



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**EVALUACIÓN DE COMPUESTOS NITROGENADOS
COMO INHIBIDORES DE CORROSIÓN EN BRONCE
PARA SISTEMAS DE PROTECCIÓN TEMPORAL**

**TESIS DE LICENCIATURA
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA METALÚRGICA**

PRESENTA

CLAUDIA ANGÉLICA ÁLVAREZ REYES



CDMX

2020



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: DR. DAVID TURCIO ORTEGA
VOCAL: M. EN I. PAOLA RONCAGLIOLO BARRERA
SECRETARIO: M. EN I. JOSÉ FERNANDO FLORES ÁLVAREZ
1er. SUPLENTE: DRA. ARACELI ESPINOZA VÁZQUEZ
2° SUPLENTE: DR. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

FACULTAD DE QUÍMICA, CONJUNTO D, LABORATORIO 211 DE CORROSIÓN Y PROTECCIÓN, CIUDAD UNIVERSITARIA, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

M. EN I. PAOLA RONCAGLIOLO BARRERA

FIRMA

SUPERVISOR TÉCNICO:

DR. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ

FIRMA

SUSTENTANTE:

CLAUDIA ANGÉLICA ÁLVAREZ REYES

FIRMA

ÍNDICE

Índice de figuras	II
Índice de tablas	IV
Introducción	1
Hipótesis	2
Objetivos	2
Capítulo 1 Antecedentes Teóricos	3
1.1 Conservación de obras de arte	4
1.2 Cobre y sus aleaciones	6
1.2.1 Bronce	8
1.3 Corrosión de bronce	9
1.3.1 Tipos de corrosión	10
1.4 Inhibidores de corrosión	14
1.4.1 Clasificación de los inhibidores de corrosión	16
1.5 Compuestos nitrogenados como inhibidores de corrosión	18
1.5.1 Benzotriazol	19
1.5.2 Mercapto Benzimidazol	20
1.5.3 Mercapto,1,2,4-Triazol	21
1.6 Técnicas electroquímicas para determinar la velocidad de corrosión	22
1.6.1 Resistencia a la polarización (r_p)	23
1.6.2 Curvas de polarización potenciodinámicas	25
1.6.3 Método de extrapolación de Tafel	26
1.6.4 Espectroscopía De Impedancia Electroquímica (EIE)	27
1.6.5 Diagrama de Nyquist	31
1.6.6 Diagrama de Bode	32
1.6.7 Eficiencia de inhibidores	33
Capítulo 2 Desarrollo Experimental	35
2.1 Caracterización del material metálico	36
2.2 Preparación del medio corrosivo e inhibidores	38
2.3 Desarrollo de las pruebas electroquímicas	39
2.3.1 Diagrama de flujo	40

2.3.2	Potencial de corrosión	41
2.3.3	Espectroscopia De Impedancia Electroquímica (EIE).....	41
2.3.4	Resistencia a la polarización (Rp)	41
2.3.5	Curvas de polarización potenciodinámicas	41
Capítulo 3 Resultados y Análisis de Resultados		43
3.1	Caracterización de bronce.....	44
3.1.1	Análisis metalográfico.....	44
3.1.2	Composición química	46
3.2	Resistencia a la polarización (Rp).....	47
3.3	Polarización potenciodinámica y extrapolación de Tafel.....	49
3.4	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE).....	53
3.4.1	Simulación de parámetros electroquímicos de EIE circuito eléctrico equivalente.....	63
3.4.2	Isoterma de adsorción	68
Capítulo 4 Conclusiones		72
Bibliografía		74
Anexo		78
A1.	Diagrama de fase Cu-Sn.....	78
A2.	Diagramas De Nyquist Y Bode	79
A2. 1:	2-Mercaptobenzimidazol	79
A2.2:	3-Mercapto,1,2,4-Triazol	81

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Estructura molecular del BTA. (Hoja de datos 1H-Benzotriazole, 98% en Sigma-Aldrich, PDF).	19
Figura 1.2	Estructura molecular del 2-BMI. (Hoja de datos 2-Mercaptobenzimidazoles, 98% en Sigma-Aldrich, PDF).	21
Figura 1.3	Estructura molecular del 3M-T. (Hoja de datos 3-Mercapto-1, 2, 4-Triazole, en Sigma-Aldrich, PDF).....	21
Figura 1.4	Curva de Polarización. (El fenómeno de la corrosión en estructuras de concreto reforzado, 2001).....	26
Figura 1.5	Curva de Polarización. Extrapolación de las pendientes de Tafel. (El fenómeno de la corrosión en estructuras de concreto reforzado, 2001).....	27

Figura 1.6	Representación del vector de impedancia en el plano complejo. (Inhibidores de corrosión de acero en medios ácidos a partir de extractos naturales, 2014).....	29
Figura 1.7	Señal de voltaje sinusoidal. (Inhibidores de corrosión de acero en medios ácidos a partir de extractos naturales, 2014).....	29
Figura 1.8	Circuito equivalente de Randles (Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión, 2002).	30
Figura 1.9	Gráfico de Nyquist, (Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión, 2002).	31
Figura 1.10	Gráfico de Bode de $ Z $ vs f. (Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión, 2002).....	32
Figura 1.11	Gráfico de Bode de ángulo de fase (ϕ) vs f. (Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión, 2002).	33
Figura 2.1	Solera de bronce 10% Sn.	36
Figura 2.2	A) Desbaste de la pieza de bronce 10% Sn, B) Pulido manual y C) Pieza terminada.	37
Figura 2.3	Arreglo instrumental para el proceso de corrosión.	39
Figura 2.4	Potenciostato/Galvanostato Gill A.C.y equipo de Cómputo.	42
Figura 2.5	Celda electrolítica conectada al Potenciostato Gill A.C.	42
Figura 3.1	Estructura de bronce fundido 10% Sn. Atacado con Ácido sulfúrico y dicromato de potasio. A) Aumento 5x, B) Aumento 20x.....	44
Figura 3.2	Estructura de un bronce fundido 10% Sn. Atacada con Ácido sulfúrico y dicromato de potasio. A) Aumento 50x, B) Aumento 100x.	45
Figura 3.3	Estructura de un bronce fundido 10% Sn. Atacada con Ácido sulfúrico y dicromato de potasio. Aumento 500x.....	45
Figura 3.4	Curva de polarización del bronce fundido 10% Sn en presencia del inhibidor 2-MBI inmerso en Na_2SO_4	51
Figura 3.5	Curva de polarización del bronce estándar en presencia del inhibidor 3M-T inmerso en Na_2SO_4	53
Figura 3.6	Diagrama de Bode del bronce fundido 10% Sn, inmerso en Na_2SO_4	55
Figura 3.7	Diagrama de Nyquist del bronce fundido 10% Sn, inmerso en Na_2SO_4	55
Figura 3.8	Diagrama de Bode del bronce fundido 10% Sn en presencia del inhibidor 2-MBI, inmerso en Na_2SO_4	56
Figura 3.9	Diagrama de Bode del bronce fundido 10% Sn en presencia del inhibidor 2-MBI, inmerso en Na_2SO_4	58
Figura 3.10	Diagrama de Nyquist del bronce fundido 10% Sn en presencia del inhibidor 2-MBI inmerso en Na_2SO_4	59
Figura 3.11	Diagrama de Bode del bronce fundido 10% Sn en presencia del inhibidor 3M-T, inmerso en Na_2SO_4	60
Figura 3.12	Diagrama de Bode del bronce fundido 10% Sn en presencia del inhibidor 3M-T, inmerso en Na_2SO_4	61
Figura 3.13	Diagrama de Nyquist del bronce fundido 10% Sn en presencia del inhibidor 3M-T inmerso en Na_2SO_4	63

Figura 3.14 Circuito equivalente empleado, procesos fisicoquímicos en la formación de la capa del inhibidor.....	64
Figura 3.15 Diagrama de Bode del bronce fundido 10% Sn en presencia del inhibidor BTA, 2-MBI y 3M-T, inmerso en Na ₂ SO ₄	67
Figura 3.16 Isotermas de Langmuir del bronce fundido 10% Sn en presencia del inhibidor 2-MBI y 3M-T, inmerso en Na ₂ SO ₄	69

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Clasificación general mediante la norma UNS y composición de aleaciones de cobre. (Henríquez, R. (2016)).....	7
Tabla 1.2 Composición química de bronce correspondiente a las normas SAE, UNS, ASTM y DIN. ((Henríquez, R. (2016)).	9
Tabla 2.1 Memoria de cálculo para la concentración de cada inhibidor.	38
Tabla 3.1 Composición química obtenida por ICP para un bronce 10%Sn.....	46
Tabla 3.2 Eficiencia obtenida para el inhibidor 2-MBI, mediante el método de Resistencia a la polarización.	47
Tabla 3.3 Eficiencia obtenida para el inhibidor 3M-T, mediante el método de Resistencia a la polarización.	48
Tabla 3.4 Velocidad de corrosión obtenida para el inhibidor 2-MBI, mediante extrapolación de Tafel	50
Tabla 3.5 Velocidad de corrosión obtenida para el inhibidor 3M-T, mediante extrapolación de Tafel.....	52
Tabla 3.6 Parámetros electroquímicos obtenidos para el inhibidor 2-MBI, mediante EIE.	64
Tabla 3.7 Eficiencia del inhibidor 2-MBI, mediante EIE.....	65
Tabla 3.8 Parámetros electroquímicos obtenidos para el inhibidor 3M-T, mediante EIE.	65
Tabla 3.9 Eficiencia del inhibidor 3M-T, mediante EIE.	66
Tabla 3.10 Cálculo de la constante de adsorción y la energía libre de Gibbs para el inhibidor 2-MBI y 3M-T.	70
Tabla 3.11 Tipos de adsorción de acuerdo con sus propiedades. (García A. (2016)).	71

INTRODUCCIÓN

El patrimonio cultural en obras de arte, así como artefactos arqueológicos, son de suma importancia al representar un avance de los procesos nativos, desde la obtención del metal, su aplicación y la forma en que los procesos metalúrgicos fueron evolucionando con el paso del tiempo.

El bronce es uno de los metales que obtuvo un gran apogeo, dando como resultado históricamente la Edad de Bronce entre los años 1500 y 800 a C., si bien no se dio en el mismo contexto en las grandes civilizaciones, si dio como resultado una riqueza cultural y artística, por lo que mantener la historia de una cultura da como inicio la preservación y conservación de estas obras de arte.

Al tener un metal de bronce en diversas condiciones climáticas, tanto urbanas como artificiales, se lleva a cabo un proceso de corrosión espontanea, lo que ocasiona que sustancias agresivas que presenta el ambiente interaccionen en la superficie del material, provocando la formación de compuestos químicos, esta alteración en el bronce da como producto una capa de sales de cobre llamada pátina, debido a la tendencia de todos los metales a regresar a su estado original en la naturaleza, a su estado termodinámico más estable .

En la actualidad el problema se da cuando se lleva a cabo un proceso de corrosión atmosférica, el cual se acelera por entornos contaminados, daña la integridad de la obra de arte ocasionando una degradación, lo que produce cambios no estéticos, como las manchas, las rayas o las costras.

Con el fin de preservar y restaurar las obras metálicas de la corrosión, se han implementado tratamientos que intervengan en el proceso de oxidación. Con el propósito de proteger la superficie, se utiliza un compuesto natural o químico adecuado y eficaz para el material. A este tipo de sustancias se le conoce como inhibidores de corrosión, que al estar en contacto con el metal forma una película química muy fina que disminuye la velocidad de corrosión debido a la ralentización de las reacciones anódicas, catódicas o ambas.

Los inhibidores más eficaces para bronce han resultado ser compuestos orgánicos que contienen nitrógeno, oxígeno y azufre, debido a su capacidad para formar películas protectoras sobre la superficie metálica a través de diferentes mecanismos que implican adsorción física, quimisorción o polimerización. Uno de los inhibidores más eficaz ha resultado ser el benzotriazol (BTA) y sus derivados, sin embargo, ha presentado un riesgo por su alta toxicidad e impacto en el medio ambiente por lo que es necesario encontrar nuevos compuestos orgánicos nobles para la protección del bronce contra la corrosión.

HIPÓTESIS

El 3-Mercapto-1, 2, 4-Triazol (3M-T) y 2-Mercaptobenzimidazol (2-MBI) como inhibidores de corrosión presentan mejor eficiencia contra la corrosión que el benzotriazol (BTA) como protección temporal de bronce.

OBJETIVOS

- ❖ Evaluar la eficiencia de dos compuestos orgánicos cíclicos nitrogenados: 3-Mercapto, 1, 2, 4-Triazol y 2-Mercaptobenzimidazol; como inhibidores de corrosión del bronce a través de técnicas electroquímicas en soluciones de sulfato de sodio.
- ❖ Determinar la concentración óptima de dos compuestos orgánicos cíclicos nitrogenados: 3-Mercapto, 1, 2, 4-Triazol y 2-Mercaptobenzimidazol a partir de diferentes concentraciones: 10, 20, 50 y 100 ppm.
- ❖ Determinar si los compuestos 3-Mercapto-1, 2, 4-Triazol (3M-T) y 2-Mercaptobenzimidazol (2-MBI) pueden sustituir al 1H-Benzotriazol (BTA) ($C_6H_5N_3$), inhibidor utilizado como protección temporal de bronce.

Capítulo 1 ANTECEDENTES TEÓRICOS



CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES TEÓRICOS

Con la finalidad de tener un mejor contexto sobre la corrosión en materiales metálicos y en general del bronce, es necesario tener los conceptos más relevantes para comprender correctamente el objeto de estudio que se presenta en este escrito.

1.1 CONSERVACIÓN DE OBRAS DE ARTE

A lo largo del tiempo el Hombre ha tenido la necesidad de fabricar objetos que le permitan defenderse y facilitar labores de la vida diaria, empezando desde el uso de una piedra hasta la obtención de los metales. Esto dio como inicio un avance en la metalurgia, desde la obtención del mineral hasta la fabricación de las piezas por medio de una fundición u orfebrería.

Para mantener estas piezas como patrimonio cultural es indispensable su conservación y restauración, lo cual permite prevalecer la historia de una civilización, su cultura, así como el trabajo de artistas que se encargaron de transmitir momentos icónicos de la época o sentimientos por medio de bellas obras de arte.

Hoy en día se ha tenido una concientización de las obras y los fenómenos que ocurren en ella ocasionando una degeneración de esta. Tanto los museos como el gobierno se han interesado en preservar los bienes culturales, para esto se han tenido que implementar técnicas sencillas, un mayor conocimiento del medio o región en que se encuentran y una orientación de como conservar las piezas. Es necesario que la institución o museo se encargue de conservar estos elementos, que cuente con una tecnología moderna, un establecimiento en donde coleccionarlos, preservarlos, restaurarlos y exponerlos. (UNESCO, 1969).

El daño ocasionado a los materiales que son utilizados para la fabricación de obras de arte se debe usualmente a la acción de agentes naturales o accidentales, lo que provoca que se lleve a cabo la degradación después de cierto tiempo o de inmediato. Los agentes de deterioro se dividen principalmente en tres grupos: *Degradación por proceso natural*, por ejemplo: la humedad, temperatura, luz, aire, las sales,

microorganismos, plantas, etc.; *Alteración por la función del objeto*, que es a causa del ciclo de vida del material, las reacciones físicas, químicas, que provocan que este regrese a su estado natural; por último, *Alteración por intervenciones del hombre*, que se da a causa de la adaptación de las esculturas, limpiezas que se realizan, unión de fragmentos, etc.

La conservación y la restauración son dos actividades que están asociadas, que buscan mantener y salvaguardar el Patrimonio Histórico-Artístico.

Una de las definiciones de conservación es:

“El tratamiento que recibe un objeto para eliminar todo proceso de degradación que pueda deteriorar la obra y para protegerlo ante futuras alteraciones, aceptando artísticamente el estado fragmentado de la obra”. (Martiarena, 1992).

Esto quiere decir que la conservación se encarga de mantener una estabilización estructural o química en la obra, absteniéndose en añadir partes o realizar un cambio, por lo que busca evitar daños mediante una supervisión y control del medio en el que se encuentra.

Por otra parte, la definición de restauración:

“El restablecimiento de la unidad potencial de la obra de arte, mientras sea posible alcanzarlo sin cometer una falsificación artística, ni histórica y sin borrar las huellas del paso del tiempo a través de la obra”. (Martiarena, 1992).

Se refiere a una intervención para completar o rellenar un volumen, retoques (incluso mínimos), sin modificar la obra, para esto es necesario utilizar materiales con una composición lo más parecida al original.

Para implementar un tratamiento de conservación y restauración, es indispensable contar con el conocimiento del método de fabricación, composición química, medio en el que está expuesto. Con esta información se busca una protección más adecuada para el material.

En el caso de los metales se da un tratamiento de inhibición para controlar la corrosión, para llevarlo a cabo es necesario contar con una pieza representativa de la obra de arte, en la cual se pueda aplicar técnicas destructivas y electroquímicas, al no poder manipular la obra original y mucho menos seccionar, se tiene que diseñar una pieza con las mismas condiciones de fabricación y composición química, que permita proporcionar resultados que sean aproximados a la pieza original y poder aplicarlo. (Méndez, 2009).

1.2 COBRE Y SUS ALEACIONES

El cobre ha sido uno de los materiales metálicos más importante en la historia, se ha caracterizado por su color, propiedades físicas, químicas, así como mecánicas. Como resultado el cobre y sus aleaciones presentan propiedades favorables o deseables, algunas de ellas son: su gran conductividad eléctrica, térmica, su fácil manejo en su fabricación y su resistencia a la corrosión; esto le ha permitido ser uno de los metales más utilizados en la industria. (Davis, 2008).

De acuerdo con los elementos aleantes, se clasifican con respecto al elemento con mayor proporción después del cobre, entre los más utilizados se encuentran: estaño (Sn), zinc (Zn), aluminio (Al), níquel (Ni), hierro (Fe) y plomo (Pb); con una composición menor tenemos: telurio (Te), berilio (Be), cromo (Cr), fósforo (P) y magnesio (Mg).

Entre las aleaciones más destacadas están las de cobre-estaño (Bronce) y cobre-zinc (Latón). El primero contiene entre el 3 al 20% Sn, se caracteriza por tomar un color rojizo, aunque no siempre se presenta así; esta aleación permite tener un aumento en la resistencia a la corrosión mayor a los latones y son criogénicos, de modo que su comportamiento mejora al disminuir la temperatura. El latón tiene de 20 a 50% de Zn y otros elementos en menor proporción, presenta en su mayoría colores que varían del rosa al amarillo. El intervalo de solidificación es muy pequeño, por lo que suelen obtenerse por moldeo. Tiene buena resistencia a la corrosión y su aptitud para tratamientos superficiales.

En la Tabla 1.1 se muestra una clasificación general de estas aleaciones con respecto a la Norma UNS.

Tabla 1.1 Clasificación general mediante la norma UNS y composición de aleaciones de cobre. (Henríquez, R. (2016)).

NOMBRE	UNS	COMPOSICIÓN
Aleaciones forjadas		
Cobre	C10100 – C15760	>99% Cu
Aleaciones de alto contenido de Cu	C16200 – C19600	>96% Cu
Latones	C205 – C28580	Cu – Zn
Latones al plomo	C31200 – C38590	Cu – Zn – Pb
Latones al estaño	C40400 – C49080	Cu – Zn – Sn – Pb
Bronce fosfórico	C50100 – C52400	Cu – Sn – P
Bronce fosfórico al plomo	C53200 – C54800	Cu – Sn – Pb – P
Cu fosfórico y aleaciones de Cu, Ag y P	C55180 – C55284	Cu – P – Ag
Bronces al Aluminio	C60600 – C64400	Cu – Al – Ni – Fe – Si – Sn
Bronce al silicio	C64700 – C66100	Cu – Si – Sn
Aleaciones de Cobre Zn	C66400 – C69900
Cupro – Níquel	C70000 – C79900	Cu – Ni – Fe
Níquel Plata	C73200 – C79900	Cu – Ni – Zn
Aleaciones fundidas		
Cobre	C80100 – C81100	>99% Cu
Aleaciones de alto contenido de Cu	C81300 – C82800	>94% Cu
Latón rojo al plomo y latón rojo	C83300 – C85800	Cu – Zn – Sn – Pb
Latón amarillo al Plomo y latón amarillo	C85200 – C85800	Cu – Zn – Sn – Pb
Manganeso y bronce al manganeso plomo	C86100 – C86800	Cu – Zn – Mn – Fe – Pb
Bronce al Silicio, Latón al silicio	C87300 – C87900	Cu – Zn – Si
Bronce al Sn y Bronce Sn - Pb	C90200 – C94500	Cu – Sn – Zn – Pb
Bronce al Ni – Sn	C94700 – C94900	Cu – Ni – Sn – Zn – Pb
Bronce al aluminio	C95200 – C95810	Cu – Al – Fe – Ni
Cupro-níquel	C96200 – C96800	Cu – Ni – Fe
Ni Ag	C97300 – C97800	Cu – Ni – Zn – Pb – Sn
Cu Pb	C98200 – C98800	Cu – Pb

1.2.1 BRONCE

El bronce es uno de los metales más importantes en la metalurgia artística, es el resultado de la aleación entre cobre y estaño, es un material muy común ya que ha sido utilizado desde la antigüedad. Una suposición por parte de los historiadores es que los egipcios fueron los primeros en descubrir que, al añadir el estaño al cobre, este daba mejores cualidades, una dureza mayor, un bajo punto de fusión del cobre, su resistencia a la corrosión y perdurabilidad.

Generalmente tiene un rango del 3 al 20% Sn, que permite aumentar la dureza y obtener una mayor resistencia al desgaste con respecto al cobre puro.

Dependiendo del porcentaje de estaño se obtienen propiedades diferentes. Un bronce con un porcentaje de 5-10%, genera un producto de máxima dureza, el bronce que contiene entre el 17-20% da mayor tenacidad, pero disminuye su maleabilidad y por arriba del 27% se logra una óptima propiedad de pulido y reflexión.

Incorporando varios metales, esta aleación obtiene distintas propiedades, dando una gran variedad de composiciones de bronce, algunos de ellos llamados bronce complejos, los elementos que puede contener son el zinc, plomo, manganeso, aluminio, silicio o hierro; por tal motivo la denominación del bronce se clasifica con respecto a sus elementos aleantes. Las variaciones de la composición de bronce (tanto en proporción como en composición elemental) afectan significativamente sus características, tales como proporcionar una mayor resistencia al desgaste o mejorar su mecanizado. Por ejemplo, la adición de una pequeña cantidad de plomo en la composición de bronce actúa como lubricante. (Cantalapiedra, 2001).

El color del bronce depende del porcentaje de metales blancos que lo componen, así, sus tonos pueden ser: rojizo (típico del cobre), amarillo oscuro, amarillo claro y blanco plata. Estas diferencias de color no se advierten hoy bajo los productos de corrosión, o pátina, que recubren los objetos de bronce antiguos o modernos.

Tabla 1.2 Composición química de bronce correspondiente a las normas SAE, UNS, ASTM y DIN. ((Henríquez, R. (2016)).

