



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA



**“EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN DE TRES SISTEMAS Cu-Pb EN
SOLUCIÓN DE SULFATO DE SODIO 0.05 M”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO**

PRESENTA

DELGADO VARGAS CÉSAR IRVING

MÉXICO, CDMX 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

*---Si consigo ver más lejos es porque
he conseguido auparme a hombros
de gigantes---*

Isaac Newton.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar doy gracias a dios por haberme dado fuerza, energía, inteligencia y sabiduría durante toda carrera para ir superando los obstáculos que se fueron presentando.

Agradezco a la UNAM por formarme y ser parte de ella. Su escudo lo llevo tatuado en mi corazón al igual que el de mi H. Facultad de Química. Siempre honraré su nombre.

Al Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez. Por su paciencia y tiempo en la elaboración de este proyecto.

A la M en I Paola Roncagliolo Barrera por toda su ayuda y orientación a lo largo de este trabajo.

Al maestro Carlos Rodríguez Rivera. Por siempre facilitarme el acceso al laboratorio y cuando tuve alguna duda.

Al CONACyT por su apoyo brindado al proyecto No. 239938 "Estudio electroquímico de la corrosión atmosférica de metales de interés artístico e histórico.

En general a todos los profesores de la carrera por compartir su conocimiento.

ÍNDICE

RESUMEN	6
HIPÓTESIS	7
OBJETIVOS	7
INTRODUCCIÓN	8
CAPÍTULO	13
1	13
MARCO TEÓRICO	13
1. Corrosión	14
1.1 Bronce	16
1.3 Bronce escultórico	17
1.4 Tipos de corrosión	17
1.4.2. Corrosión localizada	18
1.4.3 Corrosión atmosférica	18
1.5 Corrosión en esculturas	19
1.6 Técnicas electroquímicas.	20
1.6.2 Curvas de polarización	20
1.6.3 Resistencia a la polarización	22
1.6.4 Espectroscopia de impedancia electroquímica	23
1.6.5 Concepto de circuito equivalente.	29
1.6.6 Elemento de fase constante.	30
METODOLOGÍA	31
EXPERIMENTAL	31
2.1 Preparación de la muestra	32
2.2 Preparación de solución	32

2.3	Evaluación electroquímica	33
2.3.1	Preparación	33
2.3.2	Resistencia a la polarización	33
2.3.3	Curvas de polarización potenciodinámicas	34
2.3.4	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	34
2.3.5	Contaminación superficial con sulfuro de amonio 0.07% m/v	34
Resultados y		35
Análisis de Resultados		35
3.- Resultados y análisis de resultados		36
3.1 Análisis Químico		36
3.2 Análisis metalográfico		37
3.3 Evaluación electroquímica		39
3.3.1	Monitoreo del potencial de corrosión	39
3.3.2	Curvas de polarización	42
3.3.3	Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)	45
3.3.4	Impedancia vs tiempo	51
4. CONCLUSIONES		56
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS		57

RESUMEN

El cobre se ha empleado tanto puro como en sus aleaciones para diversos fines industriales o artísticos, de forma particular en la elaboración de esculturas gracias a sus propiedades de ser fácilmente deformado. En estas se han usado aleaciones de Cu-Sn-Zn y se les agrega plomo para facilitar el llenado del molde. En fechas recientes se ha estudiado que algunas esculturas son especialmente ricas en plomo, sin embargo, estudios serios de la corrosión en este tipo de sistemas no se tienen en la literatura.

El objetivo de este trabajo es evaluar desde el punto de vista electroquímico 3 sistemas Cu-Pb en solución de sulfato de sodio 0.05M misma solución que simula un ambiente de tipo industrial. Determinar la morfología y velocidad de corrosión del sistema Cu-Pb evaluado en solución de sulfatos empleando técnicas electroquímicas. Determinación de la velocidad de corrosión para el mismo sistema en presencia de sulfuros evaluado en solución de sulfatos así como determinar la protección anticorrosiva de una capa de sulfuro de cobre sobre el sistema bajo estudio en solución de sulfatos.

Las técnicas electroquímicas se han usado para evaluar el grado de corrosión y la velocidad a la cual ocurre el ataque en sistemas metálicos. Para este trabajo se realizó potencial de corrosión contra tiempo, resistencia a la polarización, extrapolación de Tafel y espectroscopia de impedancia electroquímica contra tiempo, llevando a cabo esto para 3 sistemas Cu-Pb con diferente contenido de plomo. Todas las pruebas se realizaron con un Potenciostato-Galvanostato Gill AC.

HIPÓTESIS

Las películas delgadas de sulfuro de cobre sobre el sistema Cu-Pb no presentan propiedades protectoras anticorrosivas.

OBJETIVOS

- 1) Determinar la morfología y velocidad de corrosión del sistema Cu-Pb evaluado en solución de sulfato de sodio 0.05M empleando técnicas electroquímicas.
- 2) Determinar la velocidad de corrosión del sistema Cu-Pb oxidado con sulfuro de amonio simulando una atmósfera industrial, en solución de sulfato de sodio 0.05 M empleando técnicas electroquímicas.
- 3) Determinar la protección anticorrosiva de una capa de sulfuro de cobre sobre el sistema Cu-Pb en solución de sulfato de sodio 0.05M.

INTRODUCCIÓN



Figura 1.1“El caballito”, estatua ecuestre de bronce construida en honor de Carlos IV de España diseñada por Manuel Tolsá ubicada en la Plaza Manuel Tolsá, CDMX. [1]

INTRODUCCIÓN

A lo largo de la historia de la humanidad, el hombre siempre ha encontrado nuevos avances tecnológicos, los cuales permiten tener hoy en día una vida con mayores facilidades. Dentro de los avances tecnológicos, por lo que respecta a los materiales, se han producido diversos tipos, unos con fines industriales, militar o bien para uso civil, algunos se encuentran de forma implícita en artículos que hoy usamos en nuestra vida cotidiana.

Se puede ver que dentro del crecimiento de las grandes urbes son empleadas enormes cantidades de materiales, por ejemplo, metales para la construcción de escuelas, hospitales, centros comerciales entre otros inmuebles.

Al tener diversos metales que se emplean para una infinidad de cosas, también se tienen que enfrentar diversos problemas que hay que solucionar para el buen funcionamiento de los mismos, así como para asegurar una vida útil prolongada, es decir, en condiciones óptimas para que el material desempeñe las funciones para las cuales fue diseñado.

Dentro de esta gama de problemas que se tienen que enfrentar se encuentra la corrosión de metales.

No obstante, la corrosión es algo que se puede prevenir o bien retardar en nuestros metales de interés.

Dentro de los metales que se encuentran expuestos a la corrosión atmosférica se pueden encontrar obras de arte, es decir, esculturas, las cuales suelen ser de bronce, este metal es elegido por los artistas ya que presenta propiedades de interés, como ser fácilmente deformable, lo cual es de gran ayuda para elaborar esculturas, las cuales llegan a ser íconos representativos de la Ciudad de México.

Durante muchos años, los bronce se han empleado para la elaboración de esculturas así como de patrimonio cultural e histórico, debido a las propiedades que presenta este metal. *El Caballito* es una estatua de bronce en honor al rey Carlos IV de España. Fue diseñada por el escultor y arquitecto Manuel Tolsá y se

encuentra en la plaza que lleva el nombre de su autor en el Centro Histórico de la Ciudad de México.

En un diario de circulación nacional el martes 24 de septiembre a las 15:24 se publicó la siguiente información:

César Moheno, secretario técnico del INAH, advirtió que la intervención a la escultura ha sido muy agresiva y presenta daños que podrían ser irreversibles. La restauración que el Fideicomiso del Centro Histórico inició en la escultura del rey Carlos IV, conocida como *El Caballito*, obra del escultor Manuel Tolsá, ha afectado un 35% de la obra y los daños, probablemente, sean irreversibles.

Así lo dio a conocer hoy César Moheno, secretario técnico del INAH durante la presentación de la XXV edición de la Feria del Libro de Antropología e Historia. Durante la conferencia, realizada en el Museo Nacional de Antropología, el historiador señaló que, de acuerdo a un dictamen previo ejecutado por restauradores de la Coordinación Nacional de Conservación del Patrimonio Cultural, los tratamientos realizados a la escultura son inadecuados, ya que "se está haciendo una limpieza total, con un método sumamente agresivo, ácido nítrico al 30%, lo que elimina la pátina que ha protegido de manera natural al metal original desde su creación".

Añadió que las fotografías y el informe recabado durante la visita de inspección que especialistas de la Coordinación Nacional de Monumentos Históricos realizaron el viernes pasado al sitio, muestran numerosas manchas y escurrimientos, lo que refleja una mala ejecución del procedimiento de restauración. "El método parece estar generando reacciones en la aleación del bronce, que en ningún momento debería tener el aspecto cobrizo que se puede ver en las diversas imágenes, y que se pudo constatar durante la inspección del pasado viernes", dijo.

Además de tratarse de una intervención dañina, Moheno confirmó que los trabajos de restauración en esta escultura se iniciaron sin que se tuvieran los permisos correspondientes. Indicó que el Fideicomiso del Centro Histórico ingresó ante la Coordinación de Monumentos Históricos una solicitud para intervenir la plaza donde se encuentra la escultura, en la calle de Tacuba, en el centro histórico, para el

mejoramiento de pavimento y mobiliario urbano, más no de la escultura. "Hasta hace unas horas recibimos una solicitud para intervenir esa escultura", comentó Moheno, cinco días después de que la obra comenzó a ser intervenida.

Desde que comenzaron los trabajos de intervención en la estatua, historiadores y especialistas en conservación demandaron detener la obra debido a las afectaciones que se le estaba produciendo a uno de los monumentos más emblemáticos de la ciudad de México.

La estatua de *El Caballito*, fue realizada en 1795 por deseo expreso y con recursos del virrey don Melchor de la Grúa Talamantes, marqués de Branciforte (1794-1798), y originalmente debía colocarse en el centro de la Plaza de Armas de la capital de la Nueva España.

La estatua fue colocada en el Zócalo el 9 de diciembre de 1803 y en 1824 fue trasladada a la Universidad de México. Años después, se colocó en la esquina de Paseo de la Reforma y Bucareli, donde permaneció por más de 120 años, hasta que en 1979 fue llevada a la calle de Tacuba, frente al Palacio de Minería y el Museo Nacional de Arte, donde se encuentra hoy en día en exposición a los visitantes de la CDMX.[4]

Para fines escultóricos se han empleado bronce, pero también se emplearon aleaciones y mezclas metálicas que son variaciones sobre el llamado "bronce escultórico". Un ejemplo de estas variaciones es la aleación Keller (79-82% Cu, 2-4% Sn, 6-8% Pb, 7-10% Zn) que se empleó a finales del siglo XVIII y durante el siglo XIX. Se han encontrado esculturas que fueron fabricadas con cobre con pequeñas adiciones de plomo y que se encuentran expuestas a la atmósfera de la Ciudad de México. La conservación de esculturas de Cu-Pb ha llevado a que recientemente se haya visto la necesidad de que se estudie la corrosión de éstas en un ambiente urbano, como la Ciudad de México, pero también en presencia de sulfuros, ya que el cobre es un metal que es especialmente susceptible al ataque por sulfuros. La evaluación en presencia de iones sulfato se ha reportado en la literatura como

representativa de un ambiente urbano, pues la combustión resulta en formación de esos iones (S^- , SO_4).

La baja concentración garantiza la conductividad eléctrica al tiempo que simula condiciones urbanas de la Ciudad de México.

CAPÍTULO

1

MARCO TEÓRICO

1. Corrosión

La corrosión es un fenómeno que degrada los materiales de manera gradual, representada por un proceso electroquímico de oxidación, donde el metal regresa a su forma o condición original, es decir, como fue encontrado en la naturaleza antes de que el hombre lo transformara para su uso. A su vez se puede encontrar que la corrosión ataca en diversas formas a los metales. Hay varios tipos de corrosión, y la atmosférica es una de las más comunes que hoy en día se combaten para tener un máximo tiempo de vida útil de los materiales.

Figura 1.1 obra de arte exhibida en reconocido museo en EUA, pieza que en un futuro podría presentar corrosión si no se le atendiera con el adecuado mantenimiento.



Figura 1.1 Heracles arquero en Nueva York, Metropolitan Museum [3]

En forma adicional, se sabe que los metales pueden presentar diferentes velocidades de corrosión dependiendo directamente si se encuentran ubicados en zonas marinas o en zonas urbanas, ya que es bien conocido que uno de los medios más corrosivos es el agua de mar; entre algunos factores que aceleran o retrasan

la corrosión se puede encontrar que el incremento de temperatura influye o bien la acidez del agua podría modificar las velocidades de corrosión que se reportan.

