

-7
22j



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**DISEÑO Y CONSTRUCCION DE MICROPOTENCIOSTATOS
PARA CONTROL DE PROCESOS DE CORROSION**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO METALURGICO
P R E S E N T A :
VICTOR MANUEL RODRIGUEZ ANDRADE



MEXICO, D. F.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1991



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 está 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.

INDICE

Sumario	1
Introducción	2
Antecedentes	14
Aplicaciones	18
Parte experimental	23
Material empleado	43
Evaluación	44
Comentarios y sugerencias ..	49
Conclusiones	51
Bibliografía	53

SUMARIO

Se construyó un prototipo de potencióstato, llamado: micropotencióstato, con las siguientes características:

- Voltaje de referencia máximo ± 2 V
- Voltaje de electrólisis máximo ± 12 V
- Corriente de electrólisis máxima ± 100 mA
- Estabilidad 0.1 %
- Ancho de banda de 3 KHz
- Costo aproximado \$ 200,000.⁰⁰ (estimado en agosto de 1988)
- Velocidad de respuesta máxima sin carga 2 μ s

El sistema está constituido por una fuente de referencia y un micropotencióstato diseñada de tal manera que será capaz de soportar hasta cuatro micropotencióstatos a la vez con las características mencionadas arriba.

La idea de construir estos micropotencióstatos nace de la necesidad de contar con un instrumento para apoyar proyectos de investigación que se están desarrollando en el laboratorio de corrosión de la Facultad de Química en gasoductos y estructuras de concreto pretensadas relativos a la corrosión bajo tensión.

Se proporcionan los elementos básicos para poder reproducir este instrumento. Bastan algunos conocimientos básicos de electrónica y/o la ayuda de una persona capacitada.

INTRODUCCION

Desde hace siglos, el hombre tiene conocimiento del beneficio de los metales a partir de sus minerales y, junto con ello, del inevitable problema de la corrosión. Esta puede definirse como el deterioro de un metal provocado por reacciones heterogéneas electroquímicas actuando simultáneamente y de las cuales, por lo menos una es de reducción y otra de oxidación.

El fenómeno de la corrosión obedece esencialmente al hecho de que todo cuerpo tiende a permanecer en su estado de mínima energía. Para la inmensa mayoría de los metales éste corresponde a su combinación química con al menos otro elemento tal como O_2 , S, Cl^- , etc. Con esta combinación química viene, invariablemente, la inutilización parcial o total de la pieza fabricada.

Se invierte mucha energía para extraer un metal de sus yacimientos y para elaborar, finalmente, un artefacto metálico. Así pues, en la fabricación de una pieza, por simple que esta sea, se han empleado una gran cantidad de recursos, que a final de cuentas implican una inversión económica bastante fuerte.

De esta manera, olvidarse de la corrosión permitiendo que la vida de los materiales empleados quede solo en manos de la naturaleza resulta, invariablemente, un costoso error.

En forma general, los problemas ocasionados por la corrosión son notorios, en tres vertientes:

1) Económica .- pérdidas directas, que incluyen el costo debido a reemplazo de estructuras dañadas, partes mecánicas, mano de obra, etc.

.- pérdidas indirectas, debidas a contaminación del producto, paros no programados, fugas, etc.

2) Recursos naturales .- un lejano pero posible agotamiento de los recursos naturales. Pongamos por ejemplo el coque, empleado en el alto horno, o los diferentes combustibles utilizados para proporcionar la cantidad de energía necesaria para extraer o tratar un metal o aleación. En ocasiones, la corrosión trae como consecuencia, por fugas en gasoductos por ejemplo, la contaminación del medio ambiente y, por lo tanto, la inutilización de ríos y selvas.

3) Seguridad .- fallas fatales en medios de transporte, incendios, etc. La corrosión de envases a alta presión o que contienen materiales radioactivos pueden provocar desde leves lesiones hasta la muerte.

Se estima conservadoramente que México perdió en 1987, por problemas debidos a la corrosión, 3.1 billones de pesos, cantidad equivalente a aproximadamente el 4% del PNB del país.⁽¹⁾

La conservación de los materiales ya construidos así como la planeación y/o fabricación de aleaciones cuya vida útil sea cada vez mayor, disminuirían considerablemente dichas pérdidas, razón por la cual se hacen grandes esfuerzos para desarrollar dichas aleaciones o mejorar las ya existentes.

De esta manera, el aprendizaje de las técnicas utilizadas para predecir y controlar la corrosión es indispensable en toda actividad relacionada con la metalurgia.

La técnica gravimétrica clásica de los ensayos de corrosión para determinar la velocidad con la cual un metal se corroe, en un medio dado, consiste en mantener una muestra del material a estudiar bajo condiciones que simulan, hasta cierto punto, las de trabajo durante periodos de tiempo más o menos largos (de semanas a meses) y evaluar la cantidad de material perdido. Una relación de los pesos antes y después del ensayo con el tiempo de exposición nos daría integralmente la velocidad de corrosión del material.

Cabe señalar que esta velocidad no es aplicable a sistemas diferentes al estudiado aún cuando el metal o la solución sean las mismas. Basta cambiar la composición de cualquiera de los dos o de algún otro parámetro tal como la temperatura para que esta velocidad, que es promedio, se modifique. Como podrá observarse, esta técnica se basa en métodos gravimétricos y no muestra la historia del proceso.

En la actualidad, este método se está reemplazando por las llamadas técnicas aceleradas de ensayo. Entre las que se encuentran las electroquímicas. Las técnicas electroquímicas consisten, básicamente, en someter el material a estudiar a un valor de potencial o corriente fijo, o variable, con respecto al tiempo y obtener la respuesta correspondiente de corriente o voltaje. Este método emplea como herramienta principal un potencióstato cuya función básica consiste en mantener una diferencia de potencial constante entre dos electrodos, sumergidos en un medio conductor, a través del tiempo. Aparentemente este trabajo podría hacerlo igualmente una fuente de voltaje; sin embargo, si consideramos que en la superficie de los electrodos se efectúan reacciones y que estas, lógicamente, modificarán las condiciones superficiales y por lo tanto el voltaje y la corriente recibidos por la fuente, entonces tendremos que suponer que el potencióstato deberá poseer características que fuercen al potencial establecido entre ambos electrodos a permanecer constante independientemente de si dichas reacciones son rápidas o lentas. Gracias a esto, se puede examinar el comportamiento de un sistema electroquímico. Uno de estos dos electrodos, deberá estar construido con el material que nos interesa estudiar. A éste se le llama comúnmente electrodo de trabajo. El otro un electrodo contra el cual se medirá el potencial de trabajo y que es llamado un electrodo de referencia. Para completar el sistema es indispensable la utilización de un tercer electrodo (llamado auxiliar) que deberá ser inerte a la solución de trabajo y servirá para cerrar el circuito eléctrico.

Las variaciones controladas de potencial en el electrodo bajo estudio, conjuntamente con la respuesta de corriente obtenida, son tratadas de acuerdo a relaciones teóricas para obtener en forma rápida, velocidades instantáneas de corrosión del proceso.

