electroquímico de dos diferentes muestras de ánodos de aleación base magnesio en agua de mar sintética se sustenta en el uso de técnicas electroquímicas de como resistencia a la polarización lineal

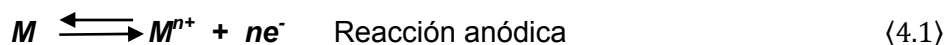
(RPL), extrapolación de curvas de Tafel y la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE), complementada con la técnica de ruido electroquímico, por lo que a continuación se presenta en forma general las bases teóricas de estas técnicas.

La polarización potenciodinámica se ha utilizado con gran éxito en la evaluación de procesos de corrosión, permite obtener información acerca del mecanismo y velocidad de corrosión, se fundamenta en la variación del potencial del electrodo de trabajo a una velocidad y un rango determinado, mediante el flujo de corriente directa a través del electrolito.

La primera hipótesis sobre la naturaleza de la corrosión data de 1872, año en que Fabroni relacionó la corrosión con pilas galvánicas, ideas reforzadas por los estudios de Thernard (1819) y De La Rive (1830), entre otros. Evans y Hoar lograron demostrar, en 1932, la correlación cuantitativa entre la corriente de las pilas de corrosión y la magnitud de está, dentro del marco de las leyes de Faraday ⁹.

El esfuerzo de los investigadores citados hizo posible el nacimiento del concepto del “potencial mixto”, propuesto por Wagner y Traud en 1938, que postula que la reacción neta de corrosión es el resultado de dos o más reacciones electroquímicas parciales, las que son en principio independientes entre sí¹⁴, su velocidad de reacción está controlada por el proceso de transferencia de carga en la interfase electrodo-electrolito ¹⁵, proporcionando las bases teóricas para la aplicación de las técnicas electroquímicas a los ensayos de corrosión.

La corrosión está constituida por una reacción anódica y una catódica que ocurren en forma simultánea como el siguiente caso general¹⁴:



Las reacciones anódica y catódica, individualmente pueden estudiarse usando métodos electroquímicos, en el cual se controla el potencial aplicado al electrodo de trabajo o bien la corriente que fluye a través del mismo y registrando la respuesta en corriente o potencial según el caso ¹⁶.

La gráfica de variación del potencial contra el logaritmo de la densidad de corriente (figura 3), representa en forma general la cinética del proceso de transferencia de carga y pone de manifiesto la relación lineal entre el potencial y la corriente ^{14, 17}.

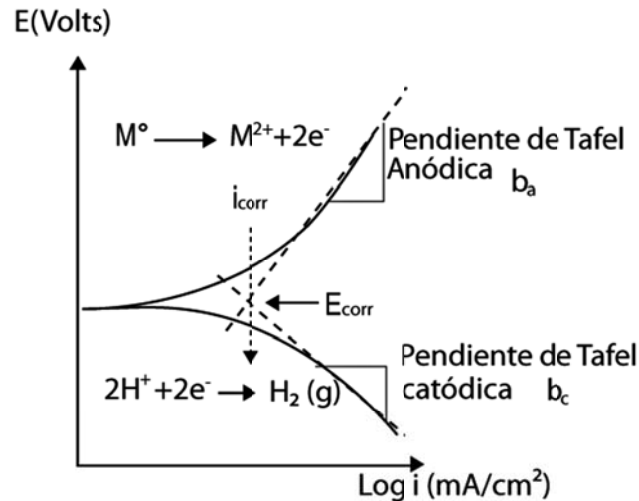


Figura 3- Gráfica de Tafel, representa la polarización potenciodinámica de un electrodo de trabajo (Potencial vs Log i), las rectas de extrapolación donde el punto de corte determina el E_{corr} e i_{corr} y las pendientes anódicas y catódicas.

La relación del potencial y la corriente en un proceso electroquímico se determina mediante la ecuación de Butler –Volmer (4.6)

donde

$$i = i_a + i_c = i_o \left[e^{\frac{\eta_a}{\beta_a}} - e^{-\frac{\eta_c}{\beta_c}} \right] \quad (4.6)$$

i = densidad de corriente neta

i_o = densidad de corriente de intercambio o de equilibrio

η, η_a, η_c = sobre potencial anódico, catódico

β_a, β_c coeficiente de Tafel anódico y catódico

Los coeficientes de Tafel anódico y catódico corresponden respectivamente a:

$$\beta_a = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \quad (4.7)$$

$$\beta_c = \frac{RT}{\alpha nF} \quad (4.8)$$

Dónde:

n = Cambio de valencia en el proceso de óxido reducción

α = coeficiente de simetría

F = constante de Faraday (96484.6 C/mol)

R = constantes universal de gases ideales ^{18, 19}.

T = temperatura absoluta

Tafel al estudiar el comportamiento del sobre potencial para la reacción del desprendimiento de H₂ en función de la densidad de corriente encontró los límites anódico y catódico de la ecuación de Butler-Volmer los que se presentan a continuación⁴.

1.2.1- “Extrapolación de Tafel” alto campo.

El alto campo resulta cuando el valor del sobre potencial η es grande, la corriente anódica o bien la catódica es despreciable comparada con la otra, dependiendo de si el sobre potencial es positivo o negativo respectivamente ^{4, 20}.

Comportamiento catódico.

Cuando el sobre potencial η_a es grande y negativo el término anódico de la ecuación (4.6) es despreciable cuando se compara con el catódico y por lo tanto ecuación se transforma en:

$$i = i_o \left[e^{\frac{\eta_a}{\beta_a}} - e^{-\frac{\eta_c}{\beta_c}} \right] \quad \text{para } -\eta_a \gg \eta_c \quad (4.6)$$

$$i = -i_0 e^{-\frac{\eta_c}{\beta_c}} \quad \langle 4.9 \rangle$$

Al aplicar logaritmos naturales en [4.9] resulta

$$\eta_c = \beta_c \ln i_0 - \beta_c \ln i \quad \langle 4.10 \rangle$$

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

$$a = \frac{2.303 RT}{\alpha n F} \log i_0 \quad \langle 4.11 \rangle$$

$$a = 2.303 \beta_c \log i_0 \quad \langle 4.12 \rangle$$

$$b = \frac{2.303 RT}{\alpha n F} \quad \langle 4.13 \rangle$$

$$b = 2.303 \beta_c \quad \langle 4.14 \rangle$$

$$\eta_c = a - b \log i_c \quad o \quad \eta = a - b \log i \quad \langle 4.15 \rangle$$

La ecuación <4.15> relaciona el sobre potencial con la densidad corriente catódica, misma que se conoce como la ecuación de Tafel de la rama catódica, indica que valores altos de sobre potencial es proporcional al logaritmo de la densidad de corriente y representa la reacción catódica del proceso de corrosión.

Comportamiento anódico.

Para este caso, cuando el sobre potencial η_c es grande y positivo el término catódico de la ecuación <4.6> es despreciable cuando se compara con respecto al anódico y la ecuación se escribe de la manera siguiente:

$$i = i_0 \left[e^{\frac{\eta_a}{\beta_a}} - e^{-\frac{\eta_c}{\beta_c}} \right] \quad \text{para } \eta_c \gg \eta_a \quad \langle 4.6 \rangle$$

$$i = i_0 e^{\frac{\eta_a}{\beta_a}} \quad \langle 4.16 \rangle$$

Mediante logaritmos naturales se obtiene

$$\eta_a = -\beta_a \ln i_0 + \beta_a \ln i \quad \langle 4.17 \rangle$$

Y al transfórmalos en logaritmos base 10 resulta en

$$\eta_a = -2.303 \beta_a \log i_0 + 2.303 \beta_a \log i \quad \langle 4.18 \rangle$$

$$a' = -\frac{2.303 RT}{(1-\alpha)\eta F} \log i_0 \quad \langle 4.19 \rangle$$

$$a' = -2.303 \beta_a \log i_0 \quad \langle 4.20 \rangle$$

$$b' = \frac{2.303 RT}{(1-\alpha)\eta F} \quad \langle 4.21 \rangle$$

$$b' = 2.303 \beta_a \quad \langle 4.22 \rangle$$

$$\eta_a = a' + b' \log i_a \quad \eta = a' + b' \log i \quad \langle 4.23 \rangle$$

La ecuación de Tafel, (4.23) representa la reacción anódica.

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

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

En las curvas experimentales de polarización, la extrapolación lineal de Tafel hasta el potencial de corrosión (E_{corr}) permite obtener la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) como se observa en la Figura 3, este parámetro puede convertirse en velocidad de corrosión mediante la aplicación de la segunda ley de Faraday^{21, 22}.

1.2.2- “Resistencia a la Polarización Lineal” bajo campo.

Stern y Geary descubrieron en 1957²³ el segundo caso extremo de la ecuación de Butler-Volmer, donde suponen que las curvas de polarización son prácticamente rectas en un pequeño entorno de E_{corr} o mejor dicho que el comportamiento es lineal en su proximidad, aunque en la realidad no existe tal condición, por lo que se evalúa únicamente la pendiente de la tangente a la curva de polarización o bien, cuando la corriente tiende a cero ($i \rightarrow 0$) y su pendiente está relacionada con la velocidad de corrosión.

$$i = i_0 \left[e^{\frac{\eta_a}{\beta_a}} - e^{-\frac{\eta_c}{\beta_c}} \right] \quad (4.6)$$

Teniendo en cuenta que $\lim_{x \rightarrow 0} e^x = 1 + x$ y $\lim_{x \rightarrow 0} e^{-x} = 1 - x$, de la ecuación (4.6) se deduce:

$$i = i_0 \left[\frac{\eta_a}{\beta_a} + \frac{\eta_c}{\beta_c} \right] = i_0 \eta \left[\frac{1}{\beta_a} + \frac{1}{\beta_c} \right] \quad (4.24)$$

Considerando las ecuaciones (4.14 y 4.22) que definen las pendientes de Tafel

$$i = i_0 \eta 2.303 \left[\frac{1}{b_a} + \frac{1}{b_c} \right] \quad (4.25)$$

$$\text{Para } \eta \rightarrow 0 \quad i_0 = i_{corr} = \frac{1}{2.303 \frac{1}{b_a + b_c}} \left[\frac{di}{d\eta} \right] = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \left[\frac{\partial i}{\partial E} \right]_{E_{corr}} \quad (4.26)$$

Por lo tanto la ecuación desarrollada por Stern y Geary tiene la siguiente forma^{24, 25}.

$$i_{corr} = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \left[\frac{\Delta i}{\Delta E} \right] \quad (4.27)$$

$$i_{corr} = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \left[\frac{\partial i}{\partial E} \right]_{E_{corr}} \quad (4.28)$$

De donde se define a B como una constante de proporcionalidad

$$B = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \quad (4.29)$$

$$R_p = \left[\frac{\partial E}{\partial i} \right]_{E_{corr}} \quad (4.30)$$

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

A través de la medida del cociente $\frac{di}{d\eta} = \frac{\partial i}{\partial E} = \frac{\Delta i}{\Delta E}$, se determina la i_{corr} .

Las pendientes de Tafel pueden considerarse constantes y la fórmula de Stern y Geary adopta la forma más simple cuando $\Delta E \rightarrow 0$

$$i_{corr} = B \frac{\Delta i}{\Delta E} = B \left[\frac{1}{R_p} \right] = \frac{B}{R_p}$$

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (4.31)$$

En la práctica se aplica una pequeña polarización o un ΔE , de $\pm 10 \text{ mV}$ generalmente y se mide el Δi donde las dimensiones del cociente $\frac{\Delta E}{\Delta i}$ son el de una resistencia³ lo cual da nombre al método RPL “Resistencia a la Polarización Lineal”^{3, 17, 26}.

El valor de la constante B de la fórmula (4.31) varía entre límites estrechos, pues tampoco es amplio el margen de variabilidad de las pendientes de Tafel que en la mayoría de los casos, están comprendidas entre 60 y 120 mV figurando además en el numerador y denominador, de manera tal que aun desconociendo ambos parámetros, es posible la estimación aproximada de la i_{corr} si se parte de un valor intermedio de B³. En la Figura 4 se presenta un diagrama típico de la técnica de resistencia a la polarización.

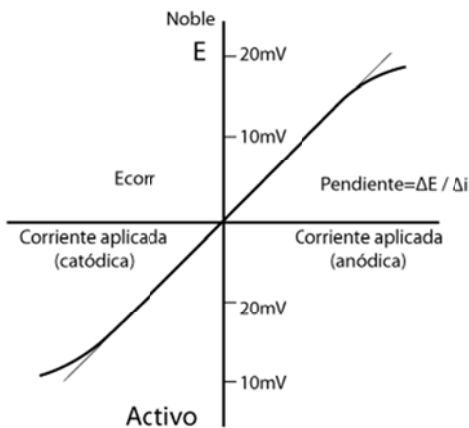


Figura 4 Gráfico resultante de la aplicación de la técnica de resistencia a la polarización lineal.

La ecuación del Stern y Geary (4.32) relaciona las pendientes de Tafel con la variación del potencial y la corriente aplicada en la vecindad del E_{corr} . Esta permite conocer la densidad de corriente del proceso de corrosión, parámetro fundamental que permite definir la velocidad de corrosión mediante la segunda ley de Faraday^{21, 22}.

1.2.3.- Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE).

La corrosión al ser un fenómeno de superficie tiene lugar en la interfase metal/electrolito por la acción del medio sobre el metal, se caracteriza por la formación y movimiento de partículas cargadas eléctricamente y en cantidad proporcional al flujo de corriente. En efecto tanto la corrosión se puede medir y controlar a través de parámetros eléctricos ¹².

La transferencia de cargas, con disipación/generación de iones y el transporte de los mismos, son procesos que limitan el flujo de corriente y actúan como si de resistencias eléctricas se tratara. Por lo tanto los sistemas electroquímicos se pueden simular por combinación de resistencias, capacitores e inductores, que ante una señal eléctrica, reproducen su respuesta con aproximación aceptable ^{12, 44}.

El método de EIE se fundamenta en el uso de una señal de potencial o corriente alternas de baja amplitud que se aplica a un electrodo (metal en corrosión) y se determina la respuesta correspondiente. El procedimiento experimental más comúnmente usado consiste en aplicar una pequeña señal sinusoidal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. El equipo electrónico usado registra y procesa las mediciones de potencial-tiempo y corriente-tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina “espectro de impedancias” ²⁷.

La técnica de impedancia electroquímica ha encontrado una amplia aplicación en: estudios de corrosión, evaluación de la capacidad protectora de recubrimientos y en la investigación de productos químicos formadores de película, ha demostrado ser la más prometedora para separar los distintos fenómenos elementales que tiene lugar en la interfase metal electrolito ²⁸.

En corrosión, la impedancia utiliza señales de corriente alterna muy pequeñas que no alteran las propiedades del electrodo, esta técnica proporciona datos de velocidad y

mecanismos del proceso de corrosión, además presenta una gran ventaja con respecto a las técnicas electroquímicas de corriente directa en mediciones de corrosión con electrolitos de baja conductividad ²⁶.

En términos del dominio de la frecuencia sinusoidal del estado estacionario, la función de transferencia o perturbación arbitraria se establece de la siguiente manera ²⁹.

$$H(j\omega) = \frac{F[V(t)]}{F[I(t)]} = \frac{V(j\omega)}{I(j\omega)} \quad (4.32)$$

Donde F es la transformada de Fourier $V(j\omega)$ e $I(j\omega)$ son el voltaje y corriente sinusoidales, la ecuación (4.33) representa una función de transferencia que puede identificarse como una impedancia $Z(j\omega)$; puesto que los elementos $Z(j\omega)$ y $H(j\omega)$ son cantidades vectoriales y números complejos que poseen magnitud y ángulo de fase.

En corriente alterna la impedancia $Z(j\omega)$ es la resistencia eléctrica ³⁰ y en corriente directa la resistencia está definida por la ley de Ohm, que aplicada con los dos casos de corriente se tiene:

En corriente directa:

$$V = I R \quad (4.33)$$

Y para una señal de corriente alterna (ca)

$$V = I Z \quad (4.34)$$

donde:

Z = impedancia del sistema (ohms)

I = corriente eléctrica (A)

V = Voltaje (V)

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

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

$$i = I_m \text{sen} (\omega t + \phi) \quad \langle 4.35 \rangle$$

Donde:

I_m = amplitud máxima de corriente

ω = frecuencia angular (radianes/seg)

t = tiempo (seg)

ϕ = ángulo de fase (grados)

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

$$\omega = 2 \pi f \quad \langle 4.36 \rangle$$

$$f = \frac{1}{T} = \frac{\omega}{2 \pi} \quad \langle 4.37 \rangle$$

f = frecuencia (Hertz)

T = periodo (seg)

Para la señal de respuesta en voltaje se tiene:

$$v = V_m \text{sen} (\omega t) \quad \langle 4.38 \rangle$$

donde:

V_m = amplitud máxima de la señal de voltaje.

Otra forma de representar ondas sinusoidales de corriente alterna es a través de un fasor o vector en el plano complejo^{31, 44}, el vector se hace girar en dirección contraria a las manecillas del reloj a una velocidad angular constante, el movimiento produce una proyección horizontal que presenta la forma de una función sinusoidal, como se muestra en la Figura 5.

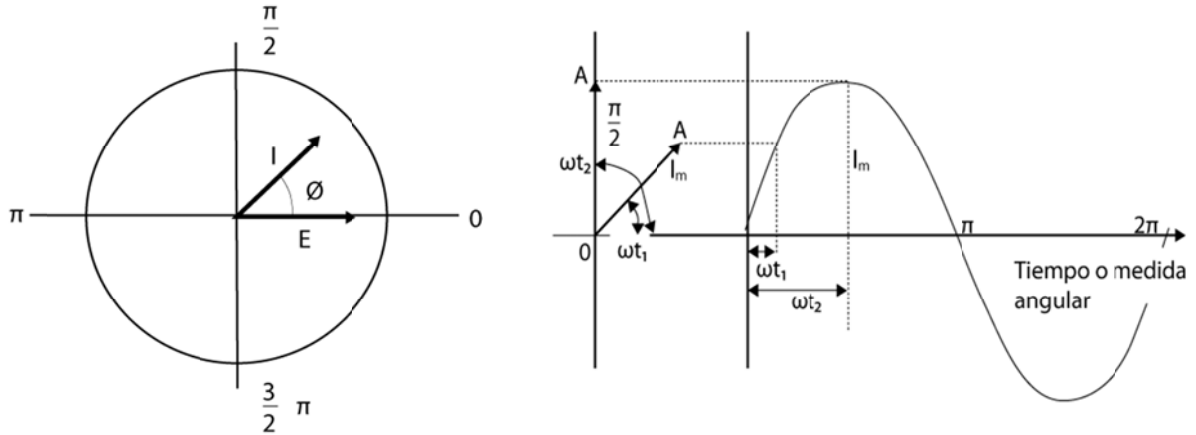


Figura 5- Representación de un de un vector rotatorio y su proyección representa una onda sinusoidal.

De acuerdo a lo ecuación (4.32) la impedancia es un número complejo que puede escribirse de la siguiente manera ³⁰.

$$Z(j\omega) = Z' - jZ'' \quad (4.39)$$

Donde la Z' y Z'' son los términos real e imaginario respectivamente de la impedancia que depende de la frecuencia, en tanto $j = \sqrt{-1}$; del plano complejo Figura 6 se deduce la magnitud del módulo de impedancia $|Z(j\omega)|$ y el ángulo de fase (ϕ).

$$|Z(j\omega)| = \sqrt{Z'^2 - jZ''^2} \quad (4.40)$$

$$\tan \phi = \frac{Z''}{Z'} \quad (4.41)$$

Las componentes de la impedancia de acuerdo al plano complejo (Figura 6,) se tienen:

Componente real Z'

$$Z' = |Z| \cos \phi \quad (4.42)$$

Componente imaginaria Z''

$$Z'' = |Z| \sin \phi \quad (4.43)$$

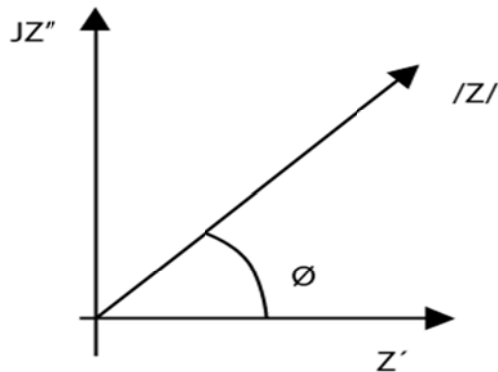


Figura 6- Representación del vector de impedancia en el plano complejo.

Para relacionar matemáticamente el voltaje y la corriente en un circuito de corriente alterna se requiere una función especial que recibe el nombre de impedancia del circuito, definida por la razón $\frac{V_m}{I_m}$ y se expresa en unidades de ohmios³¹.

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

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

Para el caso de una resistencia pura, la respuesta de potencial se describe con la ley de Ohm donde la resistencia es igual a la impedancia. En términos vectoriales o de fasores se tiene un ángulo de fase igual a cero³⁰ Figura 7.

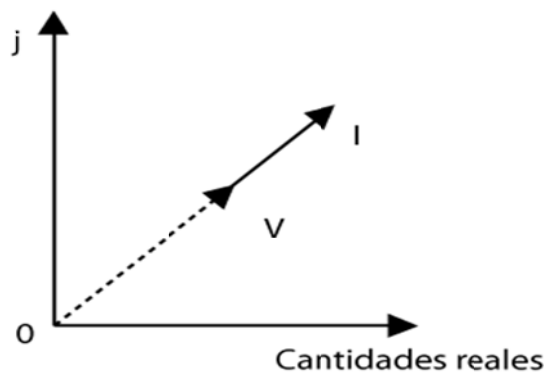


Figura 7- Representación fasorial de la corriente y potencial en un resistor, el ángulo de fase es 0°.

En un capacitor se tiene:

$$v = V_m \text{Sen}(\omega t) = \frac{q}{C} \quad \langle 4.44 \rangle$$

Derivando la ecuación anterior se obtiene:

$$\frac{dq}{dt} = V_m \omega C \text{Cos}(\omega t) \quad \text{ó} \quad \langle 4.45 \rangle$$

$$i = \frac{V_m}{\frac{1}{\omega C}} \text{Sen}(\omega t + 90^\circ) = I_m \text{Sen}(\omega t + 90^\circ) \quad \langle 4.46 \rangle$$

En la representación fasorial de la corriente y potencial de un capacitor se observa que la corriente se adelanta un ángulo de fase de 90° con respecto al voltaje (Figura 8), eso se confirma en la siguiente expresión que es idéntica a la Ecuación $\langle 4.46 \rangle$.

$$i = \frac{\Delta E}{X_c} \text{Sen}(\omega t + \frac{\pi}{2}) \quad \langle 4.47 \rangle$$

Esta ecuación tiene la forma de la ley de Ohm donde la reactancia capacitiva ³⁰ (X_c) ha reemplazado a $(\frac{1}{\omega C})$ de modo que la impedancia capacitiva (Z_c) corresponde a la Ec. $\langle 4.48 \rangle$.

$$Z' = 0$$

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

$$Z_c = \frac{1}{j\omega C} \quad \langle 4.48 \rangle$$

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

$$Z' = 0$$

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

$$Z_L = \frac{1}{j\omega L} \quad \langle 4.49 \rangle$$

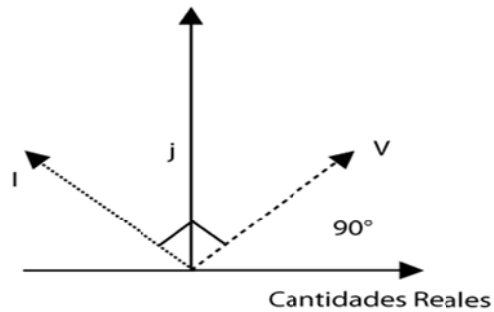


Figura 8 – Representación fasorial de la corriente y voltaje en un capacitor, la corriente desfasada 90° con respecto al potencial.

La impedancia de una inductancia hace que la corriente se retrase en 90° con respecto al voltaje (Figura 9).

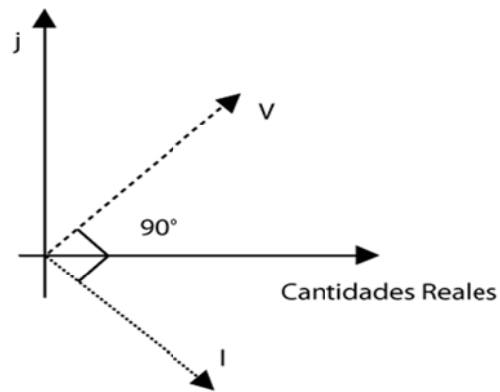


Figura 9– Representación fasorial de la corriente y voltaje en un elemento inductor.

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

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

$$V = L \frac{dI}{dt} \quad (4.50)$$

Y en el dominio de frecuencia se define como:

$$V = j\omega LI \quad (4.51)$$

donde:

L = Inductancia (Henris)

ω = Velocidad angular (Radianes/seg)

I = Corriente Alterna (A)

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

El argumento de la forma polar de impedancia está comprendido según lo anterior entre $\pm 90^\circ$ o bien $\pm \frac{\pi}{2}$ *radianes*.

Impedancia de la interfase metal-electrolito

La impedancia de la interfase metal/electrolito es una combinación de la resistencia óhmica del sistema R_s , la capacitancia de la doble capa electroquímica C_{dl} y la reacción del electrodo Z_f , denominada impedancia faradaica. Que consiste de una combinación de las impedancias de transferencias de carga R_{tc} y de masa de las especies oxidadas y reducidas²⁸.

$$Z_f = R_{tc} + (Z_{mt,O} + Z_{mt,R}) \quad \langle 4.52 \rangle$$

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

$$Z_W = Z_{mt,O} + Z_{mt,R} \quad \langle 4.53 \rangle$$

Por lo tanto la impedancia faradaica a un potencial dado es

$$Z_f = R_{tc} + Z_W \quad \langle 4.54 \rangle$$

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

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

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

donde:

C_O = Concentración de las especies oxidadas

C_R = Concentración de las especies reducidas

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

$$R_{tc} = \left[\frac{\partial E}{\partial i} \right]_{C_O, C_R} \quad \langle 4.55 \rangle$$

Y se puede expresar de la siguiente manera

$$R_{tc} = \left[\frac{RT}{n^2 F^2 k} \right] \left[\frac{1}{C_O^\alpha, C_R^{1-\alpha}} \right] \quad \langle 4.56 \rangle$$

Donde

T = Temperatura absoluta

R = Constante de los gases reales^{18, 19}

F = Constante de Faraday (96484.6 C/mol)

n = Cambio de valencia en el proceso de óxido reducción

α = Coeficiente de transferencia

k = Constante de velocidad de reacción

La impedancia faradaica de un sistema electroquímico controlado por transferencia de carga y masa tomando en cuenta la ecuación <4.54> se tiene:

$$Z_f = R_{tc} + (1 - j) \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \quad \langle 4.57 \rangle$$

$$Z_W = \left[\frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - j \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \right] \quad (4.58)$$

Donde (σ) representa el coeficiente de Warburg que está relacionado con parámetros fisicoquímicos y electroquímicos^{32, 38}.