BRONCES AL ESTAÑO									
Normas Actuales y Equivalencias				Elementos Composición Química (%)					
SAE	UNS	ASTM	DIN	Cu	Sn	Zn	Ni	Pb	Fe
40	C-83600	B-145-4 ^a	1705-RG5	84/86	4-6	4-6	1	4-6	0.3
62	C-90500	B-143-1 ^a	1705-RG10	86/89	9-11	1-3	1	0-3	0.2
63	C-92700	---	---	86/89	9-11	0.7	1	1-2.5	0.2
65	C-90700	B-427	1705-GSnBz10	88/90	10-12	0.5	0.5	0.5	0.1 5
620	C-90300	B-143-1B	---	86/89	7.5-9	3-5	1	3-5	0.2
640	C-92500	---	1705-GSnBz12	85/88	10-12	0.5	0.8-1.5	1-1.5	0.3
---	---	---	1705-GSnBz14	85/87	13-15	0.5	1	1	0.2

La Tabla 1.2 muestra los valores específicos de acuerdo con las normas y el tipo de aleación base Cu-Sn, que se destacan por sus excelentes propiedades de dureza, tenacidad, resistencia al desgaste, corrosión y elasticidad.

1.3 CORROSIÓN DE BRONCE

La corrosión ha resultado ser un problema importante en la conservación y restauración de obras en bronce, esto se debe a que los metales sufren constantemente un ataque químico en su entorno provocando su deterioro. (Cano, E. (2013)).

Este proceso se da por una reacción electroquímica (oxidación) y la velocidad en la que se lleve a cabo dependerá de factores como la temperatura, la salinidad del fluido en contacto con el metal y de las propiedades de este. (Skoog, 2001).

La corrosión puede definirse de la siguiente manera.

- El deterioro de un metal a consecuencia de un ataque electroquímico por su entorno.
- La tendencia general que tienen los materiales a buscar su forma más estable o de menor energía interna.

- Es una reacción química (oxido-reducción), en la que intervienen tres factores: la pieza manufacturada, el ambiente y el agua, o por medio de una reacción electroquímica.

El bronce, al igual que otras aleaciones tiende a la corrosión, esto se debe al uso y aplicación en la que es sometido en un medio, estos factores provocan un ataque químico, así como esfuerzos mecánicos que atribuyen a acelerar el proceso. Como resultado se da la formación de una capa de óxido o sal en su superficie. Este tipo de capa en ocasiones resulta ser intencional o de origen espontaneo debido a la degradación del objeto en diversos medios corrosivos.

Al incrementar los productos de corrosión, se alcanza a formar un espesor en la superficie lo suficiente para actuar como una barrera protectora que impida su degradación, esta capa es denominada “Pátina” y permite que el objeto de bronce se mantenga hasta la actualidad, si resulta ser eficiente la protección es llamada “pátina hermosa o noble”.

Al presentar la pieza de bronce un deterioro mayor aún con la protección de la pátina, en ocasiones por causa del medio perturbador (atmosfera marina y/o urbana), es necesario recurrir a un tratamiento de protección temporal que refuerce la pátina y su propiedad protectora. (Cantalapiedra, 2001).

1.3.1 TIPOS DE CORROSIÓN

La corrosión se presenta en diferentes formas y generalmente se debe a condiciones ambientales y su naturaleza corrosiva del metal. Esta clasificación también depende del aspecto externo de la superficie que se está afectando y las propiedades físicas que se alteren por el daño ocasionado, como, por ejemplo, producción de grietas, perdida de material y disminución de resistencia o ductilidad. (Lugo Islas, 2010).

Por lo tanto, se clasifican de acuerdo con su morfología, uniforme o localizada. Los ataques de corrosión más comunes en cobre y en sus aleaciones usadas en obras de arte suelen ser los siguientes.

1.3.1.1 CORROSIÓN UNIFORME

Es el ataque que se genera en grandes áreas sobre la superficie, se caracteriza por actuar uniformemente de forma húmeda o seca con una reacción electroquímica o química.

Es un tipo de corrosión que, al ser fácil de medir, mediante inspección regular, es la forma menos dañina de todos los ataques. Esta medición se realiza por medio de datos de pérdida de material que proporcionan estimar la velocidad de penetración en forma aproximada. Por tal motivo es la única en la que se puede usar estos datos de pérdida de peso.

Con respecto al bronce, la corrosión uniforme también llamada generalizada, se da por el contacto prolongado del material y el ambiente en el cual se encuentra, este factor influye en la velocidad de corrosión. Al tener una velocidad de corrosión baja, el ambiente que da inicio a este tipo de corrosión suelen ser lugares con aguas dulces, salinas y aguas saladas; diferentes tipos de suelos; y soluciones neutras, alcalinas y ácidas; ácidos orgánicos; y jugos dulces. En el caso de velocidades más altas que también provocan un adelgazamiento uniforme, se da por sustancias que incluyen ácidos oxidantes, compuestos sulfurados, NH_3 y cianuro. (Roberge, 1999).

1.3.1.2 CORROSIÓN GALVÁNICA

La corrosión electroquímica o galvánica, se produce al tener en contacto dos metales con distintas electronegatividades, estos se encuentran conectados eléctricamente e inmersos en una solución conductora (electrolito). Este arreglo produce un potencial que origina la corrosión del metal con mayor electronegatividad, por consiguiente, se oxida (ánodo), dando paso a su deterioro progresivo y protegiendo una parte o completamente el metal más electropositivo (cátodo).

La mayoría de las aleaciones de cobre son catódicas con respecto a otros metales estructurales, como el acero y el aluminio. Aunque existen aleaciones de níquel, titanio o grafito que dan preferencia a la corrosión de la aleación de cobre.

Cuando se tiene en contacto una aleación de cobre con un acero o aluminio, la velocidad de corrosión de estos aumenta y la del cobre disminuye; este comportamiento puede ser variable al tener diferentes grados normales de acero inoxidable, provocando que la aleación de cobre se comporte de forma anódica o catódica con respecto al acero inoxidable y las condiciones de exposición. Esto se debe a que el potencial de corrosión de las aleaciones de cobre va de un rango de -0.2 a -0.4 V con respecto al electrodo de Calomel (ESC); debido a sus elementos aleantes el potencial suele variar. Al tener una aleación con zinc o aluminio, mueven el potencial hacia el extremo del rango más anódico (más electronegativo); las adiciones de estaño o níquel mueven el potencial hacia el extremo catódico (menos electronegativo). (Roberge, 1999).

La relación de áreas es otro factor que influye en la corrosión galvánica, existe una relación de áreas desfavorables cuando:

- ✓ El área catódica es grande y el área anódica es pequeña.
- ✓ La velocidad de corrosión del área anódica pequeña puede ser cientos de veces más grande que si las áreas anódicas y catódicas fuesen de tamaños iguales
- ✓ Un área anódica grande se une a un área catódica pequeña, la densidad de corriente y el daño debido a la corrosión galvánica son menores.

Existen cinco métodos principales para eliminar o reducir significativamente la corrosión galvánica:

- ✓ Seleccionar de metales
- ✓ Evitar la unión de ánodos pequeños con cátodos grandes.
- ✓ Inhibidores
- ✓ Recubrimientos
- ✓ Ánodos de sacrificio

1.3.1.3 CORROSIÓN LOCALIZADA

Se caracteriza por la degradación del metal en áreas concretas o localizadas, a distinta velocidad en las diferentes zonas del metal. Si la zona que actúa anódicamente es de tamaño muy reducido, puede producirse un ataque corrosivo profundo, por tal razón este tipo de corrosión también se le conoce como picadura o pitting.

La corrosión por picadura en las aleaciones de cobre, se dan bajo ciertas condiciones.

- ✓ Se generaliza en algunas ocasiones sobre la superficie completa, dándole al metal una apariencia irregular y rugosa.
- ✓ La picadura se concentra en áreas específicas y son de forma y tamaño variados.

Esta forma de corrosión puede producir fallas estructurales por perforación o por debilitamiento debido a que se reduce la capacidad de soportar carga y el aumento de tensiones, por lo cual es considerada como el ataque corrosivo más dañino.

Con respecto al tipo de material, este suele formar una película pasiva en la superficie, la cual reduce la corrosión, sin embargo, este tipo de películas suelen ser susceptibles a la ruptura o incompletas lo que inicia la corrosión por picadura.

Las aleaciones de cobre tienen una tendencia menor a corroerse por picadura, esto depende de factores metalúrgicos y ambientales. De las aleaciones más resistentes al picado son los bronce al aluminio, con menos de 8% de Al, y los latones bajos en zinc. Los cuproníqueles y los bronce tienden a tener una resistencia intermedia al picado, pero las aleaciones con altos contenidos de cobre y los bronce al silicio son algo más susceptibles. (Davis, 2008).

1.3.1.4 CORROSIÓN EN HENDIDURAS

Es una forma de corrosión localizada que se produce cerca de una hendidura o dentro de espacios confinados que se forman cuando los componentes están en

contacto estrecho, ya sea entre dos superficies metálicas o entre un metal y una superficie no-metálica.

Así como el picado, el ataque en hendiduras es un suceso aleatorio, es decir, la localización precisa del ataque no siempre puede predecirse.

El ataque localizado empieza por el exterior y adyacente a la hendidura, esto como resultado de una diferencia de potencial entre la solución dentro de la hendidura y fuera de ella, dando la formación de una celda de concentración de iones metálicos. Esta diferencia de potencial es a causa de la disminución de oxígeno y el ataque en las dos localidades, lo que da inicio a una corrosión acelerada en el interior de la hendidura. Las aleaciones que son susceptibles a este ataque son de cobre con aluminio y cromo.

Las condiciones que aumentan este tipo de corrosión son:

- ✓ Si el área dentro de la hendidura es pequeña comparada con el área exterior de ella.
- ✓ Altas temperaturas del agua o una condición de flujo sobre la superficie exterior de la hendidura.

1.4 INHIBIDORES DE CORROSIÓN

Un método eficaz para la protección de metales ante la corrosión es el uso de inhibidores de corrosión, donde su principal función es reducir la velocidad natural de la reacción.

Se denomina inhibidor de corrosión a una sustancia o mezcla que produce un retardo en el proceso electroquímico, impidiendo la realización de los procesos parciales anódicos y catódicos; logrando modificar la superficie del material formando una película protectora. Esta sustancia es agregada en pequeñas concentraciones y es adsorbida sobre la superficie del metal. (Sastri, 2011).

El inhibidor tiene la propiedad de crear condiciones favorables sobre el objeto metálico y la atmosfera, formando una barrera protectora aislante, que permite

reducir el movimiento o difusión de iones hacia la superficie, logrando el incremento de la resistencia eléctrica en la superficie del metal.

Por lo tanto, un inhibidor de corrosión es aquella sustancia química capaz de mantener estabilidad en la superficie del metal por un tiempo prolongado, sin la formación de productos de corrosión; permitiendo ralentizar la reacción química y disminuyendo su velocidad de corrosión.

Una de las desventajas de los inhibidores es que son soluciones a corto o mediano plazo, debido a que solo logran disminuir la velocidad de corrosión del metal y no eliminar por completo. (Alvarado Cortés, 2013).

Para hacer una selección adecuada del tratamiento que requiere el metal o la aleación, es recomendable que cumpla con ciertos criterios específicos. (Faltermeier, 1999).

- ✓ El inhibidor debe formar un complejo con el metal en una capa polimérica. Estas formaciones del polímero se considera que tienen la estructura más adecuada porque desarrollan una barrera entre el sustrato metálico y su entorno. La estructura debe ser espesa, densa y sin huecos con el fin de detener la posterior oxidación del metal.
- ✓ El inhibidor debe adsorber o unirse químicamente al sustrato.
- ✓ La película inhibidor-metal del polímero formado no debe ser soluble en agua o disolventes orgánicos, ya que los objetos son tratados con acetona o alcohol para eliminar el exceso de inhibidor.
- ✓ El rango del inhibidor debe ser efectivo entre pH 2-8
- ✓ El aspecto visual de la pátina no debe ser alterado por la aplicación del inhibidor.

- ✓ El inhibidor “no debe ser dañino ni peligroso para el restaurador. En muchos casos el laboratorio no está equipado con extractores de aire o son aplicados directamente después de la excavación de campo; sospechando en muchos de ellos como el benzotriazol entre otros su carácter cancerígeno.
- ✓ La solubilidad del compuesto en agua o alcohol es otro factor importante. El disolvente en el que se aplica debe ser barato y no tóxico y poder controlar la viscosidad del inhibidor para facilitar la penetración de las soluciones.
- ✓ El inhibidor debe encontrarse fácilmente disponible en forma pura a través de proveedores de productos químicos; ya que muchos laboratorios de restauración carecen de instalaciones para refinar las mezclas de estos compuestos.
- ✓ El precio del inhibidor será un factor importante para aplicaciones de gran escala siendo muchos de ellos activos a una baja concentración de 10 ml.

1.4.1 CLASIFICACIÓN DE LOS INHIBIDORES DE CORROSIÓN

En la actualidad existe un gran número de sustancias que son capaces de dar una protección por combinación química, sin embargo, es recomendable el uso de una mezcla conjunta de no más de dos sustancias que cumplan con la capacidad de actuar como inhibidor.

De acuerdo con la naturaleza del inhibidor, este suele ser de sustancias químicas naturales, productos químicos o de grupos funcionales de la química orgánica. (Eldredge, 1948).

Al tener cada inhibidor un comportamiento distinto este se clasifica de acuerdo con sus características fundamentales.

La siguiente clasificación es de acuerdo con el proceso parcial que interfiere y es una de las más empleadas. (Dariva, 2014).

- Anódicos: Estos retardan la reacción anódica y comúnmente son agentes oxidantes, que promueven la pasividad, forman una película y favorecen la formación de un precipitado de un óxido del metal sobre el área anódica. Son peligrosos si se utilizan en proporciones débiles porque no cubren toda la superficie y se produce corrosión por picado.
- Catódicos: Reducen el ataque porque polarizan el proceso parcial catódico, es decir, impiden la recombinación de hidrogeno atómico a molecular y son removedores de oxígeno.
- Mixtos: Son capaces de dificultar las reacciones anódicas y catódicas simultáneamente, protegiendo los dos electrodos. Su catión forma un precipitado sobre el cátodo y su anión, formando una película de óxido sobre el ánodo.

Por otra parte, existe otra clasificación tomando en cuenta su composición:

- Inorgánicos: En este tipo de compuestos los aniones son los responsables de la reducción de la velocidad de corrosión del metal. Sales de cromatos, fosfatos y molibdato.
- Orgánicos: Forman una capa hidrofóbica sobre la superficie del metal para prevenir su disolución. La eficiencia de este inhibidor depende de la composición química y su estructura molecular, así como su afinidad con el metal. Se utilizan en sistemas de enfriamiento y comúnmente son de tipo aniónico como el mercaptobenzotiazol (MBT), sulfatos de sodio y fosfonatos. Se usan en baja concentración (2-3%).

También pueden clasificarse de la siguiente manera por su mecanismo:

- ✓ Pueden adherirse en una película delgada sobre la superficie del material que se encuentra sujeto a corrosión

- ✓ Puede inducir la formación sobre la superficie del material de un producto de corrosión espeso.
- ✓ Puede cambiar el ambiente, por ejemplo, inactivando alguno de los componentes agresivos.
- ✓ Puede formar por conversión superficial una capa de productos de corrosión apreciable.

1.5 COMPUESTOS NITROGENADOS COMO INHIBIDORES DE CORROSIÓN

El átomo de nitrógeno tiene siete protones en su núcleo y siete electrones en su corteza, dos en la primera capa y cinco en la capa más externa. Para cumplir con la regla del octeto le faltan tres electrones para completar ocho en la última capa, esto puede conseguirlo al formar tres enlaces simples, un enlace simple y uno doble, o un enlace triple.

La obtención de un grupo de compuestos orgánicos nitrogenados se da cuando moléculas que contienen nitrógeno sustituyen los hidrógenos de los hidrocarburos, dando como resultado las aminas, amidas, nitrilos e hidracinas.

Aunque cada grupo funcional presenta un comportamiento diferente, no todos presentan gran eficiencia como inhibidores de corrosión, por lo que es necesario que cumplan con ciertas condiciones. (Bothi, 2008).

Las moléculas orgánicas más eficientes como inhibidores son las que exhiben una cadena de hidrocarburos con un extremo polar, que usualmente consiste en un átomo de nitrógeno, azufre u oxígeno. Una alta densidad electrónica que favorece la interacción del inhibidor con la superficie metálica. (Bharucha, 1966).

También se toma en cuenta las condiciones para inhibir la corrosión en ambientes ácidos que difieren de las de medios básicos porque habitualmente el tiempo de exposición es más corto; generalizando, se puede afirmar que en un decapado con ácido sulfúrico se usa un inhibidor "sulfurado", y en uno con ácido clorhídrico se emplea un inhibidor "nitrogenado".

Algunos iones que mejoran sustancialmente el efecto del inhibidor de las moléculas nitrogenadas son los iones haluro; concretamente, el yoduro acrecienta la acción de la fenilúrea, y el cloruro la de la quinolina, por ejemplo. (Paz Pinilla, 2002).

Dentro de la familia de los mercaptanos, el 2-mercapto-benzimidazol en combinación con alquinoles como alcohol propargílico, es un excelente inhibidor para el ataque de ácido sulfúrico a cobre, latón y aluminio.

1.5.1 BENZOTRIAZOL

El benzotriazol (BTA) es un compuesto heterocíclico que contiene un anillo de benceno fusionado a un anillo de 1,2,3-triazol, con la fórmula química $C_6H_5N_3$ (Figura 1.1), Una síntesis del benzotriazol implica la reacción de *o-fenilendiamina*, *nitrito de sodio* y *ácido acético*. Obteniendo una sal de diazonio en uno de los grupos amino de la *orto-fenilendiamina* (un benceno con dos grupos amino en posición orto); es un polvo que funde a 98-100°C, bastante soluble en etanol, benceno, cloroformo, dimetilformamida, tolueno y ligeramente soluble en agua.

Este compuesto es conocido por su gran versatilidad, se ha utilizado ampliamente como un inhibidor de la corrosión en el ambiente y en condiciones de inmersión. (CDA, 2009).

Se puede usar como inhibidor en fase de vapor y como aditivo en paños anticorrosión. En 1967, se empezó a utilizar como aditivo junto con una resina acrílica (Incralac) para prevenir la corrosión en bronce. Entre sus inconvenientes se encuentran su volatilidad ya que desaparece con el tiempo.

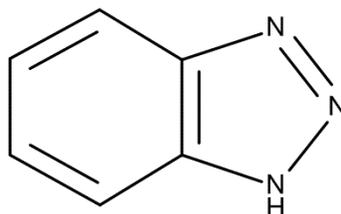


Figura 1.1 Estructura molecular del BTA. (Hoja de datos 1H-Benzotriazole, 98% en Sigma-Aldrich, PDF).

Es inestable en condiciones ácidas y produce problemas con la estabilidad en objetos tratados cuando contienen gran cantidad de cloruro cuproso, posiblemente debido a su pH bajo. Otro inconveniente será la producción de cambios de coloración en el metal y su alta toxicidad; es potencialmente cancerígeno y tóxico por ingestión e inhalación.

Se recomienda no inhalar y no poner en contacto con la piel, así como la utilización de guantes y lavado de los recipientes utilizados.

1.5.2 MERCAPTO BENZIMIDAZOL

Es un compuesto químico del grupo de los benzimidazoles (Figura 1.2), que se utiliza como agentes antienviejamiento, y en particularmente bajo vibración, resistente al calor.

Este compuesto se puede obtener por *o-fenilendiamina* y *potasio O-ethylidithiocarbonat* o *disulfuro de carbono*.

Se caracteriza por presentar dos tautomerías formas, donde solo se diferencian por la posición del grupo funcional.

- a) 1 H -benzo [d] imidazol-2 (3 H) tiona
- b) 1 H -benzo [d existe] imidazol-2-tiol

Estudios realizados al 2-Mercaptobenzimidazol (2-MBI) como inhibidor, han presentado un análisis de la adsorción y el desempeño anticorrosivo, obteniendo una película compleja (Cu + 2-MBI) formada sobre la superficie para inhibir la corrosión del cobre y sus aleaciones.

El efecto se ha atribuido a la adsorción 2-MBI protonado sobre la superficie de cobre, lo que facilitó la adsorción. (Calderón (s.f.)).

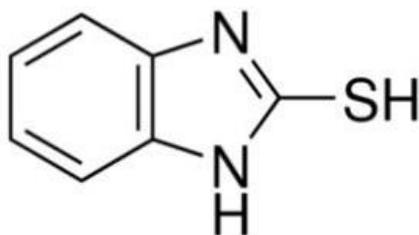


Figura 1.2 Estructura molecular del 2-BMI. (Hoja de datos 2-Mercaptobenzimidazoles, 98% en Sigma-Aldrich, PDF).

1.5.3 MERCAPTO,1,2,4-TRIAZOL

El 3-Mercapto-1, 2, 4-Triazol (3M-T) es un compuesto que contiene tanto a un par de compuestos químicos isométricos con la fórmula molecular $C_2H_3N_3$, con 5 miembros de anillo de dos átomos de carbono y tres átomos de nitrógeno, el grupo funcional formado por un átomo de azufre y un átomo de hidrógeno (-SH), (Figura 1.3). Siendo el azufre análogo de un grupo hidroxilo (-OH), denominado mercapto. (Vogel Arthur, 1969).

A diferencia del 2-BMI, es un compuesto nitrogenado que no ha sido utilizado como inhibidor de corrosión, por lo que en este trabajo se utilizó como tal, esperando que el grupo funcional pueda ser adsorbido en la superficie metálica.

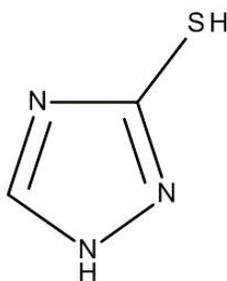


Figura 1.3 Estructura molecular del 3M-T. (Hoja de datos 3-Mercapto-1, 2, 4-Triazole, en Sigma-Aldrich, PDF).

1.6 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA DETERMINAR LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN

Existen diferentes técnicas de medición, que facilitan el obtener información sobre un sistema en corrosión, se caracterizan por medir la relación entre la Corriente (A) y el Voltaje (V) obtenido por las reacciones electroquímicas.

Son herramientas que estudian el proceso de corrosión tanto su mecanismo de acción, la velocidad de corrosión en cierto medio y el comportamiento del medio electrolítico.

Uno de los fundamentos en los que estas técnicas se basan es en la ley de Faraday, que relaciona la transferencia de cargas eléctricas, el flujo de masa y la densidad de corriente eléctrica. Esta ley establece una ecuación (Ec. 1.1), que permite calcular la cantidad de metal corroído o depositado uniformemente sobre otro. (Bothi, 2008).

$$W = \frac{I \cdot T \cdot M}{n \cdot F} \quad \text{Ec. 1.1}$$

Donde:

W = cantidad de metal que se ha corroído o depositado (g)

I = Intensidad de corriente (A)

T = tiempo que dura el proceso (s)

M = masa atómica del metal (g/mol)

n = número de equivalentes del metal

F = constante de Faraday = 96 500 (A.s/mol)

La ventaja que tienen los métodos electroquímicos es su alta confiabilidad, lo que permite tener un análisis del proceso de corrosión más acertado, con tiempos de prueba cortos. Como desventaja es necesario aplicar un cambio de potencial, esto para generar una perturbación en el sistema, con el fin de causar la polarización; por tal motivo se tiene que limitar el tiempo de perturbación ya que este da lugar a fenómenos de transporte que afectan la concentración de reactantes y productos en los alrededores del electrodo, o de las sustancias absorbidas. (Ramírez, 2007).