Por otro lado, se tienen medidas para retrasar el proceso de corrosión en los metales de interés. Por ejemplo, mediante la aplicación de películas protectoras aplicadas al metal, como recubrimientos o pinturas, que además de proteger aportan estética, el efecto de estas películas protectoras es impedir que el metal desnudo se encuentre expuesto al medio.

Es de importante darle el peso necesario a la corrosión, ya que ésta anualmente produce pérdidas de material, las cuales al final se transforman en dinero.

Esto es aplicable para todos los metales, sin importar en que parte del planeta se encuentren.

De ahí que la corrosión debe ser un punto que nunca se debe de perder de vista y sobre todo tomar cartas en el asunto para resolver esta problemática.

1.1 Corrosión metálica.

En primera instancia se sabe que la corrosión en metales se da de manera atmosférica, subterránea o inmersa en el agua.

Se conoce que la corrosión es ocasionada debido a un flujo de electricidad ya sea de un metal a otro o bien a algún receptor, incluso podría darse de una parte de la superficie del metal a otra parte del mismo metal.

En forma adicional se puede mencionar que se debe contar con un electrolito, el cual va a ser el medio por el cual circule el flujo de corriente antes mencionado; si bien el electrolito contiene iones para transportar la carga eléctrica, la cual circula de la parte negativa a la parte positiva.

Para el caso específico de la corrosión electroquímica se debe colocar el material en inmersión en el electrolito previamente seleccionado.

En cuanto a corrosión atmosférica, se toma en cuenta el oxígeno presente en la atmósfera, que a su vez pudieran formar películas sobre el metal.

En la figura 1.3 se aprecia una escultura expuesta al ambiente. Es importante conocer que contaminantes tiene la atmósfera en la cual está inmerso el metal de interés, ya que estos contaminantes son factores que afectan directamente en el tema de corrosión, esto da pauta a clasificar las atmósferas, ya que no es lo mismo estar en zonas marinas que en zonas donde no hay costa.



Figura 1.3 Woody Allen por Vicente Santarúa, esculturas de Oviedo en la calle de las Milicias Nacionales, Oviedo España 2003. [4]

1.1 Bronce

El bronce surge desde la antigüedad y es una de las primeras aleaciones desarrolladas por el hombre hace alrededor de 2000 años.

Fue empleado para la elaboración de monedas, armas, herramientas, joyería y ornamentas.

En las civilizaciones antiguas como en Egipto, Asia menor, China, sureste de Europa, Chipre, Creta y América del sur se revolucionó la forma de vida de la humanidad.

Tal fue el auge que tuvo, que se nombró incluso la era del bronce en honor a tan diversos usos que presentaba.

Esta aleación es de tono ligeramente rojizo y es un metal con una densidad de 8.89g/cm^3 . Es un excelente conductor del calor y de la electricidad; dentro de sus propiedades mecánicas más destacables se encuentra la ductilidad.

Dado que el bronce presenta una alta capacidad de ser deformado y buena resistencia a la corrosión, y con la adición de fósforo se incrementa la dureza y la resistencia a la fatiga, por lo que puede ser empleado en esculturas.

1.3 Bronce escultórico

Las esculturas de bronce son típicas desde el arte antiguo. Siendo las principales propiedades del bronce la dureza y la ductilidad, con pequeñas expansiones durante su proceso de solidificación. Para elaborar desde pequeñas estatuillas hasta grandes esculturas, se empleó el método de cera perdida.

En la literatura se encuentran infinidad de clases de bronce, dado esta situación se denomina “copper alloys” a toda la gama de aleaciones.

Se puede hablar de una clasificación, dentro de la cual se encuentra el bronce alfa con un máximo de 5% de estaño, el cual es empleado para la fabricación de monedas entre otras aplicaciones de carácter industrial.

De manera general, los bronce empleados para la fabricación de esculturas históricas son diferentes en cuanto a su composición, esto probablemente pueda deberse a que las personas encargadas de hacer la fusión empleaban el metal que tenían a la mano.

1.4 Tipos de corrosión

La corrosión puede ser localizada o uniforme dentro de la localizada un ejemplo sería Picaduras. En tanto que en la corrosión uniforme un ejemplo sería la atmosférica. Solo por mencionar algunos ejemplos.

Existen varios tipos de clasificaciones: según la morfología, húmeda o seca, por el mecanismo de acción, etc. A continuación, se presentan algunas de estas.

1.4.1. Corrosion uniforme

Este tipo de corrosión va surtiendo efecto sobre el metal haciéndolo más pequeño, es decir, hay pérdida de materia. Regularmente es aplicable a estructuras y la forma más adecuada de proteger es con protección catódica.

1.4.2. Corrosión localizada

Este tipo de corrosión es identificada en cierta parte del metal o bien de la estructura dado que hay presencia de cavidades en la superficie del metal estos son el resultado de una severa corrosión localizada o bien también es llamado ataque selectivo.

El primer paso para la prevención consiste en hacer una selección adecuada de material, de manera subsecuente hacer un diseño tal que no permita estancamiento de electrolito o bien humedecimiento de la superficie del metal de forma que la superficie se encuentre seca.

Dada la poca pérdida de peso, podría pensarse que el ataque es poco importante, sin embargo, cuando la corrosión atraviesa la pared de un contenedor o adelgazar demasiado la pared de una tubería, existen serios riesgos de derrames e impacto ecológico.

1.4.3 Corrosión atmosférica

Se presenta en estructuras expuestas al aire libre como en edificios, autos, barcos entre otros. Es conveniente estudiarla debido al costo inmenso que esta llega a cobrar. De tal forma que la corrosión atmosférica es un complejo proceso electroquímico.

Para este tipo de corrosión, un papel muy importante es la ubicación geográfica, para lo cual se cuenta con la siguiente clasificación:

-Rural

-Urbana

- Ártica
- Tropical
 - Seco
 - Húmedo
- Industrial
- Marina

Presentando menos problemas en lo que a corrosión atmosférica se refiere las zonas denominadas rurales. Mientras que en las zonas industriales se enfrentarán diversos problemas debido a los contaminantes que se encuentran en la atmósfera. Por lo que respecta a los ambientes marinos, los metales son susceptibles al ataque por cloruros provenientes del agua de mar y el ataque es inversamente proporcional a la distancia que hay con la costa.

En otras palabras, las condiciones climáticas locales son un importante factor en la velocidad de corrosión del metal.

1.5 Corrosión en esculturas

Como es bien sabido, las esculturas de metal forman parte de la historia, la cual se encuentra estrechamente entrelazada con la historia del hombre, estas esculturas pueden estar relacionadas al patrimonio de la humanidad o algunas son obras maestras de alto valor artístico y urbanístico tal que llegan a ser íconos para el lugar donde son puestas en exhibición.

Las esculturas de metal suelen permanecer expuestas al aire libre o bien dentro de algunos museos o recintos históricos, el tiempo de vida útil que tenga la escultura, estará dado por su composición, así como su mantenimiento en tiempo y forma a lo largo de su exhibición con el objetivo de prolongar su vida útil.

De manera general las esculturas de metal expuestas en espacios públicos son las base cobre, encontrándose una menor cantidad de piezas de plomo o base hierro.

Las esculturas están expuestas al ambiente, el cual provoca daños como corrosión y fisuras, estos daños harían necesario el remplazo de las esculturas si ya no es posible restaurarlas.

La escultura puede tener daños por corrosión debido a factores como un diseño inadecuado, por una mala elección de materiales o bien por un mantenimiento incorrecto.

La mejor forma de hacer extensa la vida útil de una escultura es mantener la superficie protegida, con el fin de retardar la aparición de productos de corrosión. Incluso cuando los daños ya estén avanzados y resulte en una costosa inversión.

1.6 Técnicas electroquímicas.

Las técnicas electroquímicas se han empleado de manera habitual para el estudio de la corrosión ya que arrojan información que resulta muy importante para combatir este problema. Las técnicas electroquímicas son de gran ayuda en determinar qué es lo que le está ocurriendo al metal en un tiempo dado. Dentro de las técnicas electroquímicas se encuentran las curvas de polarización, la resistencia a la polarización, y espectroscopía de impedancia electroquímica.

1.6.2 Curvas de polarización

Las curvas de polarización potencioestáticas son elaboradas a partir del uso de un potencioestato el cual abastecerá la corriente necesaria para sacar del estado estacionario al electrodo de trabajo. En esta técnica el objetivo es polarizar el sistema. Se hará una aplicación de sobrepotencial dentro del rango de potencial (η) establecido y a partir del potencial estacionario. Cabe definir que el potencial estacionario es cuando no hay variaciones de potencial en función del tiempo. Este barrido se lleva a cabo tanto en la parte catódica como en la parte anódica. Los datos que este ensayo irá arrojando se van a ubicar en gráficas de E (mV) vs $\log i$ (mA/cm²). Al usar la escala en logaritmo ayuda a visualizar la relación lineal que hay entre la densidad de corriente y el sobrepotencial que se efectúa. En la figura 2.1 se aprecia una típica curva de polarización. No se debe de perder de vista que datos como las pendientes ayudarán a llevar a cabo la técnica de manera satisfactoria. Al

aplicarse el método de extrapolación de Tafel, se simplifican las cosas ya que es posible obtener las pendientes de forma gráfica.

El método de extrapolación de Tafel comprende trazar una línea recta que sea tangente a la curva anódica y otra a la catódica.

De forma gráfica se puede leer un valor de potencial de corrosión (E_{corr}) y un valor de intensidad de corriente de corrosión (I_{corr}).

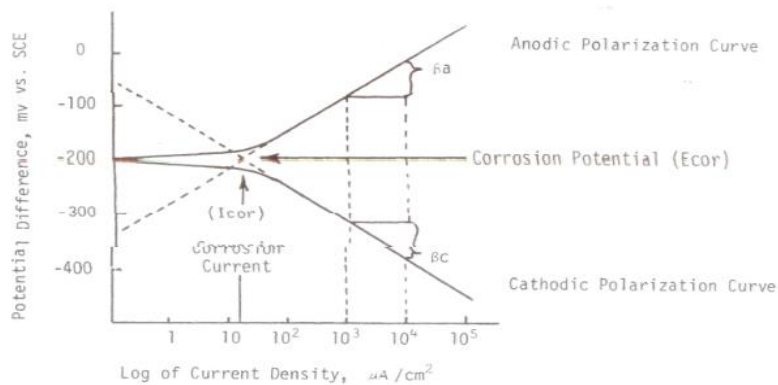


Figura 2.1 Curvas de polarización catódica y anódica respectivamente [7].

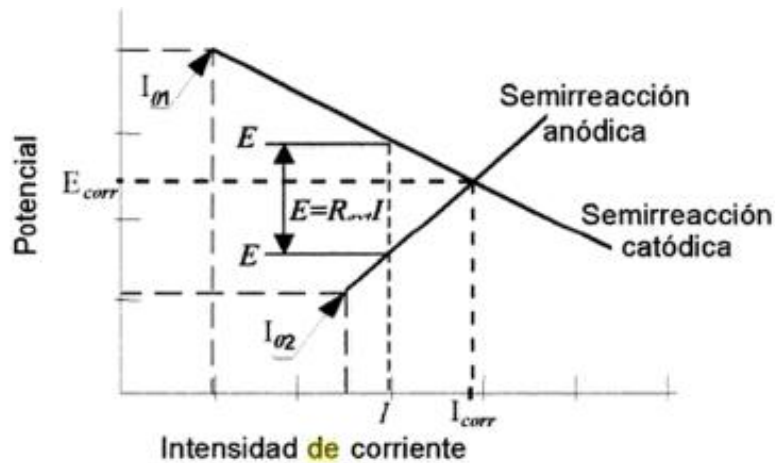


Figura 2.2 Diagrama de Evans [5]

En la figura 2.2 se aprecian las pendientes obtenidas de dicha técnica.

La corrosión tendrá lugar cuando se registra la densidad de corriente aplicada y se grafica contra la diferencia de potencial. Con el valor de i_{corr} es posible conocer la velocidad de corrosión.

Se puede decir que la parte anódica y catódica son independientes una de la otra. La extrapolación de la parte anódica y la extrapolación de la parte catódica convergen en un punto a partir del cual podemos leer valores de i_{corr} . Y E_{corr} tal como se muestra en la figura 2.2. Valores que son útiles si se desea calcular la velocidad de corrosión.

1.6.3 Resistencia a la polarización

La resistencia a la polarización (R_p) fue propuesto por los científicos Stern y Geary y gráficamente se define como la pendiente del potencial contra densidad de corriente. Esta proposición tiene gran semejanza con la Ley de Ohm. Para llevar a cabo los cálculos de esta pendiente se emplea la siguiente ecuación:

$$R_p = \left(\frac{dE}{di} \right) \quad [8]$$

Donde R_p está relacionado con densidad de corriente tal que:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad [8]$$

Así, la velocidad de corrosión de un determinado material en un circuito abierto puede ser calculada a partir de los datos electroquímicos y es aquí cuando entra la ecuación de Stern –Geary.