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 \sqrt{2}} \left[\frac{1}{C_O \sqrt{D_O}} + \frac{1}{C_R \sqrt{D_R}} \right] \quad (4.59)$$

σ = Coeficiente de Warburg en el potencial de equilibrio o de corrosión $\left(\frac{\text{ohms.cm}^2}{\frac{1}{\text{s}^2}} \right)$

D_O = Coeficiente de difusión de la especie oxidada

D_R = Coeficiente de difusión de la especie reducida

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

$$Z_f = R_s + \frac{1}{j\omega C_{dl} + \frac{1}{\sqrt{R_{tc} + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - j \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}}}} \quad (4.60)$$

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

$$Z_f = R_s + \frac{R_{tc} + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}}{(C_{dl} \sigma \sqrt{\omega} + 1)^2 + C_{dl}^2 \omega^2 (R_{tc} + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}})^2} - j \frac{\omega C_{dl} (R_{tc} + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}})^2 + \sigma^2 C_{dl} + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}}{(C_{dl} \sigma \sqrt{\omega} + 1)^2 + C_{dl}^2 \omega^2 (R_{tc} + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}})^2} \quad (4.61)$$

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

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

C_{dl} = Capacitancia de la doble capa $\left(\frac{F}{\text{cm}^2} \right)$

Z_W = Impedancia de **Warburg**

ω = velocidad angular (**Radianes/seg**)

La ecuación 30 representa la impedancia faradaica del circuito de Randles, Figura 10.

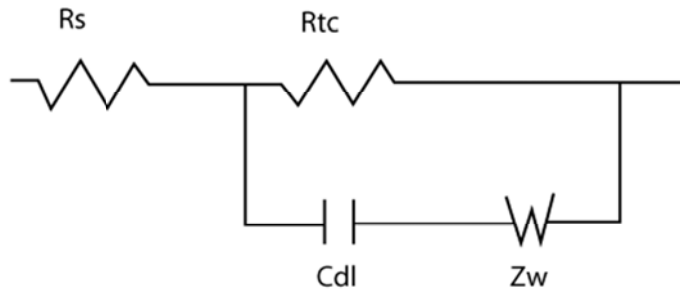


Figura 10 – Circuito de Randles, relaciona la resistencia óhmica del sistema (R_s), capacitancia de la doble capa (C_{dl}) y la relación del electrodo (R_{tc}) o transferencia de carga e impedancia debida a procesos difusionales Z_w .

En diagrama de Nyquist, como el que se presenta en la figura 11 de un estudio de corrosión, se observa que a bajas frecuencias se presentan los procesos faradaicos acompañados de difusión y de adsorción en el electrodo de trabajo, En cambio, a altas y medianas frecuencias, se presentan los procesos no faradaicos ^{32, 34}.

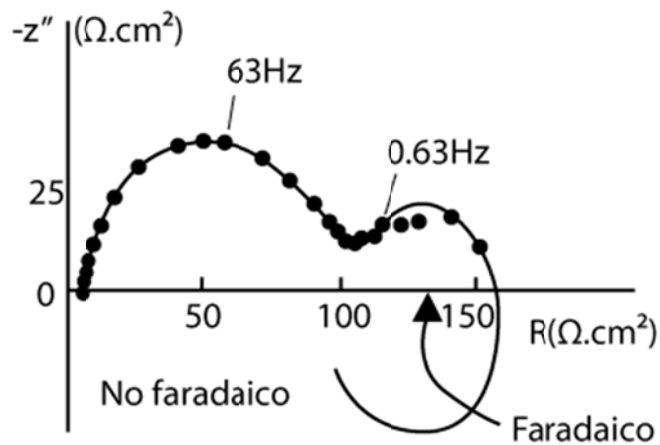


Fig. 11 – Diagrama de Nyquist, localización de zonas de los procesos faradaicos y no faradaicos ^{32, 34}.

Diagramas de Impedancia Electroquímica

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

Diagrama de Nyquist

El diagrama de Nyquist³², es el resultado de graficar la serie de valores de impedancia imaginaria ($-Z''$) contra la real (Z'), es también conocido como diagrama de plano complejo, es por lo general un semicírculo, representa la parte imaginaria (jZ) Figura 12, para cada punto de impedancia del gráfico le corresponde una frecuencia.

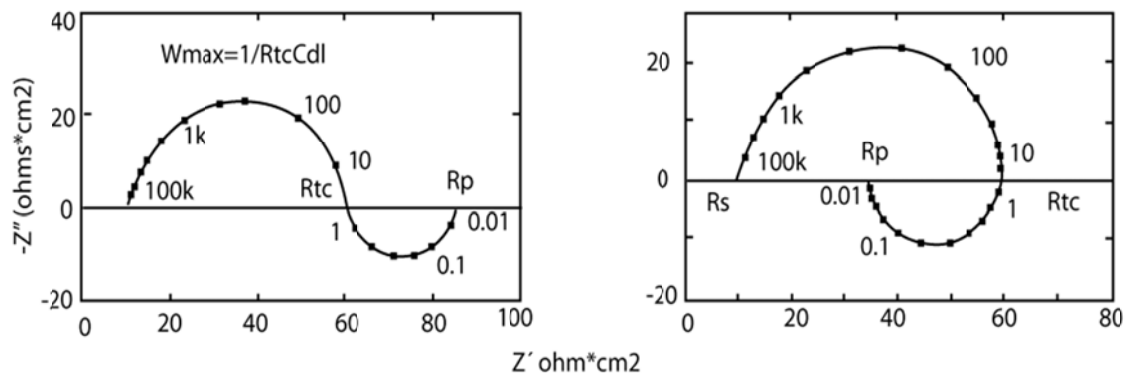


Figura 12 – Diagrama de Nyquist³²

Diagrama de Bode

Este diagrama representa diferentes parámetros de la impedancia contra la frecuencia, los diagramas de Bode⁵ más comunes son:

- Logaritmo de base 10 del módulo de la impedancia [Z] contra el logaritmo de base 10 de frecuencia f (Hz), Figura 13 (a).

b) Angulo de fase (ϕ) contra el logaritmo de base diez de la frecuencia f (Hz), Figura 13 (b).

A diferencia de los gráficos de Nyquist, las representaciones de Bode contienen mayor información de un ensayo de EIE. Un ejemplo de los diagramas de Bode se presenta en la Figura 13.

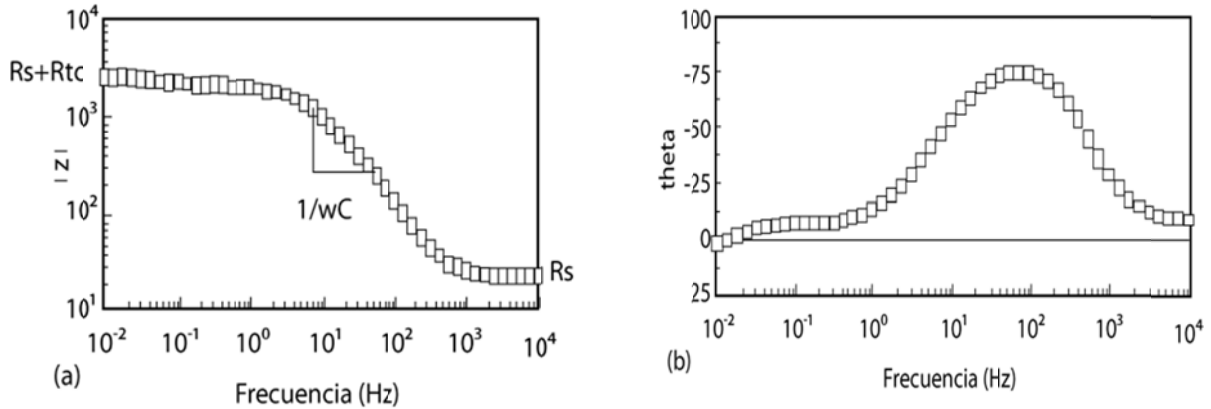


Figura 13 – Diagrama de Bode, **a)** Representa el módulo de la impedancia $[Z]$ ($ohms.cm^2$) vs f (Hz) **b)**. Representa el ángulo de fase ϕ (grados) vs $\log f$ (Hz).

Análisis gráfico

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

Así del diagrama de Nyquist Figura 12, la resistencia de la solución R_s se obtiene en el límite o intercepción de alta frecuencia en la escala de impedancia real Z' . La resistencia de transferencia de carga R_{tc} se determina entre los límites de alta y baja frecuencia en la escala de impedancia real Z' , en tanto la capacitancia de la doble capa electroquímica C_{dl} , se calcula conociendo los valores de frecuencia máxima del semicírculo de Nyquist (f_{max}) y el valor de la R_p , conforme a la siguiente ecuación:

$$\omega = 2\pi f_{max} = \frac{1}{R_p C_{dl}} \quad (4.62)$$

La resistencia a la polarización R_p , se determina en el límite de la baja frecuencia ³⁵ en el diagrama de Nyquist (Figura 12).

En el diagrama de Bode se identifican por forma y posición de la curva la presencia de elementos eléctricos, como es el caso de resistencias que se identifican como mesetas horizontales, los capacitores se identifican como pendientes negativas y los inductores pendientes positivas, Figura 13(a).

Circuitos eléctricos equivalentes

Los espectros de impedancia electroquímica obtenidos en los estudios de corrosión son analizados mediante circuitos eléctricos compuestos por elementos tales como resistencias capacitadores e inductores etc., combinados de forma tal que reproducen los espectros experimentales. Estos circuitos son denominados “circuitos eléctricos equivalentes” ^{32, 36}.

Los circuitos eléctricos equivalentes constituyen la segunda opción de análisis de resultados de la combinación de elementos pasivos (resistencia, capacitancias, inductores, etc.) la misma respuesta que produce en forma experimental un proceso de corrosión en un determinado intervalo de frecuencia.

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

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

La mayoría de los circuitos eléctricos equivalentes representan un sistema electroquímico controlado por la transferencia de carga y masa, esta relación la dio por primera vez Randles²⁸ en 1947 y la presentó mediante el circuito que hoy lleva su nombre (figura 10).

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

Resistencia de la solución, R_s .

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

$$Z_{\omega \rightarrow \infty} = (\omega) = R_s \quad (4.63)$$

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

Es la resistencia debida propiamente a la transferencia de las especies REDOX. Esta resistencia depende de la constante de velocidad electroquímica (k) y del coeficiente de transferencia electrónica (α)^{28, 37}.

Resistencia a la polarización, R_p .

La resistencia de polarización (R_p) está definida como el límite de la baja frecuencia en la impedancia real del diagrama de Nyquist^{21, 35} Figura 12, representa todas las resistencias del sistema electroquímico en estudio.

$$Z_{\omega \rightarrow \infty} = (\omega) = R_s + R_p \quad (4.64)$$

$$R_p = Z_{\omega \rightarrow 0} - Z_{\omega \rightarrow \infty} \quad (4.65)$$

Capacitancia del doble capa, C_{dl} .

Al interior un metal es una disolución se forma en la interfase metal-electrolito una orientación o separación de cargas, formada por los iones de la disolución y las cargas del metal, que dan origen a la doble capa electroquímica C_{dl} . Esta disposición tiene la capacidad de almacenar cargas eléctricas con respecto a la masa de la disolución, generando un campo eléctrico entre la doble capa. Esta capacidad es característica de un condensador eléctrico^{32, 38}.

Proceso de difusión

El proceso de difusión es el resultado de la transferencia de masa debido a un gradiente de concentración. En algunos sistemas de difusión genera una impedancia llamada impedancia de Warburg ^{38, 39} (Z_W).

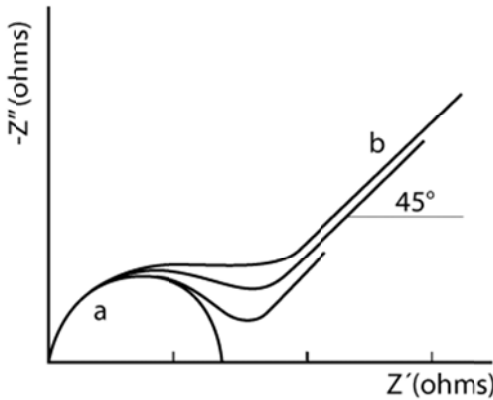
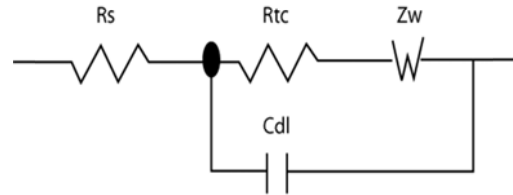


Figura. 14 – Diagrama de Nyquist del circuito equivalente mostrado en la figura 12, **a** representa una difusión finita de Warburg, **b** representa a una difusión infinita de Warburg a través del espesor de la película.



R_s = Resistencia de la solución
 R_{tc} = Resistencia a la transferencia de carga
 C_{dl} = Capacitancia de doble capa
 Z_W = Impedancia de Warburg

Figura. 15 – Circuito Eléctrico Equivalente de una reacción simple de transferencia de carga, asociado a un proceso difusional de Warburg.

Elemento de Fase Constante (CPE)

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

El elemento de fase constante es una función que está definida por dos valores, el **CPE-T** y el **CPE-P**. La impedancia de un **CPE** se expresa de la siguiente forma ^{32, 40}.

$$Z = Z_0(j\omega)^{-n} \quad (4.66)$$

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

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

$$S = \frac{1}{\Omega} = \text{Siemens}$$

m = metros

s = segundos

Donde Z_0 es la admitancia $\left(\frac{1}{|Z|}\right)$ a $\omega = 1 \frac{rad}{s}$

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

Cuando $n = 1$, **CPE** se comporta como un capacitor y la ecuación (4.66) toma la forma de un capacitor $C = \frac{1}{Z_0}$

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

Inductores (L)

Los inductores son elementos que actúan de manera semejante a una resistencia, a fin de impedir el flujo de corriente alterna, es un elemento que almacena energía en forma de cargas en su campo magnético ⁴¹.

Correlación de parámetros EIE y velocidad de corrosión

La impedancia electroquímica se basa para determinar la velocidad de corrosión, en los principios de la técnica de resistencia a la polarización (R_p) de corriente directa⁴², tomando en cuenta que la perturbación del electrodo de trabajo se realiza muy próximo al E_{corr} con señales de baja amplitud y frecuencia que no producen cambios en la

superficie del electrodo, por lo que la impedancia electroquímica trabaja dentro de la respuesta de linealidad del sistema.

Stern y Geary^{17, 25, 26, 43} demostraron que existe una relación lineal entre la corriente directa aplicada y el potencial cercano al E_{corr} , a la que definieron Resistencia de polarización (R_p).

$$R_p = \left[\frac{dE}{di} \right]_{\Delta E \rightarrow 0} \quad \langle 4.67 \rangle$$

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

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

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{b_a b_c}{(i_{corr}) 2.303(b_a + b_c)} = R_p \quad \langle 4.68 \rangle$$

$$B = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \quad \langle 4.69 \rangle$$

$$i_{corr} = B \frac{\Delta i}{\Delta E} \quad \frac{\Delta I}{\Delta E} = \frac{1}{R_p}$$

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad \langle 4.70 \rangle$$

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

B = Constante de Stern y Geary (Volts)

b_a = Pendiente anódica de Tafel (Volts/década)

b_c = Pendiente catódica de Tafel (Volts/década)

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

$$B = \frac{b}{2.303} \quad \langle 4.71 \rangle$$

donde

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

Uno de los parámetros que proporciona la técnica de EIE es el dato de resistencia de polarización R_p que aplicado a la ecuación $\langle 4.70 \rangle$ determina la i_{corr} , misma que permite determinar la velocidad de corrosión en mm/año o milésimas de pulgadas por año (**mpa**), según el caso, aplicando la segunda ley de Faraday^{21, 32, 43}.

1.2.4 Ruido electroquímico (EN)

Cuando se mide una magnitud experimental, el valor de ésta puede fluctuar en función del tiempo. Normalmente, a estas fluctuaciones se les denomina ruido si son interferencias producidas por la instrumentación de medida o por sistemas ajenos al estudiado y por tanto, no contienen información acerca del sistema que se pretende estudiar. Sin embargo, la definición de ruido puede extenderse a fluctuaciones que se producen como consecuencia de cambios en el tiempo del estado del sistema estudiado. Cuando dichos cambios son de naturaleza electroquímica, originan fluctuaciones de corriente y potencial que se denomina ruido electroquímico (*EN*, *Electrochemical Noise*)⁴⁸. La mayoría de los procesos de corrosión con metales son de naturaleza electroquímica, por lo tanto, son susceptibles de generar ruido electroquímico.

La Medición de Ruido Electroquímico (*ENM*)⁴⁹ se basa en el análisis de registros temporales de potencial y corriente adquiridos sobre un sistema que evoluciona libremente. Esta técnica se encuentra aún en desarrollo y está siendo utilizada para obtener información sobre la cinética y los mecanismos de procesos de corrosión. En la actualidad, no existe un consenso generalizado sobre los métodos de análisis más adecuados para la interpretación de los datos experimentales.

Ventajas e inconvenientes de la técnica de ruido electroquímico.

El empleo de ruido electroquímico para el seguimiento de procesos de corrosión, presenta algunas diferencias respecto a las técnicas electroquímicas convencionales.

Las técnicas electroquímicas convencionales son técnicas de estímulo-respuesta, en las que es necesario polarizar el sistema para obtener la información deseada. Así, los métodos potenciodinámicos y potenciostáticos perturban el potencial del sistema, para registrar su respuesta en corriente, mientras que los métodos galvanostáticos y galvanodinámicos modifican la intensidad de corriente del sistema, para registrar su respuesta en potencial.

El ruido electroquímico presenta la gran ventaja, frente a las otras técnicas electroquímicas convencionales, de no ser intrusiva, es decir, permite obtener información del sistema sin que sea necesario introducir alteraciones que puedan perturbar el sistema durante el proceso de medida, por lo tanto no modifica la evolución natural del sistema corrosivo estudiado.

Esta característica hace que el ruido electroquímico sea especialmente interesante para el estudio de sistemas con baja impedancia, puesto que estos sistemas son muy sensibles a modificaciones externas del potencial de corrosión. En efecto el ruido electroquímico es la única técnica electroquímica que permite estimar los mecanismos y la velocidad de corrosión sin necesidad de perturbar externamente los sistemas estudiados.

No obstante, el ruido electroquímico también presenta ciertos inconvenientes respecto a otras técnicas de medida. Por ejemplo, desde un punto de vista experimental, la configuración de medida estándar, Figura 16, requiere del empleo de dos electrodos de trabajo idénticos, requisito que no siempre se puede satisfacer. Por otra parte, como esta técnica es relativamente reciente, las herramientas empleadas para el procesamiento de datos se encuentran aún en vías de desarrollo ^{50, 51}. Además, ciertos procedimientos

de análisis de señales de *EN* presentan una alta complejidad, por lo que no son fáciles de aplicar ni de interpretar⁵². Finalmente, se puede puntualizar que aún no existen normas estandarizadas para una correcta medida y análisis de ruido electroquímico, como ocurre con algunas de las técnicas electroquímicas clásicas^{3, 4, 5, 6}.

La aplicación del *EN* para el estudio de procesos de corrosión, puede dividirse en dos etapas. La primera consiste en registrar o medir las señales de *EN* generadas por el sistema objeto de estudio. Esta etapa se denomina habitualmente (*ENM*). La segunda etapa consiste en obtener información relacionada con los fenómenos de corrosión a partir de las señales registradas, y se suele denominar “análisis de ruido electroquímico”⁴⁷.

Medida de ruido electroquímico

En la Figura 16 se incluye un esquema del dispositivo experimental descrito por D.A. Eden para la medida simultánea del ruido de potencial y de corriente^{53, 54, 55}. En esta configuración, el amperímetro de resistencia cero (*Zero Resistance Ammeter, ZRA*) permite registrar la corriente entre dos electrodos de trabajo (*WE1* y *WE2*), y el voltímetro (*V*) mide la diferencia de potencial entre los electrodos de trabajo y un electrodo de referencia (*RE*).

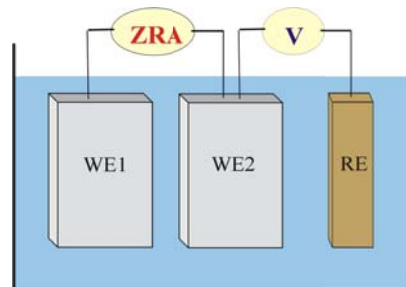


Figura 16. Esquema del dispositivo experimental descrito en^{53, 54, 55} para la medida simultánea del ruido de potencial y de corriente.

En la Figura 17 se ha esquematizado la situación que da origen al ruido electroquímico de corriente. En esta figura los cationes desprendidos del metal han sido representados con “*M*” y el agente oxidante con “*Ox*”. El tamaño de las flechas se refiere a la cantidad

de metal oxidado o la cantidad de oxidante reducido en cada instante, el sentido de la corriente en cada instante depende de, en que muestra se consumen o generan más electrones libres.

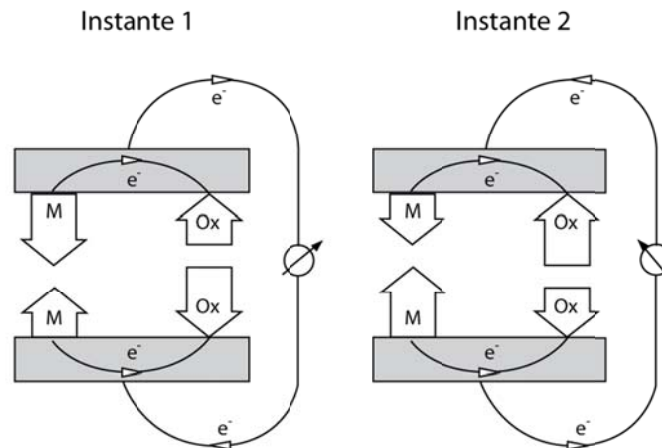


Figura 17. Origen de las fluctuaciones de corriente en un sistema de dos electrodos simétricos ⁴⁶.

Otros esquemas de medida del ruido electroquímico.

El esquema de medida de *EN* más utilizado ^{48, 56, 57}, es el denominado Sistema de Tres electrodos. Sin embargo, distintos autores han propuesto otros esquemas como los mostrados en la Figura 18. En estas configuraciones, excepto en el caso e), los electrodos se encuentran compartiendo el mismo recipiente de disolución. Además, en la bibliografía ⁵⁸ se ha descrito también el uso de celdas en las que cada electrodo de trabajo se encuentra en un recipiente diferente. En este tipo de celdas es necesario el uso de un puente salino que comuniqué eléctricamente las disoluciones de ambos comportamientos. A continuación, se describen brevemente los sistemas de medida esquematizados en la Figura 18.

- a) A medida Potenciostática del Ruido Electroquímico. Este dispositivo se utiliza para medir el ruido de corriente en nuestras polarizadas potenciostáticamente ^{59, 60}. Este método ha sido utilizado especialmente en el estudio de procesos de corrosión por picaduras ya que permite controlar la aparición de estas modificando el potencial aplicado.

- b) Medida Galvanostática de Ruido Electroquímico. Mediante este esquema se realiza la medición del ruido de potencial en muestras polarizadas galvanostáticamente⁴⁹. Este tipo de medidas aunque permite controlar la velocidad de disolución del metal, son menos utilizadas, debido a que en la mayoría de los potenciostatos/galvanostatos la medida de corriente es más precisa que la de voltaje.
- c) Medida Correlacionada de Ruido de Corriente y Potencial. Este sistema se basa en alternar a medida de corriente y de potencial sobre un par de electrodos de trabajo. Así, por una parte, se mide la diferencia de potencial entre ambos electrodos cuando cada electrodo se corroe independientemente. A continuación, los WE's se acopla mediante un amperímetro y se mide la corriente que circula entre ellos. La frecuencia de cambio entre la medida de corriente y voltaje es suficientemente alta en relación con la frecuencia más alta de interés para evitar la pérdida de información.

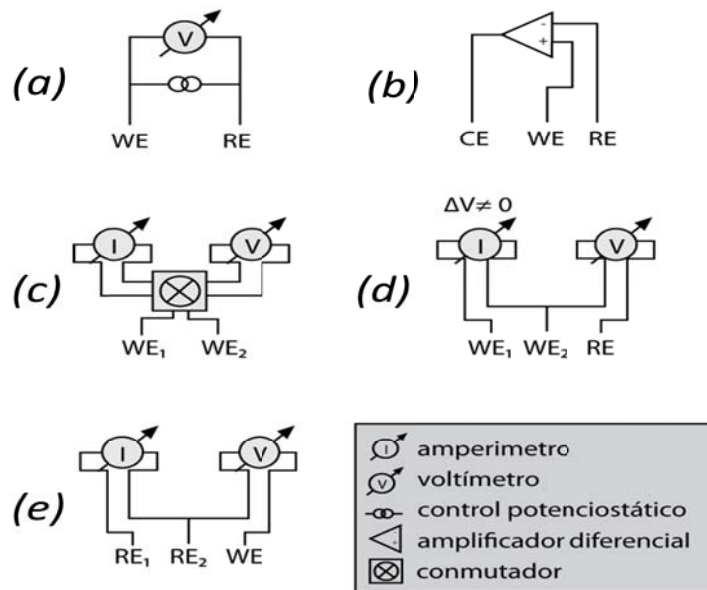


Figura 18. Esquemas correspondientes de otros sistemas de medida de *EN* distintos al sistema de tres electrodos⁴⁶.