Entre las técnicas electroquímicas más utilizadas se encuentran:

- Resistencia a la polarización (R_p)
- Curvas de polarización potenciodinámica
- Extrapolación de Tafel
- Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

1.6.1 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN (R_p)

La Resistencia a la Polarización (R_p), es una técnica electroquímica que se utiliza para medir la velocidad de corrosión, fue desarrollada por Stern-Geary en el año de 1957, donde derivan una ecuación que relaciona la pendiente de esta región con la velocidad de corrosión y las pendientes de Tafel, haciendo una aproximación experimental. (Genescá Llongueras, 2002).

Esta técnica consiste en desplazar ligeramente el sistema (proceso de corrosión) de su potencial de equilibrio E_{corr} , a otro valor de potencial en un intervalo que incluye las direcciones anódicas y catódicas de una reacción redox.

Para obtener la velocidad de corrosión (V_{corr}) mediante esta técnica, se debe partir desde la ley de Ohm (Ec. 1.2) y el despeje de la resistencia (Ec. 1.3).

$$V = RI \quad \text{Ec. 1.2}$$

$$R = \frac{V}{I} \quad \text{Ec. 1.3}$$

Donde

I = Intensidad de corriente (A)

V = Potencial E (V)

R = Es la resistencia a la polarización (R_p)

Al definir la resistencia a la polarización con los gradientes de potencia ΔE y de corriente ΔI . Se obtiene la siguiente ecuación (Ec. 1.4).

$$Rp = \frac{E}{I} = \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad \text{Ec. 1.4}$$

Utilizando la ecuación desarrollada por Stern y Geary (Ec. 1.5), para el cálculo de la densidad de corriente.

$$i_{corr} = \frac{(b_a b_c) / [2.303(b_a + b_c)]}{Rp} = \frac{B}{Rp} \quad \text{Ec. 1.5}$$

Donde b_a y b_c son las pendientes de Tafel anódica y catódica, respectivamente.

Por lo tanto

$$Rp = \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad \text{Ec. 1.6}$$

La ecuación de Stern y Geary (Ec. 1.5), establece la relación entre la densidad de corriente (i_{corr}), es decir, la velocidad de corrosión, con la resistencia a la polarización. Recordando la ley de Ohm, se establece que la diferencia de potencial entre dos puntos resulta en un flujo de corriente limitado por la presencia de una resistencia.

Se define una constante B , denominada constante de Stern y Geary (Ec. 1.7).

$$B = \left| \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \right| \quad \text{Ec. 1.7}$$

Esta constante presenta una relación entre las pendientes de Tafel, por lo que es indispensable que exista un comportamiento tafeliano en el sistema electroquímico, para que la ecuación de Stern y Geary sea aplicable.

Por lo anterior se ha empleado que el valor de la constante B al estar involucrada con las pendientes de Tafel y que la mayor parte de las pendientes oscila entre valores de 60 y 120 mV/década, se ha optado por hacer una aproximación suponiendo que ambas pendientes tuvieran el valor de 120 mV.

$$B = \left| \frac{(120 \text{ mV})(120 \text{ mV})}{2.303(120 \text{ mV} + 120 \text{ mV})} \right| = 26 \text{ mV} \quad \text{Ec. 1.8}$$

Así, obteniendo un valor de $B = 26 \text{ mV}$. Esto es solo una aproximación que debe tomarse con reserva ya que no siempre se tendrán esos valores en las pendientes.

Los sistemas electroquímicos que son controlados por difusión presentan un fenómeno especial en que la corriente catódica se ve limitada por la concentración de los reactivos catódicos, es decir, por el transporte de masa a través del electrolito (difusión).

Si hay control difusional, se dice que se tiene una corriente límite, con una pendiente de Tafel catódica que tiende al infinito. Resumiendo, la ecuación de Stern y Geary se obtiene la siguiente expresión.

$$i_{corr} = \frac{b_a}{2.303Rp} \quad \text{Ec. 1.9}$$

Obteniendo la densidad de corrosión (i_{corr}), y los parámetros requeridos (Ley de Faraday de carga y masa molecular del metal), se realiza un factor de conversión, para calcular la velocidad de corrosión (V_{corr}). Las velocidades de corrosión generalmente son expresadas en mpy (milésimas de pulgada por año) y mm/año. (Genescá Llongueras, 2002).

1.6.2 CURVAS DE POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICAS

Las curvas de polarización potenciodinámicas son una herramienta que permiten estudiar el proceso de corrosión y su cinética.

El objetivo de este método es el control del potencial o la corriente, aplicando un barrido a velocidad constante, registrando el barrido de potencial en el rango seleccionado y graficando la corriente generada entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar, a este registro es al que llamamos “Curva de Polarización” y es la

representación gráfica del potencial contra el logaritmo de la densidad de corriente (Figura 1.4).

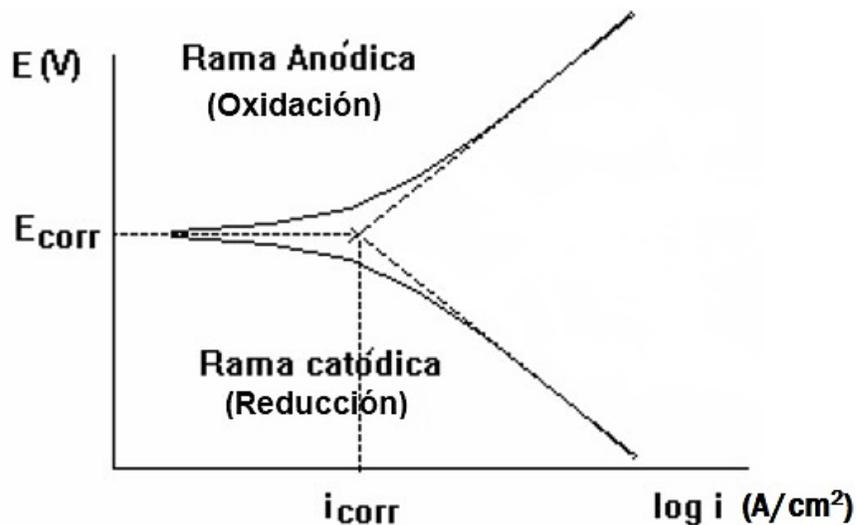


Figura 1.4 Curva de Polarización. (El fenómeno de la corrosión en estructuras de concreto reforzado, 2001).

La polarización es el desplazamiento del potencial de equilibrio, este potencial se da por el balance perfecto entre las reacciones anódicas y catódicas sobre la superficie del metal, dando un equilibrio entre ambas reacciones. (Stern, M., & Geary, A. L. 1957).

Una forma de representar la polarización es mediante un diagrama de Evans, donde se obtiene una curva que representa el proceso de oxidación o reducción, relacionando la densidad de corriente con el potencial aplicado o viceversa.

1.6.3 MÉTODO DE EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL

El método de extrapolación de Tafel para calcular la velocidad de corrosión se lleva a cabo de la siguiente manera, (González, 1989):

- 1) Polarizar el material metálico en diferentes potenciales, tanto en dirección catódica como en dirección anódica (máximo ± 300 mV).

- 2) Identificar las zonas lineales en ambas curvas que abarquen al menos 1 década de longitud.
- 3) Extrapolar las zonas lineales al E_{corr} hasta la intersección de las dos rectas. (Figura 1.5)
- 4) Utilizar las leyes de Faraday para convertir la densidad de corriente i_{corr} a velocidad de corrosión).

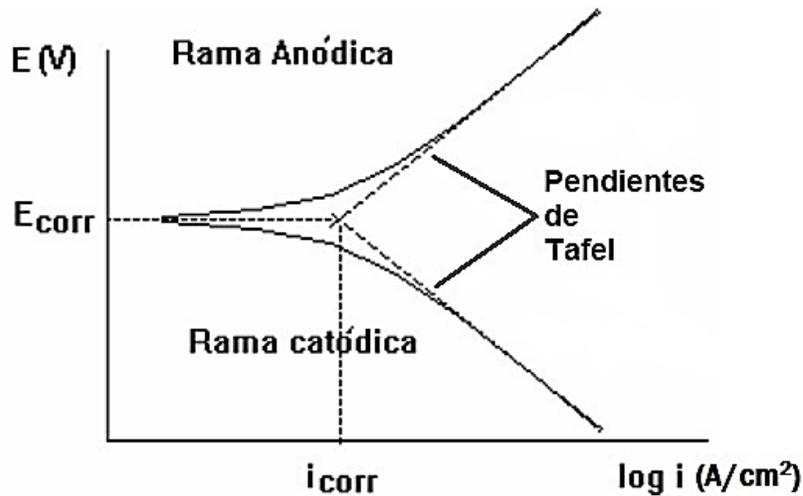


Figura 1.5 Curva de Polarización. Extrapolación de las pendientes de Tafel. (El fenómeno de la corrosión en estructuras de concreto reforzado, 2001).

1.6.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIE)

La técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE), es un método electroquímico que es utilizado para el estudio de la corrosión, en la cual se aplica una señal de corriente alterna al sistema (CA), la cual se aplica a un electrodo (metal en corrosión) y se analiza la respuesta de este frente a esta perturbación.

Se aplica una pequeña señal de potencial (V) y se mide una corriente (I). La perturbación obtenida es tan rápida que no influye en los fenómenos de transporte de material.

La impedancia es un término usado para describir en la corriente alterna (CA) el equivalente a la resistencia eléctrica (R), en la corriente directa (CD), la relación entre la corriente (I) y el potencial (V), está dada por la ley de Ohm.

$$V = RI \quad \text{Ec. 1.10}$$

En donde V es el voltaje en volts, la corriente I en amperes y resistencia R en Ohms

En el caso del estudio de señales de corriente alterna la expresión equivalente se expresa de la siguiente manera:

$$V = IZ \quad \text{Ec. 1.11}$$

Donde Z representa la impedancia del circuito, con unidades de Ohms. Cabe mencionar que la diferencia entre la impedancia y la resistencia es que la impedancia de un circuito de CA depende de la frecuencia (f) que se aplica, la cual está dada en Hertz siendo el número de ciclos por segundo (s^{-1}).

Al obtener la impedancia se puede definir la Admitancia (Y) de un circuito CA. Se trata de un parámetro importante en los cálculos matemáticos que involucra la técnica y los equipos usados en estudios de EIE que en realidad miden la admitancia, en el caso de la resistencia su recíproco se trata de la conductancia, con esto se obtiene:

$$Y = \frac{1}{Z} = \frac{1}{V} \quad \text{Ec. 1.12}$$

La impedancia de un sistema a cada frecuencia está definida por, la razón entre la amplitud de la señal de corriente alterna y la amplitud de la señal de potencial alterno y el ángulo de fase. Es un número complejo, pero no un fasor, que no varía con el tiempo y su representación permanece estacionario en el plano complejo, (el factor $e^{j\omega t}$ implícito en un fasor y causante de la rotación en un sentido contrario a las manecillas de reloj, se suprime cuando toma dicha razón). Con esta relación se define totalmente al factor de impedancia.

$$\frac{V_0}{I_0} = \frac{(\text{Fasor-voltaje})}{(\text{Fasor-corriente})} = |Z| = \text{Módulo de Impedancia} \quad \text{Ec. 1.13}$$

Cada par de valores de $|Z|$ y ϕ , determinan el valor de impedancia en coordenadas polares, Figura 1.6. Se representa en el plano mediante el $Z=Z'+jZ''$ (coordenadas cartesianas), teniendo en cuenta.

$$Z' = |Z| \cos \phi \text{ (componente real)} \quad \text{Ec. 1.14}$$

$$Z'' = |Z| \sin \phi \text{ (componente imaginaria)} \quad \text{Ec. 1.15}$$

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad \text{Ec. 1.16}$$

$$\phi = \tan^{-1} \left(\frac{Z''}{Z'} \right) \quad \text{Ec. 1.17}$$

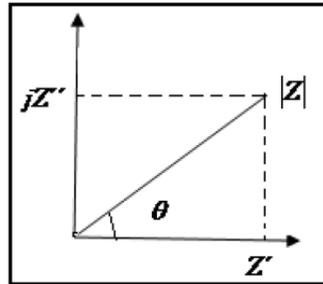


Figura 1.6 Representación del vector de impedancia en el plano complejo. (Inhibidores de corrosión de acero en medios ácidos a partir de extractos naturales, 2014)

La respuesta en la corriente alterna cuando se tiene un potencial de entrada es una señal sinusoidal y generalmente se aplica una señal de voltaje a una frecuencia y un tiempo determinado como se muestra en la Figura 1.7

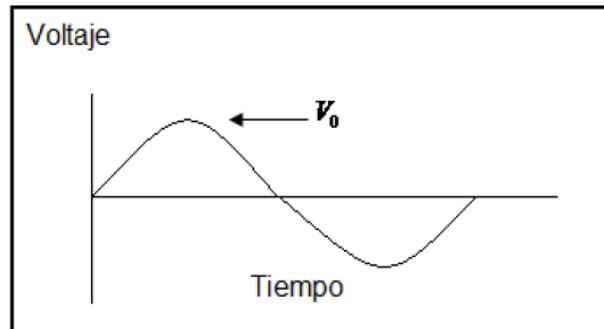


Figura 1.7 Señal de voltaje sinusoidal. (Inhibidores de corrosión de acero en medios ácidos a partir de extractos naturales, 2014).

Al tener estos tres elementos se obtiene un circuito equivalente simple.

Un circuito equivalente es la combinación de elementos eléctricos como son resistencias, capacitores, inductores y otras formas de impedancia distribuidas que dan la misma respuesta a todas frecuencias para señales eléctricas como la corrosión de los metales. (Lugo Islas, 2010).

Al hacer el análisis de los datos de EIE, este se realiza mediante un ajuste de los datos experimentales a un circuito eléctrico equivalente, se obtienen valores de diferentes parámetros eléctricos. Estos valores son utilizados para obtener información, tanto de velocidades de corrosión como de mecanismos de corrosión.

El número de circuitos equivalentes que pueden cumplir el comportamiento de una celda de corrosión es prácticamente infinito, no obstante, existe una condición esencial para la sección de un circuito equivalente: tanto los componentes del circuito, como el circuito eléctrico en sí mismo, deben tener explicación física. Esto es de particular importancia ya que usualmente pueden existir varios circuitos equivalentes que describan con la misma exactitud los datos experimentales.

El circuito de Randles (Figura 1.8), como todas las generalizaciones, es una aproximación y una simplificación al mismo tiempo. Cada sistema real tiene su circuito equivalente, que no difiere solo en magnitud de sus componentes, sino también en el número y forma de combinarlos.

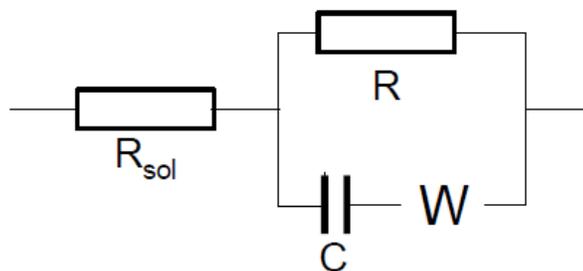


Figura 1.8 Circuito equivalente de Randles (Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión, 2002).

En ingeniería de corrosión, un circuito eléctrico sencillo, la resistencia R se encuentra relacionada con la resistencia del electrolito y de las capas superficiales de los productos de corrosión, R_{tc} , es la resistencia de transferencia de carga (es decir, resistencia a la transferencia de electrones) y está relacionada con las reacciones electroquímicas de corrosión. (Genescá Llongueras, 2002).

Las representaciones más usuales de frecuencia de un sistema lineal son:

- ✓ Diagrama de Nyquist.
- ✓ Diagrama de Bode.

1.6.5 DIAGRAMA DE NYQUIST

En el diagrama de Nyquist también conocido como gráfico de impedancia en plano complejo (Figura 1.9). Corresponde a graficar el componente imaginario de la impedancia (Z'') vs el componente real de la impedancia (Z'); en el eje horizontal representa a la parte real de la impedancia del electrodo, es decir, su componente de resistivo y el eje de ordenadas el componente imaginario o reactancia capacitiva.

A partir de este diagrama es posible estimar el valor de la resistencia del electrolito (R_e), como el límite a alta frecuencia de Z'' . La suma de la “resistencia a la polarización” (R_p) y R_e , es igual al límite de Z' a bajas frecuencias.

La capacitancia del sistema (asociada a la doble capa) C_{dl} , puede ser calculada a partir de la frecuencia en la cima del semicírculo del diagrama de Nyquist y del valor del R_p .

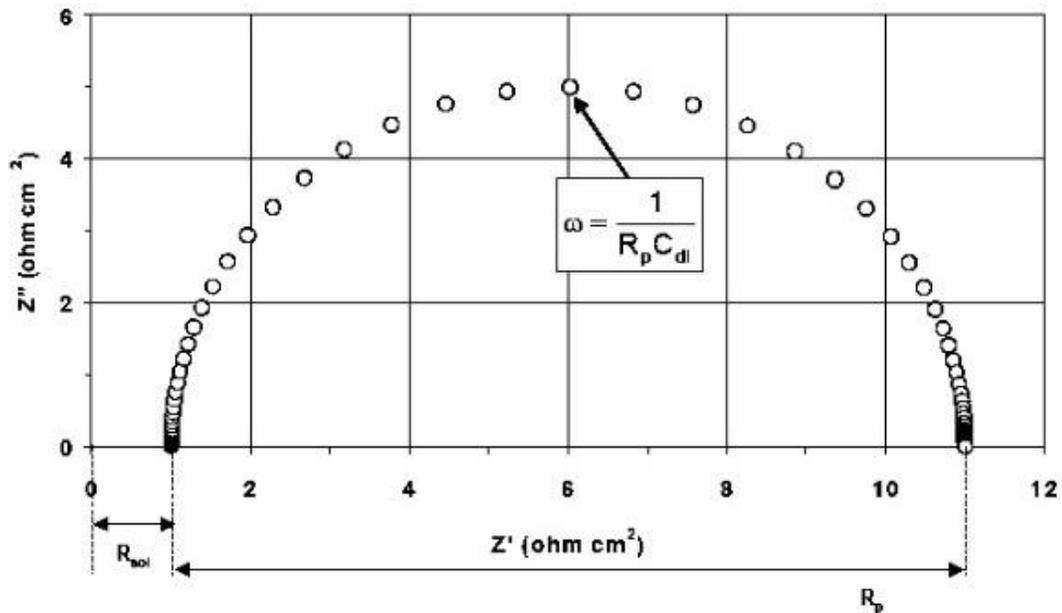


Figura 1.9 Gráfico de Nyquist, (Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión, 2002).

1.6.6 DIAGRAMA DE BODE

El diagrama de Bode es otra representación de un sistema lineal utilizado para graficar parámetros de impedancia y frecuencia.

Este tipo de diagrama suele caracterizarse por tomar diferentes parámetros en sus coordenadas, usualmente se utilizan dos diagramas.

- Logaritmo base 10 del módulo de la impedancia ($|Z|$) contra logaritmo base 10 de la frecuencia (f). (Figura 1.10)
- Ángulo de fase (ϕ) contra logaritmo base 10 de la frecuencia (f) (Figura 1.11).

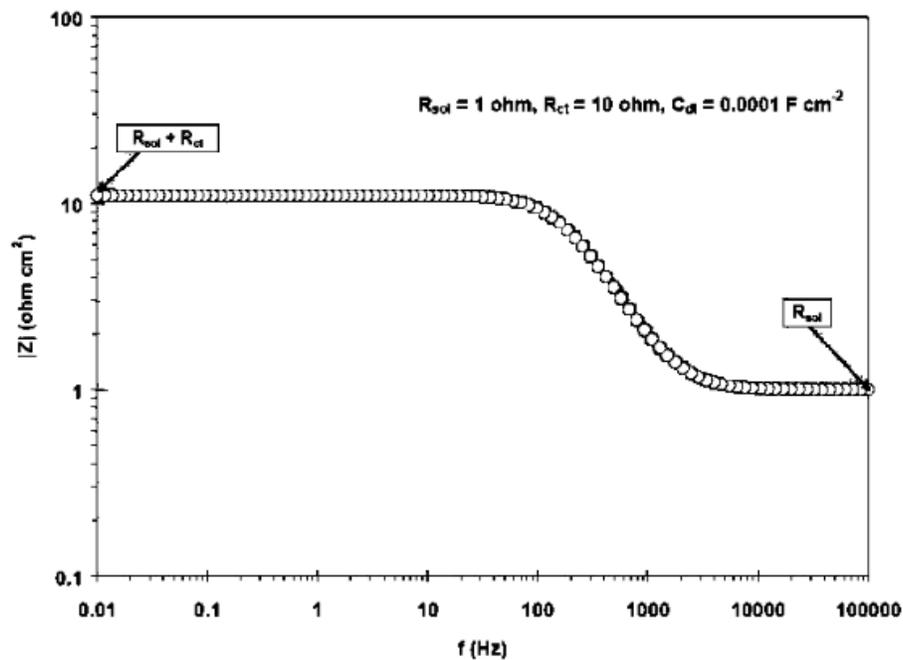


Figura 1.10 Gráfico de Bode de $|Z|$ vs f . (Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión, 2002).

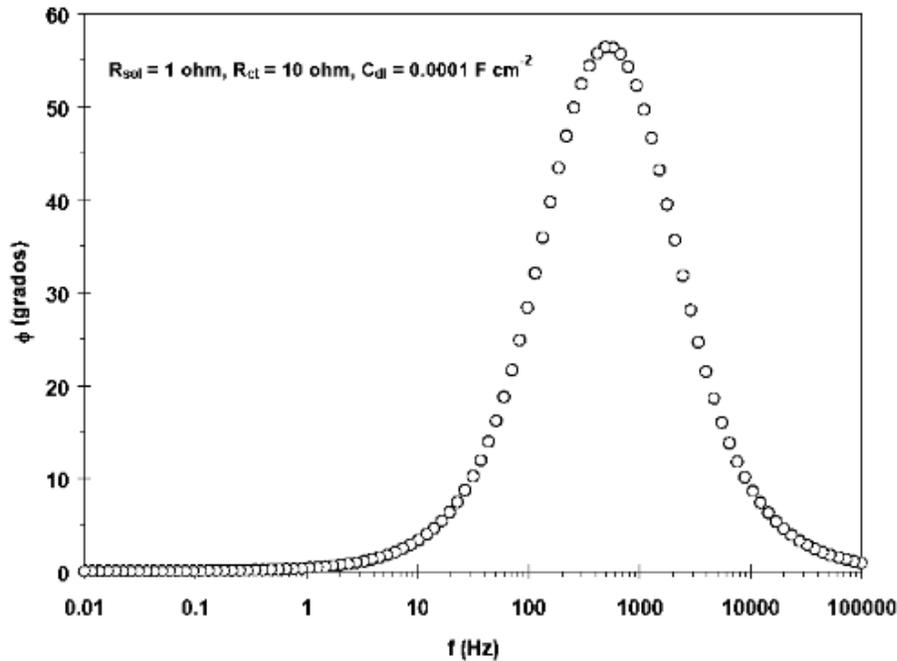


Figura 1.11 Gráfico de Bode de ángulo de fase (ϕ) vs f . (Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión, 2002).