Se acepta actualmente que la destrucción o deterioro provocados por la corrosión pueden dividirse en dos grandes grupos: corrosión general o uniforme y corrosión localizada. La corrosión uniforme se manifiesta en toda la superficie del metal y sus efectos son generalmente observados a simple vista. Este fenómeno ocurre con los metales o aleaciones de estructura monofásica, por ejemplo: Metales puros, soluciones sólidas, etc.

La corrosión localizada destruye sólo algunas áreas del metal y, por lo tanto, sus efectos sólo se ven una vez que han provocado la falla de la pieza. Este tipo de corrosión se observa en las aleaciones multifase, así como en las aleaciones monofásicas cuando se destruye su capa protectora.

El valor de la velocidad de corrosión obtenida por gravimetría es representativo cuando el sistema estudiado presenta el primer tipo de corrosión dado que se observará una disminución considerable en el peso de la probeta antes de que esta disminuya significativamente sus propiedades mecánicas. En el caso de que la pieza en estudio presente el fenómeno de la corrosión localizada el método gravimétrico resulta inoperante dado que la pérdida de material no es significativa. En su lugar se emplean las técnicas electroquímicas.

Dentro de la clasificación de corrosión localizada se encuentra la falla denominada corrosión bajo tensión, la cual es un fenómeno incidioso dentro de la mayoría de las plantas industriales de un país, especialmente en la industria petroquímica en la que provoca cuantiosas pérdidas económicas y severos daños al medio ambiente.

Corrosión bajo tensión (CBT) puede definirse como la destrucción o deterioro de un material debido a la acción conjunta de un esfuerzo de tensión y un medio agresivo simultáneamente. Durante este proceso, el metal o aleación no es atacado en la mayoría de su superficie, en su lugar, finas grietas crecen de la superficie activa al seno del material hasta provocar la falla del mismo.

Un aspecto importante de este fenómeno es que únicamente aquellos metales que muestran una transición activo-pasiva son susceptibles a la corrosión bajo tensión, es decir, el medio debe provocar la formación de una capa pasiva.

Otra particularidad del mismo es el hecho de que solamente una fuerza tensil⁽²⁾ provoca dicho fenómeno. Se han realizado estudios a este respecto, encontrándose que los ensayos de compresión definitivamente no provocan la CBT. Respecto de la torsión, existe todavía discusión de los efectos que pueda tener.

Se ha determinado⁽³⁾ que el efecto de la tensión es romper la capa protectora del material, provocando con ello el contacto

entre el metal activo y la solución agresiva que conduce, inevitablemente, a la corrosión del mismo. Este tipo de corrosión selectiva se propaga siguiendo senderos inter o transgranulares y que corren en el metal perpendicularmente al sentido de la fuerza de tensión. Otra característica morfológica de las grietas es el hecho de que presentan el aspecto de fractura frágil.

No existe un teoría que explique todas las características que presenta este tipo de corrosión; sin embargo, una de las más completas es la siguiente⁽⁴⁾:

"Primero deberá existir en la aleación una susceptibilidad a corrosión selectiva a lo largo de caminos mas o menos continuos, por ejemplo, los límites de grano. Esta susceptibilidad está presente cuando la estructura interna de la aleación es microscópicamente heterogénea y la fase que forma el camino continuo es anódica en el medio corrosivo específico a las áreas que componen la mayor parte de la estructura. Segundo, deberá existir una condición de alta tensión actuando en una dirección que separe al metal a lo largo de los caminos continuos."

Si estas dos condiciones existen simultáneamente y el metal está sujeto a un medio corrosivo, produciéndose con ello relaciones de potencial específicas, la corrosión deberá iniciarse a lo largo de las zonas anódicas. Todo esto producirá una concentración de tensiones en la parte inferior de las grietas formadas. Como la tensión se incrementa continuamente, las fisuras continuarán desarrollándose, destruyendo cualquier capa

protectora que quisiese formarse exponiendo a cada instante material fresco al medio corrosivo. La velocidad de corrosión aumentará al mismo tiempo que la tensión lo hace, debido a una reducción del área transversal del metal. Estas acciones mutuamente aceleradas continuarán, cada vez a mayor velocidad, hasta que el metal falle.

Algunos de los factores más importantes en el fenómeno de CBT son: temperatura, tensión, composición de la solución, composición del metal y el potencial eléctrico.

La temperatura juega un papel doble muy importante. En primer lugar, un aumento en la temperatura del sistema acarrea un menor tiempo de vida de la pieza, es decir, incrementa la velocidad de corrosión. En segundo lugar, este aumento amplía, de manera notable, el rango de potencial en el cual la CBT es factible.

A un material puede aplicársele una carga en forma continua o cíclica. La combinación de la primera con la corrosión se le conoce como corrosión bajo tensión, en tanto que la segunda es estudiada por la corrosión por fatiga, sobre todo si la frecuencia de la carga cíclica es mayor que 1 Hz.

Refiriéndonos únicamente a la CBT, podemos decir que cuanto mayor es el esfuerzo a que está sometido un material, mayor es la probabilidad de falla de este, tal como se muestra en⁽⁸⁾ la figura (1), para sistemas de gaseoductos.

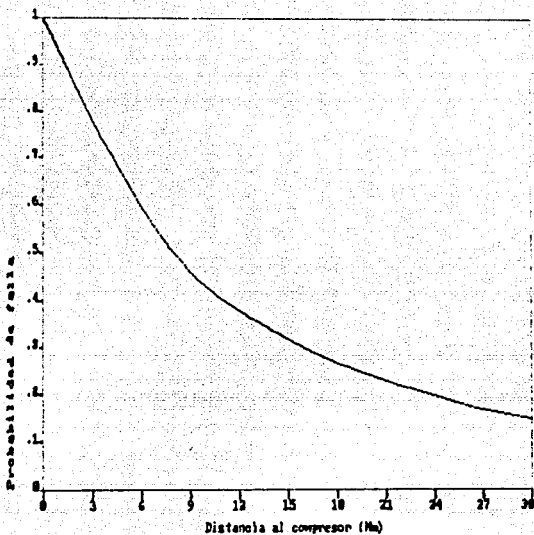


Figura (1)

Probabilidad de falla de un gasoducto en función
de la distancia a partir del compresor.

La presencia de oxidantes en la solución tiene frecuentemente una marcada influencia en la tendencia a la fractura. En general, para aceros, la presencia de NaOH, carbonatos, HCN, sulfúrico y nítrico incrementan la tendencia a aquella. En este aspecto, el uso del potencióstato nos ayudará a determinar si un medio dado es promotor o no de la CBT.

Respecto de la composición del metal, la introducción de C al Fe incrementa la susceptibilidad a la CBT^(4,7). La relación no es simple; sin embargo, se ha encontrado que pequeñas cantidades de C (menores a 0.1%) aumentan la resistencia del hierro a este fenómeno. Pero, por otro lado, cantidades mayores incrementan la susceptibilidad⁽⁸⁾.

De los elementos restantes que pueden encontrarse en el acero bajo carbono ya sea como impureza o como elemento de aleación, los únicos que parecen tener efecto significativo son Al, Ti, Cr y Cu.

Aún cuando algunos estudios demuestran que el Al adicionado en pequeñas cantidades (de 0.02 a 0.03%) aumentan la resistencia a la CBT, en otros⁽⁸⁾ se ha encontrado que este metal no es completamente efectivo para prevenirla. Conclusiones similares se tienen para el caso del Ti. Para contenidos de Cu de entre 0.3 a 1%, se ha encontrado⁽⁹⁾ un efecto perjudicial en la lucha contra la CBT, mientras que para el caso del cromo, contenidos de 2 a 4%, combinado con 0.8% de Al y menos de 0.1% de C, aumentan la resistencia al agrietamiento.