- d) Sistema de Tres Electrodo con *ZRA* Sesgado ⁶¹. Este esquema es análogo al Sistema de Tres Electrodo tradicional, pero incluye la posibilidad de elegir una diferencia de potencial distinta de cero entre los *WE*'s. Este método permite localizar los procesos anódicos en el electrodo polarizado positivamente. Así, se asegura que la mayor parte de la corriente generada en el proceso anódico sea detectada. Al mismo tiempo es un modo de acelerar el proceso de corrosión objeto de estudio.
- e) Configuración de una sola muestra ⁶². En esta configuración Figura 19, se ha sustituido cada *WE* por un *RE*, cada uno de los cuales permanece en un recipiente de solución independiente. Estos dos recipientes se encuentran conectados eléctricamente mediante el *WE* y la instrumentación. El comportamiento eléctrico de esta configuración es equivalente al Sistema de Tres Electrodo. Sin embargo se ha propuesto como una alternativa más simple de implementar sobre todo cuando se trata de hacer un seguimiento industrial.

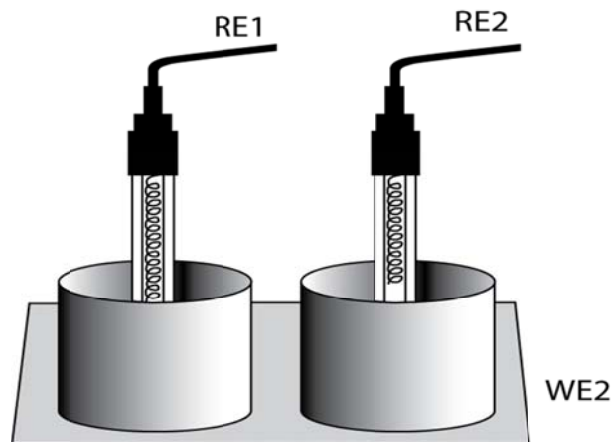


Figura 19 Celda empleada para la medida de *EN* de acuerdo a la configuración de la Figura 18 (e) ⁶².

Análisis de ruido electroquímico.

Las dos etapas básicas de la aplicación de la técnica de ruido electroquímico son la obtención de los registros y el posterior análisis de los mismos. En la etapa de medición, se registran las señales de ruido de potencial y/o de corriente, mediante el

instrumental apropiado. Las medidas de *EN* se suelen agrupar en registros temporales, con el objetivo de que, posteriormente, se puedan analizar con facilidad.

En relación con la etapa de análisis, se han utilizado un gran número de herramientas matemáticas que permiten analizar señales de *EN*. Al ser una técnica de desarrollo relativamente reciente, muchos de los métodos de análisis no se encuentran consolidados. Por esta razón, existe una continua revisión de estos métodos, siendo frecuentes los trabajos de investigación orientados a buscar nuevas técnicas de análisis o a ampliar el campo de aplicación de las ya existentes ⁴⁷.

Por otra parte, el objetivo principal de la etapa de análisis es obtener a partir de las señales de *EN*, información relacionada con los procesos de corrosión estudiados. Aunque algunos métodos de análisis son bastante simples, existen metodologías que presentan una alta complejidad y precisan de un analista con experiencia ⁶³. Así, existen herramientas de análisis que permiten estudiar las señales de *E* y *I* por separado, mediante parámetros como la media, desviación estándar o la densidad de potencia espectral (*Power Spectral Density, PSDs*). Este último parámetro permite cuantificar las amplitudes de las fluctuaciones de las señales, en función de las frecuencias de estas amplitudes ⁶³, pero requiere previamente la transformación de los datos del dominio del tiempo al dominio de las frecuencias.

Cuando el potencial y la corriente se miden simultáneamente, se pueden emplear otros parámetros de análisis adicionales, que tienen en cuenta la correlación entre las señales de *E* y de *I*. Entre estos parámetros, se encuentran la resistencia de ruido electroquímico, R_n , o la impedancia de ruido electroquímico Z_n .

El *EN* es una técnica que engloba el registro y el análisis de señales electroquímicas de potencial y de corriente. Así, el ruido electroquímico de potencial es el registro de las fluctuaciones del potencial electroquímico de un electrodo de trabajo respecto a un electrodo de referencia. Por su parte, el ruido electroquímico de corriente es la fluctuación de la corriente que fluye entre dos electrodos de trabajo ^{63, 64}.

El proceso de muestreo de datos crea algunas limitaciones que pueden ser representadas por el registro del tiempo. La más importante de estas limitaciones se relaciona con frecuencias a las que pueden ser representados. En forma simple, para que una frecuencia particular sea apropiadamente representada debe haber al menos dos muestras en cada ciclo de la onda sinusoidal. Esto lleva a un límite máximo denominado límite de Nyquist o frecuencia de Nyquist. Por lo tanto, la frecuencia de Nyquist es la mitad de la frecuencia de muestreo ($\frac{1}{2} \Delta t$). La duración del tiempo de registro también limita la frecuencia mínima que puede ser registrada. Para representar una señal confiable es necesario considerar un ciclo completo de la señal en el registro de tiempo. La frecuencia de resolución de la medida está definida como $1/(\text{duración del tiempo de registro})$, o bien $\frac{1}{N} \Delta t$, donde N es el número de muestras en el registro de tiempo^{34, 46, 47}.

Una de las etapas más importantes en la aplicación de la técnica de *EN*, es el análisis de las señales. El objetivo principal de esta etapa es, a partir de los registros experimentales, obtener información relacionada con los procesos corrosivos que están teniendo lugar en el sistema estudiado⁶⁵. El análisis de las señales de *EN* puede ser realizado aplicando distintas herramientas matemáticas que, a menudo, permiten obtener información complementaria. En⁶³ se clasifican las herramientas de análisis en distintos dominios:

Análisis de datos de *ENM*

Los datos de intensidad y voltaje obtenidos en ensayos de ruido electroquímico proporcionan un tipo de información difícil de interpretar de forma directa. Por otra parte, la adquisición de los datos se realiza habitualmente con una frecuencia próxima a 1 Hz y con una duración de varios días^{66, 67}. Esto da lugar a gran cantidad de datos lo cual dificulta su análisis. Por todo ello, con el fin de disponer una información útil y condensada, es preciso recurrir a distintos métodos de análisis de datos.

Al tratarse de una técnica en desarrollo, la metodología para el análisis de datos en *ENM* es, actualmente, objeto de discusión, ya que, entre otras razones, el propio sistema a estudiar puede condicionar el método de análisis a utilizar. Incluso, algunos autores ^{48, 49}, recomiendan que, de cara a obtener la máxima información posible, sean utilizados distintos métodos para cada sistema.

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

- a) Inspección directa de registros experimentales. Sin necesidad de procesar matemáticamente los datos es posible obtener información cualitativa sobre la velocidad del proceso estudiado y el tipo de mecanismo que puede prevalecer. Sin embargo, en la mayoría de los casos resulta más útil realizar un análisis matemático de los registros. No obstante, el desarrollo de picaduras y en general muchos procesos de corrosión localizada dan lugar a la aparición de tránsitos ⁶⁸. En estos casos, es posible aplicar métodos basados en la identificación de tránsitos que persiguen obtener información a través de la medida de la magnitud y forma de los citados de tránsitos y su frecuencia de aparición ⁶⁹. Así la frecuencia y magnitud informan, básicamente, de la intensidad del proceso de corrosión. De igual forma, en procesos de corrosión por picaduras, estos parámetros permiten estudiar la evolución entre las etapas de nucleación, el crecimiento y repasivación de picaduras metaestables o nucleación y desarrollo de picaduras estables ⁷⁰. Por otra parte, la forma de tránsitos puede aportar información sobre mecanismo del proceso y las propiedades de la doble capa ⁷⁰.

- b) Análisis estadístico de dominio temporal. El dominio temporal considera las fluctuaciones instantáneas del potencial y de la corriente como función del tiempo. Normalmente, las señales son registradas en este dominio, por lo que constituye la forma más natural de visualizar los datos. En el análisis de señales de intensidad de corriente y voltaje han sido utilizados diferentes parámetros estadísticos como los valores medio, máximo y mínimo, los coeficientes de sesgo y de curtosis y la desviación estándar ⁷⁵. Estos parámetros constituyen una forma sencilla de analizar

el ruido electroquímico, especialmente con propósitos de vigilancia industrial ^{71, 72}. Además, es frecuente el uso de la nominada resistencia de ruido, R_n , que es un parámetro derivado de parámetros estadísticos. A partir de la R_n es posible evaluar la velocidad de corrosión de la misma forma que haría mediante la resistencia de polarización, R_p , obtenida mediante métodos de corriente continua ⁷³.

- c) Análisis del dominio de frecuencia o dominio espectral. El dominio espectral, o dominio de las frecuencias, examina las señales en términos de la potencia que presentan a varias frecuencias. En este dominio, se representa la amplitud de las fluctuaciones de las señales en función de la frecuencia. El parámetro que se suele estimar para conocer la amplitud de las oscilaciones, es la densidad de potencia espectral, *PSD*, (*Power Spectral Density*) de las señales de ruido de corriente y potencial. La *PSD* se relaciona con la amplitud de las oscilaciones de una señal en función de la frecuencia de las mismas ⁷⁴. Para ello, es necesario transformar los datos del dominio temporal, en el que son registrados, al de frecuencias. Esta transformación se realiza normalmente por medio de la *Transformación Rápida de Fourier (FFT, Fast Fourier Transform)* o el *Método de la Máxima Entropía (MEM, Maximum Entropy Method)* ⁷⁶. Estos espectros son utilizados para extraer información relacionada con la cinética y el tipo de proceso de corrosión estudiado. Por otro lado, se denomina impedancia de ruido electroquímico, Z_n , al cociente entre la **PSDs** de voltaje y de corriente ⁷⁷. Esta magnitud está relacionada con el módulo de la impedancia obtenida mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (*EIS, Electrochemical Impedance Spectroscopy*).
- d) Análisis basado en la Teoría del Caos. Estos métodos tratan de obtener información sobre el mecanismo de corrosión a través de un estudio del orden y la correlación de los datos ⁷⁸. Normalmente la información obtenida es de tipo cualitativa, ya que se evalúa la estructura de la señal y no la magnitud de la misma. Mediante este tipo de análisis ha sido posible establecer, por ejemplo, que la corrosión localizada es un proceso caótico relativamente simple, mientras que la corrosión uniforme es un proceso aleatorio ^{79, 80}.

e) Análisis basado en la *Transformación de Wavelets*. La Transformada de Wavelets es una extensión de la *Transformada de Fourier* que se adapta mejor al estudio de señales no estacionarias como suele ser el caso en el ruido electroquímico. Recientemente, se ha desarrollado diversas aplicaciones, basadas en la *Transformada de Wavelets*, que van desde el reconocimiento de patrones en señales de ruido electroquímico para distinguir distintos mecanismos de corrosión a la detención y caracterización automática de tránsitos.

Los métodos de análisis⁴⁶ utilizados en esta tesis son los siguientes:

- Análisis de los registros mediante inspección visual.
- Análisis mediante parámetros estadísticos.
- Análisis en el dominio de las frecuencias.

Análisis de los registros mediante inspección visual.

La aproximación más simple en el análisis de datos, y probablemente una de las más útiles, consiste en llevar a cabo un examen visual del registro temporal. En este tipo de análisis se trata de detectar, en un registro experimental dado, la existencia de características que se puedan relacionar con los diferentes mecanismos de corrosión^{63, 64}. En algunos casos^{118, 119}, el examen visual resulta ser el único método de análisis aplicable, ya que al emplear distintos métodos matemáticos no se obtienen resultados consistentes. De esta forma, el examen visual de registros de EN debe ser la primera herramienta a utilizar en la etapa de análisis, independientemente de que en otras fases del análisis se apliquen parámetros matemáticos para cuantificar las características de estos registros.

Una característica muy importante de los registros temporales de EN es la presencia o ausencia de tránsitos. En el campo del ruido electroquímico, se denominan tránsitos a las fluctuaciones rápidas, de las señales de potencial y/o de corriente. En la bibliografía se considera que los registros que poseen tránsitos suelen estar asociados a la

existencia de procesos de corrosión localizada, mientras que los registros con fluctuaciones de muy pequeña amplitud suelen ser característicos de situaciones de pasividad o de corrosión uniforme ^{81, 82}. De esta forma, mediante el análisis visual de los registros, se puede deducir el mecanismo mediante el cual se corroe el material metálico estudiado. No obstante, este tipo análisis debe efectuarse con sumo cuidado ya que un mismo tipo de corrosión puede generar señales de EN diferentes en distintos sistemas corrosivos. Así, los tránsitos que aparecen cuando un acero al carbono se corroe por picaduras ^{83, 84, 85}, son muy distintos de los que aparecen en aleaciones de aluminio ⁸⁶.

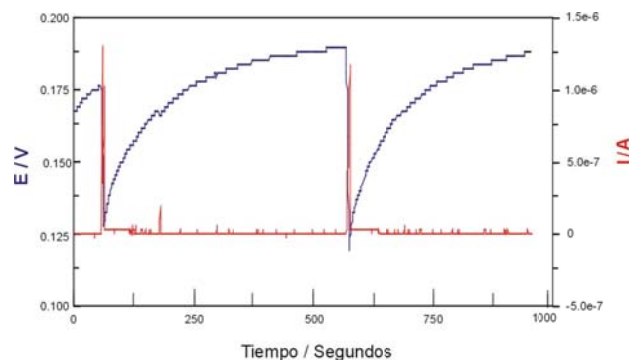


Figura 20 - Señales de E y I de muestras de acero AISI 430 tras 12 horas de inmersión en una disolución de FeCl₃ 0.01M. Registros característicos de corrosión por picaduras.

En la Figura 20 se han incluido registros de E y I donde aparecen dos tránsitos generados por el nacimiento y repasivación de picaduras metaestables. Estos registros de E y I se han obtenido con muestras de acero inoxidable AISI 430, después de 12 horas de inmersión en una disolución 0.01M de FeCl₃. Al analizar la figura, se puede deducir que, en el periodo de tiempo analizado, se forman dos picaduras metaestables, ya que los valores de potencial y de la corriente después de cada uno de los tránsitos, vuelven aproximadamente a sus valores iniciales. En la señal de corriente, se puede observar que los tránsitos tienen la misma dirección, lo que indica que las picaduras se han formado en el mismo electrodo.

Se puede apreciar que cuando se produce un tránsito en el potencial, los valores disminuyen rápidamente, recuperándose de forma lenta hasta alcanzar los niveles

iniciales ⁸⁷. La etapa de la caída de potencial se puede relacionar con la reacción anódica, mientras que la segunda fase del tránsito, se puede asociar a la reacción catódica que restablece el equilibrio eléctrico del sistema. También se puede observar que el tránsito de corriente tiene una menor duración que el de potencial. Esta fluctuación rápida en los valores de corriente se asocia directamente con la reacción anódica. En la reacción anódica, se generan electrones como consecuencia de la disolución del metal. Aunque estos electrones se generan en el electrodo que sufre la picadura, la carga generada se reparte entre los dos electrodos de trabajo. Por lo tanto, aparece un flujo de corriente eléctrica desde el electrodo que sufre la picadura hacia el otro electrodo. Esta corriente se registra mediante el *ZRA*, y es la que se observa en los registros de ruido de corriente. Del análisis de dicha Figura 20, se deduce que las reacciones anódicas y catódicas están separadas en el tiempo, siendo la catódica, en este caso, más lenta que la anódica.

Análisis mediante parámetros estadísticos.

Las señales continuas de ruido de corriente y de potencial suelen ser muestreadas y transformadas en registros discretos que contienen un número N de puntos. En este apartado se definen diferentes parámetros estadísticos que pueden ser aplicados tanto a los registros de potencial como a los de corriente. En estas definiciones, se ha empleado el término general " x_n ", para indicar que las operaciones se pueden aplicar tanto a la señal discreta de potencial, E , como a la de corriente, I . Por otra parte, en las expresiones que analizan señales continuas, se ha utilizado el término " x ", que representa la señal temporal continua de voltaje o corriente.

Para interpretar de forma adecuada los parámetros estadísticos más comunes, es necesario que las señales analizadas sean estacionarias. Esto implica que su media y su desviación estándar no varíen con el tiempo ⁶⁴. De una forma estricta, se dice que una serie es estadísticamente estacionaria, cuando todos sus momentos estadísticos son independientes del tiempo.

Parámetros estadísticos que se emplean para el estudio de señales de *EN* en el dominio del tiempo.

Media

El valor de la media es el promedio de todos los valores que contiene un registro temporal. La media de un registro temporal continuo viene dado por ⁶⁴:

$$\text{Media} = \overline{x_n} = \frac{1}{t_{max}} \int_0^{t_{max}} x_t dt \quad (4.72)$$

Para un registro temporal discreto, esta expresión se convierte en una sumatoria ⁶³ (4.73):

$$\text{Media} = \overline{x_n} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N x_n \quad (4.73)$$

La media del potencial es el promedio de los valores del potencial de corrosión, por lo que los cambios que se producen en los valores de este parámetro pueden relacionarse con la evolución que experimenta el sistema estudiado.

Varianza.

En el análisis de *EN*, es conveniente estimar parámetros que permitan describir la amplitud de las señales. Uno de los parámetros que permite cuantificar la extensión de las fluctuaciones, es la varianza de las señales. Básicamente, la varianza es el valor medio del cuadrado de la señal de ruido, por lo que tiene unidades de V^2 o A^2 ⁶³. La varianza de una señal continua viene dada por la expresión (4.74) ⁶³:

$$\text{Varianza} = \overline{x_t^2} = \overline{x^2} = \frac{1}{t_{max}} \int_0^{t_{max}} x_t^2 dt \quad (4.74)$$

Dado que la varianza sólo tiene sentido cuando se estudian señales en el dominio temporal, normalmente se puede expresar como $\overline{x^2}$. Las frecuencias incluidas en la definición de varianza de una señal continua no tienen límite superior, aunque se debe tener en cuenta que la frecuencia máxima estará limitada por el instrumento de medida

⁶³.

Cuando se estima la varianza de una señal discreta, es importante resaltar que los valores de este parámetro dependen del ancho de banda del sistema de adquisición de datos, es decir, del intervalo de frecuencias incluido en la señal discreta. Por tanto, este parámetro dependerá del tiempo y de la velocidad de adquisición de datos ^[3]. La varianza de una señal discreta viene dada por la ecuación:

$$\text{Varianza} = \overline{x^2} = \frac{\sum_{n=1}^N (x_n - \bar{x})^2}{N-1} \quad \langle 4.75 \rangle$$

Desviación estándar.

La desviación estándar no es más que la raíz cuadrada de la varianza, por lo que tanto su cálculo como su interpretación, son equivalentes a la varianza. La desviación estándar, σ_x , de una señal discreta se estima:

$$\text{Desviación estándar} = \sigma_x = \sqrt{\overline{x^2}} = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (x_n - \bar{x})^2}{N-1}} \quad \langle 4.76 \rangle$$

La desviación estándar tiene las mismas unidades que la magnitud de estudio, es decir, Volts (V) para la desviación estándar del potencial y amperios (A) para la desviación estándar de la corriente. Este parámetro es ligeramente más intuitivo que la varianza, ya que, al presentar las mismas unidades que el parámetro estudiado, se puede relacionar directamente con las fluctuaciones del registro temporal. Por tanto, los valores de desviación estándar son más fáciles de interpretar que los de la varianza ⁶³.

Raíz Cuadrática Media.

La Raíz Cuadrática Media (*Root Mean Square, RMS*) es la raíz cuadrada del valor medio de los cuadrados del potencial o de la corriente, sin eliminar la media. En términos prácticos, es una medida de la potencia de la señal ⁶³, por lo que es un parámetro análogo a la desviación estándar. En una señal continua, se estima a través de la siguiente ecuación:

$$\text{Raíz Cuadrática Media} = x_{rms} = \sqrt{\frac{1}{t_{max}} \int_0^{t_{max}} x_t^2 dt} \quad \langle 4.77 \rangle$$

Esta expresión, en una serie discreta, se convierte en:

$$x_{rms} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N x_n^2} \quad \langle 4.78 \rangle$$

El RMS, la varianza y la media están relacionados mediante la ecuación $\langle 4.79 \rangle$ ^{63, 50}, por lo que la estimación de dos de estos parámetros puede conducir al tercero:

$$x_{rms}^2 = \overline{x_n^2} + \overline{x^2} \quad \langle 4.79 \rangle$$

Donde x_{rms}^2 es el cuadrado del RMS de la señal, $\overline{x_n^2}$ es el cuadrado de la media y $\overline{x^2}$ es la varianza⁵⁰.

Resistencia de ruido

La resistencia de ruido electroquímico (Noise Resistance, R_n) fue propuesta por primera vez por D. A. Eden⁵⁴ y se calcula mediante la división de la desviación estándar del potencial entre la desviación estándar de la corriente^{63, 88, 89, 90}:

$$R_n = \frac{\sigma_V}{\sigma_I} \quad \langle 4.80 \rangle$$

donde

$$\sigma_V = \text{desviación estándar del potencial (V)} \quad \langle 4.81 \rangle$$

$$\sigma_I = \text{desviación estándar de la corriente (A)} \quad \langle 4.82 \rangle$$

La R_n , fue definida con el fin de complementar la información proporcionada por los registros de ruido de corriente y voltaje separadamente, 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.

$$R_p = \left(\frac{dE}{di} \right)_{i=0} \quad (4.83)$$

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

$$R_p = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} = \frac{B}{i_{corr}} \quad (4.84)$$

donde i_{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 ⁴⁸. Dadas las analogías existentes entre R_p y R_n diversos autores proponen utilizar el valor R_n para poder determinar velocidades de corrosión ya que presenta la ventaja de que puede ser calculado sin necesidad de polarizar la muestra.

Un método alternativo para estimar el valor R_p es el basado en medidas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica. Haciendo uso de esta técnica, R_p se calcula a partir del valor límite del módulo de la impedancia cuando la frecuencia tiende a cero. Así para tratar de equiparar los valores de R_p y R_n , se ha propuesto ⁹¹ calcular R_n a partir de señales de ruido previamente filtradas, con idea a reducir la banda de frecuencia (<0.0001 Hz) y así obtener valores de resistencia que respondan al comportamiento del sistema en el límite de frecuencia nula.

A continuación se discute la relación entre R_p y R_n , de forma que, R_n pueda sustituir a R_p en la Ecuación (4.84), para calcular la velocidad de corrosión uniforme v_{corr} en la ecuación.

$$v_{corr} = \frac{i_{corr} P_a}{n_e F} \quad (4.85)$$

Donde P_a es el peso atómico, n_e es el número de electrones intercambiados en la reacción y F la constante de Faraday ($96484.6 \text{ C.mol}^{-1}$). En el siguiente capítulo se presenta un modelo teórico a través del cual se discute la relación entre R_p y R_n .

Desde un punto de vista experimental, algunos autores han encontrado que existe una buena proporcionalidad entre R_p y R_n , pero, al mismo tiempo, reconocen que la bondad de la correlación depende del sistema^{92, 93}. De hecho, en⁹⁴ se ha encontrado que, aunque la media de los valores de R_n frente al tiempo coincide con el valor medio de R_p , la resistencia de ruido presenta una gran dispersión. Otros autores⁹⁵ han constatado que R_n sigue la misma tendencia que R_p , aunque no coinciden sus órdenes de magnitud. Por otra parte, en⁹⁶ se ha encontrado que las divergencias entre los valores de R_p y R_n en ocasiones provienen de las interferencias que puede provocar el ruido instrumental en el cálculo de R_n . Otra posible causa que afecta el valor de R_n es la existencia de tendencias de corriente directa “DC” en la señal. Por último, se cita el empleo de parámetros experimentales diferentes como pueden ser la frecuencia de muestreo, $\frac{1}{\Delta t}$, la duración del registro, $N \cdot \Delta t$ como fuente de las diferencias observadas entre los valores de R_n calculados por distintos autores.

De acuerdo con^{94, 97} del empleo de **ENM** para el cálculo de la resistencia de polarización presenta algunas ventajas frente a técnicas convencionales en sistemas existen dificultades para medir la resistencia de polarización incluso si se consigue estabilizar el potencial. Adicionalmente, los espectros de impedancias registrados en tales condiciones resultan poco nítidos. No obstante, hay que tener en cuenta que el valor obtenido mediante **ENM** es la suma de las resistencias de polarización y del electrolito.

El empleo de R_n para evaluar la velocidad de corrosión uniforme, resulta aún 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 σ_V suele ser mucho mayor que el de σ_I , por lo que el valor de R_n está dominando por el de σ_V . Se ha demostrado que eventos no asociados directamente con el proceso anódico pueden dar lugar a altas fluctuaciones en σ_V ^{94, 98}. Estas fluctuaciones provocan un aumento del valor de R_n cuando en realidad su origen no está en la actividad corrosiva existente en la superficie del metal.

En muchos estudios se ha analizado la relación tanto teórica como práctica entre R_n y la resistencia a la polarización, R_p ^{64, 99, 100}. En muchos casos, se afirma que ambos son equivalentes. Sin embargo, ambos parámetros son estrictamente equivalentes sólo cuando el proceso corrosivo es uniforme y existe control por activación^{63, 101}. Además, para que R_n y R_p sean iguales, los dos electrodos de trabajo deben presentar los mismos niveles de ruido, es decir, la misma actividad^{99, 102, 103, 104}. Todos estos estudios asumen implícita o explícitamente que el ruido de potencial puede estar controlado por la acción que provoca el ruido de corriente en la impedancia de la interfase metal-disolución. A pesar de estas diferencias de tipo teóricas, en la mayoría de los estudios experimentales, se observa una alta correlación entre ambos parámetros⁸³. Tanto es así, que R_n es el parámetro más consolidado en el análisis de ruido electroquímico⁶³. Así, aunque el proceso corrosivo no sea estrictamente por corrosión uniforme, suelen obtenerse altos valores de R_n cuando el sistema corrosivo presenta una baja actividad, mientras que se obtienen valores bajos de R_n cuando existe una alta actividad^{63, 101}.