En los dos casos, se incluye la información obtenida por la frecuencia, la ventaja es que se observa explícitamente los valores de impedancia y su variación en función de la frecuencia. (Reyes Cruz, 2005).

Por lo tanto, los diagramas de Bode representan gráficamente la frecuencia, así como la impedancia en coordenadas log-log. Y la relación entre este y el circuito equivalente del proceso, permitiendo observar la presencia de resistencias en el circuito al obtener mesetas horizontales en la gráfica o tener presencia de capacitores al encontrar pendientes negativas e inductores al tener pendientes positivas.

1.6.7 EFICIENCIA DE INHIBIDORES

El cálculo para la eficiencia del inhibidor se realiza mediante las siguientes ecuaciones, dependiente de la técnica electroquímica empleada como se muestra a continuación:

- Técnicas de corriente directa: Resistencia a la polarización y extrapolación de Tafel, se utiliza la ecuación.

$$\%EI = \left(\frac{icorr - icorr_{INH}}{icorr} \right) \times 100 \quad \text{Ec. 1.18}$$

- Técnicas de corriente alterna: Espectroscopia de impedancia electroquímica depende del análisis que se haga sobre la superficie, desde el enfoque de resistencia que ofrece el inhibidor al paro de la corriente o de la capacidad del inhibidor para modificar la doble capa electroquímica y por consecuencia modificar la capacitancia de la superficie.

- Resistencia a la transferencia de carga

$$\%EI_{EIE} = \left(1 - \frac{Rtc}{Rtc_{INH}} \right) \times 100 \quad \text{Ec. 1.19}$$

- Capacitancia doble capa

$$\%EI_{EIE} = \left(1 - \frac{Cdl}{Cdl_{INH}} \right) \times 100 \quad \text{Ec. 1.20}$$

Donde:

EI: Eficiencia de inhibición a partir de Tafel o de resistencia a la polarización

EI_{EIE}: Eficiencia de inhibición a partir de espectroscopia de impedancia

icorr_{INH}: Densidad de corriente con inhibidor

icorr: Densidad de corriente sin inhibidor

Rtc_{INH}: Resistencia de transferencia de carga con inhibidor

Rtc: Resistencia de transferencia de carga sin inhibidor

Cdl_{INH}: Capacitancia con inhibidor

Cdl: Capacitancia sin inhibidor

Capítulo 2 DESARROLLO EXPERIMENTAL



Capítulo 2

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe el procedimiento experimental para la preparación del bronce, así como los compuestos empleados y los procesos electroquímicos que se llevaron a cabo para la selección del compuesto nitrogenado como inhibidor de corrosión.

2.1 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL METÁLICO

En esta primera etapa, se utilizó una placa de bronce 10%Sn (Figura 2.1), la cual fue cortada por uno de sus extremos verticalmente con respecto a la Figura 2.1, la parte obtenida fue cortada en cuatro piezas con dimensiones de 5 cm de largo por 2 cm de ancho aproximadamente.



Figura 2.1 Solera de bronce 10% Sn.

Una de las piezas obtenidas fue utilizada para el análisis químico. Para llevar a cabo, se obtuvieron virutas del metal aproximadamente 1g, el cual por medio de una solución acida (ácido nítrico concentrado (HNO_3)), se dio el proceso de digestión y mediante el método de Espectroscopia de Emisión Óptica por Plasma Acoplado por Inducción (ICP-OES); que permite medir la luz de una longitud de onda específica de cada elemento, emitida por un átomo o ion en estado excitado. Se cuantifico los elementos que se desean encontrar para una aleación de cobre (bronce). Este

análisis se llevó a cabo por la colaboración del Departamento de Ingeniería Metalúrgica.

Las piezas restantes fueron desbastadas con lijas de SiC, con número de grano 240 hasta 2000 y pulidas manualmente en la parte superior, mediante un paño fino y como abrasivo alúmina (Al_2O_3), con tamaño de grano de 0.1μ . Figura 2.2. Una vez concluido el pulido, las muestras fueron desengrasadas con jabón, agua y enjuagadas con acetona. Se llevó a cabo con respecto a la norma ASTM E-3. (ASTM, E. 2011).

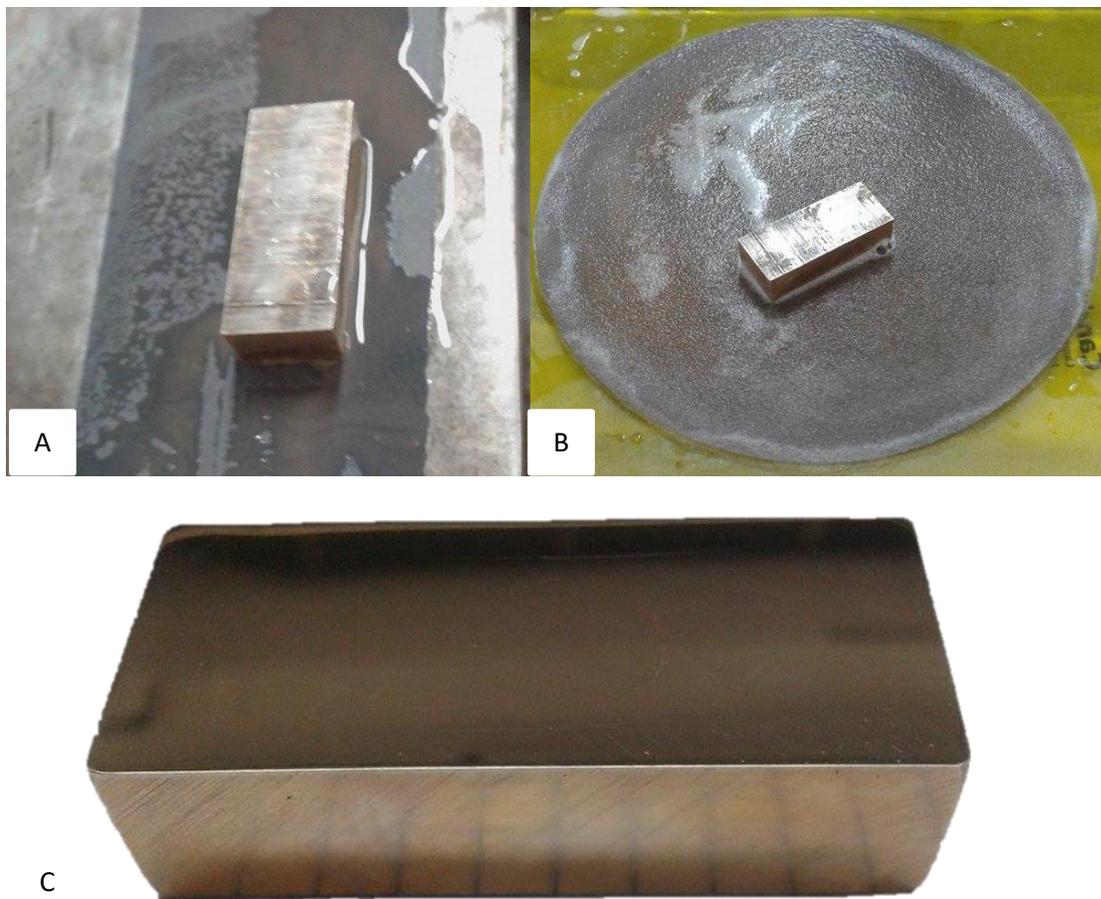


Figura 2.2 A) Desbaste de la pieza de bronce 10% Sn, B) Pulido manual y C) Pieza terminada.

Para la obtención de la microestructura y poder caracterizar el bronce estándar a través de microscopía óptica, se tomó una de las piezas ya pulidas y se llevó a cabo un ataque químico con una solución de ácido sulfúrico con 10 mg de dicromato de

potasio (H_2SO_4 y $K_2Cr_2O_7$). Para poder observar la microestructura se llevó a un microscopio óptico y se tomaron fotografías a diferentes aumentos. (ASTM, A. 2007).

2.2 PREPARACIÓN DEL MEDIO CORROSIVO E INHIBIDORES

- Medio corrosivo

Se preparó una solución de sulfato de sodio (Na_2SO_4), con una concentración de 0.1 M.

Tomando como base de cálculo 1 L de solución y $MM_{Na_2SO_4} = 142.04$ g/mol.

$$1 L \times \left(\frac{0.1 mol}{L}\right) \times \left(\frac{142.04 g}{mol}\right) = 14.204$$

Se disolvió mediante agitación los 14.204 g de Na_2SO_4 en 0.5 L de agua destilada y posteriormente se llevó a cabo el aforo de 1 L.

- Inhibidor

Las concentraciones de inhibidor se fijaron en 10, 20, 50 y 100 ppm para cada compuesto.

Se tomó 100 mg del compuesto (2-MBI o 3M-T) y se disolvió en 5 mL de Etanol y 2.5 mL de Agua destilada, un total de 7.5 mL de disolución. En la siguiente tabla se muestra el volumen utilizado para cada inhibidor. Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Memoria de cálculo para la concentración de cada inhibidor.

Concentración (ppm)	2-MBI	3M-T
	Volumen calculado (mL)	Volumen calculado (mL)
10	0.075	0.075
20	0.037	0.037
50	0.015	0.015
100	0.0075	0.0075

2.3 DESARROLLO DE LAS PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS

La evaluación electroquímica de los inhibidores propuestos se realizó con la siguiente secuencia de pruebas electroquímicas. Las pruebas se llevaron a cabo por triplicado.

Para hacer las mediciones, se requiere armar una celda (Figura 2.3), con los siguientes componentes:

- ✓ Electrodo de trabajo: Material que será sometido a corrosión, en este caso el Bronce C-90700. Área de exposición: $A = 1 \text{ cm}^2$
- ✓ Electrodo de referencia: Calomel saturado.
- ✓ Electrodo Auxiliar: Barra de Grafito.
- ✓ Electrolito: Medio continuo y conductor de cargas eléctricas, de electrones o iones en solución, se utilizó Sulfato de Sodio (Na_2SO_4).

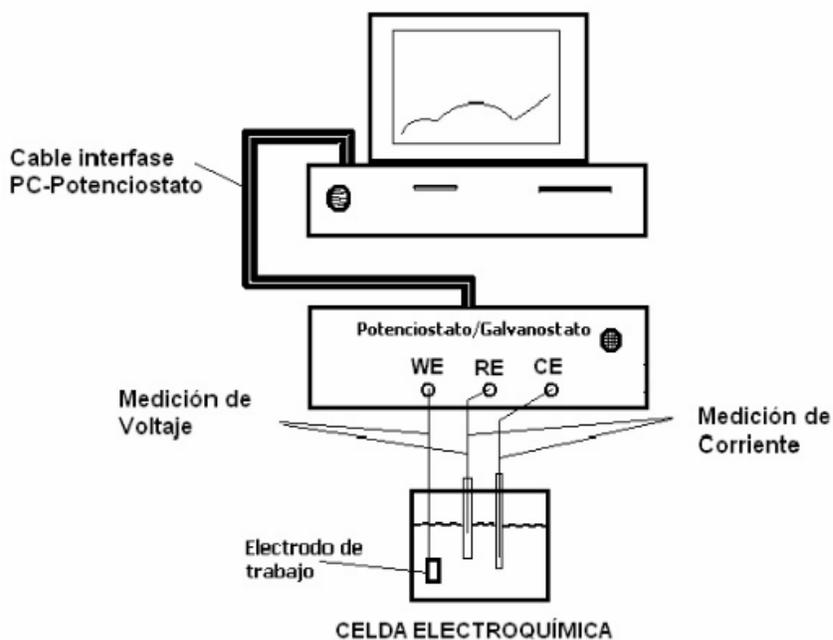
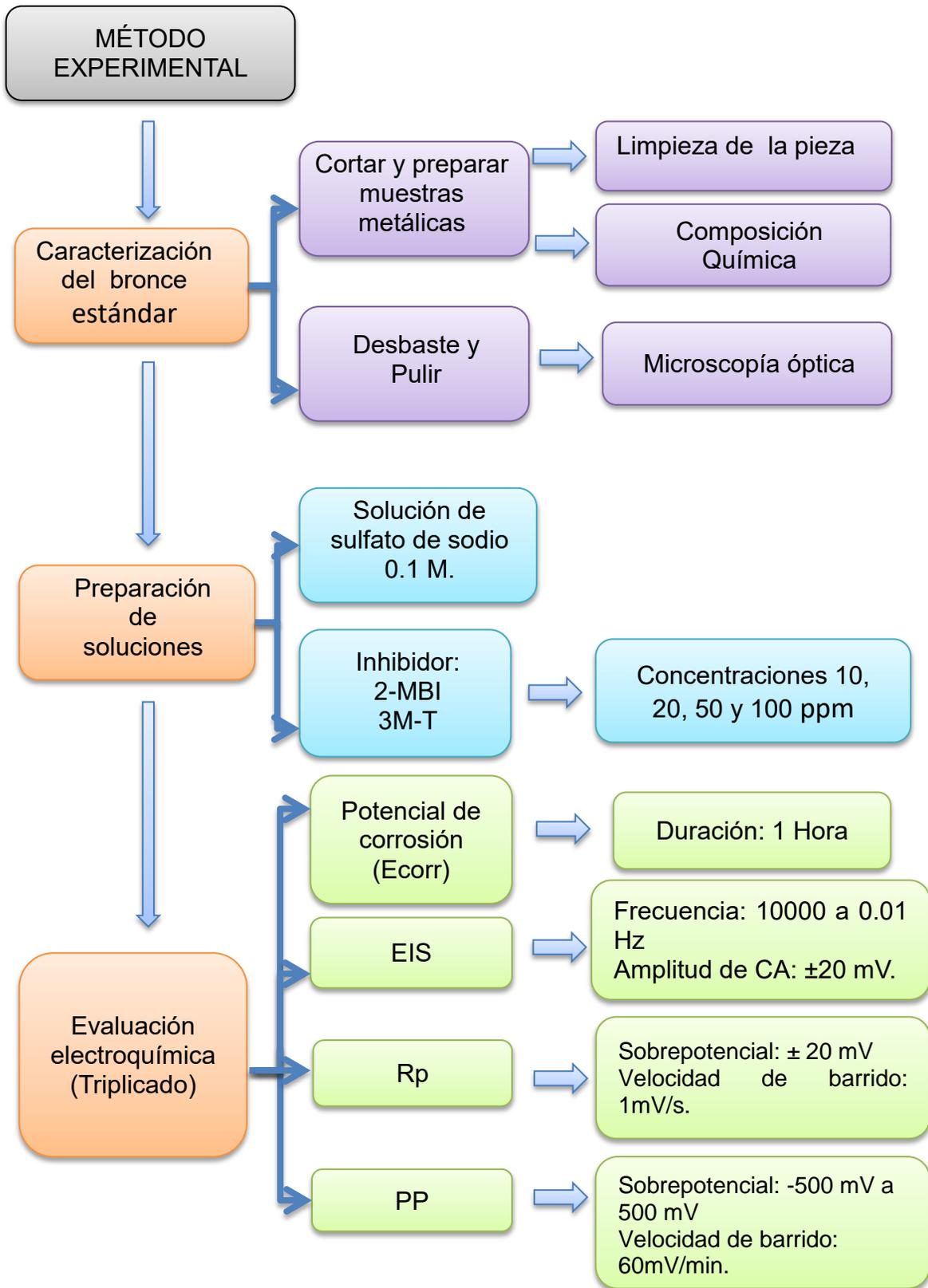


Figura 2.3 Arreglo instrumental para el proceso de corrosión.

2.3.1 DIAGRAMA DE FLUJO



2.3.2 POTENCIAL DE CORROSIÓN

La prueba se inició con la medición del potencial de corrosión (E_{corr}) a circuito abierto en función del tiempo, se llevó a cabo por 1 hora y se determinó el tiempo en el cual el sistema llega al estado estacionario.

2.3.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIE)

En esta técnica se aplicó un intervalo de frecuencia de 10000 a 0.01 Hz con una amplitud de CA de ± 20 mV.

Para el análisis de este tipo de ensayos se ajustó un circuito equivalente con el cual es posible obtener los valores de resistencia y capacitancia del sistema.

Una vez que se termina la prueba de EIE se realiza una nueva medición del potencial en función del tiempo, permitiendo alcanzar el estado estacionario (E_{corr}).

2.3.4 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN (R_p)

El barrido que se implementó es de ± 20 mV respecto al potencial de corrosión, la velocidad de barrido utilizada fue de 1 mV/s. A partir de esta prueba se obtiene una curva de Voltaje vs Corriente. Para obtener la resistencia a la polarización, se tiene la pendiente de la recta tangente al punto de la curva cuando la corriente tiende a cero.

2.3.5 CURVAS DE POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICAS

Para esta prueba se dio otro tiempo de estabilización del potencial para aplicar un sobre potencial de -500 mV a 500 mV con respecto al potencial de corrosión, con una velocidad de barrido de 60 mV/min. En esta prueba se implementó el método de extrapolación de Tafel.

Con las pruebas empleadas, se determinó la velocidad de corrosión y la eficiencia de inhibición para los dos compuestos evaluados.

Se determinó la concentración óptima para los dos inhibidores en soluciones sulfato de sodio 0.1 M sobre bronce.

Se comparó la eficiencia del BTA (a partir de datos de la literatura) contra los datos obtenidos para 3-Mercapto, 1, 2, 4-Triazol y 2-Mercaptobenzimidazol en un sistema de protección temporal a través de impedancia electroquímica.

Para las pruebas electroquímicas se utilizó un Potenciostato/Galvanostato Gill A.C. Instruments (Figura 2.4 y 2.5). Estos equipos y los resultados obtenidos de ellos se analizaron mediante: ACM VA Analysis versión 4.2.3.0., CorrWare, Zplot, Zview y CorrView.



Figura 2.4 Potenciostato/Galvanostato Gill A.C.y equipo de Cómputo.



Figura 2.5 Celda electrolítica conectada al Potenciostato Gill A.C.

Capítulo 3 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS



Capítulo 3

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se muestra la evaluación de los dos compuestos nitrogenados, 3-Mercapto, 1, 2, 4-Triazol (3M-T) y 2-Mercaptobenzimidazol (2-MBI), a través de pruebas electroquímicas para determinar el comportamiento inhibitor de ambos compuestos y su eficiencia.

A continuación, se describen los datos por medio de tablas y graficas; donde se muestran parámetros de densidad de corrosión (i_{corr}), velocidad de corrosión (V_{corr}), resistencia a la polarización (R_p) y el tipo de compuesto efectivo.

3.1 CARACTERIZACIÓN DE BRONCE

Para la caracterización del bronce se llevó a cabo un análisis metalográfico, así como un análisis químico para determinar la composición de la aleación y confirmar que se trata de un Bronce SAE 65.

3.1.1 ANÁLISIS METALOGRAFICO

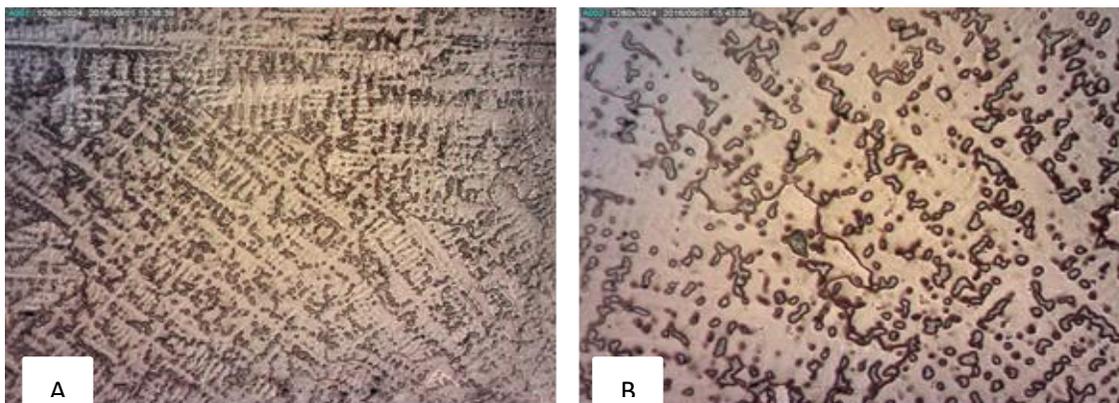


Figura 3.1 Estructura de bronce fundido 10% Sn. Atacado con Ácido sulfúrico y dicromato de potasio. A) Aumento 5x, B) Aumento 20x.

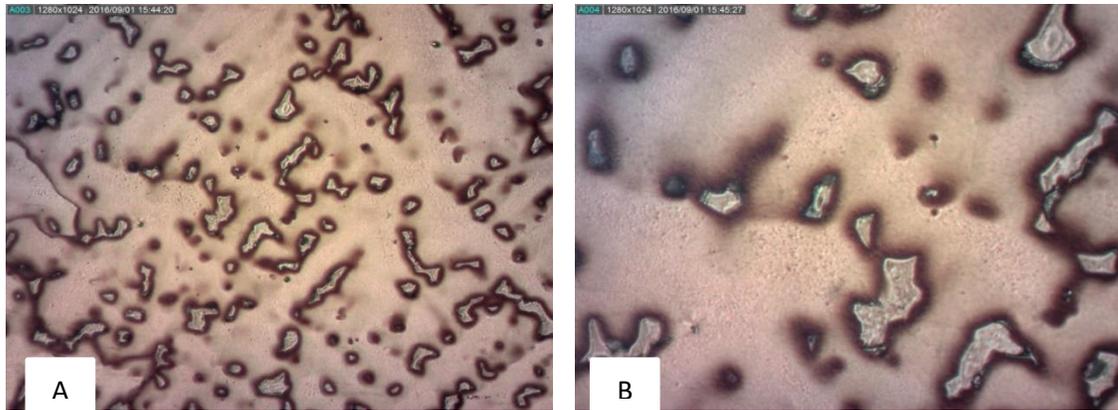


Figura 3.2 Estructura de un bronce fundido 10% Sn. Atacada con Ácido sulfúrico y dicromato de potasio. A) Aumento 50x, B) Aumento 100x.



Figura 3.3 Estructura de un bronce fundido 10% Sn. Atacada con Ácido sulfúrico y dicromato de potasio. Aumento 500x.

La microestructura fue revelada con ataque de ácido sulfúrico y dicromato de potasio, las imágenes obtenidas se muestran en las Figuras 3.1, 3.2 y 3.3, correspondientes a los diferentes aumentos. En la Figura 3.1-A, se observa claramente una matriz dendrítica que se produce a causa de un enfriamiento súbito después de la fundición, este enfriamiento que se dio en la interfase sólido-líquido provocó la formación de la dendrita y el crecimiento de ella.

En la Figura 3.1-B, al tener un aumento de la matriz dendrítica, se observan pequeñas partículas de una segunda fase.

Al tener un acercamiento mayor (Figura 3.2, en los dos aumentos), se destaca la presencia de una matriz de cobre llamada fase alfa, la cual se presenta al tener una solución sólida (cobre-estaño). En esta solución sólida, al tener la presencia del estaño y ser superior al 7% en su contenido, permite la aparición de la fase delta, que se da por la reacción eutéctide aproximadamente a una temperatura de 519 °C (Anexo. A1).