Es bien conocido, ahora, que la CBT en cualquier sistema metal-medio ambiente, ocurre únicamente dentro de un intervalo específico de potencial. Este intervalo es función esencialmente de la composición del metal y de la solución.

Un problema especial lo constituyen las fallas ocurridas en gasoductos fabricados con acero bajo carbono microaleados. El intervalo de potencial en el cual ocurre la CBT varía; pero típicamente se encuentra⁽⁴⁾ alrededor de -0.5 a -0.7 V (ESC), mientras que el potencial de corrosión, en medios carbonatados, es de alrededor de -0.2 V.

Para poder estudiar en laboratorio el comportamiento electroquímico de un sistema metal/electrolito, es necesario utilizar una celda de polarización. Esta posee, típicamente, cinco bocas, razón por la cual se le conoce comúnmente como celda de cinco bocas. En éstas se distribuirán los tres electrodos: el de trabajo, el de referencia y el auxiliar y en las bocas restantes algún aditamento como termómetros, extractores e inyectores de gas, etc.

Para poder predecir si ocurrirá o no la CBT, especialmente si la causa provocadora de la misma es generada durante el servicio, es necesario simular las condiciones de trabajo lo más cercana y confiablemente posible, de manera que pueda establecerse el mecanismo que promueve la falla y, sobre todo, cuando se espera que ocurra. Para lograr esto, es necesario efectuar experiencias con un potencióstato cuya característica principal deberá ser la

de tener una gran estabilidad, especialmente en sistemas en donde se observa una gran variación del potencial con el tiempo. Tal como es el caso de los ensayos de corrosión bajo tensión.

En base a lo antes expuesto se concluye que:

- a) La corrosión debe ser estudiada tanto en sus causas como en sus efectos a través de los mecanismos de que ésta se vale. Esto se puede lograr construyendo curvas de polarización las que nos darán en forma rápida y confiable la cinética del proceso.
- b) Es de suma importancia mantener fijo el potencial para ensayos de corrosión bajo tensión durante largos períodos de tiempo (de días a semanas).

En el análisis del problema de CBT, y en el de muchos otros fenómenos electroquímicos, el primer paso a dar consiste en determinar la influencia de cada una de las variables involucradas en éste mediante ensayos de laboratorio rigurosos.

El segundo, consiste en simular ya más cercanamente las condiciones de trabajo aplicando un esfuerzo similar al que se espera tenga la pieza y determinar, de esta manera, el efecto que el potencial y la tensión aplicadas tienen en el material.

La primera de estas etapas ya ha sido cubierta por trabajos anteriores restando examinar la segunda y para la cual se propone

en este trabajo el diseño y construcción de un micropotenciostato de características específicas.

El tiempo de ejecución de las pruebas a realizar es muy variado, fluctuando entre días y semanas; sin embargo, este se puede prolongar dado que, en ocasiones, la probeta deberá someterse a la prueba hasta que falle. Para cualquiera de estas situaciones, no es justificable utilizar potenciostatos que dadas su características de operación resultan caros para este tipo de ensayos.

Tomando como base lo antes expuesto, se han planteado los siguientes objetivos: apoyar proyectos de investigación que se están desarrollando para el estudio de la CBT en gasoductos y estructuras de concreto pretensado, incrementar la infraestructura de un laboratorio de corrosión con equipos capaces de desarrollar funciones electroquímicas útiles en el análisis de un proceso de corrosión y, por último, demostrar que un laboratorio puede y debe construir equipo electrónico tal como generadores de onda, medidores de pH, etc. y programas de computo que auxilien al investigador en el manejo y control de este u otros equipos susceptibles a ello así como de los datos obtenidos. Lo anterior se pretende lograr diseñando y construyendo un prototipo de micropotenciostatos que permitan mantener potenciales de trabajo característicos de ensayos de corrosión durante periodos largos de tiempo. Este deberá construirse, además, a un costo mínimo y con materiales de fácil adquisición en el mercado.

ANTECEDENTES

Debido a la enorme cantidad de pérdidas que la corrosión provoca, cada día se extiende más entre científicos y técnicos, e incluso a nivel general, la necesidad de su estudio y el daño que ella provoca al desarrollo de un país.

La gran mayoría de las reacciones que ocurren en corrosión son dependientes del potencial quedando esto demostrado en los trabajos hechos por Pourbaix⁽¹⁰⁾, Humphries⁽¹¹⁾, Evans⁽¹²⁾, etc.

Sabemos, que la corrosión es un fenómeno inevitable y que, por lo tanto, lo único que nos queda por hacer es retrasar al máximo posible su evolución. De aquí, la importancia de conocerla a fondo a través de ensayos que nos permitan simular y controlar las condiciones bajo las cuales se presenta.

Se sabe que uno de los problemas que afronta una empresa, la corrosión es uno de los más agudos dado que ésta es una de las principales causas por las que su equipo y procesos fallan durante servicio.

Un gran número de estas fallas pudieron prevenirse eligiendo correctamente los materiales empleados y/o aplicando las técnicas adecuadas de prevención de la corrosión. Para ambas alternativas, es necesario primeramente, conocer sus mecanismos de evolución y,

en segundo término, seleccionar adecuadamente el material a emplear tomando en cuenta, entre otros factores, la relación costo-funcionalidad. En ambos puntos el uso de técnicas electroquímicas modernas, nos ayudarán a determinar si el metal estudiado cumple con las especificaciones deseadas.

Estas técnicas a menudo emplean como herramienta principal un potencióstato.

El análisis de los datos obtenidos en ensayos electroquímicos se hace a través de gráficas llamadas curvas de polarización en las cuales, por ejemplo, la señal perturbadora (voltaje) es graficada contra la respuesta (corriente).

Los datos necesarios para la construcción de estas curvas a potencial constante son obtenidos de dos maneras principales: en la primera el voltaje que se desea aplicar al sistema se aplica por pasos y manualmente. En la segunda, se efectúa un barrido de potencial automático, es decir, se aplicará la señal a través de otro dispositivo, en ocasiones integrado al potencióstato, que variará en forma lineal y de manera mas o menos rápida (dependiendo del tipo de trabajo) el voltaje. Esta última técnica es llamada potenciodinámica, mientras que a la primera se le conoce como potencióstática.

El micropotencióstato construido ha sido diseñado para trabajar potencióstáticamente.

La determinación de curvas de polarización por medio del potencióstato ha contribuido, en gran medida al conocimiento de la cinética de procesos electroquímicos aplicados a la metalurgia tales como: el desarrollo de nuevas aleaciones, refinación de metales, y pruebas de resistencia a la corrosión entre otros.

Las principales variables que determinan la versatilidad y confiabilidad de un potencióstato son:

- a) Estabilidad, es decir, la variación del potencial deseado con el tiempo.
- b) Voltaje y corriente de electrólisis.
- c) Exactitud en la medición del voltaje y corriente tanto de referencia como de salida.
- d) Tiempo de respuesta.
- e) Precisión
- f) Facilidad con la que el potencial aplicado puede cambiarse de anódico a catódico y viceversa.