Estimación del índice de picaduras (PI)

Los resultados incluidos en¹⁰⁵ 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 aéreas 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 produce tránsitos de

corriente relativamente grande dando lugar a un aumento en la desviación estándar. Para comparar el valor de la corriente media con relación a la magnitud de las fluctuaciones se puede usar el coeficiente de variación de la señal de corriente, parámetros que se ha denominado índice de picaduras (*PI*, pit index):

$$PI = \frac{\sigma_I}{I} \quad (4.86)$$

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

Se ha propuesto ¹⁰⁶ una mejora de la ecuación (4.86) definiendo otro índice llamado grado de localización (*DoL*, degree of localisation) o índice de localización (*IL*, localisation index):

$$DoL = IL = \frac{\sigma_I}{I_{rms}} = \sqrt{\frac{\frac{\sum_{n=1}^N (I_n - I)^2}{N-1}}{\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N I_n^2}} \quad (4.87)$$

La diferencia entre esta definición y el índice de picaduras consiste en que se usa la media cuadrática de la corriente en lugar de la media algebraica. De esta forma, se considera toda la corriente que pase entre los dos electrodos de trabajo independientemente de su dirección. Este índice, así definido, tiene la ventaja de estar acotado entre los valores 0 y 1, a diferencia del parámetro *PI* definido en la Ecuación (4.86) en el cual, teóricamente, se aproxima al infinito cuando *I* tiende a cero. En ¹⁰⁷ se propone utilizar el valor del parámetro *IL* para clasificar el proceso que está teniendo lugar de acuerdo con los valores recogidos en la Tabla 4.

Tabla 4 Intervalos de valores del Índice de Localización ¹⁰⁷ para indicar el tipo de corrosión prevaleciente.		
Tipo de Corrosión	Valores del IL	
	Máximo	Mínimo
Localizada	1.0	0.1
Mixta	0.1	0.01
Uniforme	0.01	0.001

Este índice es una simple transformación matemática del PI . No obstante, el IL permite una justificación teórica más directa ^{75, 106}. Esta se basa en que los procesos localizados son inestables y, por tanto, es probable que sean tratables estocásticamente. Así, un proceso localizado probablemente respondería a una distribución de Poisson en la cual la desviación estándar es igual a la media ($IL=1$). Por otra parte, un proceso de corrosión uniforme generaría datos con una distribución típicamente Gaussiana de forma que el valor de IL disminuiría.

No obstante, algunos autores han encontrado tendencias distintas a las propuestas en la Tabla 4. Así, los resultados incluidos en ^{92, 108} indican que PI o IL toman valores altos para sistemas pasivos y valores bajos cuando existe corrosión localizada. Falta de concordancia entre los resultados incluidos en ^{92, 107, 108} puede ser debida a que los valores de \bar{I} para todos los ensayos eran muy próximos a cero. Esto provoca que se observen grandes fluctuaciones en los valores de PI o IL , independientemente del tipo de corrosión, de acuerdo con esto, hay que tener especial cuidado a la hora de aplicar estos parámetros a sistemas pasivos, ya que en ellos se generan corrientes medias bajas y por consiguiente, PI altos. En tal caso, los valores de PI indicarían erróneamente la presencia de un proceso de corrosión localizada, aunque el sistema se encuentre en estado pasivo ¹⁰⁸. También apuntando ⁷⁵ que fluctuaciones lentas en la corriente alrededor de cero pueden ocasionar una subida artificial del valor de IL , Este hecho da idea de la existencia de un proceso localizado, incluso si la distribución de corriente responde a una distribución Gaussiana, característica de corrosión uniforme. Debido a todas estas incertidumbres, recientemente se ha propuesto ¹⁰⁸ que IL sea utilizado como un índice para medir la asimetría del sistema ($\bar{I} \neq 0$), más que como un indicador del mecanismo.

Análisis en el dominio de las frecuencias.

En la bibliografía se encuentran descritas diversas aproximaciones al tratamiento de datos de ruido electroquímico. Uno de los procedimientos que ha alcanzado una mayor difusión es el análisis de datos en el dominio de frecuencias. Este procedimiento se basa en el estudio de una magnitud denominada densidad de potencia espectral (PSD)

⁴⁸. La *PSD* se calcula a partir de las señales experimentales y es habitualmente estimada mediante un algoritmo basado en la *Transformada Rápida de Fourier (FFT)* o en el Método de la *Máxima Entropía (MEM)* ¹⁰⁹. A partir de la *PSD* se suele obtener información diversa relacionada con el proceso de corrosión que generó la señal de ruido electroquímico estudiada.

Se resumen a continuación las principales características del análisis de *EN* a través de la densidad de potencia espectral de las señales. Estimación de la densidad de potencia espectral (*PSD*)

La *PSD* de una señal de *EN* se obtiene al aplicar un algoritmo a los registros experimentales $I(t)$ o $V(t)$. Como se ha comentado anteriormente, los algoritmos más utilizados en la bibliografía para estimar la *PSD* se basan en el empleo de *FFT* y *MEM*. Conviene hacer constar que las operaciones matemáticas para obtenerla *PSD* de las señales experimentales son independientes de la naturaleza de las mismas. Por esta razón, en lo que sigue, se hará referencia a la señal como un registro temporal discreto representado por $x_n(t)$ $n= 0,1,\dots N-1$, independientemente que se esté analizando diferencia de potencial o intensidad de corriente. Esta función estará formada por una serie de puntos separados por intervalos de tiempo Δt . Por tanto, el tiempo total en el que se define la función es $T_m = N \cdot \Delta t$

En el estudio de datos del dominio de la frecuencia, se considera que la señal que se estudia está compuesta por una serie de fluctuaciones superpuestas de distintas frecuencias. El cuadrado de la amplitud de dichas fluctuaciones se conoce como la potencia. Por su parte, la densidad de potencia espectral, Ψ_x , de la señal temporal x_n , es la potencia dividida por el ancho del intervalo de frecuencias utilizado para obtener x_n . A la representación de esta magnitud se le denomina espectro de densidades de potencia. La *PSD* se suele representar en escala logarítmica ya que, de esta forma, se visualiza mejor la información que en escala lineal. Las unidades de densidad de potencia son X^2/Hz , siendo X la unidad de la magnitud correspondiente a la señal. Así cuando se trabaja con señales de intensidad, las unidades de Ψ_I , son A^2/Hz , mientras que, para las señales de diferencia de potencial, las unidades de Ψ_V , son V^2/Hz .

Obsérvese que la densidad de potencia viene expresada por unidad de frecuencia. Esto permite comparar señales registradas a distintas frecuencias ⁶³.

Pendiente de la PSD

Los espectros de densidades de potencia suelen presentar un intervalo de frecuencias en los que la potencia disminuye de forma lineal. Es decir, la amplitud $\Psi_x(f)$, de los espectros está relacionada con la frecuencia a través de expresiones del tipo.

$$\Psi_x = f^{-\beta} \quad \langle 4.88 \rangle$$

Que, en forma logarítmica, responde a la ecuación lineal:

$$\log \Psi_x = -\beta_x \log f \quad \langle 4.89 \rangle$$

De acuerdo con la Ecuación (4.88), al ajustar por mínimos cuadrados un espectro de densidades de potencia en escala logarítmica, se obtendrá una recta de pendiente $-\beta_x$. La ordenada en el origen obtenida en el ajuste es una medida del error sistemático del proceso. Sin embargo en ocasiones, el ajuste lineal no es aceptable. La pérdida del ajuste puede estar causada por trabajar con sistemas complejos o con señales próximas al nivel de ruido de la instrumentación. Esto provoca una disminución de la pendiente en las zonas de altas y bajas frecuencias ⁹⁶. Además conviene recordar que el valor de esta pendiente estará condicionado por el algoritmo (**FFT o MEM**) empleado por el cálculo de la **PSD**.

Las unidades más utilizadas para expresar las pendientes son $A^2/Hz/década$ para el ruido de corriente y $V^2/Hz/década$ para el ruido de potencial, siendo una década una unidad logarítmica en base a 10.

Los valores de β_x han sido utilizados frecuentemente para tratar de identificar el tipo de proceso de corrosión que predomina en el sistema estudiado ^{110, 111, 112, 113, 114, 115}. En concreto, lo más habitual es tratar de distinguir entre procesos de corrosión localizada y uniforme. El empleo de β_x como parámetro para caracterizar *EN* se basa en el hecho de que las señales de voltaje y corriente varían en función del tipo de proceso que está teniendo lugar ^{114, 116}. De esta manera, la *PSD* debe variar en función de las

características del proceso y en última instancia, esta variación se verá reflejada en el valor de la pendiente del espectro. Sin embargo, los resultados publicados por diferentes autores son contradictorios. Por una parte, se han encontrado trabajos en los que la relación entre β_x y el tipo de corrosión se justifica teóricamente, mientras que, en otros, los resultados presentados son correlaciones empíricas. A continuación se relacionan estos últimos, que pueden servir de guía a la interpretación de la pendiente de la *PSD*.

Interpretaciones empíricas de la pendiente de la *PSD*.

En ¹¹⁰ se concluye que la pendiente de la *PSD* es un parámetro que permite distinguir entre situaciones de pasividad, procesos de corrosión uniforme y de corrosión localizada. En dicho trabajo se han obtenido empíricamente los valores de β para distintos sistemas proponiéndose intervalos característicos de cada tipo de proceso, Tabla 5.

Tabla 5 ¹¹⁰ Intervalos de β propuestos en ¹¹⁷ como característica de los tipos de corrosión que se indican.				
Estado de corrosión	β_v [V ² /Hz/década]		β_I [A ² /Hz/década]	
	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
Pasivo	1.5	2.5	-0.1	0.1
Picaduras	2	2.5	0.7	1.4
Uniforme	0	0.7	0	0.7

El empleo de β para identificar el tipo de proceso de corrosión es un criterio que no se encuentra bien consolidado, existiendo cierta controversia en torno a los valores que definen cada tipo de comportamiento. Así, por ejemplo, en ^{111, 112} se propone definir un valor límite de β , próximo a 2. En estos trabajos se propone que valores mayores de 2 son característicos de procesos de corrosión localizada mientras que valores inferiores serían propios de fenómenos de corrosión uniforme. Otros autores ^{56,115} han encontrado sistemas pasivos que presentan pendientes de 2 y procesos intensos de corrosión localizada con valores nulos de β . En resumen, los datos incluidos en la Tabla 5, u otros semejantes, deben de ser utilizados con cierta flexibilidad, ya que estos han sido obtenidos para un limitado número de casos experimentales.

Análisis crítico de la interpretación de la pendiente de la *PSD*.

De la revisión de la bibliografía se deduce que parece existir una relación entre la forma de los espectros de densidades de potencia y el tipo de ataque que generaría la señal. No obstante, hasta el momento no se ha propuesto una relación inequívoca entre el tipo de proceso de corrosión y el valor de la pendiente de la *PSD*. Esto puede estar asociado con el hecho que la clasificación de los procesos corrosivos en uniforme, localizado y pasividad, es demasiado simple. Así, por ejemplo, un proceso de corrosión localizada que se desarrolla por el crecimiento continuo de un número de picaduras genera registro de ruido diferentes al generado por otro proceso de corrosión localizada en el que el ataque se desarrolla por nucleación y repasivación sucesiva de micropicaduras. Por tanto es evidente que las *PSDs* correspondientes pueden presentar pendientes muy diferentes a pesar de que, en ambos casos, provengan de señales generadas procesos de corrosión localizada.

Los datos discutidos en el apartado anterior ponen de manifiesto que existe una cierta controversia en los valores obtenidos para un mismo tipo de proceso. Estas diferencias podrían estar causadas por diferencias en el método de análisis empleado por los distintos autores. Así, una primera causa podría ser tratar de comparar valores obtenidos mediante *MEM* y *FFT*. En relación con el procedimiento de cálculo, en algunos casos se elimina la tendencia *DC* y en otros no. Además, en determinadas ocasiones, el estudio de la pendiente nula como consecuencia de que dicha medida se efectuó en un intervalo de frecuencias por debajo de la frecuencia de corte. Este hecho podría ser atribuido indistintamente a una disminución en el tiempo de pasivación de micropicaduras o aun cambio en el tipo de corrosión. En definitiva, cuando se trate de utilizar este parámetro con fines comparativos habría que tener muy en cuenta las condiciones en las que han sido realizados los cálculos.

2.- DESARROLLO EXPERIMENTAL

El metal utilizado para este estudio fue muestras de 2 ánodos galvánicos de aleación comercial base magnesio seleccionados del almacén de la Sección de Corrosión de Mantenimiento a Ductos de Pemex Exploración y Producción Región Sur, identificadas

como muestra **MA y MB**, mismas que fueron evaluadas electroquímicamente en agua de mar sintética (NMX-K109-1977).

Preparación material de prueba y celdas electroquímicas.

De cada uno de los dos ánodos base magnesio se seccionaron muestras de acuerdo a la NMX-K109-1977, para maquinar probetas o electrodos de trabajo en forma cilíndrica y se montaron en resina epóxica, la cual una vez curada fue barrenada para su conexión a una varilla metálica y establecer el contacto eléctrico en la celda de prueba. Para aislar la varilla metálica de la solución de prueba, se colocó dentro de una tubo de vidrio sellando el extremo inferior de ésta con resina epóxica y cinta teflón.

Previo a las pruebas electroquímicas, la superficie de los electrodos de trabajo base Mg, fue preparada mediante pulido con lijas de carburo de silicio hasta el grado 600, lavándolas con agua destilada para finalmente desengrasarlas con acetona según lo recomienda la norma ASTM G1-90, e inmediatamente introducidas al electrolito de prueba (agua de mar sintética).

Se utilizó el área vertical cilíndrica (envolvente cilíndrica) de las probetas (ET) de magnesio para los experimentos o pruebas en las etapas de Resistencia a la Polarización Lineal, Extrapolación de Tafel y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, que corresponde a un valor de 3.77 cm^2 , para cada electrodo de trabajo.

Para el caso de las etapas de ruido electroquímico y determinación del potencial de corrosión a circuito abierto se utilizó el área 1.5708 cm^2 que corresponde a la base del cilindro de las probetas de magnesio, para cada electrodo de trabajo.

Como electrodo de referencia (ER) se utilizó un electrodo de calomel saturado montado sobre un capilar de Luggin, mientras que una barra de grafito sirvió como electrodo auxiliar o contraelectrodo (CE).

Las pruebas electroquímicas se realizaron bajo las condiciones aireación natural, en forma estática y a temperatura ambiente de laboratorio.

Preparación de solución de prueba o electrolito de trabajo.

La solución requerida para la experimentación, agua de mar sintética (electrolito) se preparó de acuerdo a la norma NMX-K-109-1977 en el laboratorio de la manera siguiente:

Se pesaron las cantidades de las sustancias indicadas en la Tabla 6 para preparar la solución base, se agregaron en un matraz y se agregó agua destilada hasta completar un litro.

KCL	10 g
KBr	45 g
MgCl₂	550 g
CaCl₂	110 g

Se toman 20 ml de la solución base y se agregan a 23 g de NaCl y 8 g de Na₂SO₄.10H₂O, a esta nueva solución se agrega agua destilada hasta completar un litro, la resistencia específica aproximada de esta agua de mar sintética obtenida es de 25 ohms x cm.

Celdas de trabajo

Para las técnicas de curvas de extrapolación de Tafel, resistencia a la polarización lineal y espectroscopía de impedancia electroquímica, el montaje experimental por duplicado⁴⁵ Figura 21a, para cada muestra de los 2 ánodos de magnesio consistió en una celda de 3 electrodos el de trabajo ET, el electrodo de referencia (ER) se utilizó un electrodo de calomel saturado montado sobre un capilar de Luggin y el contraelectrodo (CE) que corresponde a una barra de grafito de alta densidad, inmersos en 0.75 litros de agua de mar sintética.

Para las etapas de ruido electroquímico⁴⁵ (Figuras 21b y 22) y determinación del potencial de corrosión a circuito abierto se utilizó por duplicado una celda de 3 electrodos, 2 electrodos trabajo de Mg de la misma muestra y el electrodo de referencia (ER) de calomel saturado montado sobre un capilar de Luggin, inmersos en agua de mar sintética.

La celda electroquímica para las diferentes etapas de prueba fue conectada a un potencióstato-galvanostato marca Solartron 1287 acoplado a una computadora personal. Para el análisis de la información obtenida se utilizaron los Software CorrWare y CorView Versión 2.7 y ZPlot y ZView Versión 2.70

El desarrollo experimental para los 2 ánodos base Mg comprendió de las siguientes etapas:

2.1 Determinar la composición química.

2.2 Cálculo del rendimiento electroquímico y su eficiencia (capacidad de drenaje de corriente A-h/lb) de acuerdo a la Norma Mexicana NMX-K109-1977.

2.3 Determinación del potencial de corrosión a circuito abierto (E_{corr} vs t).

2.4 Determinar la velocidad de corrosión a través de la técnica de Extrapolación de Tafel.

2.5 Mediante la técnica de Resistencia a la Polarización Lineal, determinar la velocidad de corrosión y la Resistencia a la Polarización R_p .

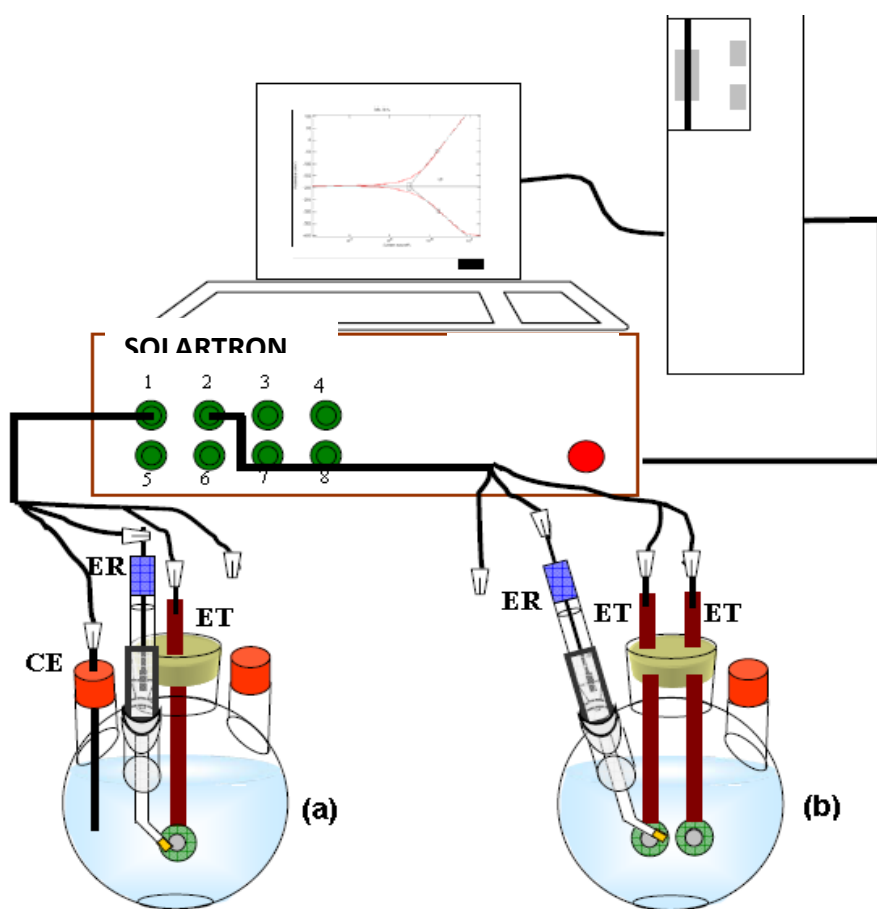
2.6 A través de la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, determinar los circuitos eléctricos equivalentes y parámetros electroquímicos de los procesos de corrosión.

2.7 Aplicar la técnica de ruido electroquímico para caracterizar la forma o tipo de corrosión, así como determinar los parámetros electroquímicos.

2.1 Determinar la composición química.

Se determinó la composición química de los 2 ánodos base Mg mediante la técnica de absorción atómica y los resultados se evaluaron contra las especificaciones químicas que se establecen en la Norma Mexicana NMX-K109-1977.

2.2 Cálculo del rendimiento electroquímico y su eficiencia (capacidad de drenaje de corriente A- h/lb) de acuerdo a la Norma Mexicana NMX-K109-1977.



- Figura 21. Arreglo experimental usado durante de las pruebas electroquímicas⁴⁵.
- a) Extrapolación de Pendientes Curvas de Tafel **EPT**, Resistencia a la Polarización Lineal **RPL**, y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica **IES**.
 - b) Ruido Electroquímico⁴⁵ RE y determinación del potencial de corrosión a circuito abierto E_{corr} .

En ésta etapa se evaluaron los 2 ánodos comerciales de aleación de magnesio, para determinar su capacidad de drenaje de corriente en (A-h)/lb, con base a la Norma

Oficial Mexicana NMX- K-109-1997 “Ánodos de Magnesio Empleados en Protección Catódica”, con el propósito de comparar sus eficiencias o rendimiento electroquímico, las muestras de los ánodos se identificaron como MA y MB. El método consistió en obtener 2 muestras cilíndricas de cada ánodo de 8 cm de longitud por 1.6 de cm de diámetro previamente pesados, los cuales son colocados en el centro de las celdas que contienen el electrolito (agua de mar sintética) y los cátodos auxiliares (mayas de acero).

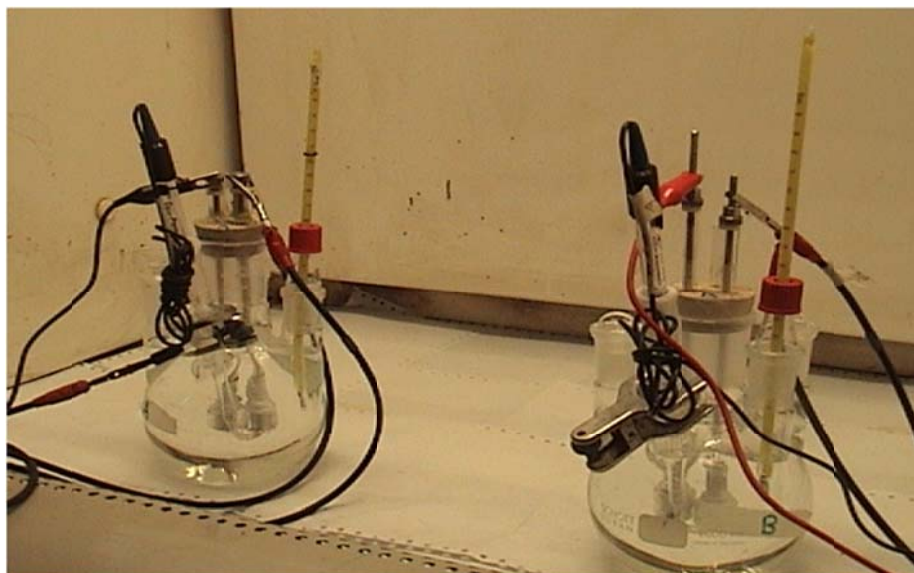


Figura 22. Arreglo experimental⁴⁵ usado durante de las pruebas de la técnica de ruido electroquímico para las probetas de las muestras MA y MB de los ánodos de magnesio.

Se aplica una densidad de corriente anódica constante (1.25 mA/cm^2 máximo) durante un tiempo de prueba de entre 96 a 120 horas (4 a 5 días). Al término de la prueba se determina el rendimiento electroquímico y la eficiencia para cada uno de los ánodos, relacionando la cantidad de carga eléctrica suministrada en el coulombímetro en A-h y las libras de magnesio disuelto.

2.3 Determinación del potencial de corrosión a circuito abierto (E_{corr} vs t).

En esta etapa se determinó en las 2 muestras de ánodos su potencial de corrosión (E_{corr}), a circuito abierto en función del tiempo en el electrolito agua de mar sintética, usando electrodo de referencia calomel saturado, ECS.

El montaje experimental consistió de una celda electroquímica típica de tres electrodos, 2 de trabajo (ET) que representan las muestras de un ánodo de magnesio, como electrodo de referencia (ER) se usó uno de calomel saturado montado sobre un capilar de Luggin. El volumen del electrolito utilizado fue de 0.750 litros. La celda electroquímica para las 2 pruebas (muestras A y B) fue conectada a un potencióstato-galvanostato marca Solartron 1287 acoplado a una computadora personal. Para el análisis de la información obtenida se utilizaron los Software CorrWare y CorView Versión 2.7. Las lecturas de potencial de corrosión se realizaron una por segundo. Las pruebas se interrumpieron cuando se observó un valor de potencial constante en el tiempo.

2.4 Determinar la velocidad de corrosión a través de la técnica de Extrapolación de Tafel.

La polarización potenciodinámica se aplicó para obtener las curvas de extrapolación Tafel (E vs $\log i$)^{3, 4, 5}, para cada muestra de los 2 ánodos de magnesio.

El montaje experimental consistió de una celda electroquímica típica de tres electrodos, el de trabajo (ET) que representa la muestra de magnesio para cada uno de los 2 ánodos, como electrodo auxiliar (CE) se utilizó una barra de grafito de alta densidad, en el caso del electrodo de referencia (ER) se usó uno de calomel saturado montado sobre un capilar de Luggin. El volumen del electrolito utilizado fue de 750 ml de agua de mar sintética.

El barrido potenciodinámico se realizó de la rama catódica en dirección a la anódica a una velocidad de 10mV/min y una amplitud de barrido de ± 300 mV CD con respecto al E_{corr} , de acuerdo al procedimiento experimental descrito en la norma ASTM G5-87. Con un tiempo de duración de la prueba de 60 minutos. Las curvas de Tafel se realizaron una vez que se alcanzó el potencial de corrosión (E_{corr}) en estado estacionario después de haber sumergido las probetas en la solución.

Para el análisis de las curvas potenciodinámicas se utilizaron los Software CorrWare y CorView Versión 2.7, de donde se obtuvieron los parámetros cinéticos: Pendientes de Tafel, densidad de corriente de corrosión (I_{corr}) y potencial de corrosión (E_{corr}).

2.5 Mediante la técnica de Resistencia a la Polarización Lineal, determinar la velocidad de corrosión y la Resistencia a la Polarización R_p .

El montaje experimental corresponde al mismo que se utilizó en técnica de Extrapolación de Tafel inclusive utilizando el mismo potencióstato.

Después de haber sumergido las probetas de cada una de las muestras de los ánodos de magnesio en la solución, se realizaron 22 pruebas por muestra y se determinó la resistencia a la polarización R_p , el E_{corr} , el I_{corr} y velocidad de corrosión para cada una de las muestras de acuerdo al procedimiento experimental descrito en la norma ASTM G59-97.

Los parámetros establecidos en el desarrollo de las pruebas fueron los siguientes:

Rango de potencial: ± 20 mV respecto al E_{corr} .

Velocidad de barrido: $10 \text{ mV}\cdot\text{min}^{-1}$.

Tiempo por prueba 4 minutos (274 seg)

Número de pruebas 22

Tiempo total de prueba 1.6 horas

2.6 A través de la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, determinar los circuitos eléctricos equivalentes y parámetros electroquímicos de los procesos de corrosión.