Y también se tiene que:

$$B = \frac{(b_a)(b_c)}{(2.303 (b_a + b_c))} \quad [8]$$

Donde b_a representa la pendiente anódica y b_c representa la pendiente catódica.

En la ecuación que proponen Stern y Geary relacionan la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) con la resistencia a la polarización y se establece que la diferencia de potencial entre 2 puntos resulta en un flujo de corriente limitado porque hay una resistencia.

Deberá haber siempre un comportamiento Tafeliano en nuestro sistema electroquímico, para poder usar la ecuación que propusieron Stern y Geary.

La resistencia a la polarización es de suma importancia y es también conocida como polarización lineal (LPR). Las mediciones asumen una relación lineal de potencial contra densidad de corriente. Esta técnica solo es aplicable cuando hay una corrosión uniforme, cuando el mecanismo de corrosión no cambia durante la práctica y cuando no ocurre ninguna reacción más que la de corrosión.

1.6.4 Espectroscopia de impedancia electroquímica

Esta técnica surge en los años 60's en París, Francia y fue desarrollada por Epelboin y sus colegas, quienes la usaron en un amplio número de aplicaciones dentro de los campos de la electroquímica, incluidos por supuesto corrosión e inhibidores.

Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) por sus siglas en inglés es una técnica electroquímica que es un tanto diferente a las anteriores en cuanto a las propiedades electrodo – electrolito del sistema, ya que se encuentran evaluadas como función de la frecuencia de una pequeña señal la cual es aplicada en un punto de trabajo fijo, es decir, se basa en el uso de una señal eléctrica alterna que es aplicada a un electrodo, registrando la señal de respuesta correspondiente.

La respuesta que se obtiene en un ensayo de EIS, es la señal de salida entre la señal de entrada aplicada. Es una técnica basada en impedancia que presenta el sistema a la señal eléctrica impuesta.

El procedimiento experimental comúnmente empleado, es la aplicación de una pequeña señal de potencial alterno a un electrodo, y se mide su respuesta en corriente a diferentes frecuencias. Así el equipo electrónico usado, procesa las mediciones de potencial y corriente, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. A la relación que hay entre la impedancia y frecuencia se le denomina espectro de impedancias.

Esta técnica electroquímica se ha demostrado que es un método eficaz y exacto por medir velocidades de corrosión, como ventaja esta técnica tiene la posibilidad de usar una pequeña amplitud de señal sin perturbar las propiedades que son medidas.

En la EIS generalmente se aplica un barrido de frecuencias de 10^6 Hz a 10^{-4} Hz obteniéndose un espectro de impedancias, con una amplitud de 5 a 50 mV. Esta técnica permite trabajar en ambientes con conductividad baja o variable. Debido al

tamaño de la señal de excitación, se espera que la respuesta del sistema sea pseudolineal, donde la respuesta en corriente será sinusoidal a la misma frecuencia y diferente ángulo de fase.

En términos matemáticos, la impedancia es una función de transferencia que relaciona la respuesta con la perturbación al sistema. Esta función de transferencia solamente puede llegar a ser una impedancia cuando se cumplen las siguientes condiciones:

- Causalidad: La respuesta del sistema debe ser consecuencia exclusiva de la perturbación aplicada.
- Linealidad: la relación entre la perturbación y la respuesta es independiente de la magnitud de la perturbación.
- Estabilidad: el sistema regresa a su estado inicial después de la aplicación de la perturbación.
- Finita: el valor de la impedancia debe ser finita cuando la frecuencia se aproxime a 0 y ∞ , y ser continua y finita valuada en todas las frecuencias intermedias.

Antes de intentar modelar un espectro de impedancias, se debe asegurar que los espectros son válidos.

Cuando una onda seno es usada en una perturbación, la relación entre corriente y voltaje aplicado puede ser caracterizada por los ángulos de fases y las amplitudes del voltaje y la corriente

El equipo empleado para llevar a la práctica esta técnica consta de un analizador de frecuencias, un espectro analizador en combinación con un dispositivo de regulación digital para interconectar la celda electroquímica y un computadora con software apropiado para la recolección y análisis de los datos de impedancia experimental obtenidos.

Una imagen de lo antes descrito se observa en la figura 2.3.

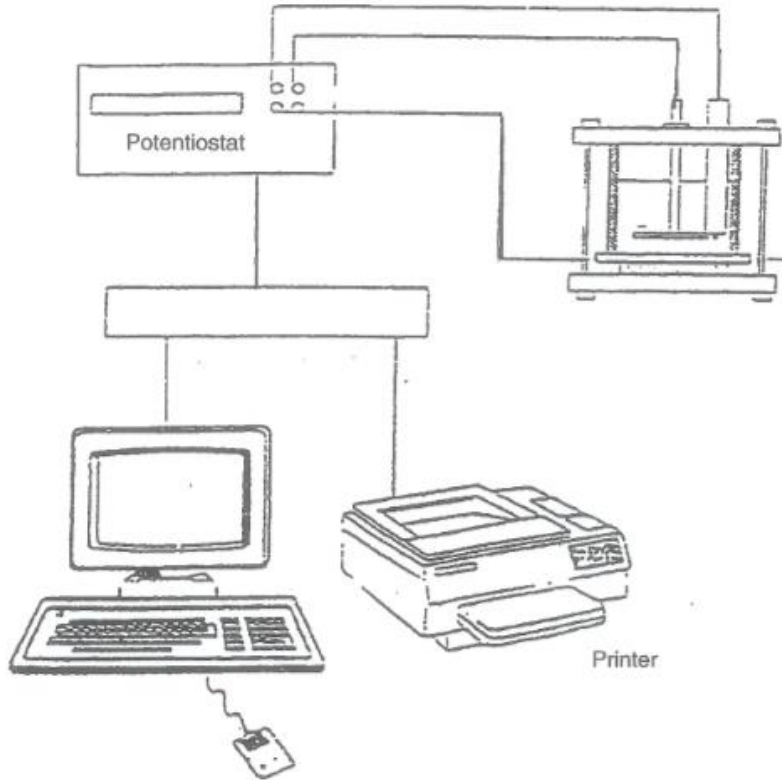


Figura 2.3 Esquema experimental para la obtención de datos EIS[6]

Gracias al gran progreso que ha tenido la tecnología hoy se cuenta con hardware y software muy útil para recolección y análisis de datos de EIS, en consecuencia EIS es una herramienta de gran aporte para la evaluación de una amplia gama de sistemas de corrosión.

Ahora bien, el gráfico de Nyquist conocido también como gráfico en el plano complejo y corresponde a graficar Z' vs Z'' , donde Z' es la impedancia real y Z'' es la impedancia en el plano imaginario. En la figura 2.4 se presenta un típico diagrama de Nyquist. En este tipo de ensayos electroquímicos se obtienen valores de impedancia para cada valor de frecuencia obteniéndose un diagrama de Nyquist figura 2.4 donde cada uno de los puntos de este diagrama representa la impedancia a la frecuencia correspondiente.

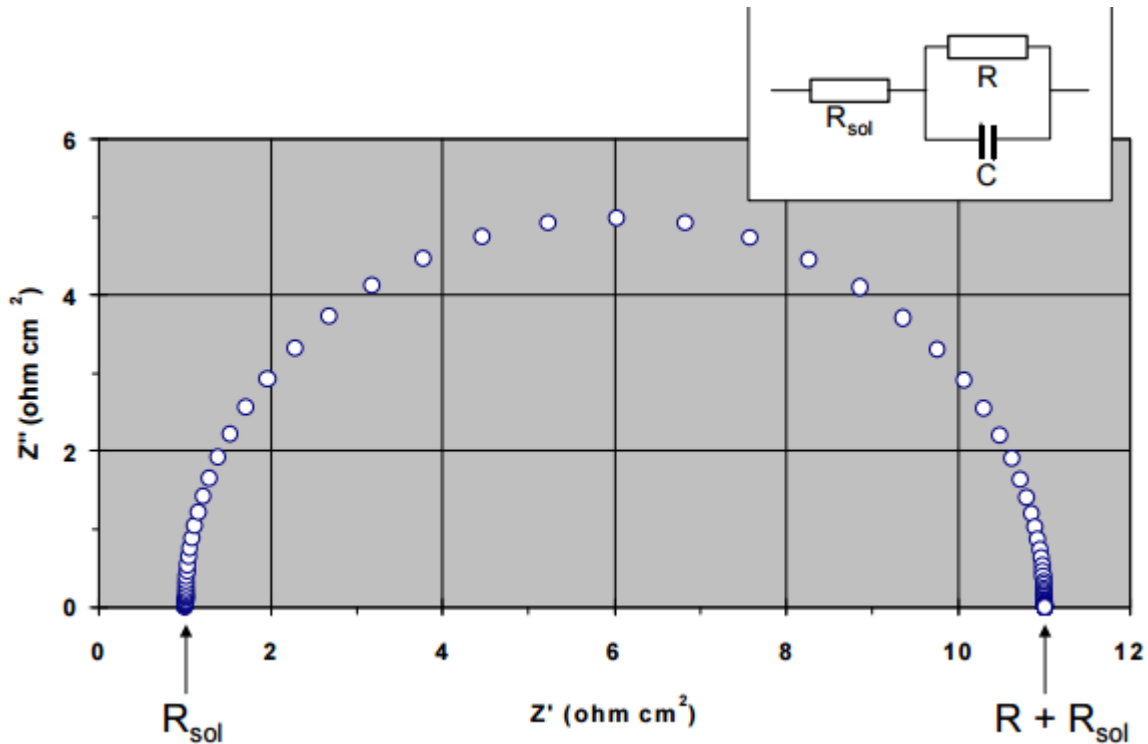


Figura 2.4 Componentes real (Z') e imaginario (Z'') de la impedancia total (Z) para un circuito en paralelo resistencia (R) – capacitancia (C), considera la resistencia de la solución (R_{sol}), a diferentes frecuencias ($R_{\text{sol}}= 1 \text{ ohm}$, $R= 10 \text{ ohm}$, $C= 0.0001 \text{ Fcm}^{-2}$, $f \text{ máxima}= 10^5\text{Hz}$, $f \text{ mínima} 10^{-2} \text{ Hz}$). La flecha aumenta la dirección en la cual aumenta la frecuencia. [9]

Al tenerse un diagrama de Nyquist se puede conocer el valor de la resistencia de la solución (R_{sol}), como el límite de alta frecuencia de Z' . Donde R_{sol} es resistencia de la solución.

Donde $R_p + R_{\text{sol}}$ es igual al límite de Z' a bajas frecuencias.

La C_{dl} (capacitancia de la doble capa) puede ser calculada con la frecuencia en la parte más alta del semicírculo mostrado en el diagrama de Nyquist y del valor de R_p . En la figura 2.5 se puede apreciar lo antes explicado.

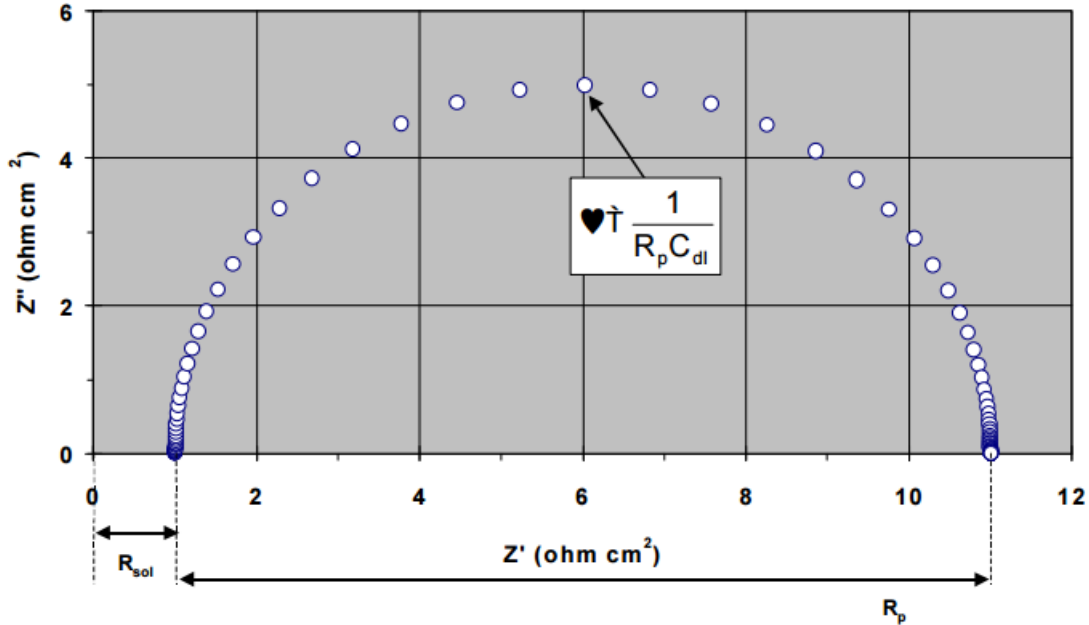


Figura 2.5 Análisis gráfico de la respuesta de impedancia de un sistema de corrosión. [9]

El gráfico de Bode es la representación de parámetros de la impedancia vs frecuencia y hay varias versiones, las más comunes son logaritmos base 10 del módulo de la impedancia ($|Z|$) vs logaritmo base 10 de la frecuencia (f), (figura 2.6). O bien ángulo de fase (ϕ) vs logaritmo base 10 de la frecuencia (f), (figura 2.7).