Hasta hace poco tiempo (aproximadamente 5 años) sólo era posible trabajar con potencióstatos traídos del extranjero; sin embargo, actualmente la ingeniería electrónica Mexicana está capacitada en la construcción de potencióstatos de alta

confiabilidad y precisión tal como los potencióstatos VIMAR diseñados y contruidos en el país. Estos instrumentos además de cumplir con los requerimientos de la mayoría de los laboratorios, dedicados al estudio de procesos electroquímicos, son de menor costo que un aparato traído del extranjero de las mismas características.

Actualmente, se sabe que en México existen sólo tres grupos de trabajo que construyen potencióstatos: VIMAR, INDELA y el Instituto de Investigaciones de la Universidad de Guanajuato. Los dos primeros grupos (Mexicanos ambos) son comerciales, en tanto que la Universidad de Guanajuato los construye con fines didácticos.

Hasta donde se sabe, este es el primer intento de construcción de potencióstatos en laboratorio, como respuesta a la necesidad de las tareas de investigación. Creemos que es importante, el fomentar este tipo de autosuficiencia tecnológica en materia de construcción de equipo electrónico aplicado a estudios de corrosión, razón por la cual se ofrece aquí toda la información necesaria para su reproducción.

APLICACIONES.

El siguiente listado muestra parte de la gama de aplicaciones que tiene el potencióstato:

- Electrosíntesis de compuestos orgánicos
- Bioelectroquímica
- Fotoelectroquímica
- Electrocatalisis
- Corrosión
- Electrometalurgia
- Técnicas analíticas mixtas

Refiriéndonos exclusivamente a corrosión, diremos que existen dos técnicas principales en la investigación de la corrosión en las cuales el potencióstato puede ser empleado más ampliamente. La primera es la determinación de curvas de polarización. Estas se construyen con el fin de predecir, bajo condiciones experimentales conocidas, la velocidad de corrosión y, la posibilidad de establecer las características del medio de trabajo y de la aleación que favorecen la pasivación o el desarrollo de la corrosión. Esta puede, por lo tanto, ser usada en el desarrollo de aleaciones resistentes a la corrosión.^(12,14,15)

La segunda técnica es la cronoamperometría, en la cual, pulsos sencillos y dobles de potencial son aplicados al electrodo de trabajo con el fin de examinar la absorción, nucleación y

cinética de crecimiento de las capas superficiales o cambios en la velocidad de oxidación de capas ya existentes. La principal aplicación de esta técnica es el estudio del crecimiento de capas pasivantes y su rompimiento.

PASIVIDAD.

La determinación de las curvas de polarización de metales por medio del potencióstato ha contribuido enormemente al conocimiento de los procesos de corrosión y pasividad. La existencia de estas zonas depende del metal de trabajo, de la solución empleada y de las condiciones bajo las cuales se efectúe el experimento. En efecto, el potencióstato es particularmente útil para determinar el comportamiento de metales que muestran una transición activo-pasiva. Gracias a este instrumento tenemos una herramienta que muestra un "patrón de conducta" del fenómeno de la pasividad y un medio para determinar la tendencia de los metales a pasivarse y resistir la corrosión bajo diferentes condiciones.

PICADURA.

Algunos aceros inoxidables y aleaciones de aluminio son ejemplos de metales que muestran picadura por corrosión cuando son expuestos a soluciones acuosas conteniendo iones haluro, aunque el fenómeno no es exclusivo de estas aleaciones. Utilizando técnicas potencióstáticas⁽¹⁶⁻¹⁸⁾ ha sido posible determinar que las picaduras se inician a potenciales positivos más allá de un cierto valor crítico llamado "potencial crítico de picadura". La

determinación del valor de este potencial es vital en la interpretación de la estabilidad de un material en un medio dado. El potencióstato ayuda a evaluar dicho potencial crítico.

ATAQUE SELECTIVO.

Factores como el pH, potencial aplicado y iones presentes en solución afectan sensiblemente el fenómeno de disolución; es precisamente esto, la base de las técnicas metalográficas de ataque selectivo⁽¹⁹⁾. El potencióstato puede ser utilizado para mantener el potencial de una aleación multifases constante, a un nivel adecuado para atacar una fase específica mientras el resto de la superficie permanece pasiva. Un ejemplo lo constituye el comportamiento de la aleación Fe-Fe₃C como una función del potencial, del pH y del anión presente en la solución⁽²⁰⁾.

PROTECCION CATODICA.

Una vez construido gráficamente el análisis de un proceso de corrosión a través de ensayos anódicos y catódicos, podemos establecer el potencial de corrosión de dicho sistema. Esta información nos sirve como base para aplicar una protección catódica. La protección catódica consiste en la aplicación de un potencial electroquímico metal/electrolito para el cual no ocurra la corrosión. Para la mayoría de los metales este potencial es generalmente 300 mV abajo del potencial de corrosión (dirección catódica). Tanto la determinación de la caracterización del proceso como la evaluación de los criterios más adecuados

aplicados al sistema bajo estudio pueden efectuarse por medio de un potencióstato.

PROTECCION ANODICA.

Consiste en aplicar el potencial necesario para que el material alcance la zona de pasividad correspondiente. Para determinar si un metal es susceptible de pasivarse o no, se recurre a la construcción de curvas potencióstáticas o potenciodinámicas, para lo cual, es indispensable utilizar una celda de tres electrodos y un potencióstato. Un análisis más rápido se puede lograr si se tiene a la mano un diagrama de Pourbaix correspondiente al sistema en cuestión. No debe olvidarse que estos diagramas no muestran los aspectos cinéticos del proceso.

CORROSION BAJO TENSION.

Se ha demostrado^(21,22,4,8) que para ciertos materiales, el rango de potencial dentro del cual son susceptibles a este fenómeno, se encuentra estrechamente definido para cada situación en particular. Por ejemplo, para un acero bajo carbono, en medio carbonatado, se ha encontrado que este rango está comprendido entre -500 y -700 mV (ESC).

Para determinar la zona de potencial dentro de la cual un acero bajo carbono en solución conteniendo carbonatos y bicarbonatos, es susceptible a CBT, se emplea la siguiente técnica⁽⁴⁾: primeramente, un barrido en dirección anódica con

respecto al potencial de corrosión más o menos rápido (aprox. 1000 mV/min), para simular la actividad en la punta de la grieta y en segundo lugar, para las mismas condiciones, se efectúa un barrido lento (alrededor de 10 mV/min), el cual servirá para simular condiciones de pasividad en las paredes de las mismas. Con esta información, los criterios que se siguen para determinar si un sistema provoca la corrosión bajo tensión son:

- a) La densidad de corriente en la curva de barrido rápido, en la zona de transición, debe ser superior a 1 mA/cm².
- b) La diferencia de densidad de corriente entre el barrido rápido y el lento dividido entre la densidad de corriente, debe ser superior a 1000.

Lo anterior puede ser visto esquemáticamente en la fig. (3).