Las pruebas de EIE se realizaron a potencial de corrosión para cada una de las 2 muestras MA y MB, en 0.75 litros de agua de mar sintética.

En cada una de las pruebas de impedancia se dejó que los electrodos de trabajo, muestras de ánodos de magnesio, alcanzaran el potencial de corrosión (E_{corr}) en estado estacionario, para luego obtener en forma consecutiva y alternada los espectros de impedancia por cada una de las dos muestras de acuerdo con la secuencia programada en el equipo utilizado.

Las pruebas de espectroscopias de impedancia electroquímica (EIE) se realizaron en el intervalo de frecuencia de 0.01 a 10 000 Hz con una amplitud de 10 mV AC y 8 puntos de lectura por década de referencia con base en la norma ASTM G106-89³⁰.

El montaje experimental corresponde al mismo que se utilizó en las técnicas de Resistencia a la Polarización Lineal y Curvas de Tafel, inclusive utilizando el mismo potencióstato-galvanostato marca Solartron 1287 acoplado a una computadora personal, los datos obtenidos de las impedancias fueron analizados con el software ZviewTM y ZplotTM versión 2.7, para determinar los circuitos eléctricos equivalentes que mejor se ajustaran a los espectros de impedancia electroquímica y que representaran físicamente el fenómeno de disolución anódica del magnesio.

2.7 Aplicación de la técnica de ruido electroquímico para caracterizar la forma o tipo de corrosión, así como determinar los parámetros electroquímicos Resistencia de Ruido R_n , Índice de Localización IL y velocidad de corrosión.

Las pruebas de ruido electroquímico se realizaron para cada una de las 2 muestras MA y MB, en una celda electroquímica con 0.75 litros de agua de mar sintética.

En cada una de las 24 pruebas se obtuvo en forma consecutiva y alternada los registros de ruido electroquímico en potencial y en corriente en función del tiempo durante 48 horas por cada una de las dos muestras de acuerdo con la secuencia programada en el equipo utilizado 2048 y 3104 puntos.

El montaje experimental consistió de una celda electroquímica típica de tres electrodos⁴⁸, 2 de trabajo (ET) que representan las muestras de un ánodo de magnesio con un área de 1.57 cm² que corresponde a la base del cilindro de las 4 probetas de Mg, como electrodo de referencia (ER) se usó calomel saturado montado sobre un capilar de Luggin.

El volumen del electrolito utilizado fue de 0.750 litros. Las celdas electroquímicas para las 2 pruebas (muestras A y B) fueron conectadas a 2 potenciostato-galvanostatos marca Solartron 1287 acoplado cada uno a una computadora personal. Para el análisis de la información obtenida de ruido en potencial y corriente en función del tiempo se utilizaron los Software CorrWare y CorView Versión 2.70.

3.- RESULTADOS

3.1 Composición química.

Se determinó la composición química de los 2 ánodos base Mg mediante la técnica de absorción atómica. Los resultados obtenidos de la caracterización química de las muestras se presentan en la Tabla 6 siguiente:

Tabla 6 Composición química de las muestras de ánodos de magnesio MA (M1) y MB (M2).

Composicion quimica % en peso		Ánodos base magnesio	
Elementos	NMX-K-109-1977	AAA-1241 M1	AAA-1241 M2
	%	%	%
Al	0.01 máximo	9.39	<0.01
Cu	0.02 máximo	0.25	0.01
Fe	0.03 máximo	0.02	0.02
Mn	0.5 a 1.3	0.15	1.02
Ni	0.001 máximo	<0.001	<0.001
Si		0.8	0.05
Otros	0.3 máximo		
Mg	98.33 balance	77.92	98.89
Total		88.531	100

En esta tabla Tabla 6 se incluye la referencia de composición química que marca la norma mexicana NMX-K-109, misma que deben de cumplir los ánodos de magnesio empleados en protección catódica. De estos resultados se puede comentar que la

composición química de la muestra MA, comparada con la de referencia, está fuera de especificación, el contenido de Aluminio, Cobre y el concepto de Otros son altos, de modo que reducen el contenido de magnesio en la muestra por lo tanto la muestra MA no cumple en composición química de acuerdo a la norma NMX-K109-1977.

La muestra MB cumple con la composición química que marca la norma mexicana NMX-K-109-1977, a pesar del contenido de Silicio 0.05 %, ya que éste se puede incluir en el conceptos de otros cuya composición está dentro del 0.3% máximo que especifica la norma. En cuanto al contenido de Magnesio de las muestras MA y MB, este se determinó mediante análisis químico y no por un simple balance de composición.

3.2 Rendimiento electroquímico (A-h/lb).

Los resultados obtenidos en las evaluaciones de la capacidad de drenaje de corriente de cada una de las 4 muestras por ánodo de magnesio, con base a la norma mexicana NMX-K-109-1997, se presentan en la Tabla 7 siguiente:

Tabla 7 Capacidad de drenaje de corriente (A-h/lb) de las muestras MA/ MB, con base a la NMX-K-109-1977.

Muestras	Rendimiento electroquímico (A-h/lb)	Rendimiento electroquímico (A-h/kg)	% Eficiencia
MA	500	1100	50
MB	501	1105	50
Referencia NMX-K-109-1997	500 mínimo	1100 mínimo	50 mínimo

De los resultados obtenidos se aprecia que la capacidad de drenaje de corriente es igual para las muestras MA y MB con base en la evaluación de la norma mexicana NMX K-109-1997. De los resultados anteriores se concluye que la muestra MB cumple con las especificaciones de calidad que marca la norma NMX K-109-1997 y la muestra MA no cumplen con los parámetro de calidad en función de la composición de Al y Cu cuyos contenidos son mayores al permisible, en la Figura 23 se muestra una imagen comparativa de muestras cilíndricas de los ánodos de magnesio después de la prueba de rendimiento electroquímico.

La muestra MB es la única que cumple con los requisitos de calidad que marca la norma mexicana NMX-K-109-1977, para ser aceptado como ánodo de magnesio de alto potencial e inclusive puede ser aceptado bajo la norma referencia NRF-110-PEMEX-2010.

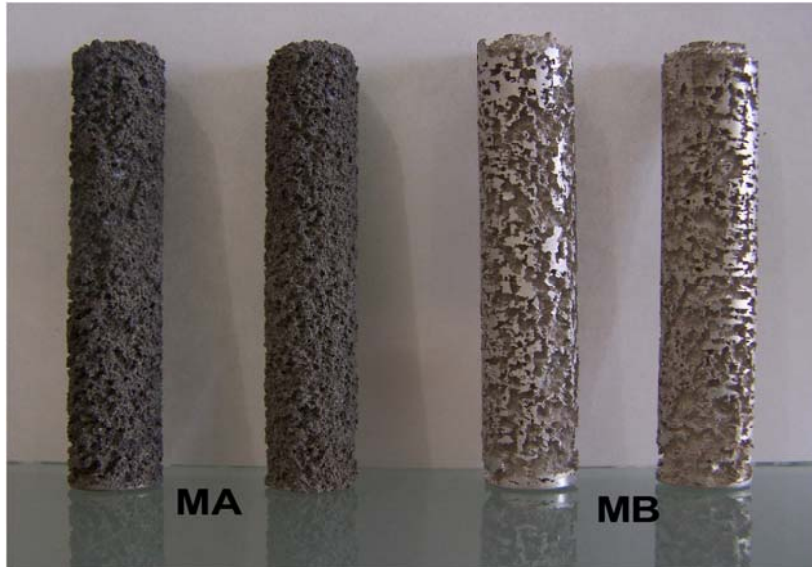


Figura 23. Muestras cilíndricas por duplicado de cada ánodo (MA y MB) de 8 cm de longitud por 1.6 de cm de diámetro después de la prueba de rendimiento electroquímico conforme a lo norma NMX-K-109-1977.

3.3 Potencial de corrosión a circuito abierto (E_{corr} vs t).

En la Figura 24 se presentan los potenciales de corrosión a circuito abierto de las muestras MA y MB, obtenidos en agua de mar sintética.

Se observa en la Figura 24, que la muestra MB alcanza más rápidamente un valor de potencial estable, mientras que la muestra MA se observa que conforme transcurre el tiempo toma valores de potencial ligeramente más positivos, lo que indica que tiene tendencia a la polarización, condición no deseable para este tipo de material.

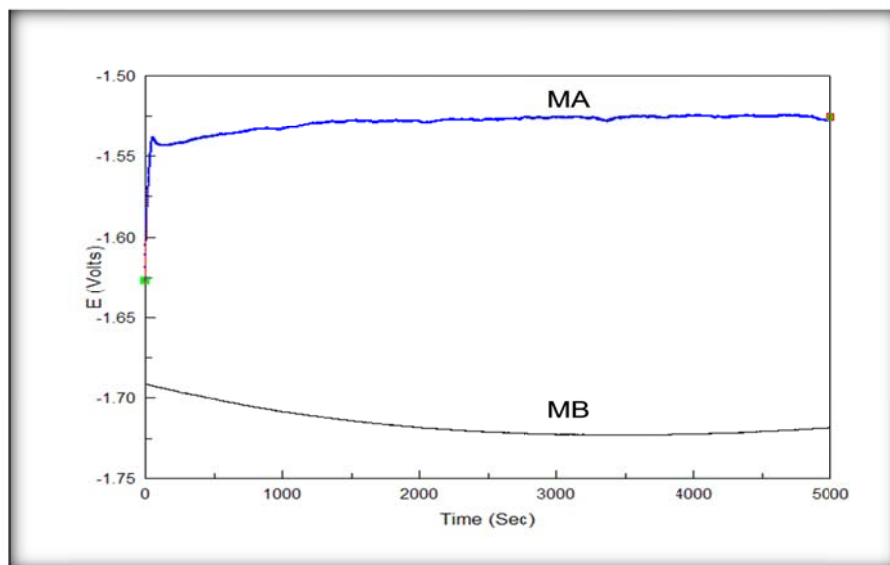


Figura 24. Potencial de corrosión a circuito abierto de las muestras MA y MB en agua de mar sintética.

Análisis de los resultados de los Potenciales de corrosión a circuito abierto (E_{corr} vs t).

Los potenciales de la muestra MA se estabilizan en menor tiempo que la muestra MB, la cual en el transcurso del tiempo toma valores más negativos, lo que significa que para alcanzar su estado estacionario requiere mayor tiempo. De acuerdo a lo observado en la gráfica anterior Figura 24, se elige el tiempo de 1.4 horas de haber iniciado la medición del potencial, se toman todos los valores para obtener un valor promedio del potencial de corrosión a circuito abierto cuyos resultados para cada una de las muestras se reportan en la siguiente Tabla 8:

Tabla 8. Valores promedios del potencial de corrosión a circuito abierto de las muestras MA y MB, en agua de mar sintética.			
Muestra	E_{corr} mV vs ECS	E_{corr} mV vs Cu/CuSO ₄	Diferencia en mV
MA	-1525	-1599	-195
MB	-1720	-1794	

Así mismo se observa que la muestra MB cumple con el valor mínimo de potencial de corrosión a circuito abierto de -1650 mV referido a un electrodo de Cu/CuSO₄ de la NMX-K-109-1977. La diferencia de potencial a circuito abierto entre la muestra MA y la MB que si cumple con la composición química requerida por la NMX-K-109-1977, es de -195 mV.

3.4 Curvas de Extrapolación (E vs log I).

En las siguientes Figuras 25 y 26 se muestran las gráficas de las Curvas de Polarización de Tafel, obtenidas para las muestras MA y MB de los 2 ánodos de magnesio en agua de mar sintética.

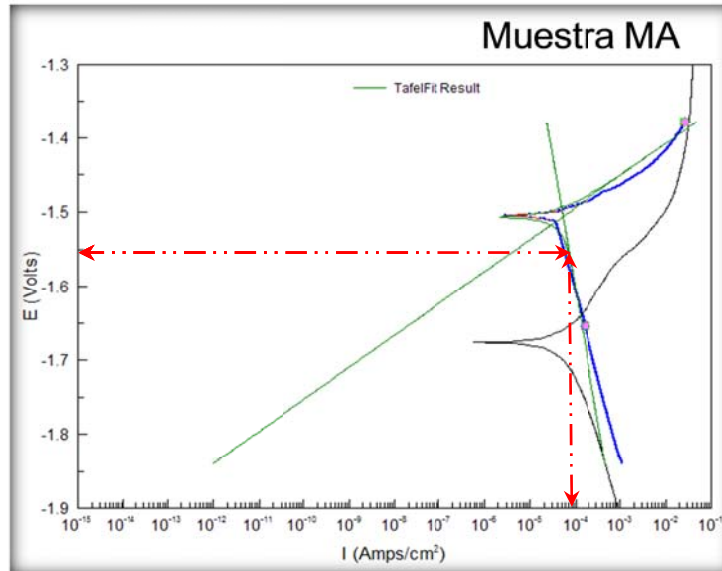


Figura 25 Curvas de polarización de Tafel (E vs log I) para la muestra MA en agua de mar sintética.

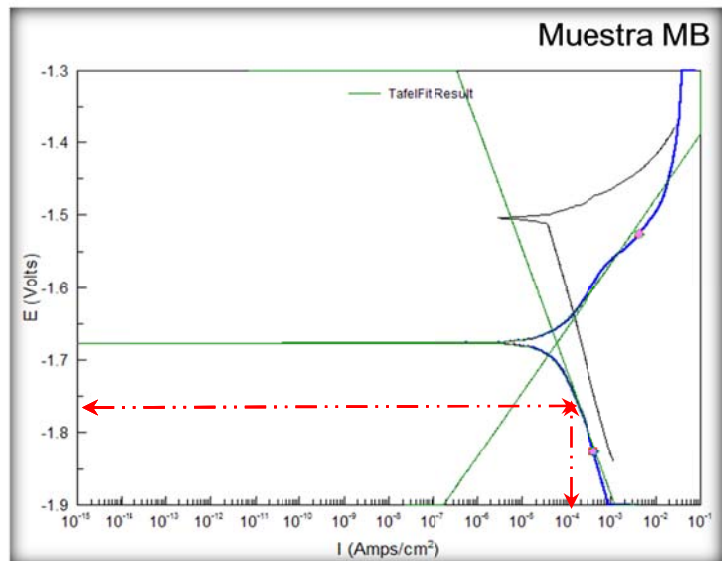


Figura 26 Curvas de polarización de Tafel (E vs log I) para la muestra MB en agua de mar sintética

Del análisis de las curvas potenciodinámicas y mediante los Software's CorrWare y CorView Versión 2.7, se obtuvieron los parámetros cinéticos de pendientes de Tafel, densidad de corriente de corrosión (I_{corr}), potencial de corrosión (E_{corr}), velocidad de corrosión (V_{corr}) y con la ecuación de Stern-Geary se calcularon las constantes B (17 y 17 mV) que relacionan las pendientes anódicas y catódicas para cada una de las muestras MA y MB, estas constantes se utilizarán más adelante en las Técnicas de Resistencia a la Polarización Lineal, espectroscopia de impedancia electroquímica y ruido electroquímico.

Tabla 9 Parámetros cinéticos obtenidos por extrapolación de las Curvas de Polarización de Tafel, muestras MA y MB.							
Probetas en agua de mar sintética	Parámetros anódicos	Parámetros catódicos	Constante B de Stern-Geary mV	RP (Ohms/cm ²)	I_{corr}	V_{corr}	E_{corr}
	ba (mV/dec)	bc (mV/dec)			mA/cm ²	mpy	mV
MA	43.13	353.42	17	317	0.052	49	-1505.7
MB	59.56	112.87	17	1523	0.011	10	-1626.3

En la Tabla 9 se observa un E_{corr} de -1626.3 mV para la muestra MB y de -1505.7 mV y la diferencia de potencial E_{corr} , entre la muestra MA y la MB que si cumple con la Norma NMX-K-109-1977, es de -120.6 mV.

El valor de 1.25 mA/cm² que se indican en las curvas de Tafel, Figuras 25 y 26, corresponde a la densidad de corriente que sugiere el método de prueba recomendado por la NMX-K-109-1977, para evaluar en laboratorio la capacidad de drenaje de corriente (A-h/kg) del material anódico de magnesio a utilizarse en los sistemas de protección catódica por ánodos de sacrificio.

De las gráficas de polarización de Tafel indicadas en las figuras 25 y 26, se obtienen los valores indicados en la Tabla 10, que representan los sobrepotenciales en mV con respecto al E_{corr} , de las dos muestras de magnesio y que corresponden al punto de cruce de la densidad de corriente de 1.25 mA/cm² con la rama anódica de las curvas de Tafel.

Tabla 10. Sobrepotenciales anódicos mV obtenidos de las Curvas de Extrapolación de Tafel para las muestras MA y MB con respecto a la densidad de corriente de 1.25 mA/cm ² NMX-K-109-1977.	
Muestra en Agua de mar sintética	Sobrepotenciales a 1.25 mA/cm ²
MA	50 mV
MB	116 mV

En las figuras 25 y 26 se observa, en forma clara, un desfase de las curvas de Tafel, lo que muestra que existe una densidad de corriente de corrosión diferente para cada curva o para las dos muestras de los ánodos. La curva de la muestra MA se encuentra más desplazada hacia la derecha, lo que indica que tiene el mayor valor de densidad corriente de corrosión I_{corr} (mA/cm²).

3.5 Resistencia a la Polarización Lineal.

Las gráficas de E(Volts) vs I(A/cm²) que se obtuvieron con las muestras MA y MB en agua de mar sintética al aplicar la técnica de Resistencia a la Polarización Lineal, se presentan en las Figuras 27 y 28, donde se graficaron las 22 pruebas para cada muestra con duración de 274 segundos por prueba, tiempo total de 1.6 horas.

Del análisis de las gráficas potenciodinámicas y mediante los Software's CorrWare y CorView Versión 2.7, se obtuvieron 22 valores de resistencia a la polarización lineal "Rp" para cada una de las muestras MA y MB y con las 2 constantes "B" de la ecuación Stern-Geary del método de Curvas de Polarización de Tafel, =0.017 V/década para la muestra MA y B=0.017 V/década para la muestra MB, se calcularon 22 valores de densidad de corriente de corrosión I_{corr} y 22 valores de velocidad de corrosión V_{corr} , de los cuales se obtuvieron las gráficas Rp y V_{corr} vs tiempo para las 2 muestras, Figuras 29 y 30. Los valores promedios de resistencia a la polarización lineal, densidad de corriente de corrosión, velocidad de corrosión y potencial de corrosión de cada muestra se presentan en la Tabla 9.

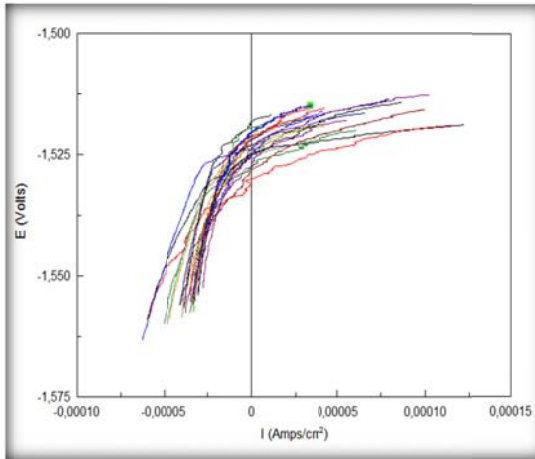


Figura 27. Resistencia a la polarización lineal en 22 pruebas de la muestra MA en agua de mar sintética.

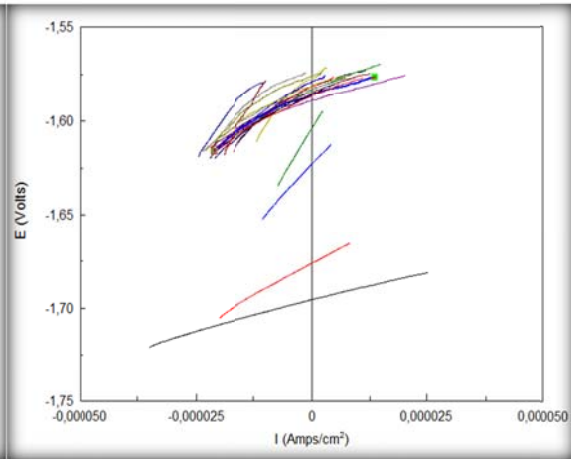


Figura 28. Resistencia a la polarización lineal en 22 pruebas de la muestra MB en agua de mar sintética.

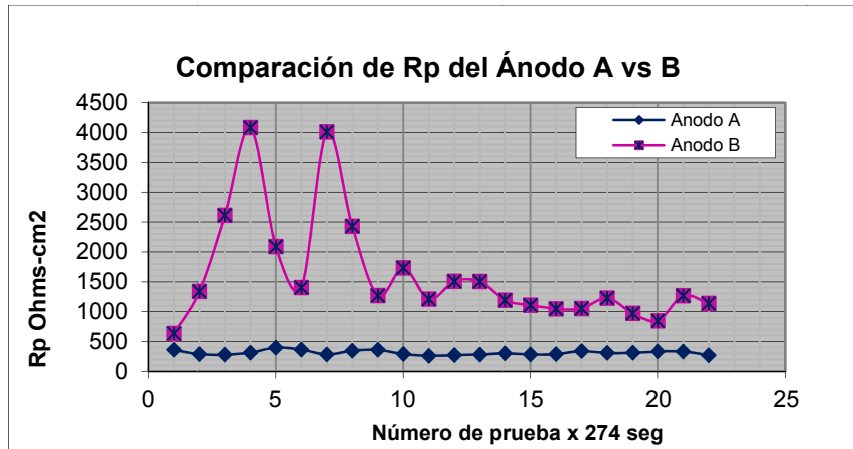


Figura 29. Gráficos de valores Resistencia a la Polarización Lineal de las muestras MA y MB en agua de mar sintética en 22 pruebas con duración de 274 segundos por prueba.

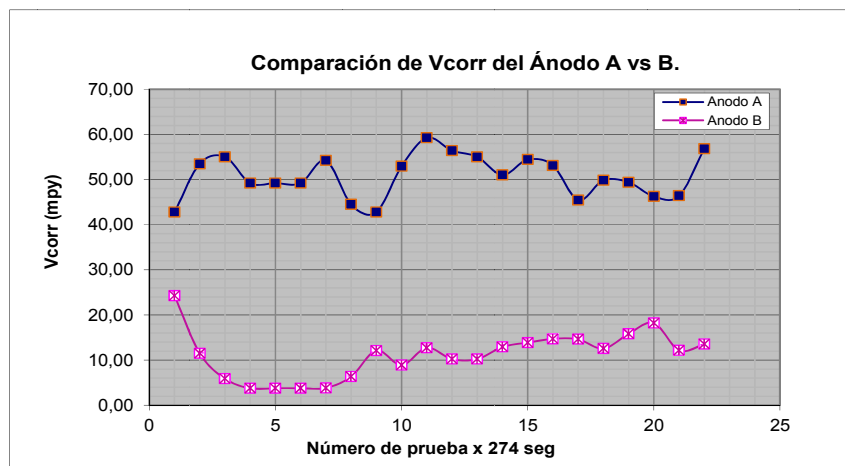


Figura 30. Gráficos de velocidad de corrosión de las muestras MA y MB en agua de mar sintética en 22 pruebas con duración de 274 segundos por prueba.

Tabla 9 Valores promedio de parámetros electroquímicos, obtenidos utilizando la constante *B de Stern-Geary a partir del Método de Curvas de Extrapolación de Tafel.					
Muestra	Agua de mar sintética				
	RP (Ohms/cm ²)	Constante *B de Stern-Geary (mV)	I _{corr} (mA/cm ²)	Velocidad de corrosión mpy	E _{corr} (mV)
MA	312	17	0.053415	49	-1524
MB	1622	17	0.010505	10	-1605

Por lo tanto la muestra MB que si cumple con la norma NMX-K-109-1977, en condiciones similares tendrá un tiempo de vida relativo del doble que la muestra MA que está fuera de especificación por composición química con respecto a la NMX-K-109-1977, al observar que la muestra MB tiene una Rp, resistencia a la polarización lineal mayor y por lo tanto la velocidad de corrosión al ser inversamente proporcional a la Rp es 5 veces menor que la muestra MA, Figura 30.

De acuerdo al análisis de los gráficos de las Figuras 29 y 30, de RPL se deduce que el ánodo A (muestra MA), tiende a ofrecer una menor resistencia a la polarización y a estabilizar más rápidamente su potencial de corrosión, así como da una respuesta menos lineal al método de RPL con respecto al ánodo B. Así mismo, el rango de densidad de corriente I (mA/cm²) de la muestra MA es de -0.0625 a 0.125 mA/cm² el cual es mayor al de la muestra MB de -0.0375 a 0.025 mA/cm².

Por lo anterior la técnica de resistencia a la polarización lineal, puede ser empleada durante un tiempo máximo de 1.6 horas para muestreo selectivo de los ánodo de magnesio de alto potencial en agua de mar sintética, antes de aplicar las pruebas de composición química y parámetros electroquímicos, indicadas en las normas NMX-K-109-1977 y NRF-110-PEMEX-2010. Puesto que un ánodo que ofrece una mejor respuesta lineal al método y mayor resistencia a estabilizar su potencial tendrá mayor posibilidad a cumplir con los requisitos de calidad de la normatividad para aceptación de ánodos de magnesio.