En la Figura 3.3, se tiene la partícula de la fase delta, se observa en el límite de la partícula como el ataque químico provocó que este sufriera una oxidación, por lo que se debe tener en consideración que el proceso de corrosión empieza en la fase delta y posteriormente en toda la matriz.

Mediante esta prueba se confirma que se trata de un bronce aleado con un porcentaje de Sn mayor al 7%.

3.1.2 COMPOSICIÓN QUÍMICA

La composición química obtenida mediante la técnica de ICP-OES, proporciono el porcentaje aproximado de cobre y los elementos aleantes.

Tabla 3.1 Composición química obtenida por ICP para un bronce 10%Sn

Normas Actuales y Equivalentes		Elementos composición química (%)				
SAE	UNS	Cu	Sn	Pb	Fe	Ni
SEA 65	C-90700	88.0-90.0	10.0-12.0	0.5	0.15	0.5
Composición Química por ICP		91.42	7.4	0.5	0.58	0.1

Con los resultados obtenidos se caracteriza el bronce respecto a las normas actuales y su equivalencia. En la tabla 3.1, se encuentran los valores de la prueba, teniendo como base 91.42% Cu y 7.4% Sn, estos datos son comparados con la composición química de las diferentes aleaciones en bronce que ya están especificados de acuerdo con la norma a utilizar.

La composición más cercana da una equivalencia a un bronce SAE 65, UNS C-90700. Aunque esta no es exactamente la misma composición cumple con un cierto rango que permite considerarlo como tal.

Estas dos pruebas confirman que se trata de un bronce al estaño.

3.2 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN (Rp)

Los resultados obtenidos mediante este método se analizaron en el programa ACM VA Analysis versión 4.2.3.0. Este programa a través de los datos obtenidos durante la prueba permite obtener el valor de resistencia a la polarización a través del cálculo de la pendiente de una recta, para cada concentración de inhibidor evaluado. El valor de dicha resistencia obtenida tiene unidades de Ohm*cm²

Para el cálculo de la densidad de corrosión (i_{corr}), se utilizó la Ec. 1.5. Suponiendo un comportamiento tafeliano se tomó un valor de B constante de 0.026 V (Ec. 1.8).

Con respecto a una aleación de cobre el factor de conversión se realiza de acuerdo a la siguiente memoria de cálculo:

$$10^{log i_{corr}} \left(\frac{A}{cm^2} \right) \left(\frac{1 C}{1 A \cdot s} \right) \left(\frac{1 eq}{96\,500 C} \right) \left(\frac{1 mol}{2 eq} \right) \left(\frac{63.5 g}{1 mol} \right) \left(\frac{1 cm^3}{8.7 g} \right) \left(\frac{10 mm}{1 cm} \right) \left(\frac{3\,600 s}{1 h} \right) \left(\frac{24 h}{1 día} \right) \left(\frac{365 días}{1 año} \right) = V_{corr} \left[\frac{mm}{año} \right]$$

En las Tablas 3.2 y 3.3 se presentan los resultados obtenidos para cada concentración y de acuerdo con el compuesto empleado, 2-MBI y 3M-T respectivamente.

Tabla 3.2 Eficiencia obtenida para el inhibidor 2-MBI, mediante el método de Resistencia a la polarización.

Concentración (ppm)	Rp (Ω*cm ²)	icorr (A/cm ²)	Vcorr (mm/año)	Eficiencia (%)
TESTIGO	7 451.4	3.49E-06	4.16E-02	-----
10	221 450	1.17E-07	1.40E-03	96.63
20	508 410	5.11E-08	6.10E-04	98.53
50	641 710	4.05E-08	4.84E-04	98.83
100	245 650	1.06E-07	1.26E-03	96.96

Para el 2-Mercaptobenzimidazol (2-MBI), tabla 3.2, se aprecia como las concentraciones de 10, 20 y 50 ppm aumentan su resistencia con respecto al aumento en la dosificación de inhibidor, es decir, al aumento de la concentración, en el caso de 100 ppm esta tendencia ya no se conserva y se obtiene un valor menor.

Tomando en cuenta las concentraciones de 20 y 50 ppm las cuales presentan las mayores eficiencias (98.53 y 98.83% respectivamente), la velocidad de corrosión para 20 ppm se tiene 0.000610 mm/año y para 50 ppm con 0.000484 mm/año, comparando con el testigo que corresponde a 0.0416 mm/año se aprecia la disminución en la velocidad de corrosión que otorga el compuesto, disminuyó la reacción química entre el metal y el medio corrosivo; esto se debe a que se obtuvo una mayor adsorción a la superficie, lo cual provoca que la señal impuesta por el sobrepotencial disminuya la respuesta de corriente.

La concentración de 100 ppm presenta una disminución tanto en valores de resistencia que son muy similares a los obtenidos con 10 ppm, por lo que se puede afirmar, que la concentración ideal se encuentra en 50 ppm dando el mayor efecto de inhibición. Las cuatro concentraciones presentaron una eficiencia mayor al 90%, lo cual confirma que este compuesto ha resultado ser un inhibidor eficiente para la protección del bronce evaluado.

Tabla 3.3 Eficiencia obtenida para el inhibidor 3M-T, mediante el método de Resistencia a la polarización.

Concentración (ppm)	Rp ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	icorr (A/cm ²)	Vcorr (mm/año)	Eficiencia (%)
TESTIGO	7 451.4	3.49E-06	4.16E-02	-----
10	26 302	9.89E-07	1.18E-02	71.66
20	12 557	2.07E-06	2.47E-02	40.65
50	10 716.1	2.37E-06	3.02E-02	43.43
100	9 392.7	2.77E-06	3.30E-02	20.66

En el caso del compuesto 3-Mercapto, 1, 2, 4-Triazol, en la Tabla 3.3, los resultados de Rp van decreciendo conforme se aumenta la concentración. Los datos con

magnitud más alta corresponden a 10 ppm, al tener un valor mayor de resistencia, presenta velocidad de corrosión de 0.0118 mm/año y eficiencia del 71%.

Este compuesto no proporciona una buena eficiencia de inhibidor, ya que, a una concentración menor, apenas proporciona un retardo en el proceso de corrosión, por lo tanto, se puede tener en ciertas partes del material protección y en otras no, permitiendo el paso de la corriente y así efectuar la corrosión en el bronce de manera localizada. Esto hace que el efecto inhibidor del compuesto no sea favorable.

Al hacer el comparativo entre los dos compuestos nitrogenados 2-MBI y 3M-T se tiene una gran diferencia, el primero tiene una eficiencia de 98% y el segundo 71%. Pero haciendo comparativos entre velocidades de corrosión, para tener una mejor perspectiva de lo que le ocurre al material, el compuesto 2-MBI tiende a corroerse 0.000484 mm/año y el 3M-T a 0.0118 mm/año.

Con los resultados obtenidos mediante esta técnica electroquímica, muestran que el mejor compuesto inhibidor es el 2-MBI, por la protección que da al material y 90% de eficiencia.

3.3 POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICA Y EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL

Esta técnica se realizó para tener una comparación cuantitativa con los resultados obtenidos en R_p y posteriormente con los de Impedancia.

La técnica de extrapolación de Tafel permite aplicar un método de intersección en la curva de polarización, tomando como criterio 120 mV sobre el potencial de reposo y así obtener con respecto a las pendientes anódicas y catódicas los valores de densidad de corriente.

Al realizar el análisis de la curva de polarización con el programa ACM VA Analysis, obtenemos i_{corr} y posteriormente se hace el cálculo para la V_{corr} con la memoria de cálculo utilizada en la sección anterior.

Para la eficiencia, se tiene que utilizar en esta técnica una ecuación con respecto a la i_{corr} . En este trabajo se utilizó la Ec. 1.18.

Los resultados se muestran en las tablas 3.4 y 3.5 correspondientes a cada inhibidor.

Tabla 3.4 Velocidad de corrosión obtenida para el inhibidor 2-MBI, mediante extrapolación de Tafel

Concentración (ppm)	E _{corr} (mV)	I _{corr} (μA)	b _c (mV/dec)	b _a (mV/dec)	V _{corr} (mpy)	V _{corr} (mm/año)	Eficiencia (%)
Testigo	-163.192	2.355	474.5	142.5	2.81E-02	7.15E-04	----
10	-67.951	0.212	259.5	178.2	2.53E-03	6.43E-05	90.99
20	-163.0	0.156	135.7	209.2	1.86E-03	4.73E-05	93.37
50	-127.228	0.109	133.3	226.7	1.30E-03	3.31E-05	95.37
100	-156.192	0.349	184.8	232.6	4.17E-03	1.06E-04	85.18

En la Tabla 3.4, se tiene el comportamiento del 2-Mercaptobenzimidazol (2-MBI), se puede observar como la variación del potencial de corrosión cambia, se esperaría que el cambio fuera incrementando o disminuyendo con respecto a la concentración, pero en 50 ppm este comportamiento no sucede.

Esto se debe a que el material tiende a pseudopasivarse y se incrementa el potencial de corrosión, se busca condiciones más oxidantes, provoca que la velocidad de corrosión sea menor que la registrada a potenciales inferiores (Figura 3.4).

La velocidad de corrosión para 50 ppm da la eficiencia más alta con respecto a este compuesto con un 95.37%, esto nos da un valor de 0.0000331 mm/año, la siguiente concentración que es considerada es la de 20 ppm con un 93.37%.

Al analizar las pendientes anódica y catódica (Figura 3.4), se observa que la pendiente anódica presenta un valor alto, lo que favorece el comportamiento anódico; esto da inicios de tener un inhibidor anódico. Esto se refleja principalmente en la concentración de 50 ppm (curva verde), teniendo la zona de pasivación, que empieza a un potencial cercano de -10 mV teniendo una estabilidad en el incremento del potencial aproximadamente a 360 mV. Para las concentraciones de 20 y 100 ppm es menor el rango de la zona pasiva por lo que la estabilidad de estas dos concentraciones fue muy poca y se da el incremento gradual en la densidad de

corriente, para 10 ppm no se observa la formación de una delgada capa pasiva, solo se tiene el cambio gradual de la densidad de corriente. (Aperador, W., 2012).

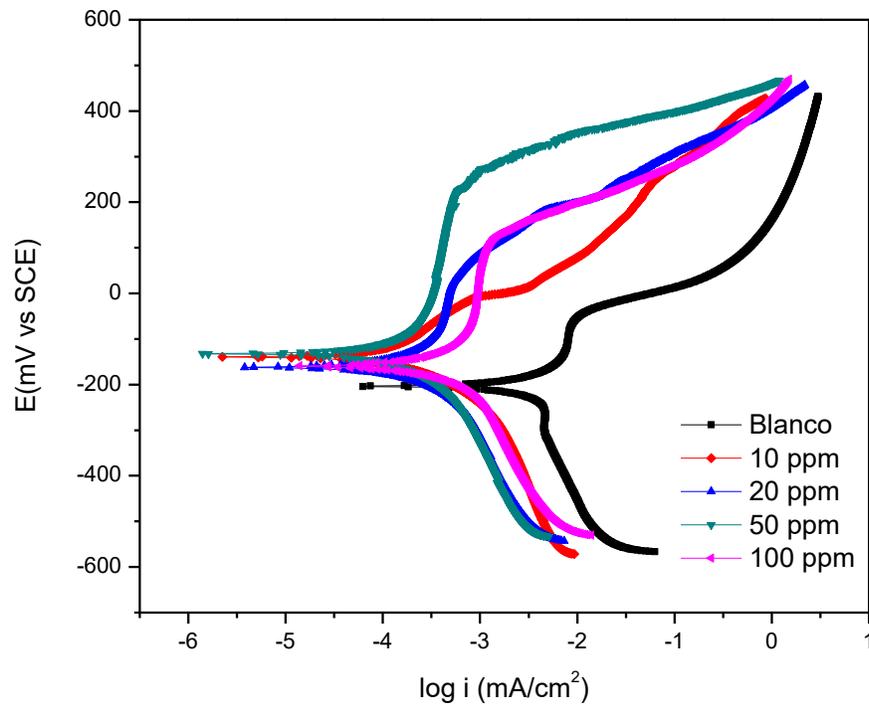


Figura 3.4 Curva de polarización del bronce fundido 10% Sn en presencia del inhibidor 2-MBI inmerso en Na_2SO_4 .

Comparando los resultados obtenidos con esta técnica y los de resistencia a la polarización, la concentración de 50 ppm sigue siendo la que tiene mayor eficiencia para utilizarse como inhibidor de corrosión, se observa en la tabla como los valores de la velocidad de corrosión disminuyen en la concentración de 20 y 50 ppm, por lo que al tener un potencial mayor y una disminución en su corriente se tiene una mayor estabilidad del compuesto.

Tabla 3.5 Velocidad de corrosión obtenida para el inhibidor 3M-T, mediante extrapolación de Tafel

Concentración (ppm)	E _{corr} (mV)	I _{corr} (μA)	b _c (mV)	b _a (mV)	V _{corr} (mpy)	V _{corr} (mm/año)	Eficiencia (%)
Testigo	-163.192	2.355	474.5	142.5	2.81E-02	7.15E-04	----
10	-91.340	0.385	326.3	124.6	4.60E-03	1.17E-04	83.65
20	-136.980	0.633	260.4	162.8	7.56E-03	1.92E-04	73.12
50	-90.902	0.696	312.4	143.0	8.34E-02	2.95E-04	76.77
100	-76.929	0.672	355.7	102.5	8.03E-03	2.04E-04	71.46

Para el inhibidor 3-Mercapto, 1, 2, 4-Triazol (3M-T), Tabla 3.5, el potencial de corrosión tampoco tiene una tendencia con respecto a la concentración.

Se obtiene como resultado más favorable la concentración de 10 ppm con una velocidad de corrosión de 0.000117 mm/año y una eficiencia de 83.65%, teniendo en esta concentración un mejor comportamiento como inhibidor, lo cual indica que se llegó a formar una monocapa protectora en la superficie del material.

En las concentraciones de 20, 50 y 100 ppm, al tener datos de velocidad de corrosión altos, es el resultado de la formación de una capa no uniforme en el metal, lo cual da paso a que el material sea corroído de manera localizada.

Para este compuesto en la Figura 3.5, las curvas de polarización del inhibidor a diferente concentración presentan un comportamiento parecido al del testigo. Por lo que la protección de este inhibidor es muy deficiente, al presentar un incremento gradual en la densidad de corriente y ser ligeramente semejantes al testigo.

Las ramas anódicas y catódicas de cada concentración están ligeramente más abiertas con respecto al testigo, esto puede indicar que el compuesto favorece tanto la parte anódica como catódica. Siendo un inhibidor mixto, este dificultaría las reacciones anódicas y catódicas, sin embargo, no se obtuvo una capa de óxido que protegiera el metal.

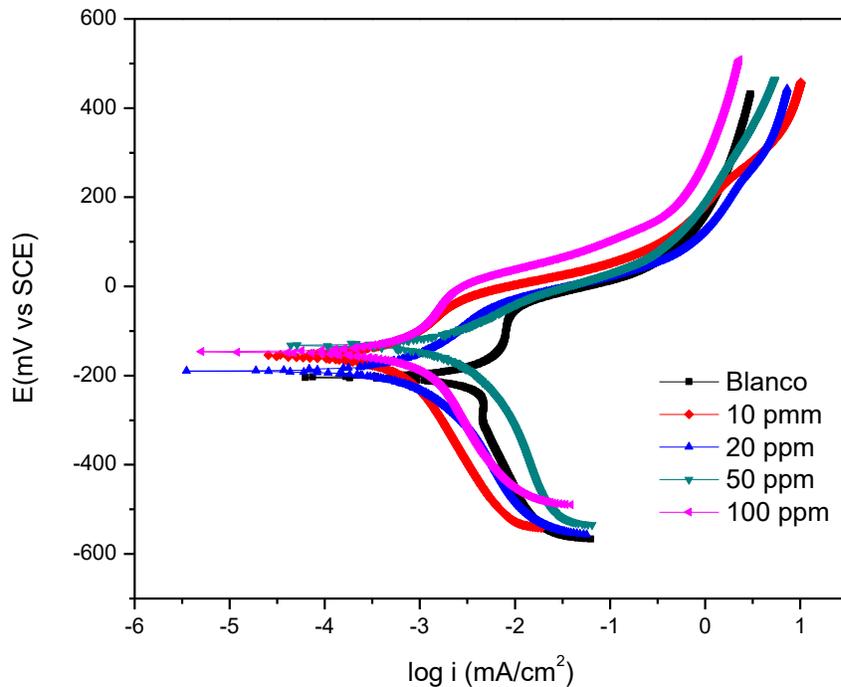


Figura 3.5 Curva de polarización del bronce estándar en presencia del inhibidor 3M-T inmerso en Na_2SO_4 .

Comparando estos resultados con los de R_p , la velocidad de corrosión incrementa al aumentar la concentración del compuesto en los dos casos, por lo que a mayor concentración la capacidad de actuar como inhibidor disminuye.

En esta segunda técnica electroquímica, se tiene una eficiencia adecuada con el compuesto 2-MBI, al igual que R_p este cumple con el 90%.

El compuesto 3M-T, sigue teniendo valores de eficiencia menores, por lo tanto, con esta técnica sigue confirmándose que no es adecuado para el uso como inhibidor.

3.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIE)

La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica es la última prueba electroquímica con la que se realiza el comparativo de los resultados con las dos anteriores.

Esta prueba proporciona datos del vector de impedancia en el plano complejo, así como la impedancia del sistema a cada frecuencia y el ángulo de fase.

De la misma forma que las pruebas anteriores se realizaron mediante el programa ACM VA Analysis versión 4.2.3.0. Implementando otro programa para un mejor manejo de datos se utilizó el Origin Pro8.

A continuación, en las Figuras 3.6 - 3.13, se muestran los resultados experimentales correspondientes al testigo y a cada compuesto y su concentración mediante los diagramas de Bode y Nyquist.

- **Testigo**

La pieza testigo corresponde al metal sin protección, el comportamiento que presenta está relacionado a las propiedades del bronce SAE 65, que a pesar de no tener en la superficie una película inhibidora resulta ser un material resistente a la corrosión. Se lleva a cabo en el metal la reacción de oxidación, lo que da como resultado una velocidad de corrosión alta en comparación a los dos compuestos.

En la Figura 3.6 se tiene el Diagrama de Bode, con respecto al módulo de impedancia vs frecuencia, se observa que el incremento de la impedancia se da a frecuencias menores, teniendo como valor de $3000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a 10^{-2} Hz y a una impedancia mayor de $100 \Omega \cdot \text{cm}^2$ la frecuencia es de 10^4 Hz. Con respecto al ángulo se presenta un desfase de 40° a una frecuencia de 0.1 Hz, lo cual indica que el fenómeno de resistencia de transferencia de carga y la capacitancia de doble capa se encuentran a la misma frecuencia,

En el diagrama de Nyquist Figura 3.7, los datos del testigo se graficaron por separado al tener valores inferiores a los del inhibidor 2-MBI y 3M-T. Se tiene un semicírculo tan reducido que, comparado con las diferentes concentraciones, los datos de impedancia son bajos, con valores entre 1600 y $2000 \Omega \cdot \text{cm}^2$, esto se debe a que no presenta protección de un inhibidor y el efecto que se presenta es provocado por las propiedades del bronce, que permite el paso de la corriente y se lleve a cabo la reacción electroquímica, dando como resultado la corrosión del material. Esto confirma que el comportamiento en un principio a alta frecuencia se debe a la interacción con el electrolito, presentando solo la resistencia del mismo y conforme la frecuencia es menor se tiene un fenómeno capacitivo al no presentar una resistencia a la transferencia de carga.

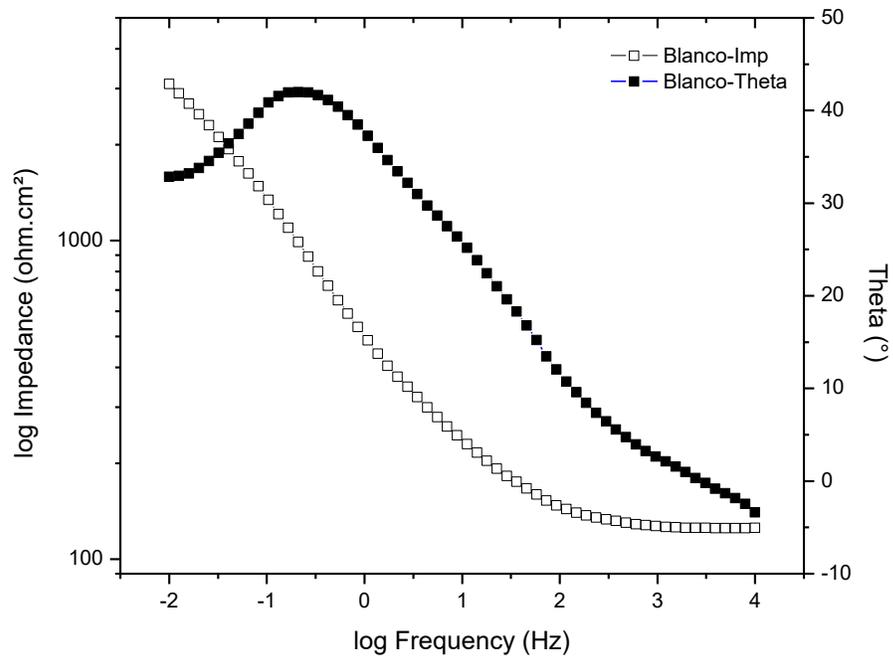


Figura 3.6 Diagrama de Bode del bronce fundido 10% Sn, inmerso en Na_2SO_4

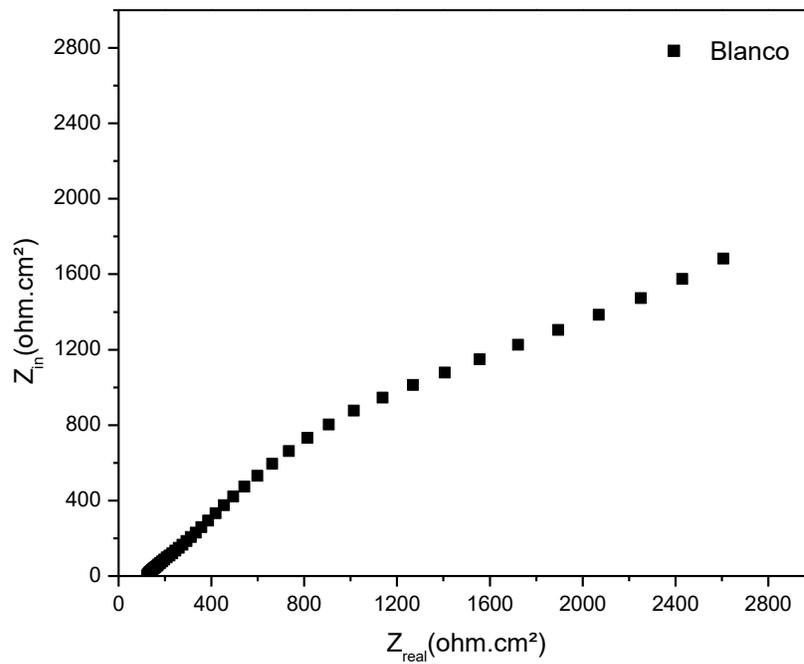


Figura 3.7 Diagrama de Nyquist del bronce fundido 10% Sn, inmerso en Na_2SO_4 .