Un representación característica de los resultados obtenidos por EIS es el diagrama de Bode, el cual es una gráfica de ejes cartesianos, donde en el eje horizontal se presentan los valores del logaritmo de la frecuencia $\log(f)$ y en el eje vertical el logaritmo de la magnitud de la impedancia $\log(z)$. Este grafico ofrece información explícita de los valores de frecuencia en un punto determinado.

En esta técnica se puede trabajar con rangos de frecuencia amplios, alrededor de los 10 órdenes de magnitud. Para la evaluación del espectro experimental, se puede usar la representación de Bode, figura 2.7 donde se tiene la variación de módulo del vector impedancia y del ángulo de fase de dicho vector como una función de la frecuencia f de la señal de corriente alterna. En estos gráficos podemos encontrar Información de un ensayo de EIS gracias a que las frecuencias se identifican fácilmente.

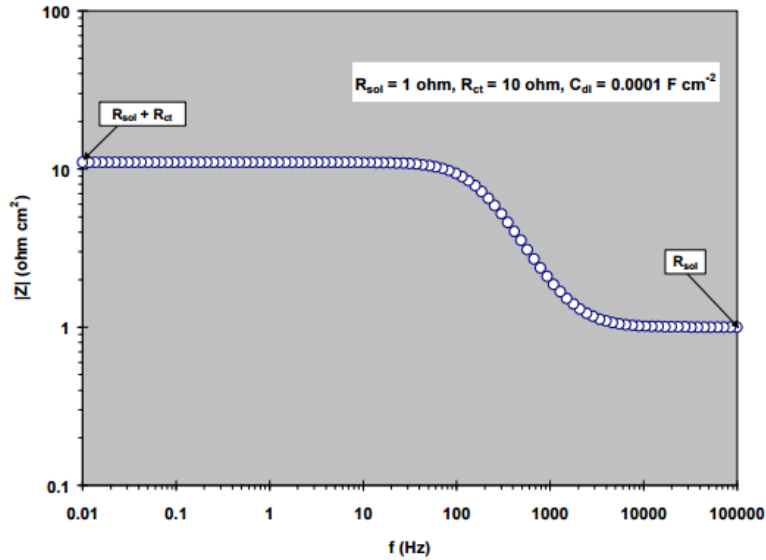


Figura 2.6 Gráfico de Bode de $|Z|$ vs f , correspondiente a la impedancia de circuito serie-paralelo a diferentes frecuencias, que considera R_{tc} , C_{dl} y R_{sol} [9]. Donde R_{tc} es resistencia a la transferencia de carga, C_{dl} es capacitancia de la doble capa electroquímica, R_{sol} es resistencia de la solución.

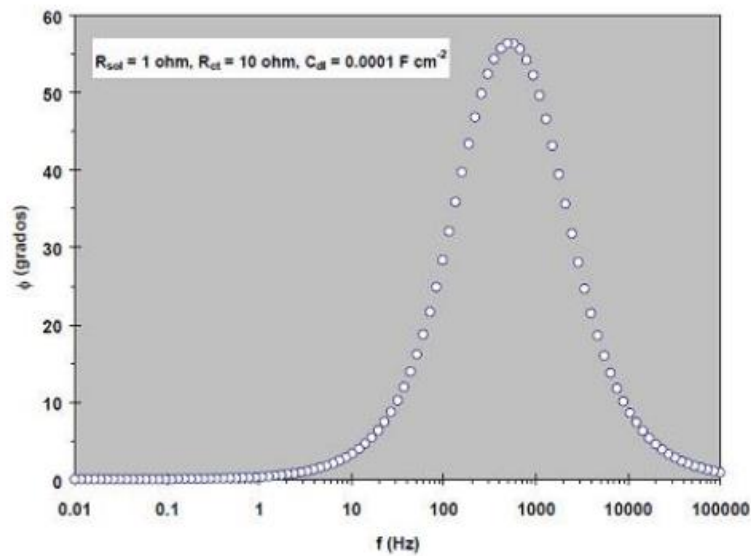


Figura 2.7 Gráfico de Bode de ángulo de fase vs f, correspondiente a la impedancia de circuito serie-paralelo a diferentes frecuencias, que considera R_{tc} , C_{dl} , y R_{sol} .[9].

El cambio del ángulo (φ) se ve modificado en función de las frecuencias.

Esto un indicador de que las propiedades del sistema dependen de las condiciones experimentales.

Estos gráficos son prácticos para

la visualización de datos obtenidos de EIS.

En EIS podemos obtener la información de manera gráfica o realizando un ajuste a los datos obtenidos. Para realizar dicho ajuste se debe seleccionar un circuito equivalente. En la figura 2.8 se hace referencia a un circuito equivalente simple para un sistema de corrosión uniforme.

Cuando el parámetro de interés es la estimación de la (V_{corr}) la mayoría de la información puede ser extraída mediante la inspección de los gráficos complementando con cálculos simples.

1.6.5 Concepto de circuito equivalente.

La interfase metal / electrolito puede ser representada por la combinación de elementos eléctricos tales como resistencias, capacitores e inductores, es por esta razón por la que los datos de impedancia obtenidos sean analizados mediante circuitos eléctricos equivalentes que representen los mismos parámetros y respuestas obtenidas, es decir una analogía entre conexión de elementos eléctricos pasivos y una celda electroquímica, y de este manera modelar el espectro de impedancias. Los valores son relacionados con el fenómeno físico para tratar de verificar que el modelo propuesto es una representación razonable del proceso de corrosión bajo estudio

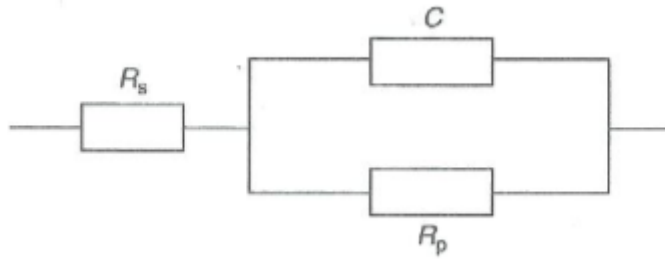


Figura 2.8 Circuito equivalente para sistemas de corrosión uniforme. [9]

Un circuito equivalente es la combinación de elementos pasivos (resistencias, capacitancias o inductores) los cuales emiten la misma respuesta, a toda frecuencia, de una celda de corrosión.

Si se hace uso de un circuito equivalente con el objeto de analizar datos experimentales se obtendrán valores de diferentes parámetros eléctricos. Los cuales sirven para obtener tanto velocidades de corrosión como mecanismos de corrosión.

Existe un número infinito de circuitos equivalentes que pueden cumplir con el comportamiento de una celda de corrosión.

Una condición esencial para seleccionar un circuito es tanto los componentes del circuito, como el circuito eléctrico en sí mismo.

Por lo tanto puede haber más de un circuito equivalente que describa con exactitud los datos experimentales.

Con un análisis gráfico en corrosión se permite obtener parámetros relacionados con la cinética de corrosión de un metal en un medio determinado.

1.6.6 Elemento de fase constante.

Los elementos de fase constante Q se comportan: como resistencias para $n = 0$; como capacitancias para $n = 1$ o como elementos de Warburg semi infinito para $n = \frac{1}{2}$. [22].

CAPÍTULO

2

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Metodología experimental

2.1 Preparación de la muestra

El primer paso fue cortar cada uno de las probetas ya que estos fueron proporcionados por el área de fundición del IPN. Una vez ubicadas las zonas a donde se iba a cortar se procedió a llevar a cabo el corte con el fin de tener las medidas requeridas tanto de área de exposición a la celda electroquímica como de dimensiones apropiadas para que cupiera sin problema dentro de la celda y fuera sujeta de manera que no hubiera ninguna fuga de electrolito tal que se pudieran llevar a cabo los ensayos electroquímicos de manera satisfactoria.

Al tener las probetas listas para comenzar los ensayos se llevó a cabo un análisis químico mediante espectroscopía de emisión óptica.

Posteriormente se efectuó la preparación metalográfica del material, la cual está conformada por desbaste, pulido fino y el ataque químico superficial para revelar su microestructura se realizó con 5 ml de ácido sulfúrico y 10 gr de dicromato de potasio en 100 ml de agua destilada.

2.2 Preparación de solución

Dado que para este proyecto se trabajó con solución de sulfato de sodio con una concentración 0.05M se preparó un litro de solución con base en el siguiente cálculo:

$$1000ml \left(\frac{1L}{1000ml} \right) \left(\frac{0.05M}{1L} \right) \left(\frac{142.04g}{1M} \right) = 7.102 \text{ g de Na}_2\text{SO}_4 \text{ son necesarios para preparar un litro de solución de sulfato de sodio 0.05M.}$$

Se eligió esta solución porque es lo suficientemente diluida pero no deja de ser conductora para llevar a cabo los ensayos electroquímicos.

2.3 Evaluación electroquímica

2.3.1 Preparación

Se usó una celda de acrílico de ventana horizontal con un área de exposición de 1.13 cm^2 . Para las pruebas electroquímicas se utilizó un arreglo típico de 3 electrodos, Electrodo de calomelanos como electrodo de referencia, barra de grafito como contra electrodo y el bronce escultórico como electrodo de trabajo. Las mediciones se obtuvieron a través de un potenciostato Gill AC con interfase conectada a una computadora con software adquirente ACM Instruments,



Figura 2.3.2.1 Se muestra el equipo con el cual se trabajó.

Se monitoreo el potencial en función del tiempo durante 15 minutos para determinar el estado estacionario del sistema.

2.3.2 Resistencia a la polarización

Para las mediciones de resistencia a la polarización se realizaron con un sobrepotencial de $\pm 20 \text{ mV}$ con una velocidad de barrido de 10 mV/min . Este ensayo se realizó en función del tiempo, tomando una medición cada 7 minutos con pausas de 30 segundos durante un periodo de 3 horas.

2.3.3 Curvas de polarización potenciodinámicas

Los parámetros empleados para este ensayo fueron una velocidad de barrido de 1 mV/s aplicando un sobrepotencial de -500mV a 800mV este sobre potencial se seleccionó para determinar velocidades de corrosión a través de extrapolación de Tafel y en sobrepotenciales más anódicos definir si los productos de corrosión presentan un carácter protector o aceleran el proceso de corrosión.

2.3.4 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

Para las mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica se empleó una amplitud de la señal de 10 mV en el intervalo de frecuencias fue de 10 KHz a 10 mHz.

2.3.5 Contaminación superficial con sulfuro de amonio 0.07% m/v

Al concluir los ensayos antes mencionados (probetas libres de contaminación), se aplicó sulfuro de amonio sobre la superficie de cada probeta, para formar capas películas sobre él metal, se dejó secar en la campana, con el objeto de formar una capa para después evaluar la capacidad protectora de la película formada. Una vez seca la película sobre cada probeta se realizaron los ensayos electroquímicos usando Na_2SO_4 0.05M como electrolito en la celda.

Para la contaminación de las probetas, se hizo uso de la norma ISO 9223:1992(E).

En dicha norma se utilizó categoría de corrosión C4 para metales base cobre la cual indica agregar de $12(\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{a})$ a $25(\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{a})$ de sulfuro de amonio.

Tomando en cuenta el área de exposición de la celda de trabajo. Se agregaron $10.34 \mu\text{l}$ de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ para contaminar cada una de las probetas.

Equipo

Potenciostato/galvanostato Gill-Ac Instrument

Software de simulación

EC lab v10.44 y Origin

CAPÍTULO

3

Resultados y Análisis de Resultados

3.- Resultados y análisis de resultados

En este capítulo se mostrarán los resultados para las probetas con sulfuro y se compararán contra las probetas testigo empleando técnicas electroquímicas. Con el fin de comprobar si la capa de sulfuro formado sobre la superficie representa protección anticorrosiva al metal.

3.1 Análisis Químico

El análisis químico es una herramienta que nos ayuda a conocer la composición química de las aleaciones con las que se trabajó, esto se hace para tener una caracterización del electrodo de trabajo y tener una aproximación sobre que metal se estudia y que posibles resultados se pueden obtener. Para este caso de estudio el análisis químico que se reporta más adelante en la Tabla 4.1, se presenta la composición nominal de cada una de las aleaciones.