3.6 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

Se utilizó la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica para aplicarla a las dos muestras de Mg identificadas como MA y MB en agua de mar sintética, a potencial de corrosión (E_{corr}). Los resultados de las pruebas de impedancia se presentan en los diagramas de Nyquist y Bode, constituidos por cuatro espectros obtenidos en 4 periodos de tiempo de acuerdo a los gráficos indicados en las Figuras 31 y 32:

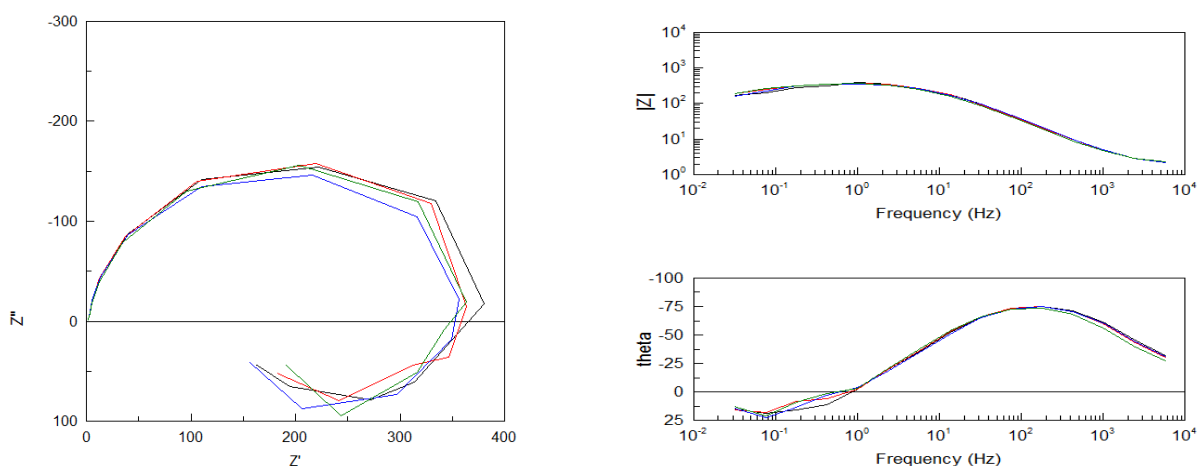


Figura 31. Diagrama de Nyquist y Bode, representan cuatro espectros de impedancia electroquímica en agua de mar sintética, muestra MA considerando el área del electrodo de trabajo (3.77 cm^2)

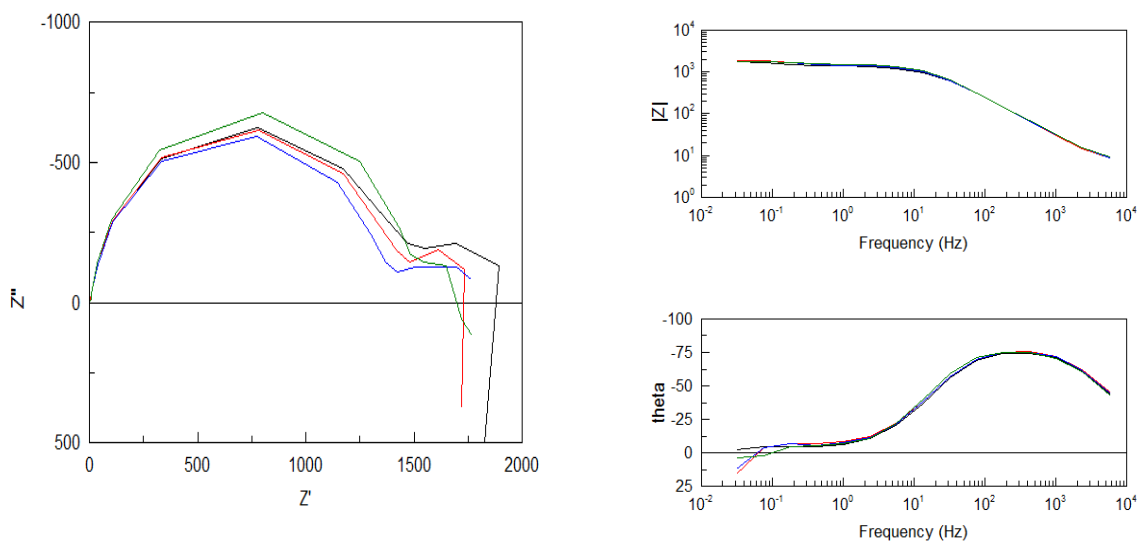


Figura 32. Diagrama de Nyquist y Bode, representan cuatro espectros de impedancia electroquímica en agua de mar, muestra MB considerando el área del electrodo de trabajo (3.77 cm^2)

Circuito eléctrico equivalente de la muestra MA.

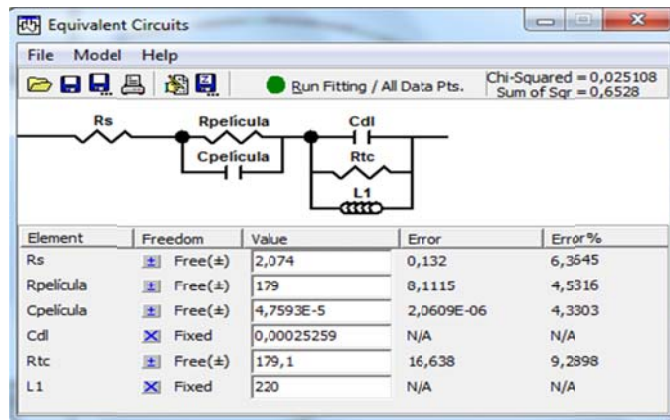
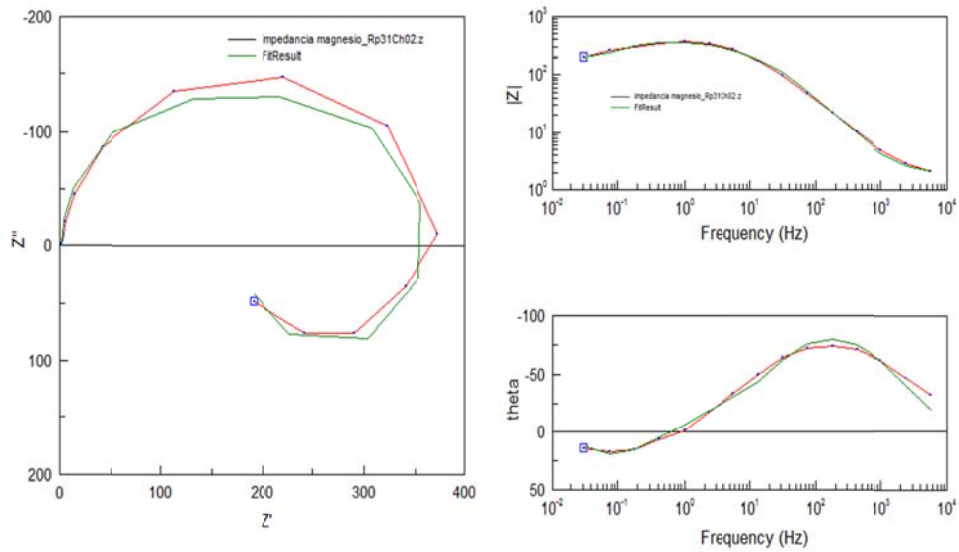


Figura 33a. Circuito eléctrico equivalente utilizado en el ajuste de los espectros de impedancia electroquímica a E_{corr} de la muestra muestra MA en agua de mar sintética.

El circuito eléctrico equivalente que se utilizó para el ajuste de los cuatro espectros de impedancia electroquímica del ánodo de magnesio, muestra MA en agua de mar sintética es el indicado en la figura 33b.

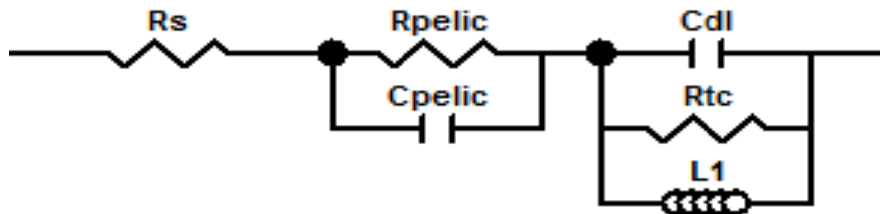


Figura 33b. Circuito eléctrico equivalente utilizado en el ajuste de los cuatro espectros de impedancia electroquímica a E_{corr} de la muestra muestra MA en agua de mar sintética.

Circuito eléctrico equivalente de la muestra MB.

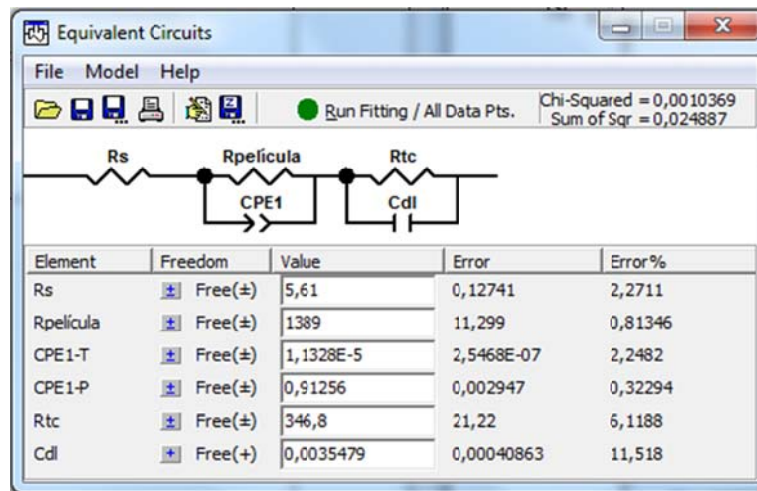
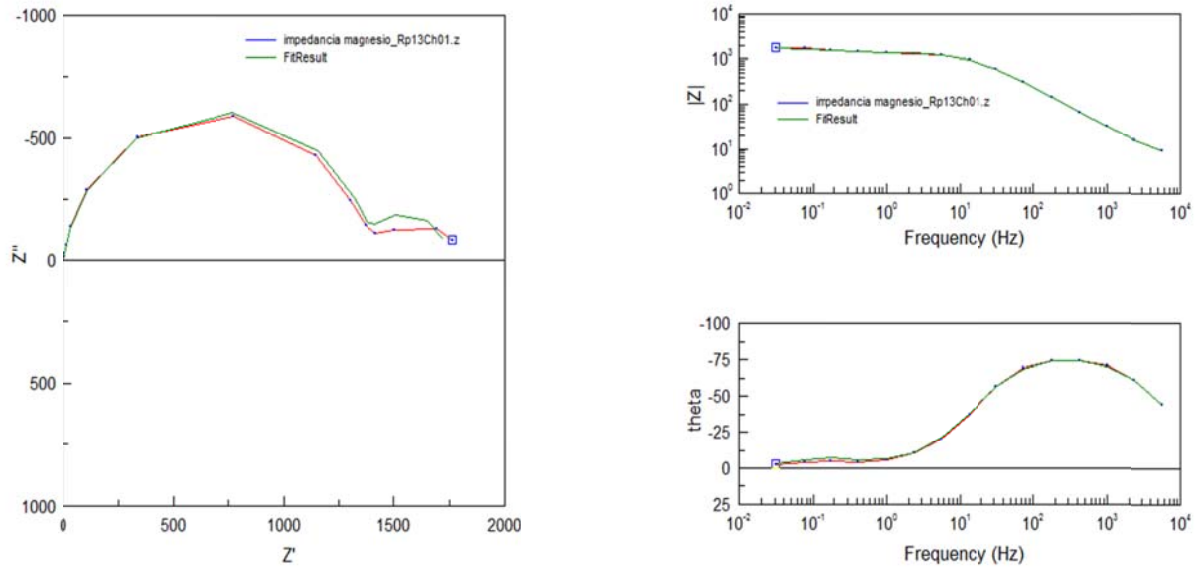


Figura 34a. Circuito eléctrico equivalente utilizado en el ajuste de los espectros de impedancia electroquímica a E_{corr} de la muestra muestra MA en agua de mar sintética

El circuito eléctrico equivalente que se utilizó para el ajuste de los cuatro espectros de impedancia electroquímica del ánodo de magnesio, muestra MB en agua de mar sintética es el indicado en la figura 34b.

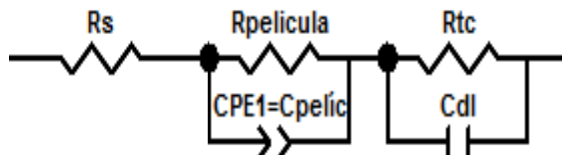


Figura 34b. Circuito eléctrico equivalente utilizado en el ajuste de los cuatro espectros de impedancia electroquímica a E_{corr} de la muestra muestra MB en agua de mar sintética

Los valores de los elementos que conforman el circuito eléctrico equivalente (figura 33b), que ajustó a los espectros de impedancia de la muestra MA en agua de mar sintética, se presentan en la Tabla 9.

Tabla 9 Valores de los elementos del circuito eléctrico equivalente de la muestra MA en agua de mar sintética (figura 33a y b)

Circuito Eléctrico Equivalente MA H ₂ O de mar sintética	Rs (Ohms)	Rpelic (Ohms)	Cdl (F)	Rtc (Ohms)	Cpeli (F)	L1 (Henris)	Icorr(mA/cm ²)	Rp(Ohms)
t1	2.048	182	2.9456E-04	190	4.709E-05	225	0.0448	372
t2	2.032	153	1.9708E-04	209	5.157E-05	210	0.0462	361
t3	2.066	155	1.6295E-04	200	5.4193E-05	225	0.0469	355
t4	2.074	179	4.7593E-05	179	6.2399E-05	220	0.0462	361
PROMEDIO	2.10775	168	2.1292E-04	195	5.3814E-05	213	0.0460	362

Unidades:

Rs = Resistencia de la Solución (ohms)

Rpelic = Resistencia de Película (ohms)

Rtc = Resistencia de Transferencia de Carga (ohms)

Cdl = Capacitancia de Doble Capa (F)

Cpeli = Capacitancia de película (F)

L1 = Inductor (Henry)

t1...t4 = 0, 2, 4, y 6 horas.

De los diagramas de impedancia de la muestra MA en agua de mar sintética (Figuras 33a y b) se observa la presencia de dos semicírculos, uno mayor de impedancia imaginaria negativas y otro menor a impedancias imaginarias positivas localizado en la zona de baja frecuencia, indicando con esto la presencia de procesos inductivos.

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

El comportamiento inductivo probablemente se deba a un mayor número de productos de corrosión adsorbidos en la superficie del electrodo de trabajo¹¹⁹, puesto que la muestra MA contiene en su composición química una mayor concentración de impurezas y de sus elementos aleantes que lo que marca la norma NMX-K-109-1977.

Además es la muestra de ánodo que presenta la mayor densidad de corriente de corrosión.

El elemento inductivo tiene la característica de almacenar carga eléctrica en su campo magnético, la presencia de este elemento sea debido probablemente a la naturaleza y cantidad de los productos de corrosión que genera la muestra MA.

Los valores de % de error en el ajuste de los circuitos, en este caso fueron menores al 10%.

Los valores de los elementos que conforman el circuito eléctrico equivalente (Figuras 34a y b), que ajustó a los espectros de impedancia de la muestra MB en agua de mar sintética, se presentan en la Tabla 10.

Tabla 10 Valores de los elementos del circuito eléctrico equivalente de la muestra MB en agua de mar sintética (Figuras 34a y b).

Circuito Eléctrico Equivalente MB H ₂ O de mar sintética	Rs (Ohms)	Rpelic (Ohms)	Cdl (F)	Rtc (Ohms)	CPE1-P	CPE1-T (Mhosn)	Icorr(mA/cm ²)	Rp(Ohms)
t1	5,056	1500	1,43E-03	340	0,91261	1,15E-05	0,0093	1840
t2	5,315	1484	6,44E-03	280	0,91159	1,15E-05	0,0097	1764
t3	5,61	1389	3,55E-03	347	0,91256	1,13E-05	0,0098	1736
t4	5,973	1522	3,26E-03	200	0,91724	1,08E-05	0,0099	1722
PROMEDIO	5,4885	1474	3,67E-03	292	0,9135	1,13E-05	0,0097	1766

Unidades:

Rs = Resistencia de la Solución (ohms)

Rpelic = Resistencia de Película (ohms)

Rtc = Resistencia de Transferencia de Carga (ohms)

CPE1-T, CPE1 = Elemento de Fase Constante (mhosⁿ)

Cdl = Capacitancia de Doble Capa (F)

Cpelic= Capacitancia de película de productos de corrosión (F)

t1...t4 = 0, 2, 4, y 6 horas.

Los diagramas de impedancia de la muestra MB en agua de mar sintética (Figuras 34a y b) presenta dos semicírculos uno en alta y otro en baja frecuencia, los semicírculos presentan cierta depresión y por su forma se pueden observar la presencia de elementos resistivos y capacitivos.

El circuito eléctrico equivalente (Figura 34a y b), obtenido de la muestra MB en agua de mar sintética, tiene un elemento de fase constante (CPEI) y un capacitor en paralelo a una resistencia. El circuito Rtc-Cdl corresponde a bajas frecuencias y representa el proceso faradaico de transferencia de carga, el elemento de fase constante representa la capacitancia de película y por el valor del CPE1-P corresponde a un capacitor ^{38, 43} producido muy probablemente por la no homogeneidad de las velocidades de reacción sobre la superficie del electrodo, aunado a su textura de superficie ^{119, 120} (rugosidad y porosidad); el elemento Rpelic-CPE1 del circuito corresponde al proceso no faradaico que se presenta a altas frecuencias.

La capacitancia de doble capa prácticamente se mantiene constante la que está representada por Cdl, mientras que la capacitancia de película formada por los productos de corrosión y representada por CPE1, el que se mantiene prácticamente constante. En la tabla10 se presenta el valor promedio de los elementos que forma el circuito, ya que estos varían dentro de un rango pequeño.

Los valores de % de error en el ajuste de los circuitos, fueron menores al 11% de acuerdo al software utilizado ZviewTM y ZplotTM versión 2.70.

Análisis de resultados de impedancia electroquímica a Ecorr en agua de mar sintética

Análisis de los resultados de las Tablas 9 y 10, que representan la EIE de muestras MA y MB en agua de mar sintética. Para efecto de comparación de resultados entre las 2 muestras se determinó el promedio de los parámetros en cada una de las tablas referidas anteriormente, ya que estos no varían de forma significativa y serán, los que sirvan de comparación y análisis.

La resistencia promedio de película (R_{pelic}) de la muestra MA (Tabla 9) es de 168 ohms y de la muestra MB (Tabla 10) es de 1474 ohms. La muestra MB presenta una resistencia menor debida a la película de productos de corrosión.

La resistencia de transferencia de carga (R_{tc}) de la muestra MA (Tabla 9) es de 195 ohms y el de la muestra MB es de 292 ohms (Tabla 10) donde la MA es de $2/3$ que la MB.

La capacitancia de la doble capa electroquímica (C_{dl}) de la muestra MA de $2.1292E-04$ F y el de la muestra MB es de $3.67E-03$ F, prácticamente 18 veces más grande ésta última que la primera (Tablas 9 y 10), la única que presenta un elemento inductor es la muestra MA cuyo valor promedio es de 213 Henris.

La capacitancia promedio inducida por la película de productos de corrosión sobre la superficie del electrodo de trabajo para la muestra MA es de $5.3814E-5$ F y la muestra MB presenta una capacitancia de película de $1.13E-5$ F, siendo esta última 5 veces más pequeña que la anterior

La resistencia de la película de la muestra MA es 9 veces más pequeña que las muestras MB.

En la Tabla 9 se observa que la muestra MA presenta resistencias bajas de R_{tc} y R_{pelic} condición que favorecerá su disolución con respecto a la muestra MB, en la cual las resistencias son altas y no favorecen su disolución.

Analizando los dos circuitos eléctricos equivalentes que ajustaron a los datos de las impedancias electroquímicas de las 2 muestras en agua de mar sintética se observa que tienen en común dos constantes de tiempo definidas por los circuitos paralelos de RC y CRL o R-CPE1 en serie con la resistencia del solución R_s , como se observan las Figuras 33b y 34b respectivamente.

Estos circuitos describen los procesos faradaicos y no faradaicos de las muestras de ánodos analizadas en alta y baja frecuencia, con errores menores del 11%.

Con base a lo anterior se concluye que el mecanismo de disolución a potencial de corrosión de las 2 muestras de ánodos de magnesio MA y MB en agua de mar sintética es el mismo, solo que se presenta a diferente velocidad de disolución, controlada ésta por la película que se adsorbe sobre la superficie metálica y está representado el proceso por los circuitos eléctricos equivalentes formados por dos circuitos en paralelo de R-C y R-CPE1 o C-R-L en serie con la resistencia de la solución R_s obtenidos en los ajustes de las muestras y representados en las Figuras 33b y 34b.

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

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

A fin de obtener las densidades de corriente de corrosión promedio (I_{corr}) para cada una de las muestras en agua de mar sintética, se aplicó la ecuación de Stern y Geary cuyos resultados se reportan en las Tablas 9 y 10. Para efecto de cálculos se utilizó el valor de la constante $B=0.017V/década$ para la muestra MA y $B=0.017V/década$ para la muestra MB obtenidas mediante la técnica de Extrapolación de Tafel y la resistencia de polarización se obtuvo de los valores de las resistencias obtenidas en los ensayos de los circuitos eléctricos equivalentes, tomando en cuenta la localización de la R_p en el

diagrama de Nyquist ^{21, 35}. Los datos de las resistencias obtenidas se encuentran en las Tablas 9 y 10.

En las Tablas 9 y 10 se observa que la muestra MA presenta la mayor densidad de corriente de corrosión $I_{corr} = 0.0422 \text{ mA/cm}^2$ puesto que es 4 veces mayor que la muestra MB $I_{corr} = 0.0097 \text{ mA/cm}^2$.

3.7 Ruido electroquímico.

Para desarrollar esta técnica se utilizaron dos potenciostato-galvanostato marca Solartron 1287 acoplado cada uno a una computadora personal y fue programado para registrar una serie de datos cada 4096 y 3104 segundos en forma alternada durante las 48 horas (2 días), de prueba para cada muestra MA y MB de Magnesio. Los parámetros considerados en este caso se indican a continuación:

Puntos por prueba: 2048 y 3104 para cada una de las 2 muestras de magnesio
Frecuencia de registro: 1 punto cada 2 segundos (2048 puntos) y 1 punto cada segundo (3104 puntos). Tiempo por prueba: 4096 y 3104 segundos. Obteniéndose 24 series de datos para cada prueba y para cada una de las 2 muestras de Mg.

Resultados de ruido electroquímico mediante el análisis estadístico en el dominio del tiempo.

A continuación se muestran los registros gráficos (figuras 35a y 35b), obtenidos mediante los Software's CorrWare y CorView Versión 2.7, del ruido electroquímico en Potencial "E(Volts)" y Corriente en "I(A/cm²)" en función del tiempo (s) de prueba (48 horas) para ambas muestras de los 2 ánodos de magnesio utilizando como electrolito agua de mar sintética.

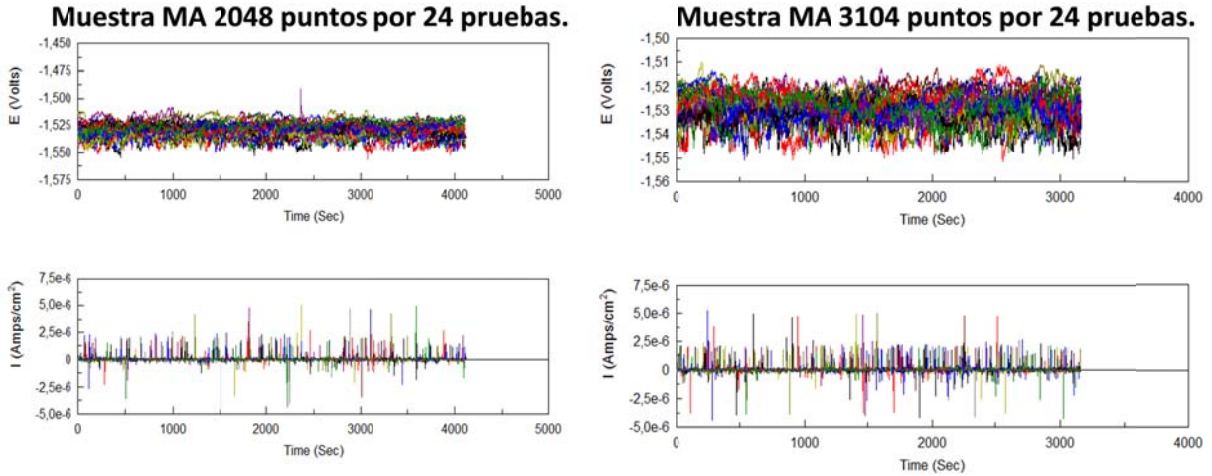


Figura 35a. Ruido electroquímico en potencial y corriente para las muestras MA de Magnesio en agua de mar sintética

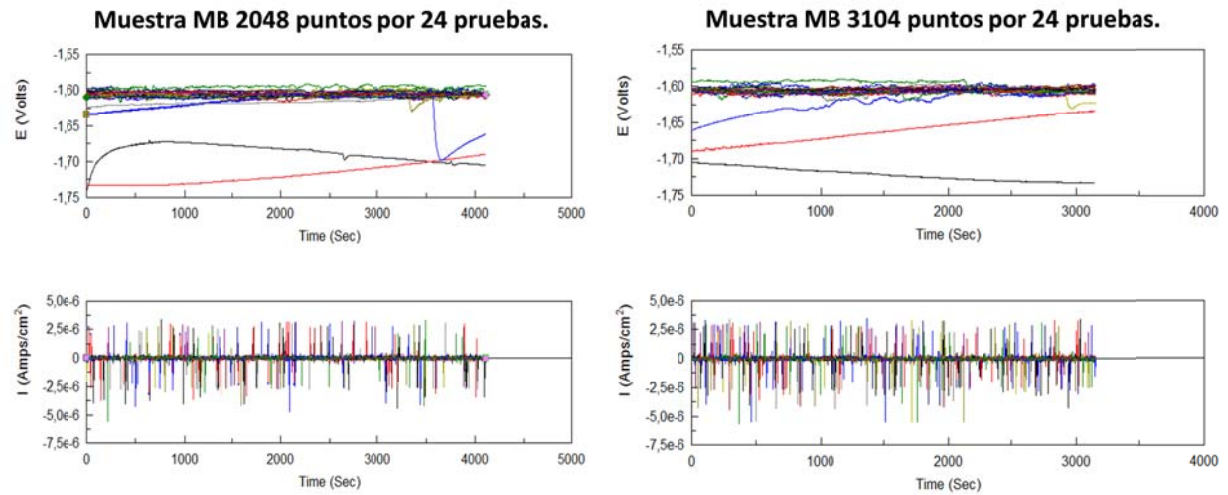


Figura 35b Ruido electroquímico en potencial y corriente para las muestras MB de Magnesio en agua de mar sintética

Resultados del análisis estadístico en el dominio del tiempo ruido electroquímico.