○ **2-Mercaptobenzimidazol**

Los siguientes diagramas muestran la representación de la frecuencia con respecto al ángulo de fase, así como la impedancia a diferentes concentraciones.

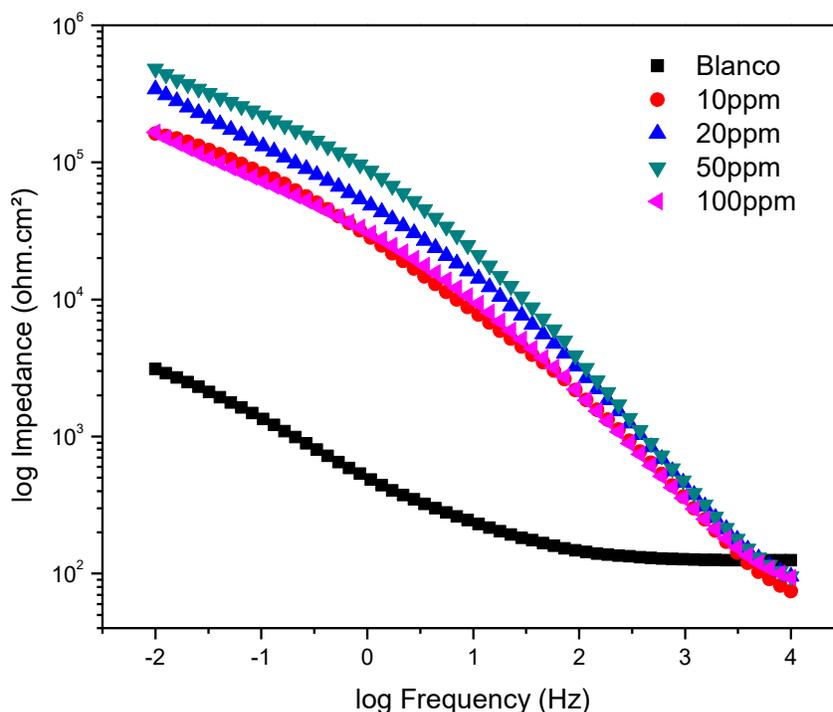


Figura 3.8 Diagrama de Bode del bronce fundido 10% Sn en presencia del inhibidor 2-MBI, inmerso en Na₂SO₄.

En la concentración de 10 ppm que corresponde al color rojo en la Figura 3.8, se observa un cambio en la magnitud de la impedancia, teniendo a frecuencias menores de 10⁻² Hz valores de impedancia de 10⁵ Ω•cm², que representan la presencia de la resistencia de transferencia de carga y la capacitancia de la doble capa, al perturbar a frecuencia alta se aprecia el aumento de la impedancia, por lo que la presencia de los fenómenos de la resistencia del inhibidor y los elementos de fase constante están presentes y a la frecuencia de 10⁴ Hz con un valor de 100 Ω•cm² corresponde a la primera señal emitida por la resistencia del electrolito. Esta misma tendencia se observa para 100 ppm correspondiente a la curva rosa.

Para la curva azul que corresponde a 20 ppm, a 10^{-2} Hz corresponde una impedancia de $4 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$. En el caso de 50 ppm (curva verde), a frecuencias menor la impedancia es de $5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$

Comparando se tiene que, a frecuencias mayores, se tendrá la misma impedancia ya que representa en todas la resistencia del electrolito, el cambio se presenta en el momento en que la frecuencia disminuye, las cuatro concentraciones tienen una impedancia con valor parecido al tener la presencia de los fenómenos de transferencia de carga y la conductividad de la doble capa, por lo que mantienen una misma tendencia, aunque se tiene una concentración que destaca ante las demás y corresponde a 50 ppm, por lo que el compuesto a esta concentración, con el paso del tiempo y a baja frecuencia mantiene una estabilidad superior a las demás. (Vázquez, J. L., 2007).

Por lo tanto, las cuatro concentraciones presentan ser favorables para ralentizar el proceso de corrosión y mantener la estabilidad en la superficie del metal por un tiempo prolongado. En el Anexo 2 se puede observar los diagramas de Bode para cada concentración, (A2.1).

Teniendo 20 y 50 ppm con valores más altos, el compuesto presento ser eficiente en su comportamiento en todas sus concentraciones, ya que los rangos de impedancia tienen orden de magnitud cercana. En cambio, el testigo presenta un valor de impedancia menor, esto se debe a que no presenta una protección inhibidora, en comparación a una impedancia alta que confirma la presencia del inhibidor y lo adecuado que se adsorbe al material sin permitir el contacto con el electrolito.

En la Figura 3.9, se tiene la comparación del testigo con las diferentes concentraciones entre el módulo de impedancia y el ángulo de fase.

Aunque estos valores son muy significativos al tener una disminución, se tiene que para 10 ppm (curva roja), el ángulo de fase presenta un crecimiento desde la región de alta frecuencia, se observa en el diagrama la presencia de dos curvas en donde la primera presenta un ángulo de 67° y la segunda un ángulo de 50° , esto da como resultado un comportamiento resistivo teniendo en cuenta que existe un semicirculo

que puede representar la presencia de un comportamiento difusivo o un cambio en el intercambio de electrones que no logren interactuar con la superficie del material.

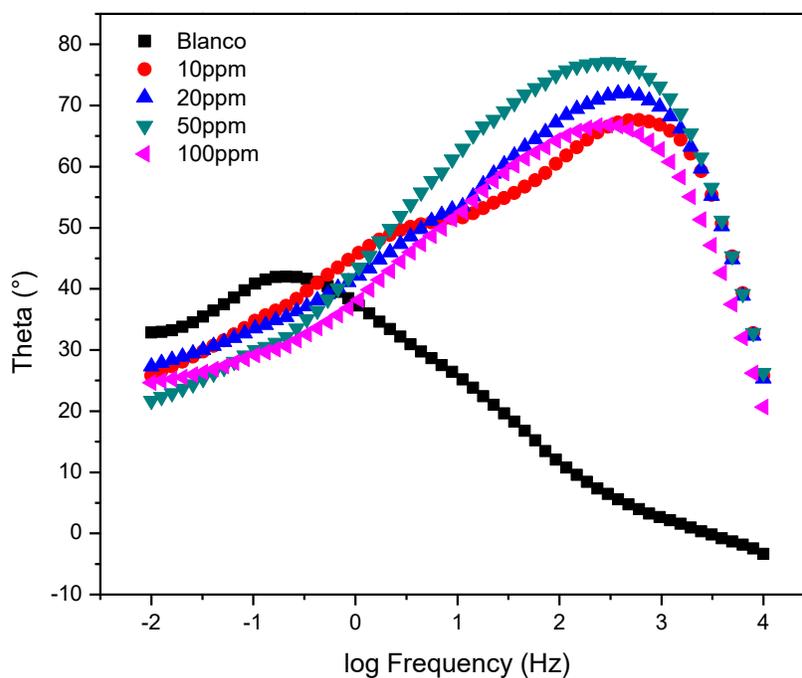


Figura 3.9 Diagrama de Bode del bronce fundido 10% Sn en presencia del inhibidor 2-MBI, inmerso en Na_2SO_4 .

Para la curva azul que corresponde a 20 ppm, también predominan los elementos resistivos (R_e y R_p), se tiene un ángulo de fase de 70° que crece con respecto a la frecuencia, lo que indica esta curvatura es, un comportamiento resistivo en la interfase al tener una pendiente que tiende a cero. Este comportamiento también se observa en las concentraciones de 50 ppm (color verde) con un ángulo de 78° y 100 ppm (color rosa) con 65° , al tener una pendiente igual a cero con respecto al ángulo de fase.

Por lo tanto, se observa que un ángulo de fase alto se encuentra a altas frecuencias con respecto a las diferentes concentraciones del inhibidor, en cambio en el testigo a frecuencia baja corresponde al ángulo de fase alto, por lo que el testigo tiende a minimizar el comportamiento resistivo para predominar el capacitivo. Al contrario, en el inhibidor su predominancia es resistiva.

Para el diagrama de Nyquist de 2-MBI (Figura 3.10), las concentraciones de 20 y 50 ppm al formar el semicírculo dan como resultado un intervalo de frecuencias mayor, con una impedancia de $3 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ y $4.5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ respectivamente, lo que estaría dando un comportamiento resistivo lo cual en alguna condición favorable puede dar como resultado la pasivación del material. En comparación a las concentraciones de 10 y 100 ppm, estas tienden a cerrarse a frecuencias menores con impedancias de 1.25×10^5 y $1.5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ dando así un rango de frecuencias más reducido y teniendo un comportamiento capacitivo, lo que no permite que el inhibidor conduzca libremente. (González, S., s.f.).

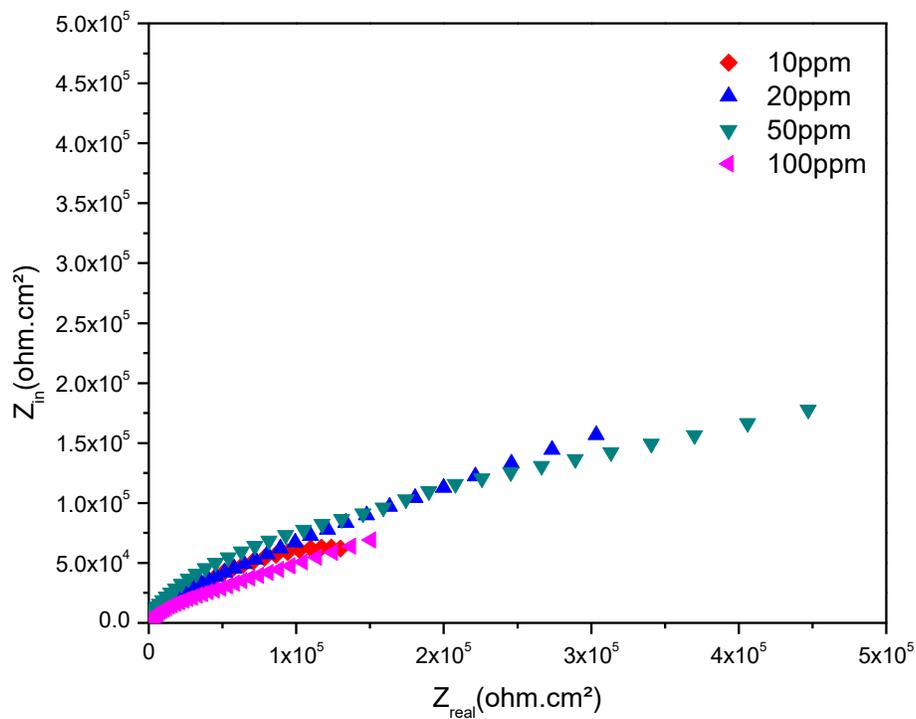


Figura 3.10 Diagrama de Nyquist del bronce fundido 10% Sn en presencia del inhibidor 2-MBI inmerso en Na_2SO_4 .

○ **3-Mercapto,1,2,4-Triazol**

En los siguientes diagramas de Bode Figura 3.11 y 3.12, se observa la impedancia obtenida a las diferentes concentraciones, así como la representación de la frecuencia con respecto al ángulo de fase y en la Figura 3.13 el diagrama de Nyquist.

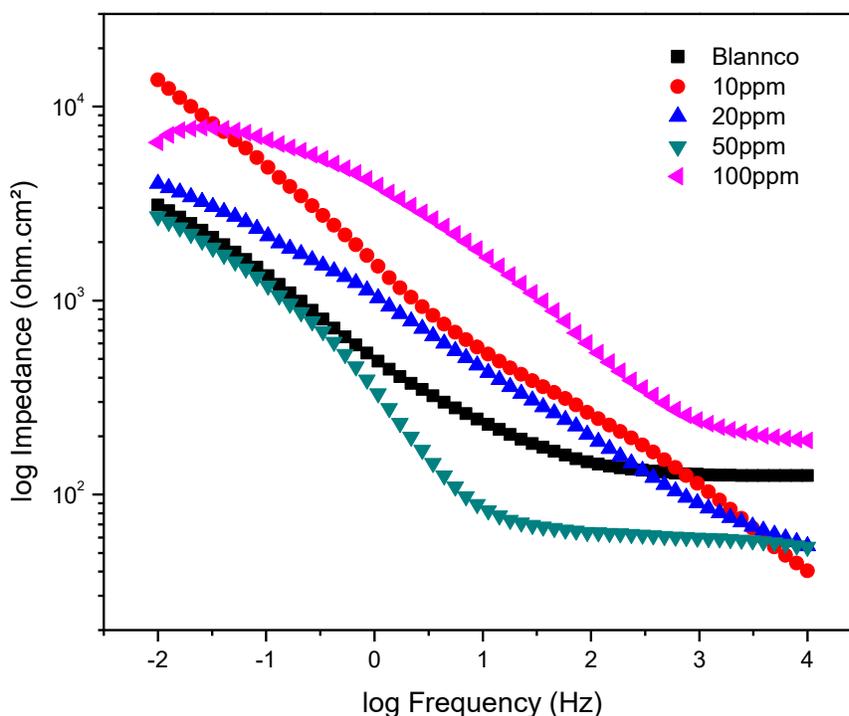


Figura 3.11 Diagrama de Bode del bronce fundido 10% Sn en presencia del inhibidor 3M-T, inmerso en Na₂SO₄.

La impedancia con respecto a la concentración es menor conforme aumenta, teniendo como excepción 100 ppm, así como no presentan un comportamiento similar entre ellas. La concentración de 10 ppm (curva roja), es la que tiende a aumentar teniendo a frecuencias menores de 10^{-2} Hz valores de impedancia de $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, y a frecuencia alta correspondiente a la resistencia del electrolito se tiene que a 10^4 Hz un valor de $40 \Omega \cdot \text{cm}^2$, comparando con 100 ppm (curva rosa), que también presenta valores de impedancia altos, esta tiende a una caída de impedancia a frecuencias bajas de $8 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a $6 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$, por lo que presenta un máximo y después decae; es posible que el compuesto pierda la capacidad de adsorberse en un cierto tiempo y se dé la interacción entre el metal y el electrolito.

El gráfico también muestra que el blanco se encuentra entre los intervalos de impedancia de las cuatro concentraciones, por lo que no se tiene una diferencia tan notable con respecto a 20 y 50 ppm (curva azul y verde), al tener impedancias de 4×10^3 y $3 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a frecuencia de 10^{-2} Hz respectivamente y $50 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a 10^4 Hz para ambas, por lo cual se descarta como una concentración adecuada para inhibir, al no presentar una capa uniforme y permitir el contacto del metal con el electrolito.

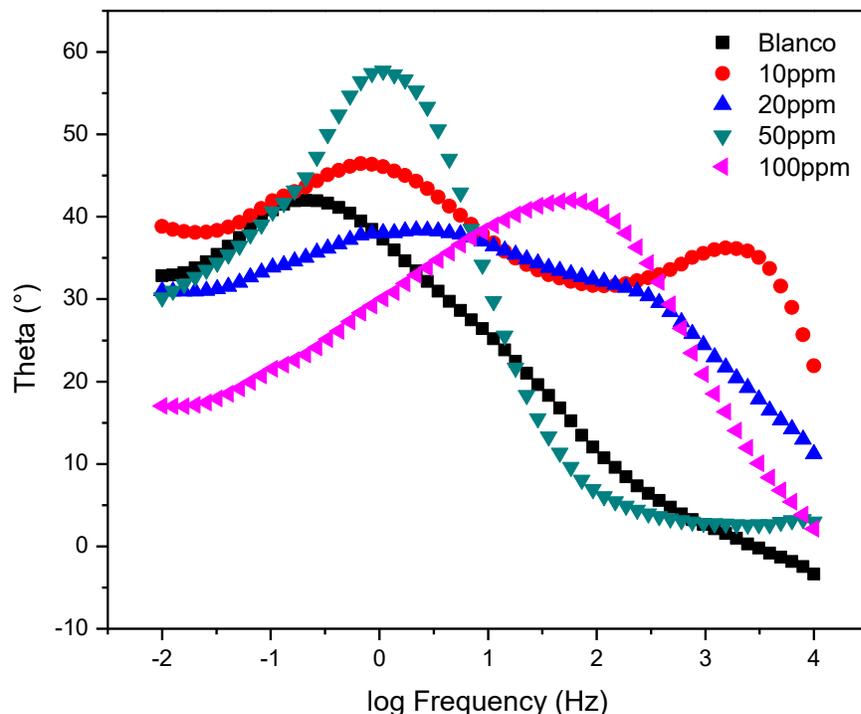


Figura 3.12 Diagrama de Bode del bronce fundido 10% Sn en presencia del inhibidor 3M-T, inmerso en Na_2SO_4 .

En la Figura 3.12 que corresponde al ángulo de fase. En la concentración de 10 ppm (curva roja), se observan dos curvas con respecto al ángulo de fase, esto es por la aparición de dos constantes de tiempo, una de ellas nos da un comportamiento capacitivo a frecuencias bajas y un ángulo de 45° y a frecuencias altas el comportamiento tiende a ser resistivo a un ángulo de 35° . Al tener un aumento en bajas frecuencias se advierte que hay un cambio en la condición de la interfase al momento en que es minimizado el comportamiento resistivo y predomina la resistencia de la transferencia de carga y la capacitancia de la doble capa, por lo que

se da un comportamiento por control difusivo y se lleva a cabo el proceso de corrosión.

Para la concentración de 20 ppm (curva azul), también se presenta una minimización del comportamiento resistivo al tener dos constantes de tiempo, con un ángulo de 35° , aunque es menos cóncava, se tiene el comportamiento resistivo del inhibidor y los elementos de fase constante a frecuencias altas y a 40° se presentan los fenómenos de resistencia a la transferencia de carga y la capacitancia de la doble capa.

En la concentración de 50 ppm se tiene el ángulo de fase de 58° (curva verde), la curva crece a bajas frecuencias dando como resultado una constante de tiempo donde al inicio predominan los fenómenos resistivos y al tener frecuencias de 10^{-2} Hz se tiene la resistencia a la transferencia de carga y la capacitancia de la doble capa. Para 100 ppm (curva rosa), con un ángulo de 43° , se tiene elementos resistivos en un intervalo de frecuencia mayor por lo que los fenómenos de resistencia (R_e y R_{tc}) y la C_{dc} se presentan a una sola constante de tiempo.

En el Anexo 2 (A2.2) se encuentran los diagramas de Bode para cada concentración.

Se observa como las concentraciones del inhibidor 3M-T suelen cambiar su comportamiento resistivo, así como capacitivo, por lo que no se tiene una concentración concreta que asegure comportarse de una sola forma o que se encuentre un comportamiento difusivo en ella ya que como se observa en la gráfica, la concentración de 10 ppm presenta dos partes cóncavas, este mismo comportamiento se presenta de menor forma para 20 ppm. Por lo que este inhibidor no es estable, ni adecuado para la protección del bronce.

En el diagrama de Nyquist (Figura 3.13), la concentración de 10 ppm presenta un semicírculo y posteriormente una pendiente, la cual corresponde a la parte lineal que es el control por difusión que se está llevando a cabo, esto también se observó en el diagrama de Bode (Figura 3.11).

Las concentraciones de 20 y 50 ppm muestran un semicírculo con menor amplitud en comparación a 10 ppm, con valores de impedancia de $3.5 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para 20 ppm y $2.3 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para 50 ppm, esto confirma que a estas concentraciones el compuesto se comporta de forma capacitiva. (Piratoba Morales, U., 2010).

Para 100 ppm el semicírculo es más amplio que los dos anteriores, dando un intervalo de frecuencia alta e impedancia de $6.5 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$, el comportamiento es resistivo, lo cual se confirma en el diagrama de Bode.

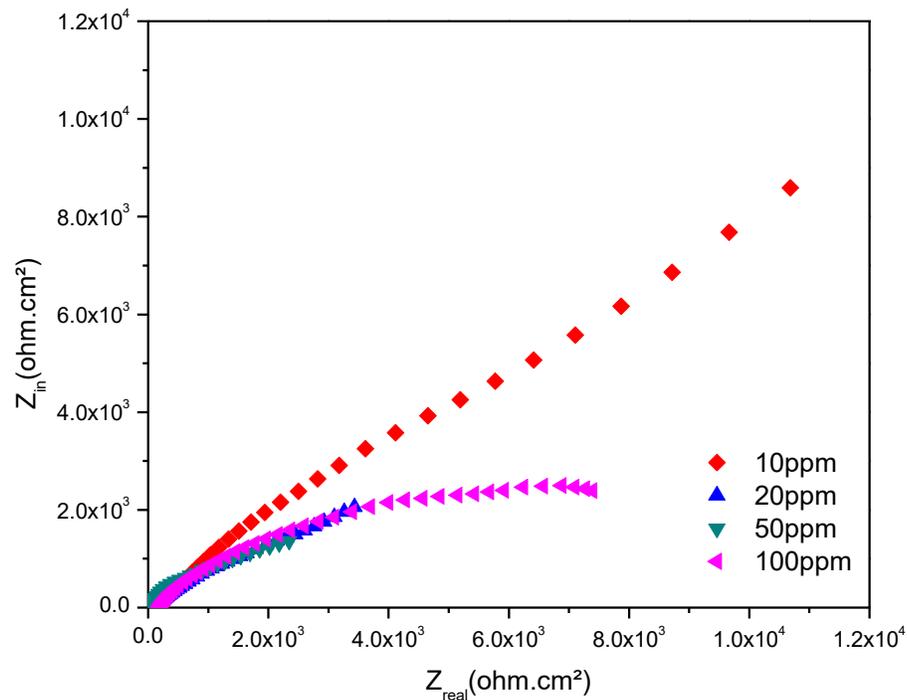


Figura 3.13 Diagrama de Nyquist del bronce fundido 10% Sn en presencia del inhibidor 3M-T inmerso en Na_2SO_4 .

3.4.1 SIMULACIÓN DE PARÁMETROS ELECTROQUÍMICOS DE EIE CIRCUITO ELÉCTRICO EQUIVALENTE

Al hacer la simulación con el circuito eléctrico equivalentes (Figura 3.14) se obtuvieron los parámetros electroquímicos involucrados, los cuales corresponden a: Resistencia al electrolito (R_e), Resistencia del inhibidor (R_{INH}), Elementos de fase constante (Q_{INH}), Resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) y Capacitancia de la doble capa (C_{dc}).

Los componentes de los circuitos equivalentes son similares a los procesos fisicoquímicos que involucran la formación de la capa y la adsorción del inhibidor.

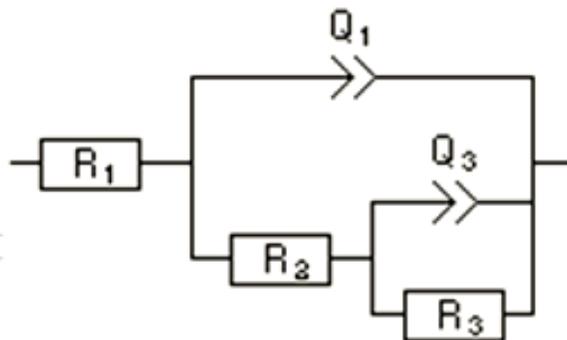


Figura 3.14 Circuito equivalente empleado, procesos fisicoquímicos en la formación de la capa del inhibidor.

La eficiencia se puede obtener por medio de dos ecuaciones independientes, con respecto a la resistencia a la transferencia de carga y la capacitancia. Se utilizó la Ec. 1.19 correspondiente a R_{tc} .