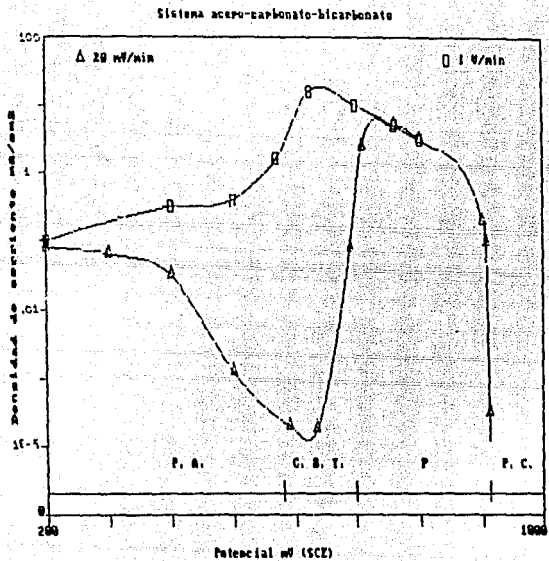


Figura C2)

Protección anódica P. A., corrosión bajo tensión C. B. T.
 picadura P. y Protección catódica P. C.

PARTE EXPERIMENTAL

Antes de iniciar con la descripción del trabajo experimental, se expondrán algunos conceptos útiles para comprender mejor el funcionamiento del instrumento construido.

La ley de Ohm dice que la corriente a través de un resistor ordinario es proporcional al voltaje aplicado al resistor. Esto significa que una gráfica de corriente del resistor contra voltaje del mismo es lineal. Por ejemplo, dado un resistor de 500 Ohms, su gráfica I-V sería la presentada en la figura (4).

La corriente es 1 mA para un voltaje de 0.5 V y de 2 mA para un voltaje de 1 V. En cada caso, la relación voltaje corriente es de 500 Ohms. Invertir el voltaje no tiene efecto en la linealidad de la gráfica.

A un resistor se le conoce normalmente como un dispositivo lineal porque, de acuerdo a la figura (4), su relación voltaje-corriente es lineal. También es un dispositivo pasivo porque todo lo que hace es disipar potencia, nunca generaria. Una batería, sin embargo, es un dispositivo activo porque genera potencia.

El voltaje de la línea es alterno, razón por la cual, lo primero que debe hacerse, en cualquier equipo electrónico, es

convertir el voltaje alterno en continuo. Para ello, muchos de estos circuitos poseen un transformador como el de la figura (B), para reducir el voltaje de línea según se requiera.

En un transformador ideal, la corriente está dada por la siguiente fórmula:

$$I_1/I_2 = N_2/N_1$$

Donde I_1 y I_2 son la corriente en el primario y secundario respectivamente mientras que N_1 y N_2 son el número de vueltas en el devanado primario y secundario respectivamente. El transformador que se adquiere normalmente en el mercado no es ideal debido a que los devanados que lo constituyen tienen una resistencia tal que produce pérdidas de potencia. Además, el núcleo, que es laminado, provoca las llamadas corrientes parásitas, que también propician pérdidas de potencia. Debido a esto, el transformador real es un dispositivo difícil de especificar. Por lo cual el fabricante sólo reporta los voltajes primario y secundario así como la corriente a través de estos.

Otro elemento que se utilizó en el presente trabajo es el diodo. Existen en el mercado muchos tipos de diodos, no obstante esto, sólo describiremos brevemente el funcionamiento de dos en especial. Estos son el diodo rectificador y el diodo zener.

La figura (B) nos muestra el símbolo esquemático de un diodo rectificador. El lado "p" se llama ánodo y el "n" cátodo. La flecha del diodo indica la dirección de la corriente convencional.

La función básica de un diodo rectificador es la de permitir el paso de la máxima cantidad de corriente cuando se polariza directamente y el mínimo posible cuando su polarización es inversa. Esto equivale a decir que cuando se polariza directamente, actúa como un buen conductor, pero cuando se polariza inversamente se comporta como un aislante.

Para ejemplificar el funcionamiento de este tipo de diodos utilizaremos la figura (7).

Con las polaridades de la fuente indicadas, el diodo queda en polarización directa; cuanto mayor es el voltaje aplicado de la fuente, mayor es la corriente que circula por el diodo. Variando el voltaje de la fuente, se puede medir la corriente del diodo (conectando un amperímetro en serie) y el voltaje del diodo (con un voltímetro en paralelo). Al Graficar los valores obtenidos de voltajes y corrientes se produce una gráfica que corresponde a la región directa. Si se invierte el voltaje de la fuente se obtendrán lecturas de voltaje y corriente para la región inversa, con lo que construiríamos la curva inversa. Estas regiones se observan en la figura (8).

Esta gráfica nos indica que cuando se le aplica polarización directa, el diodo no conduce con intensidad sino hasta que se alcanza un cierto valor de potencial, el potencial de barrera. Una vez rebasado éste, incrementos pequeños en el potencial producen grandes aumentos en la corriente. Cuando se construye la curva inversa, se obtiene una corriente que es extremadamente

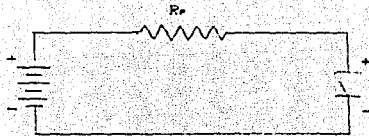


Figura (7)

Circuito del diodo

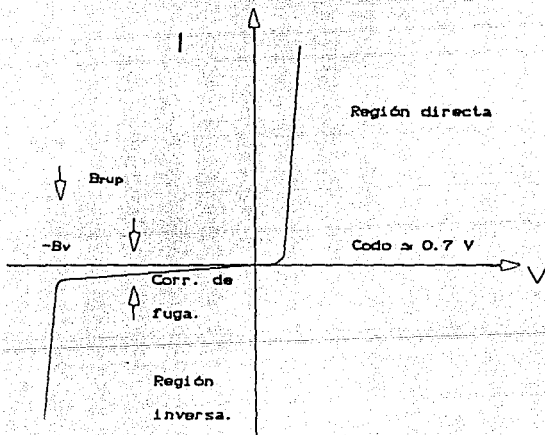


Figura (8)

Relación E-I para un diodo rectificador

pequeña (llamada corriente de fuga). Si se aumenta el voltaje inverso lo suficiente, inevitablemente se llegará al voltaje de ruptura del diodo después del cual las características del diodo común desaparecen. Un diodo rectificador debe operar siempre por debajo de este voltaje de ruptura. Para asegurarlo, al diseñar un circuito, debe seleccionarse un diodo cuyo voltaje de ruptura deberá ser mayor al voltaje inverso máximo que se espera durante operación.

Dentro de las especificaciones para diodos que los fabricantes mencionan en sus manuales, existe otra muy importante que es la potencia máxima nominal, o alternativamente, la corriente máxima de operación. Si excedemos cualquiera de estos dos valores, la inutilización del diodo es, más que probable, segura. Esto puede provocar que el diodo se corto-circuite o se abra.

En la mayoría de los casos, este riesgo se reduce colocando un resistor R_s que limite la corriente que llega al diodo según la figura (7).

Enfocando nuestra atención en la zona de polarización inversa de la figura (8) nos damos cuenta de que, a partir del voltaje de ruptura, un aumento en la demanda de corriente por parte de la carga, modifica muy poco el valor del voltaje proporcionado por el diodo.

Como mencionamos anteriormente, un diodo rectificador nunca debe operar más allá del voltaje de ruptura. Un diodo zener es diferente, éste se ha diseñado para que trabaje en esta región sin sufrir daño. Es por esto que algunas veces se les llama diodos de ruptura.