Con los datos de los gráficos de Ruido electroquímico en Potencial “E(Volts)” y Corriente en “I(A/cm²)” para las muestras MA y MB de Magnesio en el dominio del tiempo de las 24 series de 2048 puntos, se obtuvieron en primera instancia las Desviaciones Estándar en Ruido de voltaje (σV) y de corriente (σI) para posteriormente calcular las Resistencias de Ruido Electroquímico (R_n) mediante la ecuación $R_n = \sigma V / \sigma I$, así como las medias cuadrática de la corriente $I_{rms} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N I_n^2}$, cuyos datos incluyen la remoción de tendencias^{68, 69}, para poder determinar los Índice de Localización (IL) a través de la siguiente ecuación $IL = \sigma I / I_{rms}$, la variación de

estos parámetros (R_n e IL) en función del número de pruebas para ambas muestras MA y MB se describen en las siguientes gráficas (Figuras 36 y 37):

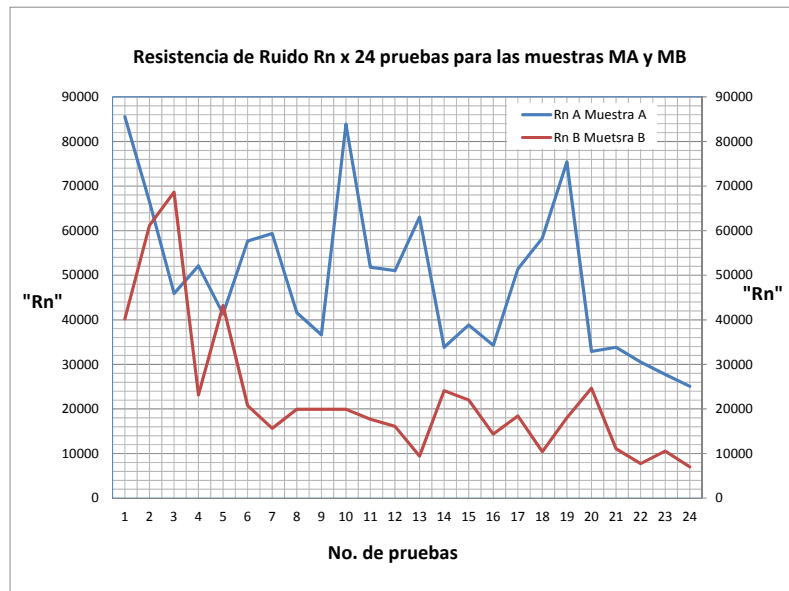


Figura 36

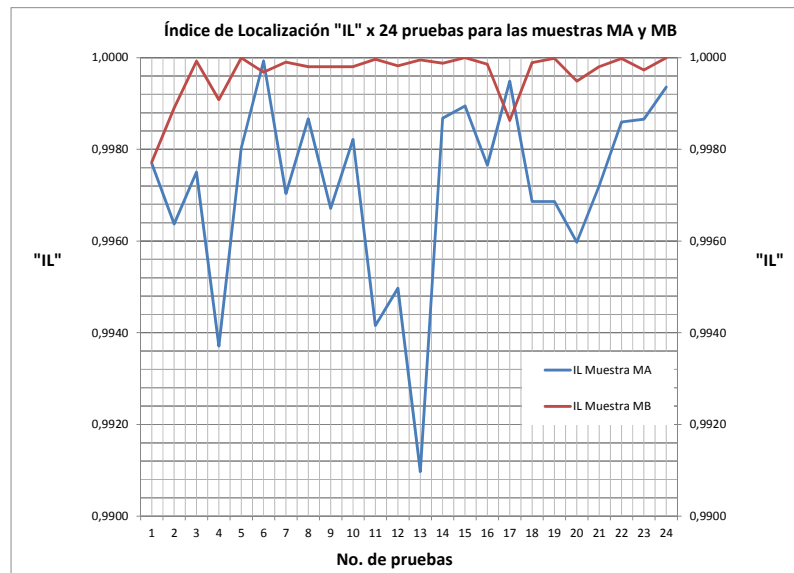


Figura 37

De acuerdo a las tendencias del índice de localización (IL) cuyos valores en el gráfico de la figura 37 varía entre 0.9910 a 1.0 indicados en la Tabla 11 y con base a la siguiente Tabla 4¹⁰⁷ que muestra los intervalos de valores de IL para indicar el tipo de corrosión se determina que el proceso de corrosión predominante en las 2 muestras de ánodos de magnesio en agua de mar sintética es del tipo corrosión localizada.

Tabla 11 Variación del índice de localización de las MA y MB		
Índices de Localización IL Muestras MA y MB		
Ánodo	Máximo	Mínimo
Muestra MA	1.0	0.9910
Muestra MB	1.0	0.9977

Tabla 4 Intervalos de valores del Índice de Localización IL ¹⁰⁷ para indicar el tipo de corrosión prevaiente.		
Tipo de Corrosión	Valores del IL	
	Máximo	Mínimo
Localizada	1.0	0.1
Mixta	0.1	0.01
Uniforme	0.01	0.001

Así mismo, se confirma este tipo de corrosión por observación directa de las probetas de las dos muestras de ánodos de Mg en la siguiente evidencia fotográfica Figura 38a y 38b:

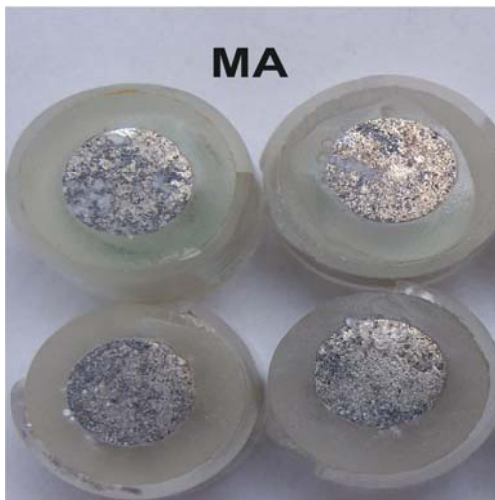


Figura 38a. Fotografía de las probetas de las 2 muestras MA de ánodo de Mg, después de ser expuestas al agua de mar sintética en la técnica de ruido electroquímico por duplicado.

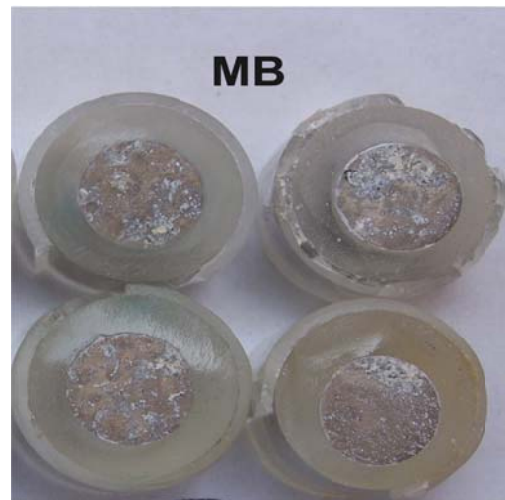


Figura 38b. Fotografía de las probetas de las 2 muestras MB de ánodo de Mg, después de ser expuestas al agua de mar sintética en la técnica de ruido electroquímico por duplicado.

Resultados de ruido electroquímico mediante el análisis en el dominio de las frecuencias.

Los datos obtenidos de Ruido electroquímico en potencial “E(Volts)” y Corriente en “I(A/cm²)” en función del tiempo (s), de las 24 series de 2048 puntos para las muestras

MA y MB de Magnesio, son transformados al dominio de las frecuencias a través de los métodos de la Transformada Rápida de Fourier (FFT) y el Método de la Máxima Entropía (MEM) utilizando el Software EN Analyser⁵⁰ “Spectral Analyzer” para obtener las Densidades de Potencial Espectral, PSD Ψ_V [V^2 /Hertz] en voltaje $V(t)$ y Ψ_I [A^2 /Hertz] en corriente $I(t)$ en función de su frecuencia f [$1/(t)$ Hertz] y son representados en gráficos como los indicados en las de figuras (39a y 39b).

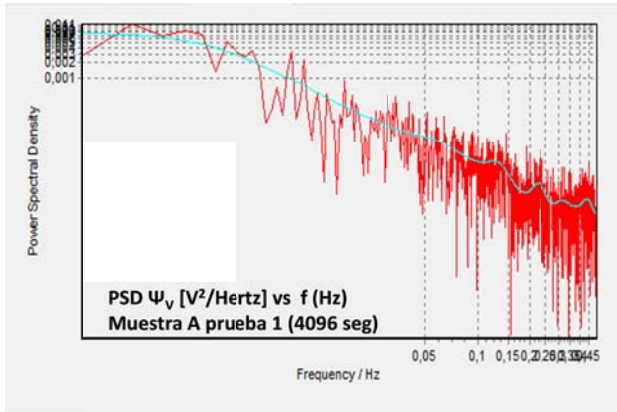


Figura 39a. Densidad de Potencial Espectral, PSD Ψ_V [V^2 /Hertz] en función de su frecuencia f [Hertz] de la muestra MA de magnesio en agua de mar sintética prueba número 1 (2048 seg).

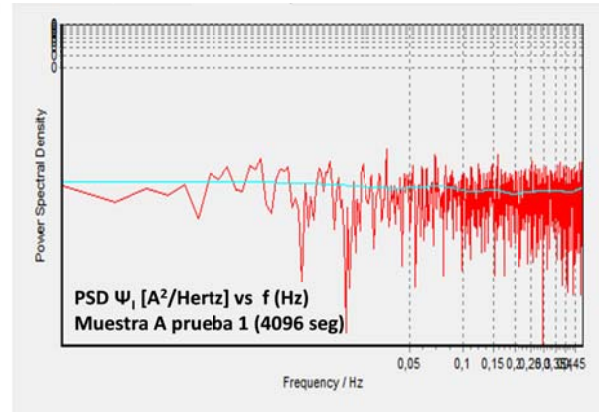


Figura 39b. Densidad de Potencial Espectral, Ψ_I [A^2 /Hertz] en función de su frecuencia f [Hertz] de la muestra MA de magnesio en agua de mar sintética prueba número 1 (2048 seg).

Estos gráficos de espectros de densidad de potencia suelen presentar un intervalo de frecuencias en los que la potencia disminuye de forma lineal¹¹⁷. Es decir, la amplitud Ψ_x (f), de los espectros está relacionada con la frecuencia a través de expresiones del tipo

$$\Psi_x(f) = f^{-\beta_x}$$

que, en forma logarítmica corresponde a la ecuación lineal

$$\log \Psi_x = -\beta_x \log f \quad (4.90)$$

De acuerdo con la Ecuación (4.90), al ajustar por mínimos cuadrados un espectro de densidades de potencia en escala logarítmica, se obtendrá una recta de pendiente $-\beta_x$ [V^2 ó A^2 /Hz/década].

Al ajustar por mínimos cuadrados los espectros de densidades de potencia como los indicados figuras 39a y 39b, en escala logarítmica, para las 24 series de 2048 puntos

para ambas muestras MA y MB de Magnesio, se obtendrán líneas rectas de pendiente $-\beta_x$, como los representados en los gráficos indicados en las figuras 40a y 40b.

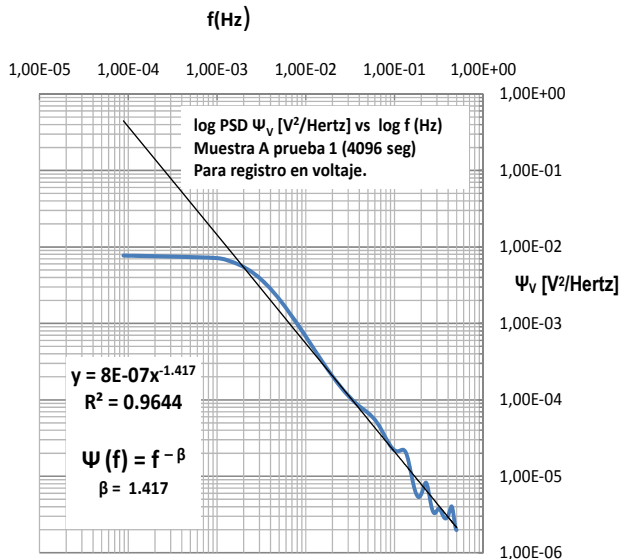


Figura 40a. Pendiente $\beta_V = 1.417$ V²/Hertz/década al ajustar por mínimos cuadrados en escala logarítmica el espectro de densidades de potencia, PSD Ψ_V [V²/Hertz] en función de su frecuencia f [Hertz] de la muestra MA de magnesio en agua de mar sintética prueba número 1 (2048 seg) indicada en Figuras 39a.

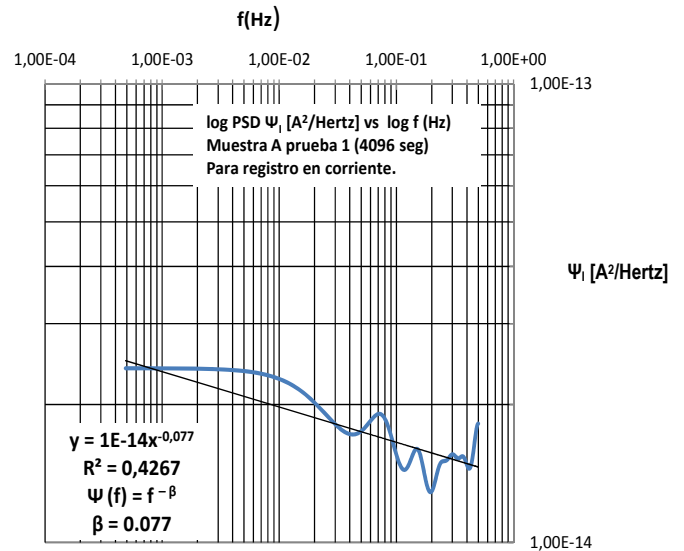


Figura 40b. Pendiente $\beta_I = 0.077$ A²/Hertz/década al ajustar por mínimos cuadrados en escala logarítmica el espectro de densidades de corriente, Ψ_I [A²/Hertz] en función de su frecuencia f [Hertz] de la muestra MA de magnesio en agua de mar sintética prueba número 1 (2048 seg) indicada en Figura 39b.

A continuación se muestran los gráficos comparativos de las pendientes β_V [V²/Hz/década] y β_I [A²/Hz/década], obtenidas para las 24 series de prueba de ambas muestras MA y MB de Magnesio figura 41.

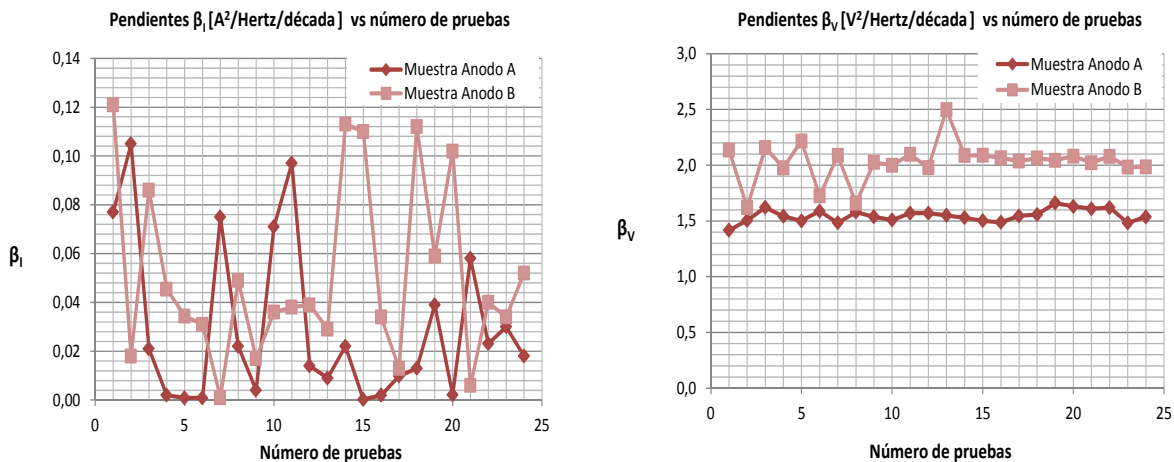


Figura 41 Pendientes β_V [V²/Hz/década] y β_I [A²/Hz/década], obtenidas para las 24 series de prueba de ambas muestras MA y MB de Magnesio

De acuerdo a las tendencias de las Pendientes β_V [$V^2/Hz/década$] y β_I [$A^2/Hz/década$] cuyos valores se muestran en la tabla 12.

Ánodo	Variación β_V [$V^2/Hz/década$]	Variación β_I [$A^2/Hz/década$]
Muestra MA	1.4-1.7	0.0002-0.105
Muestra MB	1.6-2.5	0.001-0.121

y con base a la siguiente tabla 5¹¹⁰ que muestra los intervalos de valores de β para indicar el tipo de corrosión.

Estado de corrosión	β_V [$V^2/Hz/década$]		β_I [$A^2/Hz/década$]	
	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
Pasivo	1.5	2.5	-0.1	0.1
Picaduras	2	2.5	0.7	1.4
Uniforme	0	0.7	0	0.7

Se determina que los resultados obtenidos no se ajustan a ésta propuesta empírica¹¹⁷ para determinar el proceso de corrosión predominante en las 2 muestras de ánodos de magnesio en agua de mar sintética.

De los 24 resultados de Resistencias de Ruido Electroquímico (R_n) representados gráficamente en la Figura 36 para las 2 muestras de ánodos de magnesio MA y MB en agua de mar sintética, se obtienen los valores promedios de las Resistencias de Ruido Electroquímico (R_{nA} y R_{nB}), que se presentan en la Tabla 13:

Ánodo	R_n Ohms-cm ²
Muestra MA	49119
Muestra MB	22679

Así mismo, a fin de obtener las densidades de corriente de corrosión promedio (I_{corr}) para cada una de las muestras en agua de mar sintética, se aplicó la ecuación de Stern y Geary cuyos resultados se reportan en la tabla 14. Para efecto de cálculos se utilizó el valor de la constante $B=0.016$ V/década para la muestra MA y $B=0.017$ V/década para la muestra MB obtenidas mediante la técnica de Extrapolación de Tafel

y la resistencia de polarización se obtuvo por analogía con los valores de las resistencias R_{nA} y R_{nB} , obtenidas en los ensayos de Ruido Electroquímico.

Tabla 14. Valores promedio de parámetros de ruido electroquímico, obtenidos utilizando la constante *B de Stern-Geary a partir del Método de Curvas de Extrapolación de Tafel.

Muestra	Parámetros de ruido electroquímico				
	Rn (Ohms/cm ²)	Constante *B de Stern-Geary (mV)	I _{corr} (mA/cm ²)	Velocidad de corrosión (mpy)	E _{corr} (mV)
MA	49119	17	0.00033929	0.3	-1524
MB	22679	17	0.00075133	0.7	-1605

Análisis de resultados de ruido electroquímico de las dos muestras de ánodos de magnesio en agua de mar sintética.

En la Tabla 14 se observa que la muestra MB presenta la mayor densidad de corriente de corrosión $I_{corr} = 0.0001163 \text{ mA/cm}^2$ puesto que es 3 veces mayor que la muestra MA $I_{corr} = 0.0000475195 \text{ mA/cm}^2$.

Así mismo, se determina mediante el análisis estadístico del índice de localización¹⁰⁷ que el proceso de corrosión predominante en las 2 muestras de ánodos de magnesio en agua de mar sintética es del tipo corrosión localizada.

3.8 Interpretación de resultados y correlaciones

De acuerdo al gráfico comparativo indicado en la Figura 42a, las resistencias a la polarización lineal “ R_p Tafel” obtenidas por el método de Curvas de Polarización de Tafel, las “ R_{PL} ” obtenidas por el método de Resistencia a la Polarización Lineal, las R_{EIE} del método de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, presentan valores que son consistentes entre si y donde los resultados son mayores para la muestra del ánodo de magnesio MB en aproximadamente 5 veces que la muestra del ánodo de magnesio MA, no así para los resultados de la Resistencia “ R_{noise} ” de ruido electroquímico donde el valor de la muestra MA es mayor en aproximadamente 2 veces que la muestra del ánodo de magnesio MB, pero del orden de 22 veces mayor que los obtenidos por las otras técnicas para la muestra MB y significativamente mayor para la muestra MA.

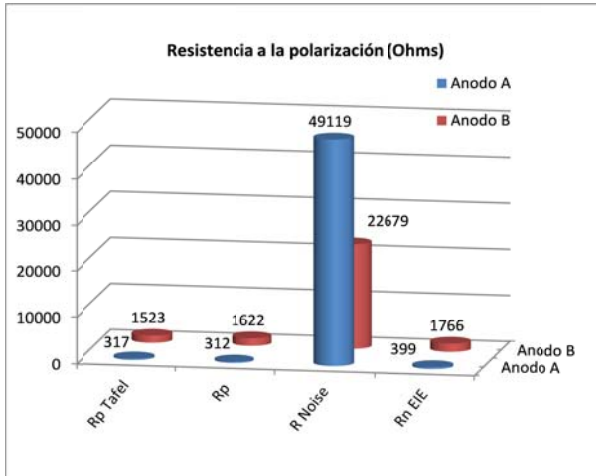


Figura 42a. Comparación de resistencias a la polarización de las muestras MA y MB obtenidas por las 4 técnicas aplicadas.

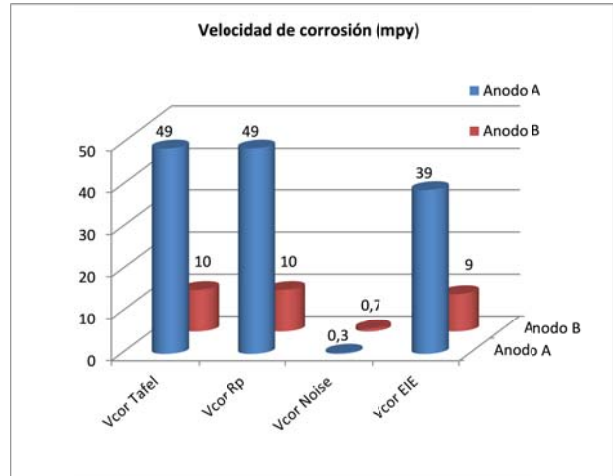


Figura 42b. Comparación de las velocidades de corrosión de las muestras MA y MB obtenidas por las 4 técnicas aplicadas.

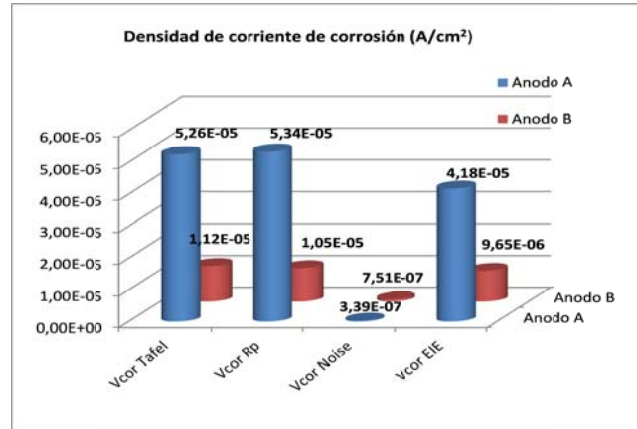


Figura 42c. Comparación de las densidades de corrosión de las muestras MA y MB obtenidas por las 4 técnicas aplicadas.

De acuerdo al gráfico comparativo indicado en la figuras 42b y 42c, las densidades de corrosión de las muestras MA y MB y por lo tanto las velocidades de corrosión obtenidas mediante las técnicas de Curvas de Polarización de Tafel, Resistencia a la Polarización Lineal y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, presentan valores que son consistentes entre sí y donde los resultados son menores para la muestra del ánodo de magnesio MB en aproximadamente 5 veces que la muestra del ánodo de magnesio MA, no así para los resultados obtenidos por el método ruido electroquímico donde los valores de la muestra MA son mayores en aproximadamente 2 veces que la muestra del ánodo de magnesio MB, pero del orden de 14 veces menor que los obtenidos por las otras técnicas para la muestra MB y significativamente menor para la muestra MA.

CONCLUSIONES.

1. La densidades de corriente de corrosión de las muestras analizadas a E_{corr} fue mayor en la muestra MA en un orden de magnitud de 5 veces que la muestra MB, obtenidas por las técnicas de RPL, extrapolación de Tafel, y EIE, debido a que la muestra MA contiene en su composición química concentración de impurezas y de elementos aleantes (9.39 %Al, 0.25 %Cu y 0.8% otros) mayores a los permisibles por la norma NMX-K-109-1977, lo que conlleva a la disminución de las resistencias a la polarización en la muestra MA.
2. Las densidades de corriente de corrosión y por lo tanto las resistencias a la polarización obtenidas a E_{corr} , indican que existe una buena correlación entre las técnicas de extrapolación de Tafel, RPL y EIE puesto que presentan la misma tendencia en cada muestra MA y MB.
3. La densidad de corriente de corrosión y por lo tanto la velocidad de corrosión obtenida a E_{corr} por ruido electroquímico fue mayor en la muestra MB en un orden de magnitud de 2.2 veces que la muestra MA, pero significativamente menor que las obtenidas por las otras 3 técnicas, lo cual indica una baja actividad en el sistema que puede estar asociada a que es una técnica no intrusiva.
4. La técnica de resistencia a la polarización lineal, puede ser empleada para muestreo selectivo de un lote de ánodos de magnesio de alto potencial en agua de mar sintética, puesto que en función de una mejor respuesta lineal al método y mayor resistencia a estabilizar su potencial tendrá mayor posibilidad a cumplir con los requisitos de calidad de la normatividad para aceptación de ánodos de magnesio.
5. Los espectros de impedancia obtenidos a potencial de corrosión de las dos muestras de ánodos de magnesio en agua de mar sintética, presentan dos constantes de tiempo, que de acuerdo a los circuitos eléctricos equivalentes que mejor se ajustaron a los espectros de impedancia electroquímica de la corrosión, están representados

principalmente por los procesos de interfase metal electrolito de transferencia de carga y la presencia de una película superficial de características diferentes que dependen de la muestra del ánodo.

6. De acuerdo a las tendencias del índice de localización para ambas muestras de ánodos de magnesio en agua de mar sintética, el mecanismo de corrosión predominante es del tipo corrosión localizada en el proceso de ruido electroquímico, conforme a las correlaciones de variación máximas y mínimas de la desviación estándar entre la media cuadrática en corriente en el dominio del tiempo.
7. Las pendientes de los espectros de densidad de potencia en voltaje βV y en corriente βI , de ambas muestras de ánodos de magnesio en agua de mar sintética, conforme a los ensayos de ruido electroquímico en el dominio de las frecuencias, presentan variación de 1.4 a 2.5 [$V^2/Hz/década$] y de 0.0002 a 0.121 [$A^2/Hz/década$], respectivamente, las cuales no se ajustan a las correlaciones de variación máximas y mínimas para definir el tipo de corrosión presente en el proceso.