Los resultados obtenidos en la simulación se observan en las tablas 3.6 y 3.7 correspondientes a cada inhibidor.

Tabla 3.6 Parámetros electroquímicos obtenidos para el inhibidor 2-MBI, mediante EIE.

Concentración (ppm)	R_e (Ohm*cm ²)	R_{INH} (Ohm*cm ²)	Q_{INH} (F.s)	N	R_{tc} (Ohm*cm ²)	Q_{dc} (F.s)	n	C_{dc} (F)
Testigo	----	----	----	----	38 197	5.08E-04	0.538	3.47E-03
10	67.44	774.2	4.29E-07	0.992	282 061	1.19E-05	0.521	3.63E-05
20	84.99	613.9	4.24E-07	0.977	696 787	7.59E-06	0.549	5.85E-05
50	85.44	711.11	4.34E-07	0.972	630 550	3.73E-06	0.534	1.13E-05
100	82.74	432.2	9.74E-07	0.912	275 086	1.22E-05	0.596	7.67E-05

La Tabla 3.6 muestra el resultado obtenido mediante la simulación para el compuesto 2-Mercaptobenzimidazol (2-MBI), se toma en cuenta el valor obtenido en R_p , ya que este valor es la suma de la contribución de las resistencias R_e , R_{INH} y R_{tc} . Haciendo esta comparación, los valores son cercanos y la variación que se tiene da como resultado que la R_{tc} sea mayor al de R_p . Dos de las concentraciones muestran elevada resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}), 20 ppm con 696,787 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ y 50 ppm a 630,550 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, indicativas de una muy reducida intensidad de corrosión. También se observa que la capacitancia de la doble capa es mayor con respecto a

las concentraciones de 10, 20 y 100 ppm, en cambio el de 50 ppm es menor a $1.13E-05$ F•s, esto confirma que a esta concentración la doble capa es mejorada y obtenemos una corrosión más uniforme en el material.

Tabla 3.7 Eficiencia del inhibidor 2-MBI, mediante EIE.

Concentración (ppm)	R _{tc} (Ohm*cm ²)	Eficiencia (%)
Testigo	38 197	-----
10	282 061	86.458
20	696 787	94.518
50	630 550	93.942
100	275 086	86.114

Con respecto a la eficiencia, Tabla 3.7, los valores obtenidos son favorables en la concentración de 50 ppm al ser mayor al 90%.

Estos datos confirman los resultados obtenidos en las pruebas anteriores donde 50 ppm es la concentración óptima para este compuesto.

Tabla 3.8 Parámetros electroquímicos obtenidos para el inhibidor 3M-T, mediante EIE.

Concentración (ppm)	RE (Ohm*cm ²)	R _{INH} (Ohm*cm ²)	Q _{INH} (F.s)	n	R _{tc} (Ohm*cm ²)	Q _{dc} (F.s)	n	C _{dc} (F.s)
Testigo	----	----	----	----	38 197	5.08E-04	0.538	3.47E-03
10	24.29	307.1	2.72E-05	0.755	63 412	2.22E-04	0.593	8.76E-04
20	47.03	224.8	7.80E-05	0.717	42 978	3.72E-04	0.630	2.98E-03
50	58.5	1 879	8.29E-04	0.793	44 487	1.74E-03	0.654	6.23E-03
100	183.3	2 317	1.77E-05	0.729	41 292	8.07E-05	0.608	5.74E-05

En el caso del inhibidor 3M-T (Tabla 3.8) y los datos obtenidos por EIE, los valores de resistencia son semejantes a los de R_p, lo que permite validar que lo obtenido anteriormente tanto en R_p y en Tafel, coinciden con esta otra técnica electroquímica.

De acuerdo con la concentración de 10 ppm que es la óptima en las técnicas anteriores, en este caso también se cumple, al presentar un valor de resistencia a la transferencia de carga de $63\,412\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ por encima de las demás concentraciones que asegura una disminución en la intensidad de corrosión. La capacitancia de

8.76E-04 F•s, corresponde a un valor intermedio entre las demás, esto podría deberse a que la doble capa no es uniforme en el material y que la interacción entre el inhibidor en el metal no ha sido completa, ocasionando no tener una corrosión uniforme.

Tabla 3.9 Eficiencia del inhibidor 3M-T, mediante EIE.

Concentración (ppm)	R _{tc} (Ohm*cm ²)	Eficiencia (%)
Testigo	38 197	-----
10	63 412	39.763
20	42 978	11.124
50	44 487	14.140
100	41 292	7.495

En la Tabla 3.9 la eficiencia obtenida en la simulación también da como resultado que la concentración óptima es 10 ppm que concuerda con las técnicas anteriores, teniendo una eficiencia del 39%.

Con los resultados de las tres pruebas electroquímicas y la comparación de cada una de ellas para cada compuesto, se puede determinar que la adsorción que se lleva a cabo entre el metal y el compuesto es diferente en cada caso.

Para comprender el proceso de la adsorción es necesario señalar que al compuesto tanto el 3-Mercapto, 1, 2, 4-Triazol (3M-T) y 2-Mercaptobenzimidazol (2-MBI) se le denomina adsorbato mientras que en la superficie del bronce donde sucede la adsorción se denomina adsorbente. Entre estos dos puede llegar a producirse enlaces químicos.

En el caso del 2-Mercaptobenzimidazol, este compuesto presenta una molécula formada por un anillo benceno, un anillo triazol y un grupo funcional mercapto, en donde, el hidrocarburo al presentar un extremo polar (el anillo correspondiente al triazol y el mercapto), presenta electrones libres como lo son el átomo de nitrógeno y el azufre que permiten la unión a la superficie del metal produciendo un enlace químico covalente polar, este enlace puede ser Cu-S o Cu-N.

Para el compuesto 3-Mercapto, 1, 2, 4-Triazol (3M-T) que presenta un anillo triazol y el grupo funcional mercapto, se tiene una deficiencia en la adsorción. Una de las causas por las que sucede esto es que uno de los factores que influyen en la adsorción, es la naturaleza del adsorbato cuando este presenta más de un grupo funcional se tienen más opciones para la interacción con el adsorbente, en este caso solo se cuenta con el mercapto. Otra causa posible es la naturaleza química del disolvente en el que el adsorbato se encuentra disuelto, por lo que la afinidad del 3M-T puede estar asociada al sulfato de sodio (Na_2SO_4).

Por lo que es necesario considerar que la adsorción depende de diferentes factores, ya que no solo hay fuerzas de interacción entre el adsorbente y el adsorbato, sino que también intervienen fuerzas de interacción adsorbente-disolvente, adsorbato-disolvente y en el caso de existir una mezcla de compuestos se tendría que tomar en cuenta la interacción entre adsorbato-adsorbato. (Parte, I., & Parte, I. I. Tema 7).

En el siguiente diagrama de Bode se presentan las concentraciones óptimas de los compuestos nitrogenados y el benzotriazol.

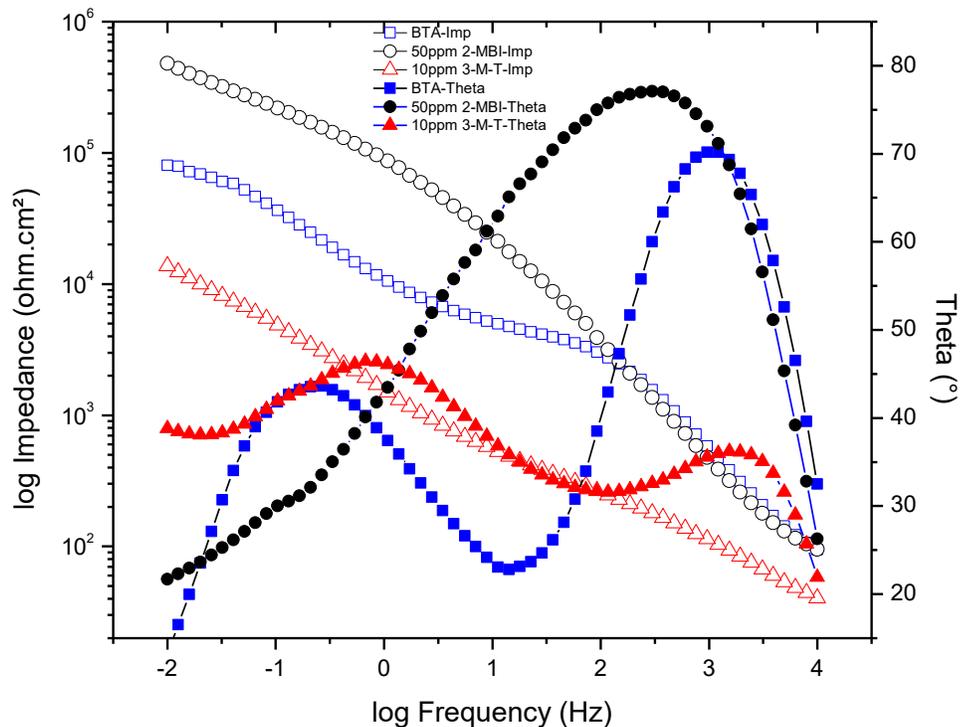


Figura 3.15 Diagrama de Bode del bronce fundido 10% Sn en presencia del inhibidor BTA, 2-MBI y 3M-T, inmerso en Na_2SO_4 .

El 2-Mercaptobenzimidazol (2-MBI), a una concentración de 50 ppm, se obtiene una curva en el ángulo de fase a 80° a altas frecuencia con un valor mayor de 100 Hz, al igual que el benzotriazol (BTA), solo que este se lleva a cabo a una frecuencia de 1000 Hz con un ángulo de fase de 70° . También presenta valores de impedancia más altos, a una frecuencia menor el 2-MBI presenta un valor de $400000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ y el BTA $100000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ y a frecuencia mayor los dos presentan un valor de impedancia parecido con $100 \Omega \cdot \text{cm}^2$, comprobando que el compuesto presenta una capacidad resistiva mayor, por lo tanto, su comportamiento supera al del inhibidor BTA.

A diferencia del 3-Mercapto, 1, 2, 4-Triazol (3M-T), este no cumple con la misma tendencia con respecto al BTA, en el diagrama se observa que el ángulo de fase se da a bajas frecuencias dando un comportamiento más capacitivo, también presenta una doble curva que confirma que hay transporte difusivo y el valor de impedancia es menor a los dos anteriores a frecuencia menor y mayor con $10000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ y $30 \Omega \cdot \text{cm}^2$ respectivamente esto hace que el compuesto no sea el adecuado para sustituir al inhibidor BTA.

3.4.2 ISOTERMA DE ADSORCIÓN

En general, la adsorción de inhibidores de corrosión sobre metales puede actuar sobre la reacción anódica, catódica o ambas responsables del origen de la corrosión. Este proceso puede ser físico, químico o una combinación de ambos; la principal diferencia radica en que la fisorción definida como una atracción electrostática entre el inhibidor y el metal se encargó de retardar las reacciones anódicas y las catódicas. La quimisorción es más compleja y depende de la reactividad entre adsorbato y adsorbente, es necesaria una energía de activación y garantizar una temperatura superior a la de ebullición del adsorbente; una vez que se logran estos requerimientos, la adsorción química es responsable de despolarizar los agentes corrosivos y las moléculas de agua adsorbidas al metal.

Calculados los parámetros electroquímicos y las eficiencias de inhibición de ambos compuestos se realizaron ajustes a diferentes isothermas. Los datos obtenidos de las pruebas de isoterma de adsorción a 25°C para el bronce en sulfato de sodio

presentaron un ajuste a la isoterma de Langmuir, permitiendo conocer la interacción que se presentó el inhibidor y el metal, es decir, la manera como el inhibidor es adsorbido en la superficie del bronce, mediante el cálculo de la energía libre de Gibbs (ΔG). (Tour et al, 2008).

Para graficar las isotermas de adsorción es necesario conocer el parámetro de área por molécula del surfactante y el área recubierta en la interfase (θ). Este método implica aceptar que la isoterma forma una monocapa cuando la concentración de equilibrio del surfactante esta justo por debajo de la concentración micelar crítica.

Al graficar la relación entre la concentración del inhibidor y la superficie cubierta contra la concentración del inhibidor, se obtuvo un ajuste bastante cercano a una línea recta ($R^2=0.9967$), que se correlacionó con el comportamiento de la isoterma de Langmuir para ambos compuestos. Los resultados del ajuste se muestran a continuación en la Figura 3.16.

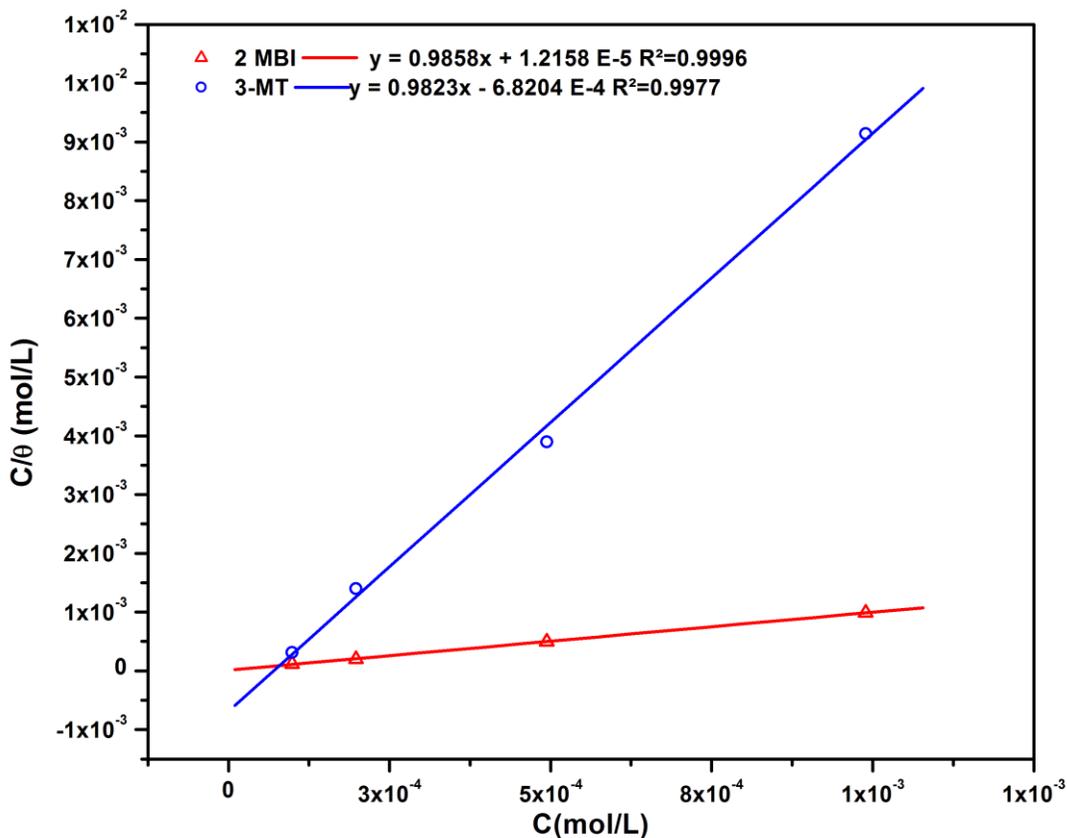


Figura 3.16 Isotermas de Langmuir del bronce fundido 10% Sn en presencia del inhibidor 2-MBI y 3M-T, inmerso en Na_2SO_4 .

La ecuación para la isoterma de Langmuir, en función de los parámetros estudiados es (Touir et al, 2008):

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad \text{Ec. 3.1}$$

Donde:

C: Concentración del inhibidor (mol/L)

θ : Superficie cubierta.

K: Constante de adsorción (L/mol).

Mediante la siguiente ecuación se calculó la energía libre de Gibbs (Quartarone et al, 2012):

$$\Delta G = -RT \ln[K * C_{AP}] \quad \text{Ec. 3.2}$$

Donde:

R: Constante universal de los gases (J/mol K).

T: Temperatura ambiente (K)

K: Constante de adsorción (L/mol).

C_{AP}: Concentración del agua pura la cual equivale a 1000 mL/L o 1000 g/L o 55.55 mol/L.

$$\Delta G = - \left(8.314 \frac{J}{mol \cdot K} \right) (298 K) \ln \left[\frac{1}{k} \left(\frac{L}{mol} \right) \cdot 55.5 \left(\frac{mol}{L} \right) \right]$$

Ec. 3.3

Donde 1/K es la ordenada al origen, entonces la constante de adsorción para cada compuesto se muestra en la tabla 3.10.

Tabla 3.10 Cálculo de la constante de adsorción y la energía libre de Gibbs para el inhibidor 2-MBI y 3M-T.

Compuesto	1/k (L/mol)	ΔG (KJ/mol)	Mecanismo
2-MBI	1.2158 E-5	37.990	Fisorción-quimisorción
3M-T	6.8204 E-4	28.013	Fisorción-quimisorción

Se concluyó que el mecanismo de adsorción del presente estudio corresponde a un proceso combinado de adsorción física o fisorción y quimisorción, lo que implicó la rápida interacción entre adsorbente y adsorbato, debido a que las moléculas del inhibidor se mantienen unidas a la superficie del metal por medio de fuerzas de Van

der Waals, las cuales son relativamente débiles al compararlas con enlaces químicos covalentes e iónicos (Condon, 2006); esto indica que el compuesto 3M-T fue adsorbido espontáneamente en la superficie del metal y aunque teóricamente esta interacción es débil, permite retardar el proceso corrosivo alcanzando a inhibir la superficie hasta en un 40%. Por lo que se identifica este compuesto con un mecanismo de adsorción combinado de fisisorción y quimisorción, con un valor de energía libre de 28.013 KJ/mol.

Para el 2-MBI la adsorción del compuesto es mayor sobre la superficie con un valor de energía libre de 37.99 KJ/mol, lo que indica una interacción mucho más rápida y con valores mayores en comparación con el otro compuesto nitrogenado evaluado.

Tabla 3.11 Tipos de adsorción de acuerdo con sus propiedades. (García A. (2016)).

Propiedad	Adsorción física	Quimisorción
Tipo de fuerza de enlace	Van del Wals	Similar a un enlace químico
Calor de adsorción	Bajo 10-40 kJ mol ⁻¹	Alto 20-400 kJ mol ⁻¹
Cambio químico del adsorbato	Ninguno	Formación de un compuesto en la superficie
Reversibilidad	Reversibilidad total	Irreversible, los compontes adsorbidos son diferentes a los que se desorden
Energía de Activación	Negativa	En algunos casos la temperatura mejora la reacción y se le denomina adsorción activa
Efecto de la temperatura	Muy baja	Alta
Formación de multicapas	Si, en adsorción en fase gaseosa, usualmente acompañado de microporos	No

Capítulo 4 CONCLUSIONES



Capítulo 4

CONCLUSIONES

Por medio de este trabajo se determina la eficiencia de los compuestos orgánicos cíclicos nitrogenados: 3-Mercapto, 1, 2, 4-Triazol (3M-T) y 2-Mercaptobenzimidazol (2-MBI), para sustituir el Benzotriazol como inhibidor de bronce.

Para el 2-Mercaptobenzimidazol, mediante las técnicas empleadas se tiene como concentración adecuada 50 ppm, la cual presenta una eficiencia superior del 98% en resistencia a la polarización, para extrapolación de Tafel se tiene 95% y en la simulación del EIE se tiene una eficiencia del 93%. Este compuesto presenta una interacción entre las moléculas y el metal que permite la formación de un enlace químico covalente polar, que dan inicio a la adsorción en la superficie.

En el caso del 3-Mercapto, 1, 2, 4-Triazol la concentración más eficiente fue a 10 ppm con 71% por medio de la técnica de resistencia a la polarización. En extrapolación de Tafel su eficiencia es del 83% y por último en la simulación del EIE con 39%. Esto se debe a que no obtuvo una adsorción adecuada, al no presentar un enlace químico fuerte entre las moléculas del compuesto y la superficie del metal. Lo que provocó no obtener datos tan favorables como los del 2-Mercaptobenzimidazol.

Al hacer la comparación entre los dos compuestos y el Benzotriazol, se determina que el compuesto que puede suplirlo es el 2-Mercaptobenzimidazol al tener valores de impedancia de $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, proporcionando una resistencia que ayude a disminuir la velocidad de corrosión permitiendo una protección temporal y eficiente al bronce.

BIBLIOGRAFÍA

- Alvarado C., J. O. (2013).** *Selección electroquímica de compuestos orgánicos como inhibidores de corrosión en medio ácido.* Tesis de Licenciatura, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Pachuca de Soto, Hidalgo.
- Aperador, W., Bautista Ruíz, J. H., & Pardo Cuervo, O. (2012).** *Comportamiento electroquímico de las películas delgadas de CrN/Cr obtenidas variando el potencial bias.* Revista mexicana de ingeniería química, 11(1), 145-154.
- ASTM, A 407-07 (2007).** *Standard Practice for Microetching Metals and Alloys.*
- ASTM, E 3-11 (2011).** *Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens.* Annual Book of Standard.
- Bharucha, N. R. (1966).** *New Organic Corrosion and Tarnishing Inhibitors for Copper.* New York, USA: Report to International Copper Research Association, Inc.
- Bothi, P. (2008).** *Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media.* Mater Lett.
- Calderón, J. A. (s.f.).** Desempeño del 2-Mercaptobenzotiazol como inhibidor de la corrosión del acero al carbono en soluciones de EDTA.
- Cano, E. (2013).** *Corrosión y protección de metales para la construcción y el patrimonio cultural.* Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM) CSIC.
- Cantalapiedra, A. (2001).** *Efectos de la contaminación atmosférica en las esculturas de bronce: estudio de la pátina.* Universidad Complutense de Madrid, Servicio de Publicaciones.
- CDA. (2009).** *Benzotriazol in Copper Alloys.* Copper Development Association.
- Condon, J. (2006).** *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption: Measurements and Theory.* Elsevier, First Edition, pp. 2-10.

- Dariva, C. G. (2014).** *Corrosion Inhibidores- Principles, Mechanisms and Applications*. INTECH.
- Davis, J. R. (2008).** *Copper and Copper Alloys*. USA: ASM International.
- Del Valle Moreno, A. (2001).** *El fenómeno de la corrosión en estructuras de concreto reforzado*. Publicación Técnica, (182).
- Eldredge, G. (1948).** *The Corrosion Handbook*. Wiley, New York.
- Faltermeier, R. B. (1999).** *A corrosion inhibitor test for copper-based artifacts*. Studies in conservation, Vol. 44, No. 2.
- García Asenjo, V. N. (2016).** Una nueva generación de carbones activados de altas prestaciones para aplicaciones medioambientales (Doctoral dissertation, Universidad de Oviedo).
- García, R. (2014).** *Inhibidores de corrosión de acero en medios ácidos a partir de extractos naturales*. (Tesis doctoral), Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California.
- Genescá, L. J. (2002).** *Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión*. XVI Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica. Editorial, Facultad de Química, UNAM., 1ª Edición, México.
- González, F. J. A. (1989).** *Control de Corrosión Estudio y Medida por Técnicas Electroquímicas*, Madrid; Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas.
- González, S., & Souto, R. M. (s.f.).** *Investigación del comportamiento anticorrosivo de sustratos metálicos protegidos con recubrimientos orgánicos por medio de la espectroscopía de impedancia electroquímica*.
- Henríquez, R. (2016).** *La corrosión en el cobre y sus aleaciones*.
- Lugo, G. (2010).** *Evaluación de la corrosividad atmosférica aplicando la normativa ISO y los métodos electroquímicos (probetas planas cada estación del año)*. Tesis de Licenciatura, Poza Rica de Hidalgo Ver.