El diodo zener es la parte fundamental de los reguladores de voltaje, es decir, circuitos que mantienen el voltaje de carga casi constante a pesar de que en la línea de alimentación existan variaciones de voltaje o de que la misma resistencia de carga, y junto con ella, la corriente que esté manejando también cambien.

La figura (9) nos muestra el símbolo esquemático de estos diodos zener. En la figura (10) se muestra la relación I-V para este tipo de diodos. En la región directa, éste principia a conducir alrededor de 0.7 V, tal como un diodo ordinario. En la región de fuga (entre cero y ruptura), sólo, permite una pequeña fuga de corriente. A principio de ésta zona, la curva tiene un codo bastante agudo seguido de una línea casi vertical característica de los diodos zener. Notese que el voltaje es casi constante y, aproximadamente igual a V_z . El valor del voltaje de ruptura, la corriente de fuga y otros parámetros técnicos son proporcionados por el fabricante.

La potencia de un diodo zener, al igual que la de muchos componentes electrónicos, debe ser tomada en cuenta en el diseño de circuitos.



Figura (9)

Símbolo del diodo zener

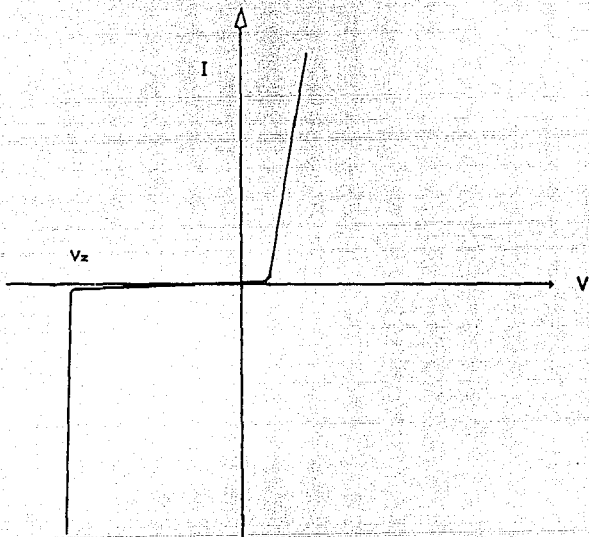


Figura (10)

Relación corriente-potencial
para un diodo zener

Para operación normal se debe polarizar inversamente el diodo zener, tal como lo indica la figura (11). Para que el diodo zener trabaje en la región de ruptura, el voltaje de la fuente deberá ser mayor, en todo momento, al voltaje de ruptura V_z del mismo.

Puesto que las mayoría de los elementos electrónicos son contruidos con materiales semiconductores (silicio o germanio), deberá considerarse la variación de la conductividad del elemento con la temperatura. Este valor (llamado coeficiente de temperatura) se define como el porcentaje de cambio del voltaje cuando la temperatura cambia en un grado centigrado. Al efectuar un diseño, debe considerese el cambio del voltaje zener a la temperatura ambiente más alta.

CONSTRUCCION DE CIRCUITOS CON DIODOS

El diodo rectificador es utilizado en circuitos tales como el de la figura (12) el que es conocido como rectificador de media onda.

En la mitad positiva del ciclo de voltaje secundario, el diodo se polariza directamente para todos lo voltajes mayores que el voltaje de codo. Esto produce casi la mitad de una onda senoidal de voltaje a través de la resistencia de carga. El valor más alto de voltaje rectificado es llamado valor pico, como se indica en la figura (13). En la mitad negativa del ciclo, el diodo se polariza inversamente, si despreciamos la corriente de fuga del diodo, la corriente en la carga es igual a cero.

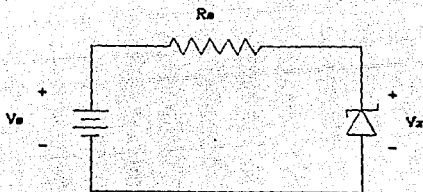


Figura (11)

Circuito de polarización para
el diodo zener

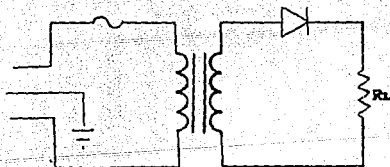


Figura (12)

Rectificador de media onda

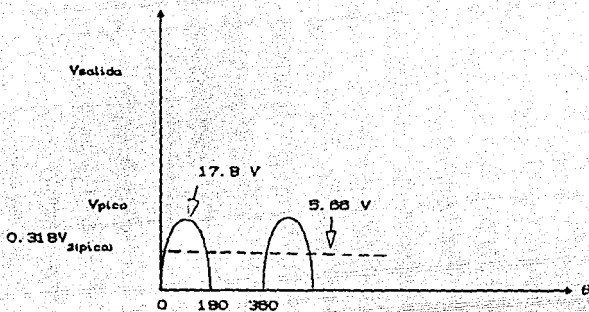


figura (13). Salida rectificadora de potencial

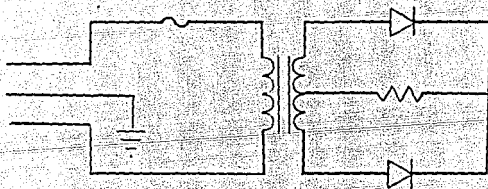


Figura (14). Rectificador de onda completa

Lo que debe destacarse sobre el rectificador de media onda es esto: convierte el voltaje de entrada de ca a un voltaje de cc pulsante. En otras palabras el voltaje en la carga (representada por R_L) es siempre positivo o cero, dependiendo de la mitad del ciclo en que se encuentre. Esta conversión de corriente alterna (ca) a corriente continua (cc) es llamada rectificación. El decir que el voltaje en la carga es siempre positivo o cero, implica que la corriente que circula a través de R_L lo hace siempre en una misma dirección.

El voltaje promedio se calcula de la siguiente manera:

$$V_{cc} = 0.318V_{\text{típico}}$$

Además del circuito anterior, el diodo rectificador puede ser empleado en otro tipo de circuitos con el mismo fin pero con características de operación diferentes. La figura (14) muestra el circuito rectificador de onda completa. Durante la mitad positiva del ciclo del voltaje del secundario, el diodo superior se polariza directamente y el diodo inferior se polariza inversamente; por consiguiente, la corriente pasa a través del diodo superior, el resistor de carga y la mitad superior del devanado. Durante la mitad negativa del ciclo, la corriente pasa a través de la parte inferior. Debe notarse que el voltaje en la carga tiene la misma polaridad de acuerdo a la figura (15) debido a que la corriente que pasa por la resistencia de carga tiene la misma dirección, no importando cual de los diodos conduzca.

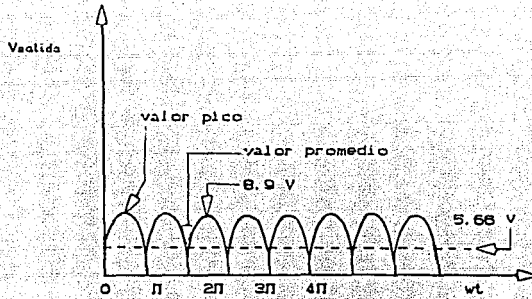


figura (15). Voltaje pulsante

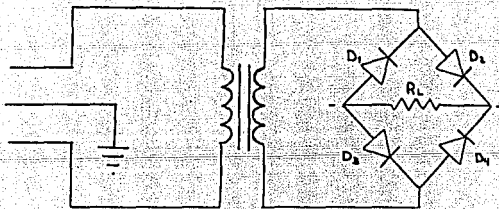


Figura (16). Rectificador puente

Un rectificador de onda completa es similar a tener dos rectificadores de media onda conectados en oposición, manejando uno de ellos la primera mitad del ciclo y el otro la siguiente mitad. De esta manera, el voltaje de salida es sólo la mitad del voltaje pico del secundario.