Tabla 3.1 Se reporta la composición química nominal de cada una de las aleaciones.

<i>Elemento</i>	<i>Cu</i>	<i>Pb</i>	<i>Sn</i>	<i>Zn</i>
<i>Aleación 1</i>	92%	7%	0.7%	0.3%
<i>Aleación 2</i>	96.13%	2%	0.7%	1%
<i>Aleación 3</i>	96%	3%	0.7%	1%

Como es de apreciarse, el elemento que se modificó es el plomo (Pb), presentando mayor porcentaje en la aleación 1 con un 7%, a su vez la aleación 2 con 2% y la tercera con 3% respectivamente. El estaño se mantiene invariable con un valor de 0.7%. De igual importancia el Zinc (Zn) se mantiene constante en la aleación 2 y 3 con un valor de 1%, mientras que en la aleación 1 presenta 0.3%.

3.2 Análisis metalográfico

De manera adicional, se realizó una preparación metalográfica del electrodo de trabajo y se obtuvieron imágenes de la microestructura de las aleaciones, en estas se aprecia límite de grano del metal base, que en este caso es cobre (Cu), a su vez se observan unos puntos de color oscuro los cuales deberán de ser plomo (Pb), y esto es debido a que como se muestra en el diagrama de fases Cu- Pb (Figura 4.2) no muestran miscibilidad, es decir, no forman solución sólida.

El ataque químico superficial para revelar su microestructura se realizó con 5 ml de ácido sulfúrico y 10 gr de dicromato de potasio en 100 ml de agua destilada.

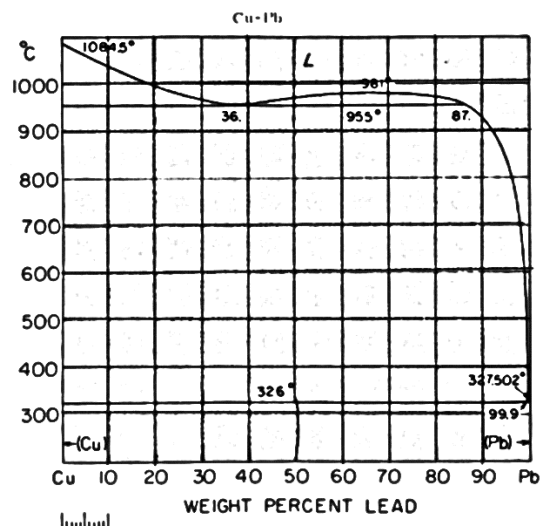


Figura 3.2 Diagrama de fases Cu- Pb [9].

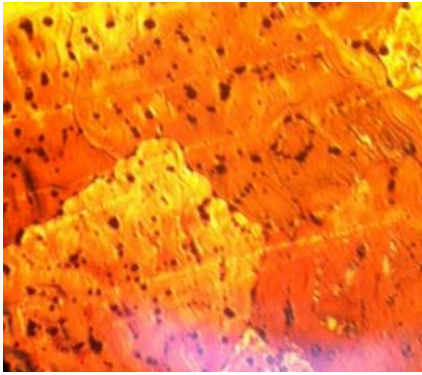


Figura 3.2.1 Vista microscópica de la aleación 1. Aumento 500X

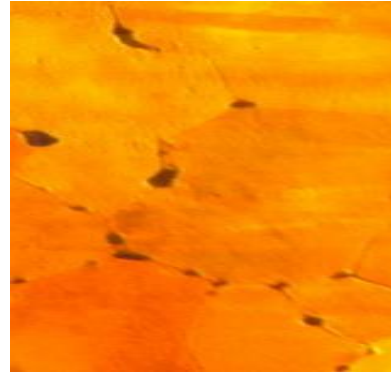


Figura 3.2.2 Vista microscópica de la aleación 2. Aumento 500X

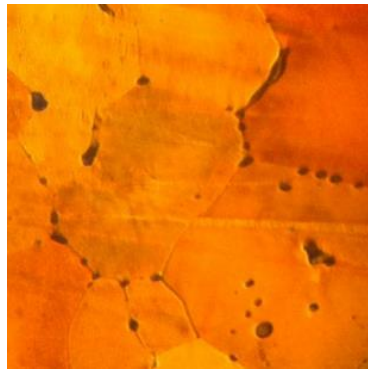


Figura 3.2.3 Vista microscópica de la aleación 3. Aumento 500x

Al observar las microestructuras, es notorio que en la Figura 3.2.1 la cantidad de plomo es mayor con respecto a las otras dos metalografías, lo cual concuerda rotundamente con la composición química reportada ya que el plomo (Pb) representa un 7%. Para la figura 3.2.2 el plomo (Pb) que presenta es de 2%, seguida de la figura 3.2.3 la cual contiene 3% de plomo (Pb). En estas dos figuras se aprecia un contenido de plomo muy similar, el cual es ligeramente mayor en la figura 3.2.3, es decir, hay mayor cantidad de zonas oscuras tanto en límite de grano así como en el grano y es congruente con las composiciones químicas reportadas. Esto está basado conforme al diagrama de fases Cu-Pb en donde comprobamos que no son

miscibles, es decir, no forman solución sólida como tal, en ese mismo orden los puntos negros que se ven en la metalografía deben de ser plomo.

3.3 Evaluación electroquímica

A continuación, se presentan los resultados obtenidos durante la experimentación, en ellos, se encuentra el monitoreo de potencial vs tiempo, curvas de polarización y EIS de cada aleación testigo y contaminadas (con sulfuro de amonio) respectivamente.

Posteriormente se realizaron mediciones EIS contra tiempo para cada aleación en las mismas condiciones para determinar la resistencia a la transferencia de carga de la aleación Cu-Pb, de igual forma para las probetas contaminadas (capa de sulfuro de amonio).

La solución de sulfato de sodio 0.05M se eligió porque a pesar de ser muy diluida conduce bien la corriente. Este electrolito contiene iones sulfato, los cuales en principio son poco corrosivos, aunque intervienen en el ciclo de azufre (S), y en sistemas anóxicos (ausencia de oxígeno y presencia de otro ion que puede actuar como oxidante) pueden contribuir a la formación de ácido sulfhídrico, H_2S , el cual es sumamente agresivo y provoca problemas de corrosión muy serios y representan uno de los iones común cuando se tiene una atmósfera corrosiva como la de la CDMX.

3.3.1 Monitoreo del potencial de corrosión

En primera instancia, haré mención del monitoreo de potencial vs tiempo llevado a cabo al inicio de cada experimento, con el objeto de tener estabilidad en el sistema previo al ensayo electroquímico.

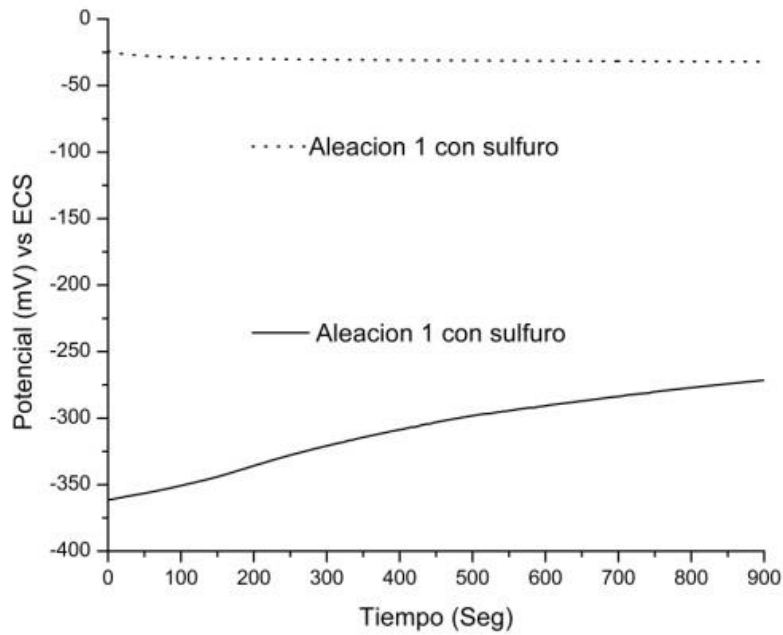


Figura 3.3.1 Monitoreo del potencial contra tiempo aleación 1 en Na_2SO_4 0.05M con y sin sulfuro.

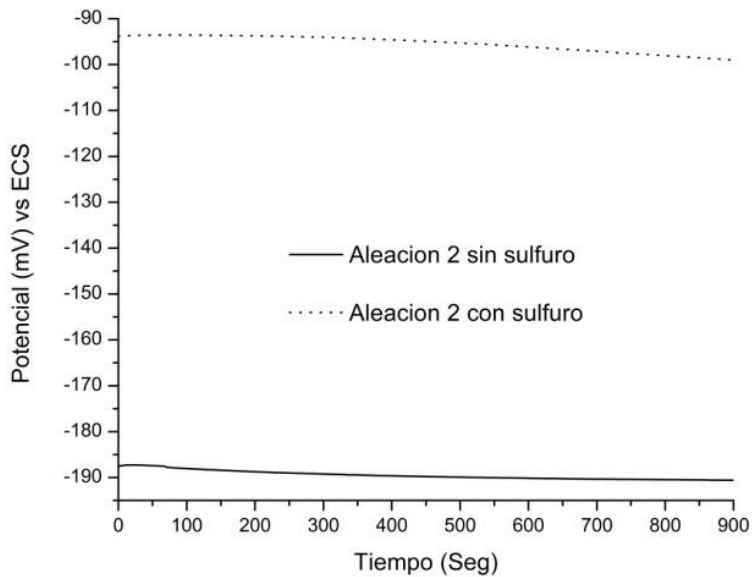


Figura 3.3.2 Monitoreo del potencial contra tiempo aleación 2 en Na_2SO_4 0.05M con y sin sulfuro.

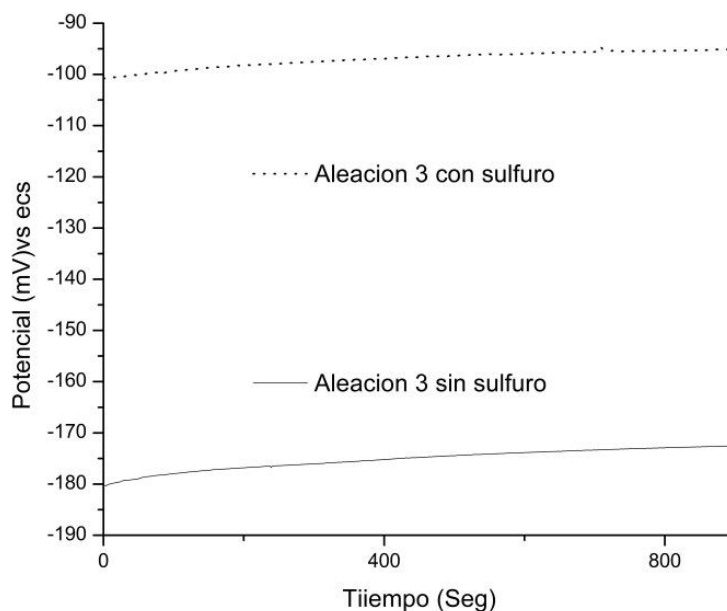


Figura 3.3.3 Monitoreo del potencial contra tiempo aleación 3 en Na_2SO_4 0.05M con y sin sulfuro.

De manera general, se aprecia cómo los potenciales de todas las aleaciones se modifican en presencia de sulfuro de cobre en la superficie a valores menos activos.

Se observa en la figura 3.3.1, en la figura 3.3.2 y en la figura 3.3.3 respectivamente, que el potencial es estable a los 900 segundos. Se considera estable el potencial porque ya no hay cambios significativos en función del tiempo.

En forma adicional, se puede decir que el potencial de la aleación se estabiliza alrededor de los 900 segundos, es preciso decir que las primeras pruebas se llevaron hasta 30 minutos y ahí se observó que a 900 segundo era suficiente para declarar estable el potencial, independientemente de si hay o no presencia de sulfuros.

Haciendo énfasis en la presencia de sulfuros, es notable que el potencial registrado cambie a valores más negativos si no hay sulfuro.

Observándose que en las probetas testigo son más negativos los potenciales, en comparación con las probetas contaminadas, esto podría ser indicativo de una menor velocidad de corrosión para las probetas testigo.

3.3.2 Curvas de polarización

A continuación, se muestran las curvas de polarización para cada una de las probetas testigo y contaminadas, así como sus parámetros cinéticos obtenidos a través de la extrapolación de Tafel.