- Martiarena, X. (1992).** *Conservación y Restauración*. Cuadernos de Sección. Artes Plásticas y Documentales 10.
- Méndez, S. D. (2009).** *Técnicas Metodológicas Aplicadas a la Conservación-Restauración del Patrimonio Metálico*. Ministerio de Cultura de España.
- Parte, I., & Parte, I. I. Tema 7.** *Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea*.
- Paz Pinilla, C. (2002).** *Corrosión del cobre en medio ácido y su inhibición mediante compuestos cíclicos nitrogenados*. (Tesis doctoral. Madrid: Comisión de doctorado. Universidad Complutense de Madrid).
- Piratoba Morales, U., Mariño Camargo, Á., & Olaya Flórez, J. J. (2010).** *Impedancia Electroquímica-Interpretación de diagramas típicos con circuitos equivalentes*. *Dyna*, 77(164), 69-75.
- Quartarone, G., Ronchin, L., Vavasori, A., Tortato, C., Bonaldo, L. (2012).** *Inhibitive action of gamine towards corrosion of mild Steel in deaerated 1.0 M hydrochloric acid solutions*. *Corrosion Science*, Vol. 64, pp. 82-89.
- Ramírez, J. L. (2007).** *Métodos Experimentales en la ciencia de la Corrosión*.
- Reyes, V. E. (2005).** *Evaluación de compuestos orgánicos como inhibidores de corrosión en medio ácido*.
- Roberge, P. (1999).** *Handbook of corrosion engineering*. Estados Unidos: McGraw Hill.
- Sastri, V. S. (2011).** *Green Corrosion inhibitors. Theory and Practice*. New Jersey: Winston Revie.
- Skoog, D. A. (2001).** *Química Analítica*. Séptima edición, Cap. 27. McGraw-Hill. México.
- Stern, M., & Geary, A. L. (1957).** *Electrochemical polarization I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves*. *Journal of the electrochemical society*, 104(1), 56-63.

- Touri, R., Cenoui, M., Bakri, M., Touhami, M. (2008).** *Sodium gluconate as corrosion and scale inhibitor of ordinary steel in simulated cooling water.* Corrosion Science, Vol 50, pp.1530-1537.
- UNESCO (1969).** *La Conservación de los Bienes Culturales, Museos y Monumentos, XI.* Centro Internacional para el Estudio de la Preservación y Restauración de Bienes Culturales, Roma, Italia.
- Vázquez, J. L. (2007).** *Empleo de la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica para la caracterización de biomateriales. Aplicación a una aleación biomédica de Co-Cr-Mo,* 165.
- Vogel, A. (1969).** *Química Analítica Cuantitativa: Teoría y Práctica.* Segunda edición, Vol. II, Cap. IV. Editorial Kapelusz. Buenos Aires.

ANEXO

A1. DIAGRAMA DE FASE Cu-Sn

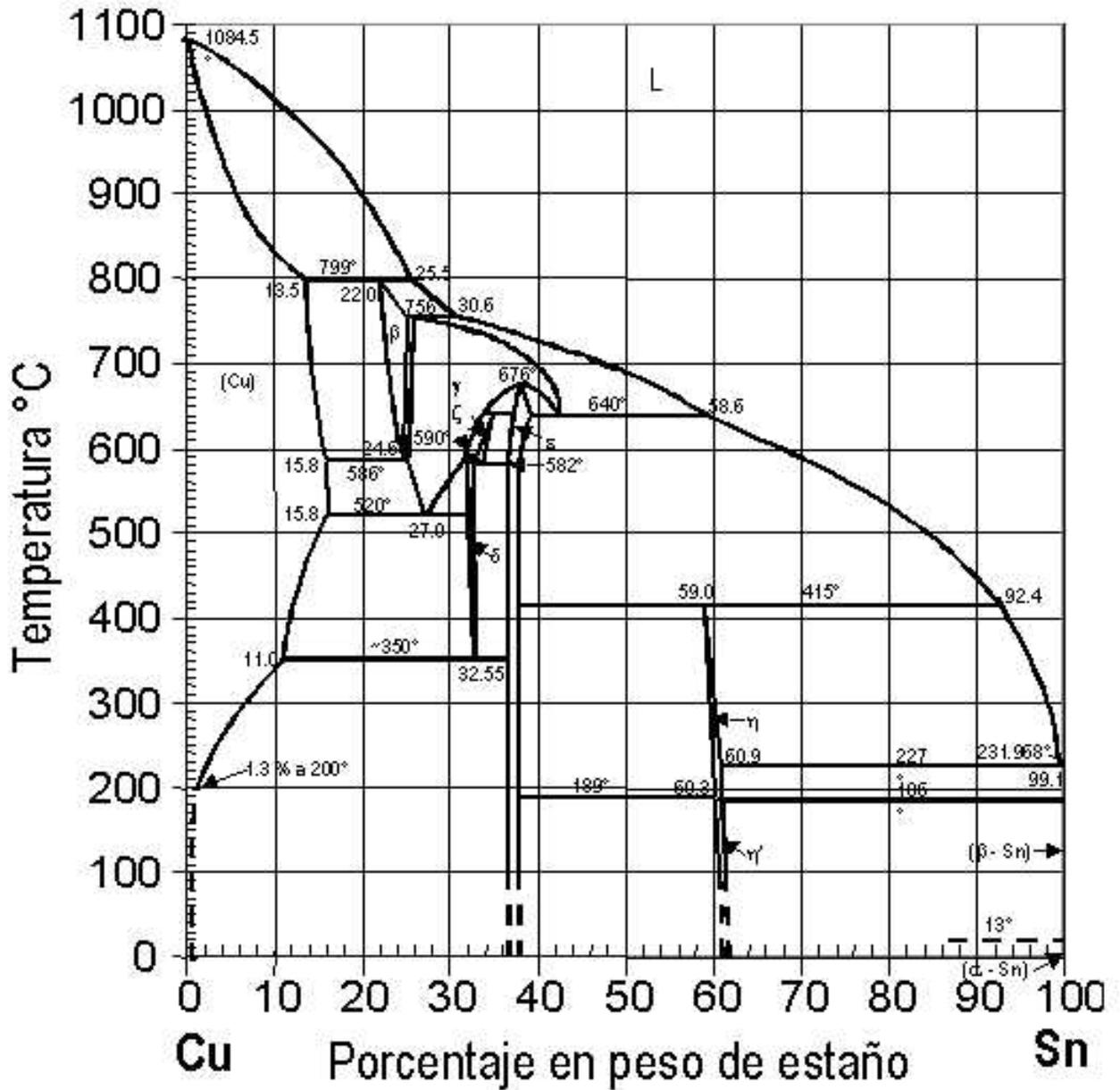


Figura A1. 1. Diagrama de Fase Cu-Sn

A2. DIAGRAMAS DE NYQUIST Y BODE

A2. 1: 2-MERCAPTOBENZIMIDAZOL

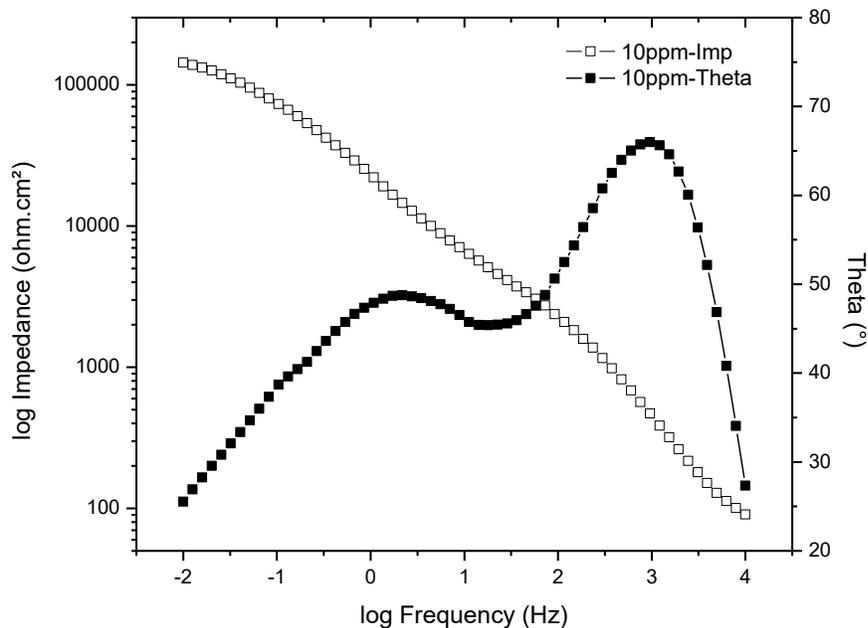


Figura A2.1. 1 Diagrama de Bode del bronce estándar en presencia del inhibidor 2-MBI a 10ppm, inmerso en Na_2SO_4 .

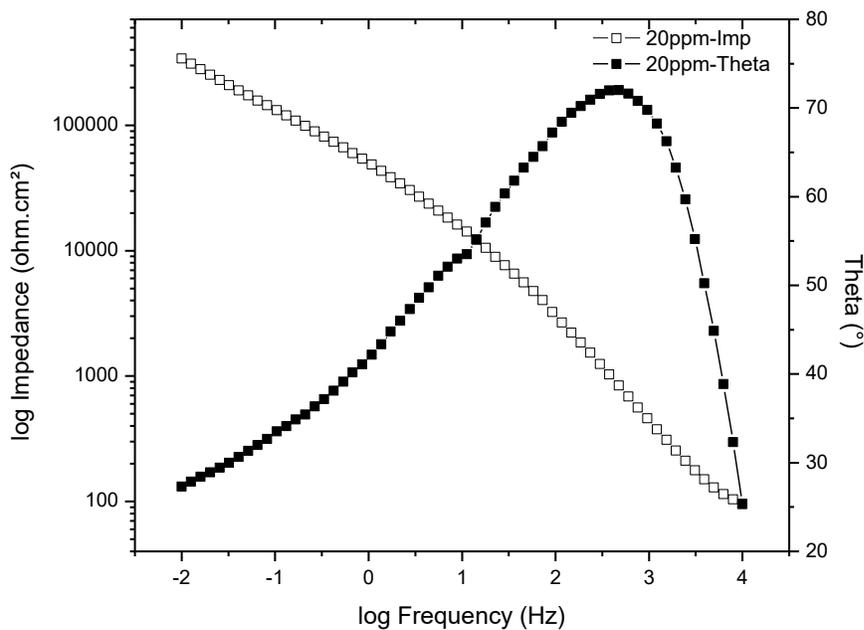


Figura A2.1.2 Diagrama de Bode del bronce estándar en presencia del inhibidor 2-MBI a 20 ppm, inmerso en Na_2SO_4 .

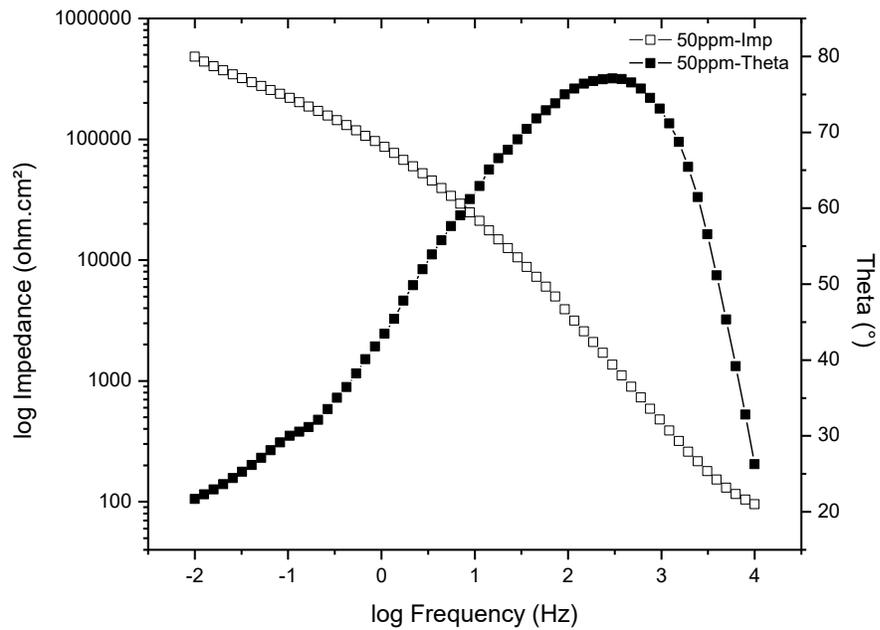


Figura A2.1.3 Diagrama de Bode del bronce estándar en presencia del inhibidor 2-MBI a 50 ppm, inmerso en Na₂SO₄.

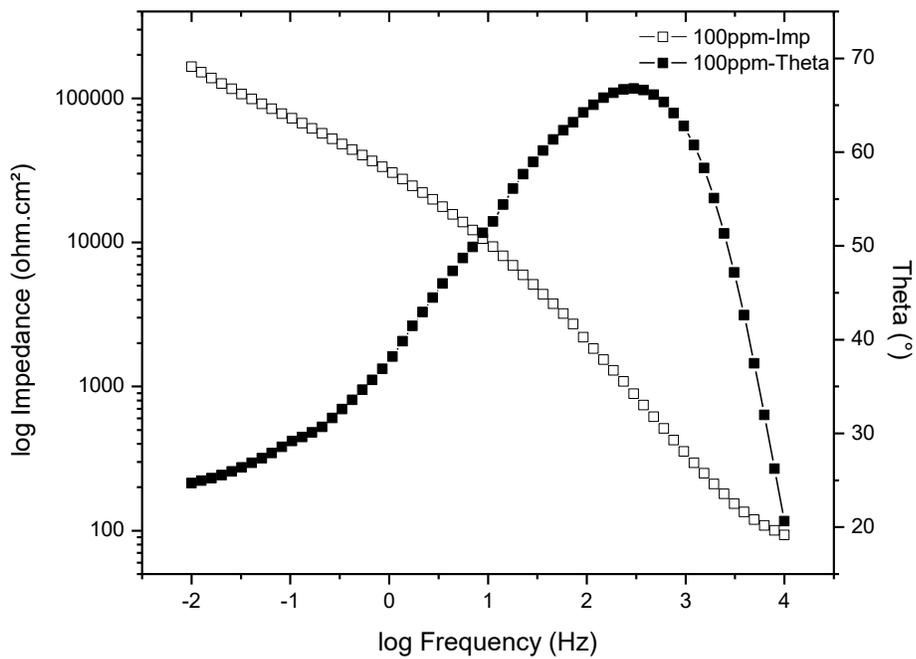


Figura A2.1.4 Diagrama de Bode del bronce estándar en presencia del inhibidor 2-MBI a 100 ppm, inmerso en Na₂SO₄.

A2.2: 3-MERCAPTO,1,2,4-TRIAZOL

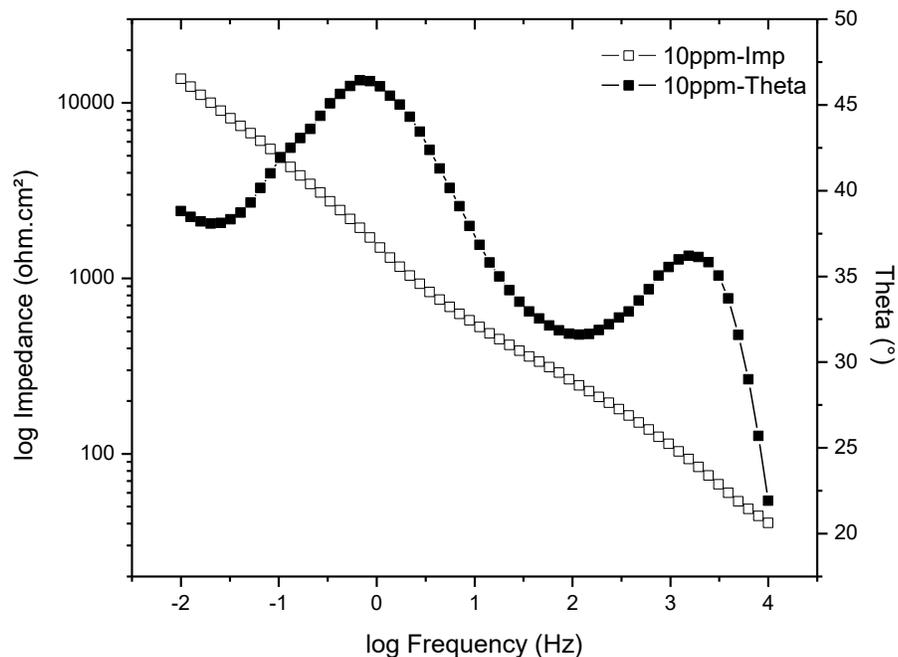


Figura A2.2.1 Diagrama de Bode del bronce estándar en presencia del inhibidor 3M-T a 10 ppm, inmerso en Na_2SO_4 .

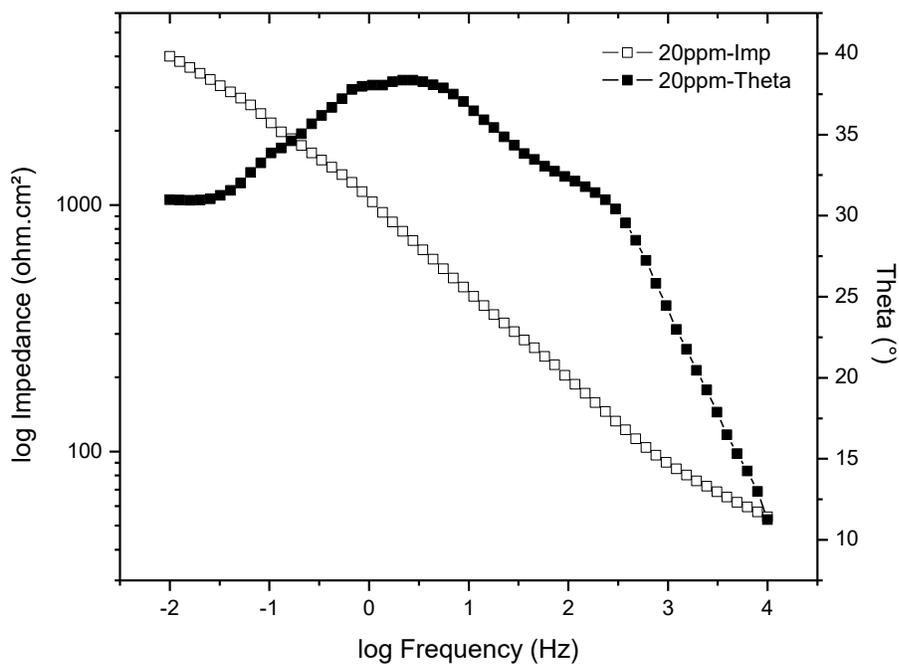


Figura A2.2.2 Diagrama de Bode del bronce estándar en presencia del inhibidor 3M-T a 20 ppm, inmerso en Na_2SO_4 .

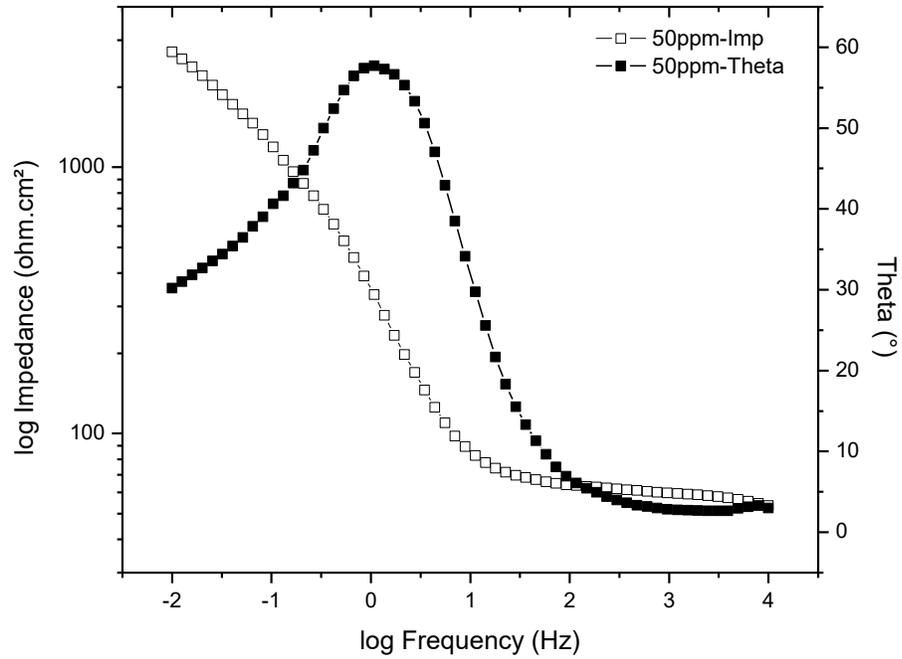


Figura A2.2.3 Diagrama de Bode del bronce estándar en presencia del inhibidor 3M-T a 50 ppm, inmerso en Na₂SO₄.

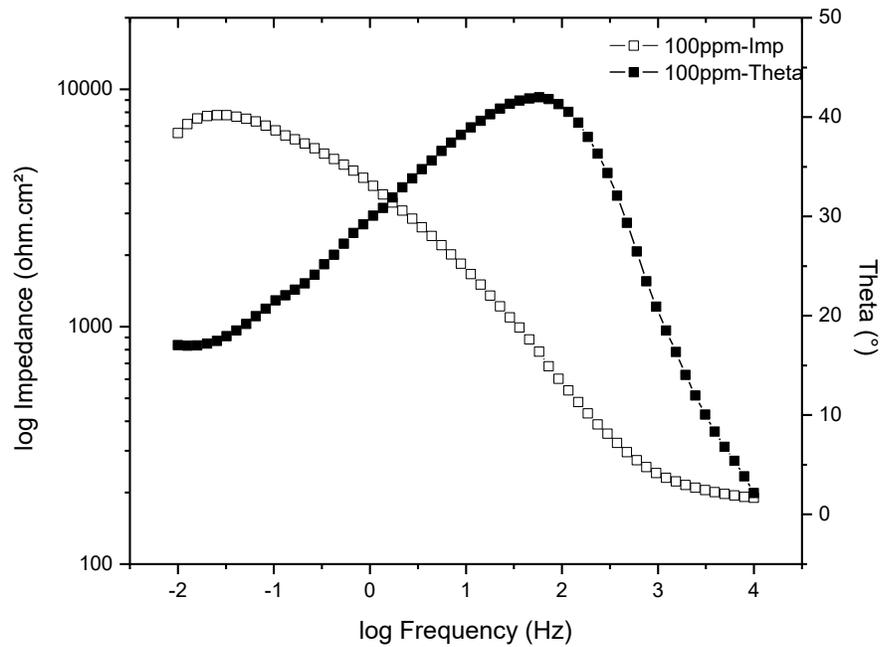


Figura A2.2.4 Diagrama de Bode del bronce estándar en presencia del inhibidor 3M-T a 100 ppm, inmerso en Na₂SO₄.