Ahora véase el rectificador puente, que es la forma más aceptada para rectificación porque proporciona todo el voltaje pico de un rectificador de media onda y el valor promedio más alto de un rectificador de onda completa. La figura (18) muestra un rectificador puente; durante la mitad positiva de voltaje del secundario los diodos D_2 y D_3 están polarizados directamente, por lo que el voltaje en la carga tiene el voltaje indicado. Durante la parte negativa del ciclo, los diodos D_1 y D_4 están polarizados directamente. En cualquiera de las dos mitades del ciclo, el voltaje en la carga tiene la misma polaridad porque, como se explicó anteriormente, la corriente de carga circula en la misma dirección.

Si se desprecia la caída de voltaje del diodo, el voltaje pico en la carga es:

$$V_{\text{sal(pico)}} = V_{\text{2(pico)}}$$

Es decir, todo el voltaje del secundario aparece a través del resistor de carga. Esta es una de las razones por las que el puente rectificador es más empleado que el rectificador de onda

completa visto anteriormente, en el que sólo la mitad del voltaje del secundario llega a la resistencia de carga. El voltaje de cc es:

$$V_{cc} = 0.636V_{\text{al(pico)}}$$

Dejando a un lado los diodos, hablaremos de otros dos elementos electrónicos empleados en este trabajo.

Hablaremos del transistor, pionero de los elementos semiconductores, y del amplificador operacional, circuito integrado de gran aplicación en la electrónica.

Un transistor es un elemento electrónico compuesto de un cuerpo y tres conductores: el colector, el emisor y la base según se aprecia en la figura (17). La variedad de formas que un transistor comercial puede tener es muy grande razón por la cual la posición de los conductores no es la misma en todos.

Los conductores están conectados dentro del cuerpo del transistor a una pequeña pieza hecha generalmente de silicio, compuesta por capas alternas (tres) de silicio tipo p y de silicio tipo n.

La figura (18) muestra el símbolo empleado para un transistor tipo n-p-n en un circuito electrónico. La corriente entra al transistor a través del colector y sale por el emisor. La cantidad de corriente que fluye es controlada por la corriente de base.



Figura (17)

Vista inferior de un transistor tipico tipo n-p-n

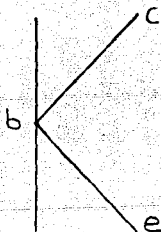


Figura (18)

Simbolo esquemático del transistor tipo n-p-n

Un amplificador es un aparato que magnifica o aumenta su entrada. La salida en un amplificador es una versión modificada de la entrada. Así por ejemplo, en un amplificador electrónico, la entrada puede ser un voltaje o una corriente. Para un funcionamiento de estos amplificadores, se requiere, además de la señal a amplificar, de un voltaje de alimentación.

Con respecto al amplificador operacional, podemos decir que es un aparato electrónico diseñado con características que lo hacen idealmente apropiado como elemento activo en mecanismos de auto corrección y para efectuar un gran repertorio de operaciones. Entre éstas tenemos: inversión del sentido del voltaje, suma, resta, multiplicación, integración y diferenciación. Las conexiones de las fuentes de poder y compensadores de voltaje son omitidos en los diagramas aquí mostrados.

Las características de un amplificador operacional ideal pueden especificarse como sigue:

(1) Si la diferencia de voltaje entre las entradas es cero, el voltaje a la salida también es cero, independientemente de la temperatura y del voltaje de las dos entradas.

(2) Cuando una pequeña diferencia de voltaje ΔV es aplicada entre las dos entradas, el voltaje de salida tiende a infinito máximo o mínimo dependiendo de la polaridad de ΔV . Esto equivale a decir que la ganancia de un amplificador operacional tiende a infinito.

(3) La impedancia de entrada en ambas entradas es infinitamente grande y, por lo tanto, la corriente de entrada es cero independientemente del voltaje de entrada y de la temperatura.

(4) La impedancia de salida de un amplificador operacional ideal es cero.

(5) Cuando la diferencia de voltaje ΔV en la entrada sufre cambios rápidos, el voltaje de salida sigue exactamente estos cambios de acuerdo a las características del amplificador operacional ya dadas. Dicho de otra manera, la frecuencia de respuesta o ancho de banda del amplificador operacional ideal es ilimitada.

Las funciones que puede desempeñar un amplificador operacional son muy variadas y están en función de los elementos que se acoplen entre sus terminales.

En este trabajo se describirán brevemente las características y conexiones utilizadas en la construcción del sistema.

El seguidor de voltaje es mostrado en la figura (10). Dado que la diferencia de potencial entre las entradas es virtualmente cero, es obvio que $V_1 = V_2$; es decir, el seguidor de voltaje es un amplificador con ganancia unitaria. Por otra lado y, como ya se mencionó, su impedancia de entrada es infinita mientras que la de

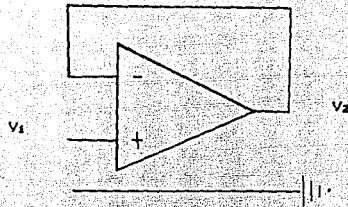


Figura (19) Amplificador operacional seguidor

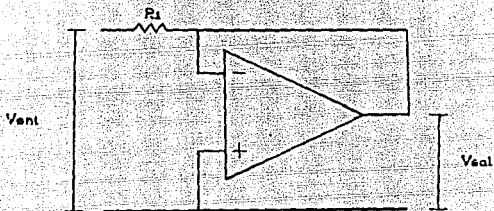


Figura (20) Amplificador inversor de voltaje

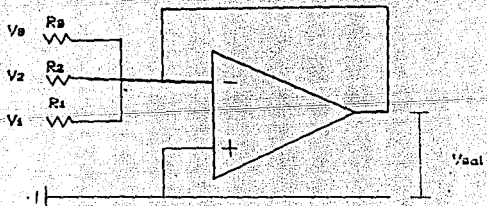


Figura (21) Amplificador inversor sumador

salida es cero. De esta manera, el circuito puede utilizarse como un aislador de impedancias.

El amplificador inversor de voltaje mostrado en la figura (20) se utiliza para invertir el signo de una señal y amplificar ésta como se requiera. La señal de entrada es colocada entre tierra y un resistor R_i el cual está conectado a la entrada negativa del amplificador operacional. La entrada positiva es conectada a tierra.

Un circuito similar, es mostrado en la figura (21), éste es llamado amplificador inversor sumador. La salida de voltaje es simplemente la suma de los voltajes de entrada pero con sentido opuesto.

Las propiedades de un amplificador operacional real se desvían poco más o menos del comportamiento ideal. Siendo estas desviaciones las que determinan el precio del amplificador. Es por ello que es importante, al diseñar un circuito electrónico, considerar las tolerancias de trabajo que el elemento debe y puede cumplir.