Recomendaciones o sugerencias

Se sugiere continuar con la investigación mediante la técnica de ruido electroquímico incrementando el número de muestras de ánodos de magnesio y el área de exposición de las probetas, así como utilizar arreglos alternos de celdas electroquímicas.

Referencias bibliográficas.

1. Norma Mexicana NMX- K-109-1997, “*Ánodos de Magnesio Empleados en Protección Catódica*”. Aprobada y publicada: Noviembre 11, 1997. Dirección General de Normas.
2. Norma de Referencia NRF-110-PEMEX-2010 “*ÁNODOS DE MAGNESIO*”, aprobada y publicada: Junio 28, 2010. Comité de Normalización de Petróleos Mexicanos y Organismos Subsidiarios de PEMEX.

3. F. J. Rodríguez G., *“Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión, Resistencia a la Polarización”*. Editor J. Genescá Ll., et al, México D.F., 2002. P: 28-39.
4. J. Genescá Ll., *“Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión, Técnica de Extrapolación de Tafel o de intersección”*. Editor J. Genescá Ll., et al, México D.F., 2002. P: 40-52.
5. J. Genescá Ll., J. Mendoza F., R. Duran R., Instituto Mexicano del Petróleo *“Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión, Espectroscopia de Impedancia Electroquímica en Corrosión”*. Editor J. Genescá Ll., et al, México D.F., 2002. P: 53-91.
6. J. M. Malo Tamayo y J. Uruchurtu Chavarín, Instituto de Investigaciones Eléctricas *“Técnicas Electroquímicas para El Control y Estudio de la Corrosión, La Técnica de Ruido Electroquímico para el Estudio de la Corrosión”*. Editor J. Genescá Ll., et al, México D.F., 2002. P: 93-117.
7. Standard Test Method for Laboratory *Evaluation of Magnesium Sacrificial Anode Test Specimens for Underground Applications*. ASTM G 97- 97.
8. Enrique Otero Huerta *“Corrosión y degradación de materiales”*, Ed. Síntesis. Madrid España, 1997.
9. José A. González Fernández, *“Control de la Corrosión Estudio y Medidas por Técnicas Electroquímicas”*, C.S.I.C. España, 1989.
10. Manual de Procedimientos de Ingeniería de Diseño. *Ingeniería de Corrosión*. SPCO GIP, PR-V-001 2002 Unidad de Normatividad Técnica UNT Subdirección de Tecnología y Desarrollo Profesional PEMEX PEP páginas, 6-12.
11. Ávila J., Genescá J., *“Más allá de la herrumbre III”*, 2^a ed., Fondo de Cultura Económica, México D.F. 1996.
12. G. García R. *“Influencia de la microestructura en una aleación de magnesio usada como ánodo de sacrificio”* Tesis de Licenciatura Facultad de química UNAM. 1994.
13. J. Ávila, J. Genescá, *“Más allá de la Herrumbre. II: La Lucha Contra la corrosión”*, La ciencia para todos, No. 79, Fondo de Cultura Económica, Segunda Edición, México D.F. 1977.

14. D. A. Jones, *"Principles and Prevention of Corrosion"*. Second Edition; PRENTICE Hall, UPPER Saddle River, NJ07458.1992
15. Y. M. Vong, Área Electroquímica, Depto. De Química, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa. W. López González, P. Rodríguez López, J. Ávila Mendoza, J. Genescá Llongueras. *"Tres métodos para evaluar una velocidad de corrosión"*. Ingeniería Hidráulica en México/ enero-abril de 1991. P: 21-35.
16. D. W. Shoesmith, Fuel WASTE Technology Brach, Atomic Energy of Canada Ltd. *"Kinetics of Aqueous Corrosion"*. ASM Handbook Corrosion V-13. Formerly Ninth Edition, Metals Handbook. P. 29-36.
17. EG&G PRINCENTON APPLIED RESEARCH. Analytical Instrument Division. APPLICATION NOTE CORR 1 P. 1-12, 1980.
18. G. W. Castellan. *"Fisicoquímica"* Fondo Educativo Interamericano, S. A. 2^{da} Edición 1975. P. 9.
19. R. H. Perry/C. H. Chilton *"Chemical Engineers Handbook"*. McGraw-Hill Chemical Engineering Series. Fith Edition, p. 127.
20. A. R. Denaro. *"Elementary Electrochemistry"*. Segunda edición. Butterwrths, p. 187-221 1976.
21. R. G. Kelly, J. R. Scully, D. W. Shoesmith, R. G. Buchheit. *"Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering"*. Eastern Hemisphere Distribution, Marcel Dekker AG, 2003.
22. S. H. Maron, C. F. Prutton, *"Fundamentos de Fisicoquímica"* Editorial Limusa-Willey S. A. 1973.
23. M. Stearn and A.L. Geary, *J. Electrochemical. Soc.*, 104,56 (1957).
24. M. Stern. *"Electrochemical Polarization, III Further Aspects of the Shape of Polarization Curves"*. JOURNAL OF ELECTROCHEMICAL SOCIETY, 104 (11), P. 645-650 1957.
25. Standard Practice for Calculation of Corrosion rates and Related Information from Electrochemical Measurements. ASTM G102 – 89. P 406-412, Current edition approved Feb. 24, 1989. Published May 1989. Annual Book of ASTM Standard, Vol 03.02.
26. F. Mansfeld. *"Polarization Resistance Measurements – Experimental Procedure and Evaluation of Test Data"*. Science Center Rockwell International, Thousand Osk, California P. 18-26.

27. M. Stern and A.L. Geary, *J. Electrochem. Soc.*, 104, 56 (1957).
28. J. M. Bastidas, S. Feliu y M. Morcillo. “*El método de la impedancia faradaica para el estudio de la corrosión. 1 Parte. Fundamentos teóricos*”. *Rev. Metal. Madrid*. 22(2), P.120-128, 1986.
29. D. D. Macdonald, “*Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy in Electrochemical and Corrosion Science. Techniques for Characterization of Electrodes and Electrochemical Process*”, Edited by Ravi Varma and J. R. Selman ISBN 0-471-82499-2 Copyright 1991, by John Wiley & Sons, Inc.
30. Standard Practice for Verification of Algorithm and equipment for Electrochemical Impedance Measurements. ASTM G 106- 89 (Reapproved 1999). Current edition approved Sept. 29, 1989. Published November 1989. Originally, feb. 1991.
31. R. M. Kerchner, G. F. Corcoran. “*Circuitos de Corriente Alterna*” compañía Editorial Continental S. A. de C V. Vigésimo primera impresión, feb. 1991.
32. R. Cottis & S. Turgoose, “*Electrochemical Impedance and Noise*”, Testing Made Easy: Barry C. Syrett Editor, Manchester 1999.
33. J. R. Scully, D. C. Silverman, and M. W. Kending, Editors. “*Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation*” ASTM Publication Code Number (PCN): 04-011990-27 (ASTM STP 1188. P. 173 – 191).
34. G. Song, A. Atrens, D. ST. John, X, Wu y J. Nairn. “*The Anodic Dissolution of Magnesium in Chloride and Sulphate Solution*” *Corrosion Science* 39 (10-11) p. 1981-2004, 1997.
35. J. R. Scully, D. C. Silverman, and M. W. Kending, Editors. “*Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation*” ASTM Publication Code Number (PCN): 04-011990-27 (ASTM STP 1188. P. 140- 153).
36. A. Sagüés. “*Equivalent Circuits Representing the Impedance of a Corroding Interface*” *Corrosion*, 44 (8) p 555-559, 1998.
37. A. A. Christensen & A. Hamnett. “*Techniques and Mechanisms in Electrochemistry*”. Introduction to modern electrochemistry. P. 1-23 Y 155-185.
38. I. Epelboin and M. Keddam. “*Faradaic Impedances: Diffusion Impedance and Reaction Impedance*”, *J. Electrochemical. Soc.* 117 (8), 1970.
39. J. L. Dawson and D. G. John. Corrosion and Protection Centre, University of Manchester Institute of Science and Technology, Sackville Street, Manchester (England), “*Diffusion Impedance-An Extended General Analysis*” *Journal Electroanal. Chem.* 110p. 37-47, 1980.

40. Research Solutions & Resources, [fecha de consulta 7-11 de enero 2013]
<http://www.consultrsr.com/resources/eis/index.htm>
41. D. C. Giancoli. *"Física, Principios con Aplicaciones"*. Prentice-Hall Hispanoamericana, S. A. Cuarta Edición 1997.
42. D. C. Silverman J. E. Carrico. "Electrochemical Impedance Technique- A Practical Tool for Corrosion Prediction". *Corrosion* 44 (5), 1988.
43. Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing. ASTM G 3 – 89 (Reapproved 1994).
44. J. Fidel Guadarrama M. *"Comportamiento Electroquímico de Ánodos de Magnesio en NaCl y CaSO₄·2H₂O-Mg(OH)₂"*. Tesis de Maestría, UNAM, México D.F. (2003).
45. V. Manuel García A. *"Corrosión del acero al carbono ASTM A-106 Gr. B en el sistema DEA-H₂O-H₂S en presencia de cloruros"*. Tesis de Maestría, UNAM, México D.F. (2003).
46. Javier Botana, Mariano Bárcena, Alvaro Aballe, *"Ruido Electroquímico Métodos de Análisis"*, Ed. SEPTEM Universidad de Cádiz, España, (2002).
47. J. M. Sanchez. A. *"Análisis de Ruido Electroquímico mediante el Exponente de Hurst y Ruido de Disparo"*. Tesis de Doctorado, Universidad de Cádiz, Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica. Cádiz España (2006).
48. J. L. Dawson, *Electrochemical Noise Measurement of for Corrosion Applications*, Ed. ASTM, West Conshohocken, EEUU, 1996, pp 3-35.
49. J. R. Kearns, D.A. Eden, M.R. y Affe, J.V. Fahey, D.L. Reichert Y D.C. Silverman, *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*, Ed: ASTM., West Conshoken EEUU, 1996, pp. 446-470.
50. R. A. Cottis. "Interpretation of Electrochemical Noise Data". *Corrosion*, Vol. 57
51. A. Aballe, "Avances en la evaluación de procesos corrosivos mediante ruido electroquímico. Aplicación de Wavelets". Tesis Doctoral. Universidad de Cádiz, Puerto Real, Junio de 2001.
52. J. Botana, M. Marcos y A. Aballe "Ruido Electroquímico. Métodos de Análisis." Editor: Septem Ediciones, Oviedo (2002). pp.1-128.
53. J. R. Kearns, J.R. Scully, P.R. Roberge, D.L. Reichert, J.L. Dawson (Editors). "Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications", Ed. ASTM STP 1277. West Conshohocken, PA ,U.S.A. (1996).pp. 1-476.

54. D. A. Eden, K. Hladky, D.G. John y J.L. Dawson. "EN – Simultaneous Monitoring of Potential and Current Noise Signals from corroding Electrodes". *Corrosion/86*, Houston, Texas. NACE, Paper n° 274 (1986).
55. Aballe, A. Bautista, U. Bertocci, y F. Huet. "Measurements of the Noise Resistance for Corrosion Applications". *Corrosion*, Vol. 57 (1) 2001. pp. 35-42.
56. F. Huet, U. Bertocci, C. Gabrielli y M. Keddam, Proc. Corrosion/97, advanced Monitoring and Analytical Techniques, New Orleans, EE.UU., 1997, NACE, p.11.
57. V. Brusamarello, A. Lago y C. V. Franco, *Corrosion* 56 (2000) 273.
58. D. J. Mills y S. Mabbutt, Proc. EMCR 2000, paper 145, Budapest, Hungria, 2000, EFC.
59. D. E. Williams, C. Wescott y M. Fleischmann, *J. Electrochemical. Soc* 132 (1985) 1796.
60. S. M. Moon y S.I. Pyun, *Corros. Sci.* 57 (1999) 546.
61. M. L. Benish, J. Sikora, B. Shaw, E. Sikora, M. Y. Affe, A. Krebs, G. Martinchek, Proc. Corrosion/98, paper 370, Houston, EE.UU., 1998, NACE.
62. I.A. Al-Zanki, Tesis Doctoral, University of Manchester, 1989.
63. S. Turgoose y R.A. Cottis. *Corrosion Testing Made Easy: "Electrochemical Impedance and Noise"*, Editor: Barry C. Syrett, Houston, U.S.A. NACE International, (1999) pp. 1-149.
64. F. Huet, U. Bertocci, C. Gabrielli y M. Keddam. "Noise Measurements in Corrosion". *CORROSION/97*, Research Topical Symposia, Part I – Advanced Monitoring and Analytical Techniques. New Orleans, Louisiana (1998), pp. 11-30.
65. R. A. Cottis. "Interpretation of Electrochemical Noise Data". *Corrosion*, Vol. 57 (3), (2001), pp. 265-285.
66. M.S. Al Ansari y R.A. Cottis, Proc. The 13th International Corrosion Congress, Vol 2, Clayton, Australia, 1996, Australian Corrosion Assoc., pp. 212/1-212/6.
67. X.D.Dai, R.L. Mortard, B. Joseph y D.C. Silverman, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 1256.
68. D. E. Williams, Proc. Electrochemical Corrosion Testing Ferrara, Italy ,1985, DECHEMA.
69. C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam y R. Oltra, *Corrosion* 46 (1990) 266

70. D.E. Williams, J. Stewart y P.H. Balkwill, *Corrosion. Sci.* 36 (1994) 1213.
71. K. Hladky y J.L. Dawson, *Corrosion. Sci.* 21 (1981) 317.
72. T. Mizuno y T. Fukuda, *Corrosion. Sci.* 38 (1996) 1085.
73. J.Chen y W.F. Bogaerts, *Corrosion. Sci.* 37 (1995) 1839.
74. R.A. Cottis y S. Turgoose, *Electrochemical Impedance and Noise–Corrosion Testing Made Easy*, NACE, Houston, EEUU, 1999.
75. D.A. Eden, *Proc. Corrosion/98*, paper 386, Houston, EE.UU., 1999, Nace.
76. C. Gabrielli, F.Huet y M. Keddam, *Electrochemical and Optical Techniques for the Study and Monitoring of Metallic Corrosion*, NATO ASI 203, Kluwer, Alemania, 1991, pp. 135-190.
77. A. Aballe, A. Bautista, U. Bertocci y F. Huet *Corrosion* 57 (1) (2001) 35.
78. P. R. Roberge, *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*, Ed. ASTM., West Conshohocken, EE.UU., 1996, pp. 142-156.
79. Legat y V. Doleèek, *J. Electrochemical Soc.* 142 (1995)1851.
80. B. Baroux, *Proc. 187th Society Meeting of the Electrochemical Society*, abs.134, Reno, EEUU, 1995, Electrochemical Society, Inc., p.226.
81. G.L. Edgemon. *“Design and Performance of Electrochemical Noise Corrosion Monitoring systems at the Hanford Site”*. *CORROSION/2004*, New Orleans, Louisiana. NACE, Paper nº 04448 (2004), pp. 1-7.
82. G.L. Edgemon, D.F. Wilson, G. Ganapathi. *“Development and Operation of an Electrochemical Noise Based Corrosion Monitoring System at Oak Ridge National Laboratory”*. *CORROSION/2004*, New Orleans, Louisiana. NACE, Paper nº 04449 (2004), pp. 1-21.
83. M. Bethancourt, F.J. Botana, M.J. Cano, R.M. Osuna and J.M. Sánchez-Amaya. *“Electrochemical Evaluation of a High Solid Coating in Acid Media”*. pp. 193- 201 Publicado en el Libro: *Simulation of Electrochemical Processes*, Ed. WIT Press. Mayo 2005.
84. F. Mansfeld, Z. Sun, C. H. Hsu. *“Electrochemical noise analysis (ENA) for active and pasive systems in chloride media”*. *Electrochemical Acta* 46 (2001) pp. 3651-3664.

85. F. Mansfeld, Z. Sun, C. H. Hsu and A. Naguib "Concerning trend removal in electrochemical noise measurements". *Corrosion Science* 43 (2001) pp. 341-352.
86. J. M. Sánchez-Amaya, F.J. Botana y M. Bethancourt. "Hurst Exponent on the study of Electrochemical Noise Measurements". *Corrosion*, Vol. 61 (11), (2005) pp.1050-1060.
87. A. A. El-Moneim. "Passivity and its Breakdown of Sintered NdFeB-Based Magnets in Chloride Containing Solution". *Corrosion Science* 46 (2004) pp. 2517-2532.
88. A. N. Rotwell y D.A. Eden. "Electrochemical noise measurements for field applications". *CORROSION/92*, Houston, Texas, U.S.A. NACE, paper 223 (1992).
89. U. Bertocci, F. Huet, *Corrosión* 51 (1995)131.
90. Gabrielli, F. Huet, y M. Keddam, *Electrochemical*, Acta 31 (1986) 1025.
91. U. Bertocci, C. Gabrielli, F. Huet, y M. Keddam, *J. Electrochemical. Soc.*144 (1997)
92. F. Mansfield y H. Xiao, *J. Electrochemical. Soc.* 140 (1993) 2205.
93. F. Mansfield y H. Xiao, *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*, Ed. ASTM, West Conshohocken, EEUU 1996, pp 59.
94. D.L. Reichert, *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*, Ed. ASTM, West Conshohocken, EE.UU. 1996, pp 79-89.
95. R.G. Kelly, M.E. Inman y J.L. Hudson, *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*, Ed. ASTM, West Conshohocken, EEUU 1996, pp 101-113.
96. Y.J. Tan, S. Bailey, B. Kinsella, *Corrosión* 55(5) (1999) 469.
97. R.A. Cottis, S. Turgoose y J. Mendoza-Flores, *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*, Ed. ASTM., West Conshohocken, EE.UU., 1996, pp. 93-100.
98. J. De Damborenea y B. Fernández, "Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications", Ed. ASTM, West Conshohocken, EE.UU. 1996, pp 398-410.
99. U. Bertocci, C. Gabrielli, F. Huet, y M. Keddam. "Noise Resistance applied to corrosion Measurements. I. Theoretical analysis", *Journal of the Electrochemical Society* 144 (1997) 31-37.

100. Aballe y F. Huet. "Noise Resistance applied to corrosion Measurements. VI. Partition of the current fluctuations between the electrodes". *Journal of the Electrochemical Society*, 149 (3), (2002) B89-B96.
101. J.M. Sanchez-Amaya, R.A. Cottis y F.J. Botana. "Shot Noise and Statistical Parameters for the Estimation of Corrosion Mechanisms" *Corrosion Science*, Vol. 47 (2005) pp. 3280-3299.
102. U. Bertocci, C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam y P. Rousseau. "Noise Resistance applied to corrosion Measurements. II. Experimental Tests", *Journal of the Electrochemical Society* 144 (1997) 37-43.
103. U. Bertocci, F. Huet y R.P. Nogueira. "Use of multiple reference electrodes in electrochemical noise measurements". *Corrosion*, 59 (7) (2003) pp. 629-634.
104. G.P. Bierwagen, V. Balbyshev, D. Mills y D. Tallman. "Fundamental Considerations on Electrochemical Noise Methods to Examine Corrosion Under Organic Coatings". En *Advances in Corrosion Protection by Organic Coatings II*. Pennington, New Jersey. Electrochemical Society (1994).
105. D.A. Eden y A.N Rothwell, Proc. Corrosion/92. Paper 292, Houston, EEUU, 1992, NACE.
106. D.A. Eden, *J. Electrochemical Soc* 141 (1994) p. 1402.
107. D.A. Eden, D.G. John y J.L. Dawson, Patente Internacional WO 87/02022, World Intellectual Property Organization, 1987.
108. F. Mansfield y Z. Sun, *Corrosion* 55 (10) (1999) 915.
109. L. Beaunier, J. Frydman, F. Huet, y M. Keddam, *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*, Ed. ASTM, West Conshohocken, EE.UU. 1996, pp 114-128.
110. Legat y V. Doleèek, *Corrosion* 51(4) (1995) 295.
111. C.A. Loto y R.A. Cottis, *Corrosión* 45 (1989) 136.
112. J. Uruchurtu, *Corrosión* 47(6) (1991) 472.
113. T.T. Lunt, S.T. Pride, J.R. Scully y J.L. Hudson, A.S. Mikhailov, *J. Electrochemical Soc.* 114 (1997) 1620.
114. P.C. Searson y J.L. Dawson, *J. Electrochemical Soc.* 135 (1988) 1903.

115. H. Greisiger y T. Schauer, Proc. Eurocorr`99, Aachen, Alemania, 1999, DECHEMA.
116. Legat y V.Doleèek, J. Electrochem. Soc. 142 (1995)1851. C.C. Lee, C.C. y F. Mansfeld, Corr. Sci. 40 (1998) 959.
117. M. Leban, V Dodecek y A. Legat. "Comparative Analysis of Electrochemical Noise Generated During Stress Corrosion Cracking of ASI 304 Stainless Steel". Corrosion, Vol. 56 (9) (2000), pp. 921-927.
118. D. A. Legat, M. Leban y Z. Bajt, "Corrosion processes of steel in concrete characterized by means of Electrochemical Noise". Electrochemical Acta, Vol 49 (204), pp. 2741-2751.
119. D. C. Silverman. "Corrosion Rate Estimation from Pseudo-Inductive, Electrochemical Impedance Response". Corrosión 45 (19), P 824-830, 1989.
120. T. Pajkossy. "Impedance of rough capacitive electrodes" Journal of electroanalytical Chemistry 364 (1994), p. 111-125

NOMENCLATURA UTILIZADA

Símbolo	Definición/Unidades	Símbolo	Definición/Unidades
Al	Aluminio	Mg(OH) ₂	Hidróxido de Magnesio
ASTM	American Society for Testing and Materials	Mn	Manganeso
A	Área expuesta de electrodo de trabajo	N	Número de datos totales en una serie temporal
α	Coefficiente de Simetría	n	Numero de electrones intercambiados
B	Constante de Stern y Geary (V/década)	NaCl	Cloruro de Sodio
b_a	Pendiente de Tafel anódica	NaSO ₄ · 10 H ₂ O	Sulfato de Sodio Hidratado
b_c	Pendiente de Tafel catódica	Ni	Níquel
β_a	Coefficiente de Tafel anódico (V/década)	η_a	Sobre potencial anódico (Volts)
β_c	Coefficiente de Tafel catódico (V/década)	η_c	Sobre potencial catódico (Volts)
C	Capacitancia (F/cm ²)	Ox	Agente Oxidante
CaSO ₄	Sulfato de Calcio	Pa	Peso atómico g/mol
CaCl ₂	Cloruro de Calcio	<i>P</i>	Índice de Picadura
C_{dl}	Capacitancia de doble capa (F/cm ²)	PSD	Densidad de potencia espectral
CE	Contra-electrodo o electrodo auxiliar	π	Símbolo matemático (=3.141592)
CPE	Elemento de fase constante ($mho \cdot cm^{-2} \cdot S^n$)	R	Resistencia (ohms)
C_O	Concentración de las especies oxidadas	<i>R</i>	Constante de los gases
C_R	Concentración de las especies reducidas	RE	Electrodo de referencia
Cu	Cobre	R_n	Resistencia de ruido
C_{dl}	Capacitancia de la doble capa (F/cm ²)	R_p	Resistencia a la polarización
D_O	Coefficiente de difusión de la especie oxidada	R_{pelic}	Resistencia de película (ohms-cm ²)
DC	Corriente directa	R_s	Resistencia del electrolito (ohms-cm ²)
D_R	Coefficiente de difusión de la especie reducida	R_{tc}	Resistencia de transferencia de carga (ohms-cm ²)
E	Voltaje (Volts)	SCE	Saturated Calomel Electrode (Electrodo de Calomel Saturado)
ΔE	Diferencia de potencial, V ($E_a - E_c$)	T	Temperatura absoluta (°K)
ΔI	Diferencia de corriente, A ($I_a - I_c$)	<i>T</i>	Periodo (segundos)
E_{corr}	Potencial de corrosión, (V)	T_m	Duración total de un registro temporal
EIE	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica	T1, 2, 3, 4	Tiempo (horas)
EIS	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	t	Tiempo (segundos)
EN	Ruido electroquímico	ϕ	Angulo de fase (grados)
ENM	Medida de Ruido Electroquímico	V	Voltaje (Volts)
f	Frecuencia (Hz)	V_{corr}	Velocidad de Corrosión (mpy)

Símbolo	Definición/Unidades		Símbolo	Definición/Unidades
F	Constante de Faraday Coulombios/eq.)	(96500	V_m	Amplitud máxima de voltaje $V(j\omega)$
F	Transformada de Fourier		$V(j\omega)$	Voltaje sinusoidal
FFT	Transformada Rápida de Fourier		WE	Electrodo de trabajo
$FeCl_3$	Cloruro Férrico		ω	Frecuencia angular (radianes/seg.)
Fe	Hierro		X_c	Reactancia capacitiva
$H(j\omega)$	Función de transferencia sinusoidal		X_L	Reactancia inductiva
I	Corriente (A)		x	Variable correspondiente a una señal genérica
$I(j\omega)$	Corriente sinusoidal		x_{rms}	Media cuadrática de x
I_m	Amplitud máxima de la corriente		x^2	Varianza
i	Densidad de corriente neta (mA/cm ²)		X_n	Media aritmética de un registro temporal
IL	Índice de Localización		Y	Admitancia (1/Ω=Siemens)
i_0	Densidad de corriente de intercambio o de equilibrio (mA/cm ²)		Z	Impedancia (ohms)
i_{corr}	Densidad de corriente de corrosión (mA/cm ²)		Z'	Componente real de impedancia (ohms-cm ²)
-j	Notación de números complejos $\sqrt{-1}$		Z_n	Zinc
log f	Logaritmo base diez de la frecuencia		Zn	Impedancia de ruido electroquímico
k	Constante de velocidad de reacción		Z_w	Impedancia Warburg
KCl	Cloruro de Potasio		σ_x	Desviación estándar de x
KBr	Bromuro de Potasio		Ψ_x	PSD de x
L	Inductancia (Henris)		Z''	Componente imaginaria de la Impedancia (ohms-cm ²)
M	Cationes desprendidos		Z_R	Impedancia reactiva
MA y MB	Muestras de ánodos de Mg		Z	Módulo de impedancia (ohms-cm ²)
MEM	Método de la Máxima Entropía			
$MgCl_2$	Cloruro de Magnesio			
Mg	Magnesio			