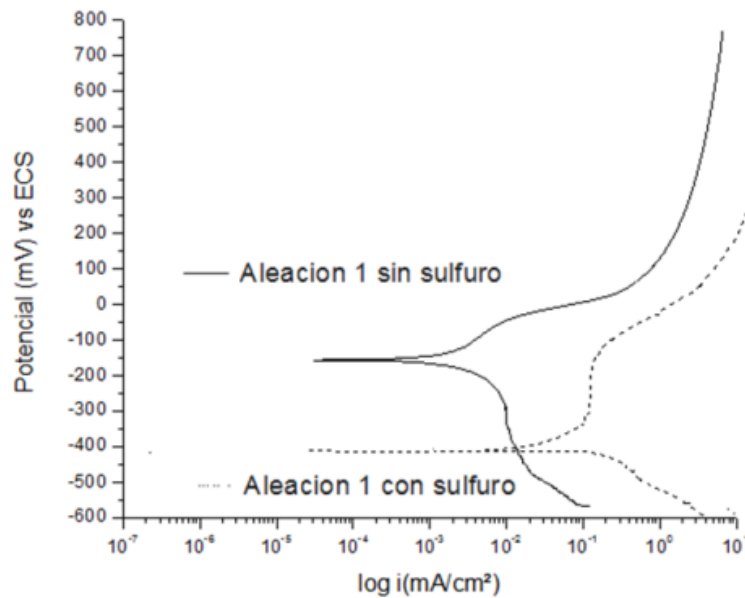


Figura 3.3.1 Curva de polarización de Aleación (Pb 7%) en una solución de sulfato de sodio 0.05M con y sin sulfuro.

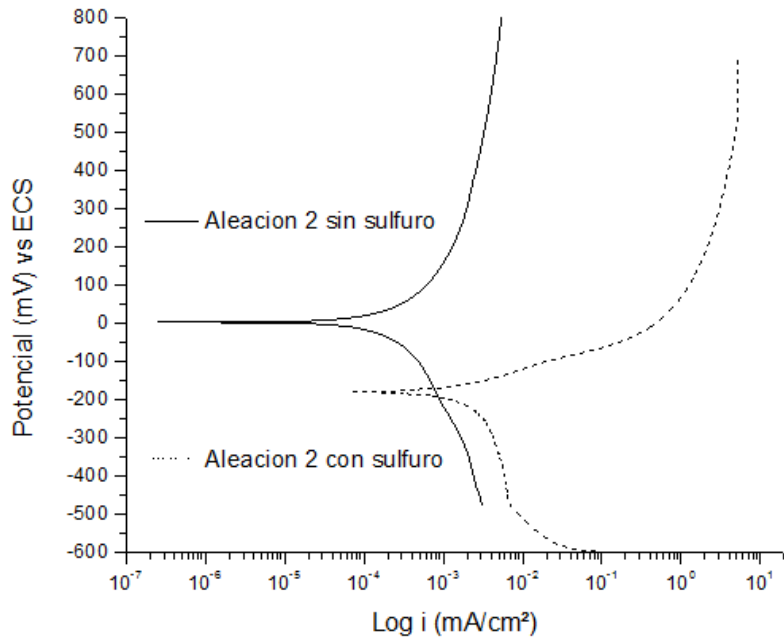


Figura 3.3.2 Curva de polarización de Aleación (Pb2%) en una solución de sulfato de sodio 0.05M

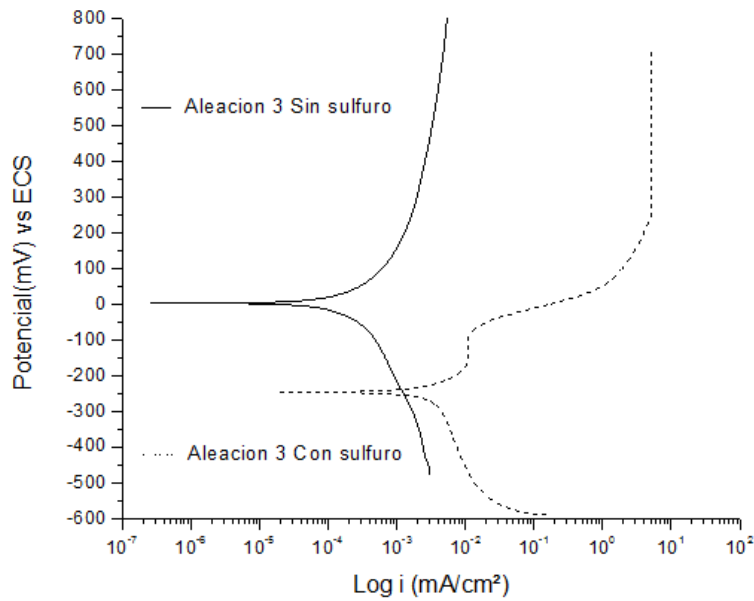


Figura 3.3.3 Curva de polarización de Aleación Cu-Pb (3%Pb) en una solución de sulfato de sodio 0.05M con y sin sulfuro.

En la figura 3.3.2 se observó un notorio desplazamiento de las curvas aumentando la salida de corriente cuando la probeta está contaminada, también se desplaza en sentido catódico lo que indica una superficie más activa termodinámicamente.

Eso impacta directamente en la intensidad de corriente de corrosión (I_{corr}) así como en el potencial de corrosión (E_{corr}). De tal forma que se esperan velocidades de corrosión menores en las probetas contaminadas en comparación con las muestras testigo. Evidentemente las pendientes catódicas y anódicas serán diferentes en comparación con la testigo, presentando modificaciones en los mecanismos de corrosión.

Las pendientes anódicas y catódicas fueron calculadas así como la velocidad de corrosión con el uso del software EC Lab dichos resultados se presentan en la tabla 3.2

Tabla 3.2 Se muestran los valores obtenidos por el método de extrapolación de Tafel para cada una de las probetas con y sin sulfuro.

<i>Aleación</i>	<i>E_{corr}</i> (mV)	<i>I_{corr}</i> (mA/cm ²)	<i>B_c</i> (mV/DEC)	<i>B_a</i> (mV/DEC)	<i>V_{corr}</i> (mm/y)
1	-244.667	7.814	394.9	175.5	7.88097e-2
1 <i>contaminada</i>	-432.102	13.989	122.6	280.3	0.141089
2	-70.397	3.766	262.2	205.7	3.88397e-3
2 <i>contaminada</i>	-283.343	3.957	372.8	138.4	0.0443989
3	-6.224	2.613	248.0	288.3	2.63237e-3
3 <i>contaminada</i>	-268.353	4.044	285.5	242.3	0.0408068

Se aprecia que las pendientes anódicas y catódicas del testigo presentan comportamientos diferentes en comparación con las probetas contaminadas (con sulfuro de amonio). Lo anterior indica que la reacción anódica se favorece, cambiando el potencial de corrosión y la densidad de corriente. A su vez eso se relaciona con la velocidad de corrosión.

Con referencia a la Tabla 3.2, se observa que, la velocidad de corrosión aumenta para las probetas contaminadas, para todas las aleaciones se presentó la misma tendencia. Cabe agregar que cada aleación tiene una composición química distinta, la aleación que más plomo (Pb) contiene es la aleación 1 con 7% y es la que registra mayor velocidad de corrosión, seguido de la aleación 2 y luego la aleación 3. En el caso de la aleación 2 y 3 las cuales solo varían en 1% su contenido de plomo son muy semejantes 2% y 3% respectivamente, dado lo cual se esperarían valores de velocidad de corrosión muy cercanos y eso es lo que se obtuvo. Con presencia de sulfuro (probetas contaminadas) sobre la superficie las velocidades de corrosión aumentan siguiendo el mismo comportamiento. Debido a que el contenido de plomo es mayor en la aleación 1 se registró la mayor velocidad de corrosión. Seguida de la aleación 3 y 2 respectivamente. El contenido de plomo aumenta la velocidad de corrosión.

La capa de sulfuro sobre las probetas no sirvió porque es porosa, pero eso se discutirá en el siguiente apartado.

3.3.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Se presentan los resultados de EIS obtenidos durante las evaluaciones electroquímicas a través de diagramas de Nyquist, así como los gráficos de Bode módulo ($|Z|$ vs Hz) de todas las probetas.

Así mismo se reportan los diagramas de Nyquist en función del tiempo para cada probeta.

Finalmente en la tabla 4.3 se presentarán los parámetros cinéticos obtenidos a través del ajuste de circuitos eléctricos equivalentes (CEC).

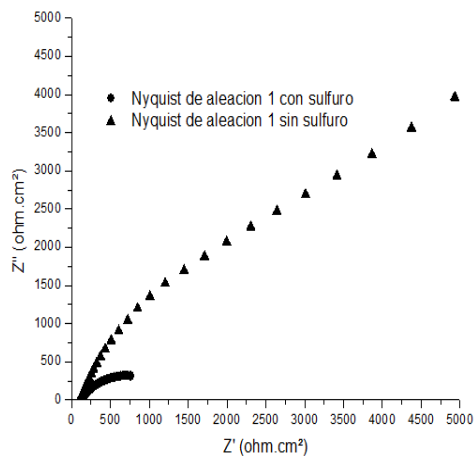


Figura 3.3.3.1: Diagrama de Nyquist para la aleación 1 con y sin sulfuro en Na_2SO_4 0.05M.

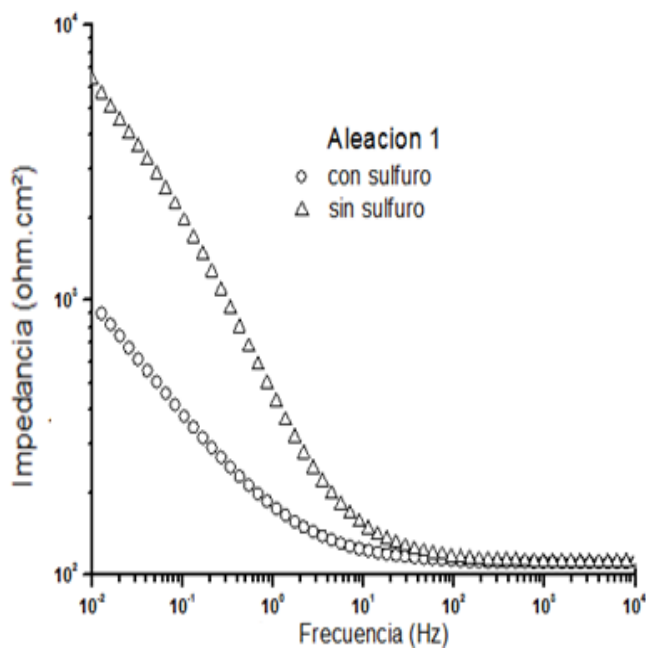


Figura 3.3.3.2: Diagrama de Bode para la aleación 1 con y sin sulfuro en Na_2SO_4 0.05M.

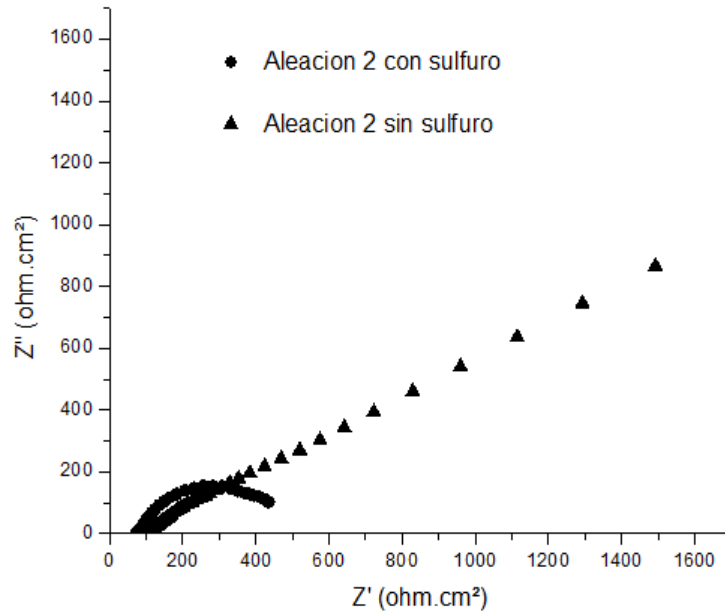


Figura 3.3.3.3: Diagrama de Nyquist para la aleación 2 con y sin sulfuro en Na_2SO_4 0.05M.

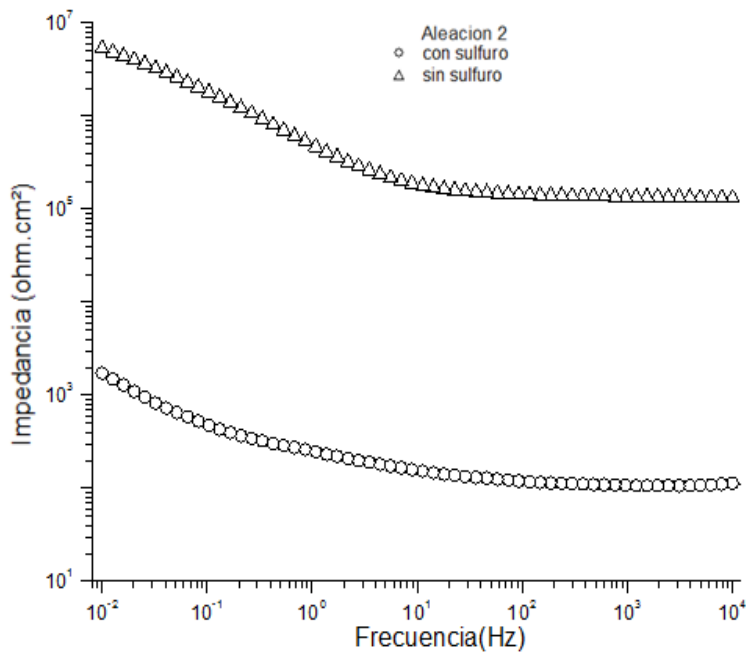


Figura 3.3.3.4: Diagrama de Bode para la aleación 2 con y sin sulfuro en Na_2SO_4 0.05M.

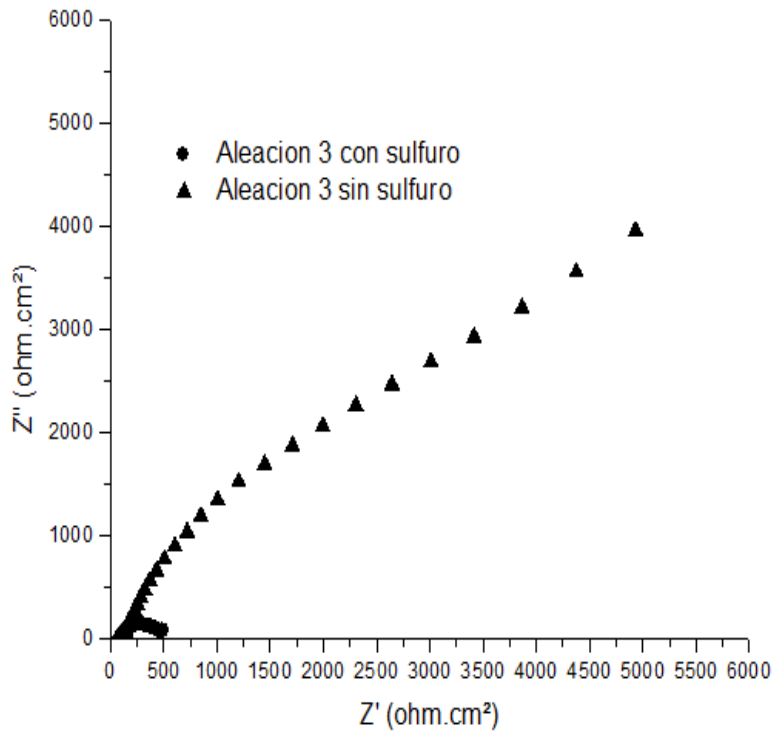


Figura 3.3.3.5 Diagrama de Nyquist para la aleación 3 con y sin sulfuro en Na₂SO₄ 0.05M.

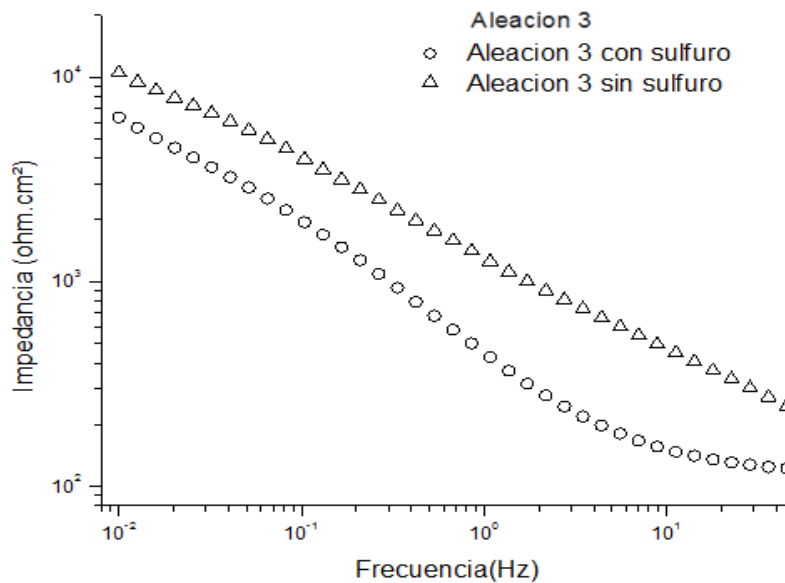


Figura 3.3.3.6 Diagrama de Bode para la aleación 3 con y sin sulfuro en Na₂SO₄ 0.05M.

Tabla 3.3 Parámetros cinéticos de cada probeta

Aleación 1	R_{e0}	R_{po}	Q_{capa}	n	R_{tc}	Q_{dc}	n
Testigo	45,77			0,7173	13 534	6,12E-05	
Con sulfuro	97,42	317,7	3,87E-04	0,837	5 672	9,66E-03	0,663
Aleación 2	R_{e0}	R_{po}	Q_{capa}	n	R_{tc}	Q_{dc}	n
Tesigo	72.14			0.608	19 413	0.2537E-3	
Con sulfuro	75.47	113.2	1,89E-03	0.649	14 296	2,15E-03	0.694
Aleación 3	R_{e0}	R_{po}	Q_{capa}	n	R_{tc}	Q_{dc}	n
Testigo	188.4			0.6938	5991	0.159E-3	
Con sulfuro	79.74	191.9	0.8377E-3	0.7003	2180	0.02468	0.711

Re: Resistencia del electrolito.

Rpo: resistencia de poros.

Qcapa: CPE capa.

Rtc: Resistencia a la transferencia de carga.

Qdc: CPE

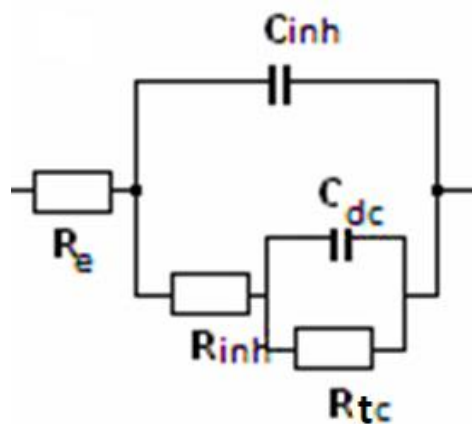


Figura 6.14. Circuito equivalente utilizado en la simulación.

Con respecto a las probetas testigo, es notoria la tendencia a formar un semicírculo, el cual se relaciona directamente con la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}), tal que el diámetro del semicírculo es la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}).

Es de observarse, que la R_{tc} en las probetas testigo es mayor. En tanto el R_{po} deja ver que la película formada es permeable, que permite el paso de la corriente, dado que la resistencia registrada es muy pequeña. Asimismo los valores de “n” donde en un sistema ideal se esperaría $n=1$, en este caso de estudio, los valores se ubican entre 0.5 y 1 lo cual habla de una formación de doble capa y un mecanismo de corrosión normal. Si estos fuesen menores a 0.5 habría un mecanismo de difusión.

Con referencia a la composición química anteriormente reportada, cabe señalar que la figura 3.3.3.1 al tener mayor contenido de plomo (Pb) se muestra ligeramente un incremento en el valor de la impedancia ($|Z|$) al estar contaminada con respecto a las otras 2 aleaciones. Por su parte la aleación 2 y 3 tiene valores muy similares en cuanto a plomo (Pb). En ese mismo sentido los valores de impedancia se presentan en el mismo orden de magnitud cuando las aleaciones están contaminadas, por lo que el mecanismo se ve controlado por el sulfuro presente en la superficie y no por la resistencia que presenta cada aleación a la corrosión.

Como se muestra en la tabla 3.3 la R_{tc} en las probetas testigo es mayor que en las contaminadas. De igual manera la Q_{dc} es mayor, en otras palabras, habrá corrosión localizada. Lo cual también es visto con el semicírculo el cual va disminuyendo de diámetro para las probetas contaminadas. En ese mismo orden la Q_{dc} indica que hay algo sobre la superficie que impide el paso del electrolito de pero no de manera homogénea, como resultado se tendrá corrosión localizada. Dado que el producto de corrosión no es homogéneo por lo que la corrosión se presenta de manera localizada acelerando la velocidad de corrosión en los sitios activos en la superficie.

En los diagramas de Bode figura 3.3.3.6 se observa claramente las diferencias en las magnitudes de la resistencia a la transferencia de carga (bajas frecuencias). De manera general se observa que las probetas testigo presentan buena resistencia a

la corrosión y con sulfuro esta resistencia disminuye lo cual podría decirse que acelera el proceso de corrosión.

Con base en la tabla 3.3 para el caso de la aleación 1 hay una notable diferencia de 8 mil unidades si se compara la aleación en blanco versus la contaminada. En esa misma dirección para la aleación 2 y 3 hay una diferencia de 4 mil unidades en cuanto a la RTC se refiere.

De tal forma que se ve la misma tendencia donde existe una disminución de la impedancia para las probetas contaminadas. Por lo que se asume que el sulfuro en la superficie acelera el proceso de corrosión. Ya que la resistencia a la transferencia de carga para las aleaciones testigo es mayor.

Por lo que se puede concluir que todas las aleaciones presentan la misma tendencia, disminuyendo el valor de impedancia en bajas frecuencias donde se ubica la resistencia a la transferencia de carga en presencia de sulfuros, lo que indica un aumento en la velocidad de corrosión.

3.3.4 Impedancia vs tiempo

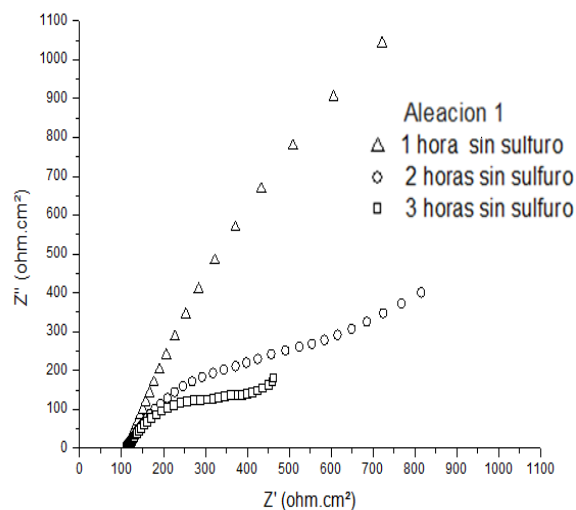


Figura 3.3.4.1 EIS vs tiempo aleación 1 sin sulfuro en Na₂SO₄ 0.05M.

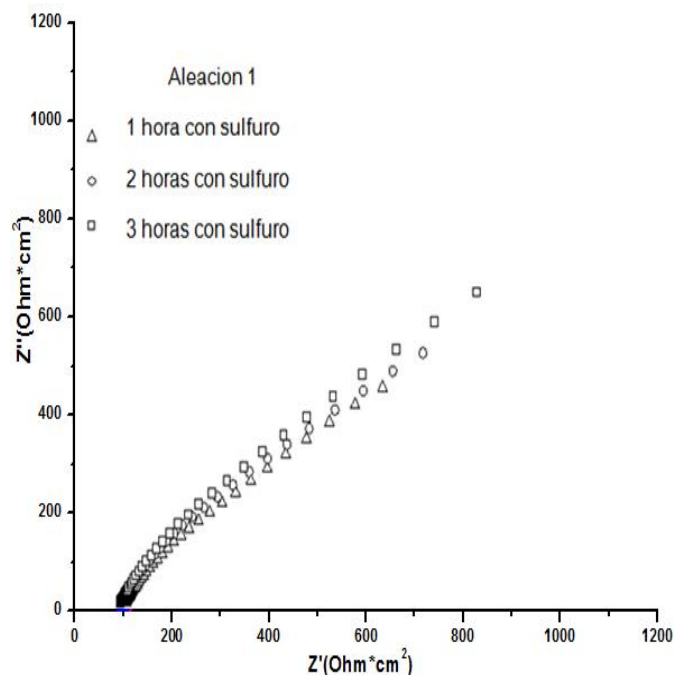


Figura 3.3.4.2 EIS vs tiempo aleación 1 con sulfuro en Na_2SO_4 0.05M.

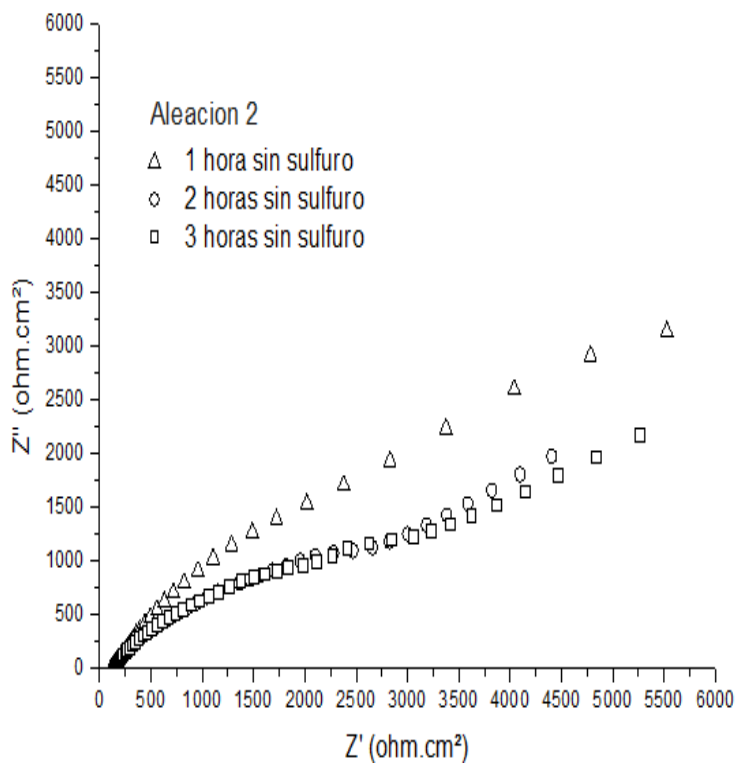


Figura 3.3.4.3 EIS vs tiempo aleación 2 sin sulfuro en Na_2SO_4 0.05M.

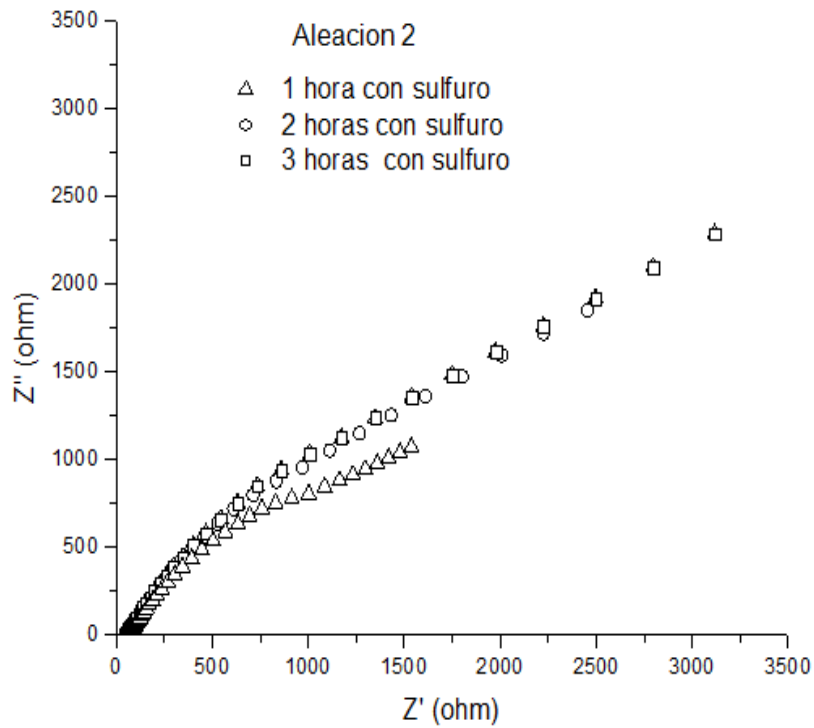


Figura 3.3.4.4 EIS vs tiempo aleación 2 con sulfuro en Na_2SO_4 0.05M.

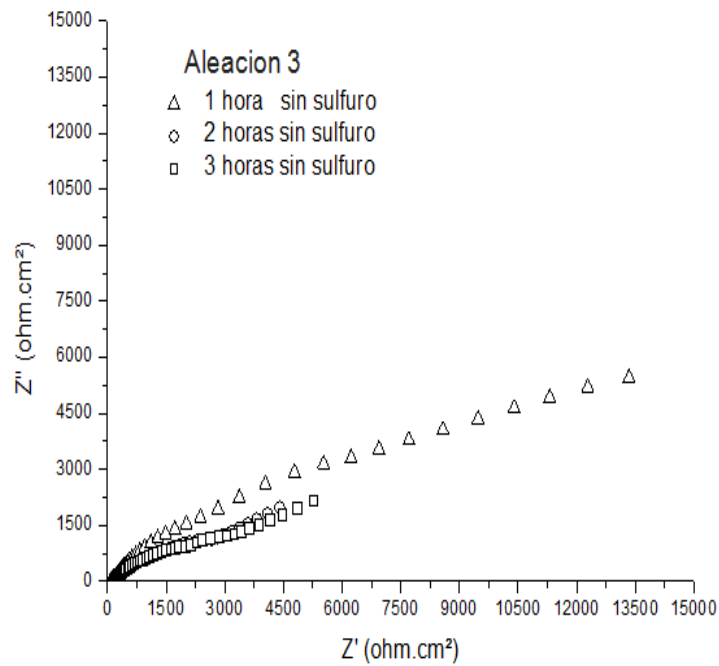
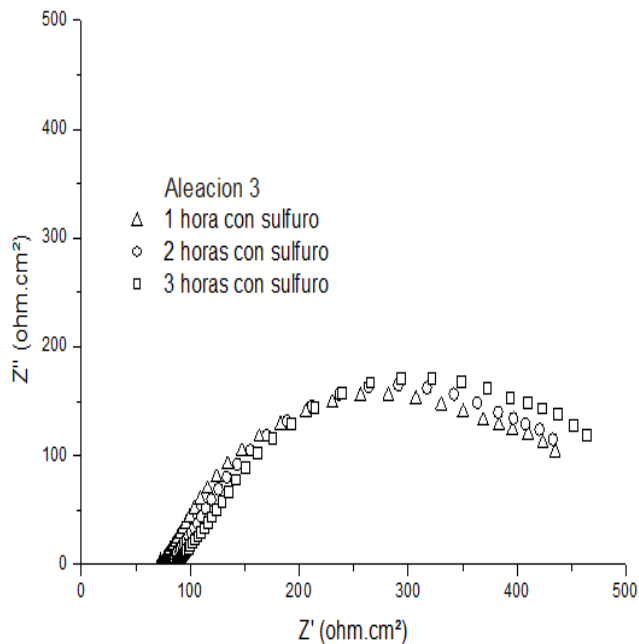


Figura 3.3.4.5 EIS vs tiempo aleación 3 sin sulfuro en Na_2SO_4 0.05M



(E)

(F)

Figura 3.3.4.6 EIS vs tiempo aleación 3 con sulfuro en Na_2SO_4 0.05M

De manera general se aprecia que las impedancias para las probetas testigo es menos estable en función de tiempo, mientras que para las probetas contaminadas (-con sulfuro de amonio) se observa un comportamiento más estable.

El sulfuro no aumenta la impedancia, la disminuye. Por lo que respecta a los diagramas de EIS vs tiempo es notorio que en las probetas testigo la Resistencia a la transferencia de carga es mayor. Siendo en la primera hora muy resistente y conforme pasa el tiempo esa resistencia decae, en consecuencia, el metal se corroerá más y homogéneamente.

En cuanto a las impedancias de las probetas contaminadas, se puede apreciar que en función del tiempo estas no cambian, lo que se ve como una aparente protección al metal pero como los productos formados no son adherentes y además es una

película porosa. La resistencia de poros lo único que ocurrirá es corrosión localizada en el metal.

3.3.5 Resistencia a la polarización

A continuación, se presentan los valores obtenidos por la técnica RP para cada probeta en la tabla 3.3.5.1.

Tabla 3.3.5.1 Velocidades de corrosión obtenidas por la técnica Rp para la aleación 1 testigo y con sulfuro

Muestra	Rp (Ohm*cm²)	I_{corr} (mA/cm²)	V_{corr} (mm/año)
Aleación 1	12 890	1.3048	0.06702795
Aleación 1 contaminada	5 878	9.1557	0.1725947
Aleación 2	18 630	2.6543	0.00361
Aleación 2 contaminada	1 624	5.0536	0.03727
Aleación 3	5 665	2.24642	0.00521693
Aleación 3 contaminada	2 037	4.61529	0.034716

Al comparar los valores obtenidos por Rp contra los de Tafel, se puede decir que son valores que presentan numéricamente el mismo orden de magnitud y por lo tanto una técnica de alto campo respalda los resultados obtenidos de una técnica de bajo campo.

En forma adicional se observa una velocidad de corrosión más elevada para la aleación 1 lo cual debe estar vinculado a su elevado contenido de plomo con respecto a la aleación 2 y 3. Finalmente se puede concluir que las probetas contaminadas se corroen más rápido por lo que sulfuro adicionado no brinda protección.

4. CONCLUSIONES

Con este trabajo se pudo comprobar que la velocidad de corrosión en solución de sulfatos es mayor para las probetas con sulfuro.

- En el ataque en solución de sulfatos para todas las aleaciones se presentó de manera localizada debido a la presencia de precipitados de plomo tanto en el límite de grano como en la matriz de cobre, el cual es electroquímicamente es menos activo que el cobre lo que genera pilas de corrosión (áreas anódicas y catódicas). Por lo tanto la velocidad de corrosión se incrementa al tener mayor contenido de plomo.
- El sulfuro sobre la superficie modifica el mecanismo de corrosión acelerándolo, sin tener efectos menores con respecto a las composiciones evaluadas.

Es importante decir que siempre que se tengan aleaciones base cobre con presencia de sulfuros sobre la superficie, será primordial retirarlos ya que acelera el proceso de corrosión considerable, este efecto se verá reflejado en modificaciones no solo estéticas de las esculturas si no también una pérdida invaluable de historia.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Consulta de red *El caballito*.
2. <http://www.oem.com.mx/elsoldeleon/notas/n3151229.htm>(Consultada el 15/11/2016)
3. Consulta de red, Persiguiendo a Heracles.
<https://losgelves.com/2016/10/07/persiguiendo-a-heracles/> (Consultada el 16/11/2016)
4. Consulta de red, Explora Allen En, De Woody, ¡y mucho más!.
<https://www.pinterest.com/pin/575616396100475537/>(Consultada el 16/11/2016)
5. Consulta de red, Restauración afecta a escultura de *El Caballito*.
6. <http://archivo.eluniversal.com.mx/cultura/2013/restauracion-caballito-danos-irreversibles-953320.html> (Consultada el 22/11/2016)
7. Gómez de LeónHijos, F. and Alcaraz Lorente, D. (2006). Manual básico de corrosión para ingenieros. 1st ed. Murcia: Universidad de Murcia. PP. 49
8. Schweitzer, P. (2007). Corrosion engineering handbook. 1st ed. Boca Raton, Fla. [u.a.]: Taylor & Francis.
9. Consulta de red, Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements.
<https://www.astm.org/Standards/G59.htm> consultado el 15 de Enero de 2017.
10. Consulta de red, análisis químico.
<http://www.revistas.unal.edu.co/index.php/dyna/article/viewFile/13663/14447/39514> (Consultada 14/02/17).
11. Consulta de red, Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en Corrosión. <http://depa.fquim.unam.mx/labcorr/libro/Manual-EIS-IMP-UNAM.PDF>(Consultada el 20/02/17).

12. Consulta de red, Metallurgy of Copper-Base Alloys.
www.copper.org/resources/properties/703_5/images/FIG_6. Consultada el (23/02/17).
- 13., Marcus, P. y Mansfeld, F. "Analytical methods in corrosion science and engineering" . Taylor & Francis group. PP 463-505.
14. Lasia, A. (2014). "Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications". 1era ed. New York, NY: Springer New York. PP 33-64.
15. Barsoukov, E. y Macdonald, J. (2005). "Impedance, spectroscopy theory, experiment and applications". 2da ed. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience. PP 188-202.
16. Yang, L. (2008). "Techniques for corrosion monitoring". 1era ed. Boca Raton, FL: CRC Press. PP 47-83.
17. Marcus, P. (2012). "Corrosion mechanisms in theory and practice". 2da ed. Boca Raton: CRC Press. PP 283-310.
18. Orazem, M. and Tribollet, B. "Electrochemical impedance spectroscopy". 1era ed. Wiley-Interscience. PP 333-348.
19. Kelly, R. (2003). "Electrochemical techniques in corrosion science and engineering". 1era ed. New York: Marcel Dekker. PP 55-80.
20. Clamor en redes sociales frena la "restauración" de El Caballito
<http://www.cronica.com.mx/notas/2013/784432.html> Consultado (31/05/16).
21. Análisis Químico. <http://www.cyti.com.mx/espectrometria.asp> Consultado (14/02/2017).
22. Elemento de fase constante.
Revistas.unal.edu.co/index.php/dyna/article/view/36054 (27/10/2018)