Supongase que las entradas de un amplificador están conectadas a tierra (cortocircuitadas), teóricamente, la salida debiera de ser cero; sin embargo prácticamente se observa un diferencia de voltaje en ella.

El voltaje en la entrada necesario para eliminar este voltaje

de salida (no se elimina totalmente) es definido como voltaje de entrada de compensación.

Para aplicar el voltaje de entrada de compensación, frecuentemente se acopla un resistor variable (en nuestro caso de 10 K) al amplificador operacional y se regula hasta que la salida tenga un valor de voltaje cercano a cero. Esta conexión se hace entre las patas uno y cinco del amplificador.

Otra de las propiedades a considerar es la siguiente: es común definir el tiempo de respuesta de una red en términos del tiempo de recuperación, el cual es el tiempo requerido para que la señal vaya del 10 al 90% de su valor final. Esta definición no es aplicable en el caso de los amplificadores operacionales y el slewing rate, definido como la velocidad de cambio de potencial con el tiempo cuando una función de paso es aplicada al amplificador, es utilizada en su lugar. El slewing rate da el tiempo mínimo requerido para que el voltaje de salida se mueva de un valor a otro. En estudios potenciales, este parámetro no es tan importante dado que la velocidad con la cual el sistema electrónico se ajusta al nuevo potencial es mucho mayor que el que le toma al operario variarlo.

Para estudios donde el cambio de potencial se hace a través de medios automatizados, tal como un generador de onda o una computadora este parámetro es de gran importancia y, por lo tanto, debe seleccionarse un amplificador cuya velocidad de respuesta sea la adecuada.

Una vez explicado lo anterior, describiremos el funcionamiento del micropotenciostato bloque por bloque.

Como se mencionó al inicio de esta parte experimental, el primer paso a dar es reducir el voltaje de línea hasta el valor deseado y posteriormente convertirlo a corriente continua. En el presente trabajo lo anterior se efectuó con un rectificador puente con el cual se obtuvo un voltaje continuo de aproximadamente ± 12 V. La figura (22) nos muestra la tablilla completa en la cual están integradas, además de la fuente antes mencionada (y que también será utilizada para alimentar al amplificador de potencia), otra para los amplificadores operacionales y la destinada al potenciostato. Es de resaltar el hecho de que esta última fuente no se ve afectada por las variaciones que pudieran tener la fuentes restantes debido, por ejemplo, a un excesivo consumo de corriente.

La primer fuente está constituida por un transformador de aproximadamente 120 V ca y 60 Hz en el primario. Como se mencionó, éste transformador disminuirá dicho voltaje, conservando el ciclaje, hasta aproximadamente ± 12 V ca. El puente de diodos transforma la corriente alterna en directa pulsante, los capacitores electrolíticos elevan el voltaje cuando este tiende a bajar por efecto del cambio de polaridad en la señal de entrada, esto equivale a decir que la caída de voltaje es atenuada por dichos capacitores cuando los diodos están polarizados inversamente.

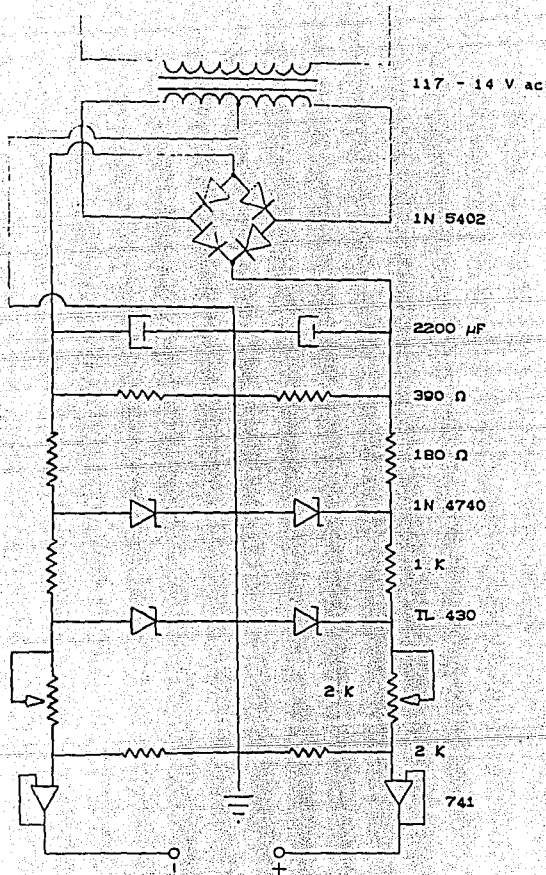


Figura (22). Fuentes de voltaje

Una vez que el potencióstato se ha apagado, la carga que aun queda en él, debido al efecto capacitivo de sus componentes, tiende a fluir por, como todo proceso natural, el camino que presente menor dificultad. Es común que las características de los componentes electrónicos no sean las mismas. Esto se torna crítico en el caso de los capacitores los que por ello poseen diversas resistividades y, por lo tanto, capacidad de drenaje de corriente.

Con el fin de evitar una sobrecarga en alguno de los elementos, se han colocado en paralelo, con los capacitores, dos resistencias. Estas balancearán los voltajes positivo y negativo gracias a que provocarán un drenado de corriente uniforme a través de ellas.

Estas resistencias delimitan lo que vamos a considerar como fuente primaria de voltaje. Esta consideración se basa en el hecho de que de ella se tomarán los voltajes necesarios para formar las otras fuentes de voltaje. También de aquí, como ya se ha mencionado, se alimentará al amplificador de potencia.

La fuente de voltaje para los amplificadores operacionales está constituida, además de lo antes mencionado, por una primer resistencia quien limita la corriente que llega al siguiente elemento que es un un diodo zener de 10 V. Este nos asegura que el voltaje, como se discutió antes, no variará al requerir los operacionales más o menos corriente. La estabilidad que tiene este diodo es de aproximadamente 18 mV en 10 V.

La parte correspondiente a la última y más importante fuente, que llamaremos fuente de referencia, se inicia con una resistencia. Los valores de ésta y de los componentes restantes se proporcionan al final de este trabajo. actúa, como un resistor limitador de corriente. Esta se ha colocado con el fin de que le proporcione la cantidad suficiente de corriente al diodo zener. De esta manera, el zener trabajará con menos peligro de sobrecarga. Una característica muy importante de este diodo zener es que varía menos que el de 10 V. Proporciona de 2.6 a 2.7 V con una estabilidad de 100 ppm por grado centígrado. La utilización de este diodo en especial confiere gran estabilidad al sistema.

Seguido de ésta tenemos un divisor de voltaje, constituido por una resistencia fija de 2K y una variable de 1 K. El objetivo de este divisor, es proporcionar un voltaje de ± 2 V al amplificador operacional seguidor conectado en serie.

El amplificador operacional seguidor, actúa como un aislador de impedancias, entre el potenciómetro de 10 K y el amplificador operacional sumador.

Este instrumento posee una ganancia de voltaje unitaria. El valor del voltaje a la entrada es el mismo que a la salida. En resumen, al introducir este circuito integrado, obtendremos un voltaje de salida idéntico al de entrada pero con corriente diferente. El valor de ésta dependerá de la carga que el mismo tenga adelante.

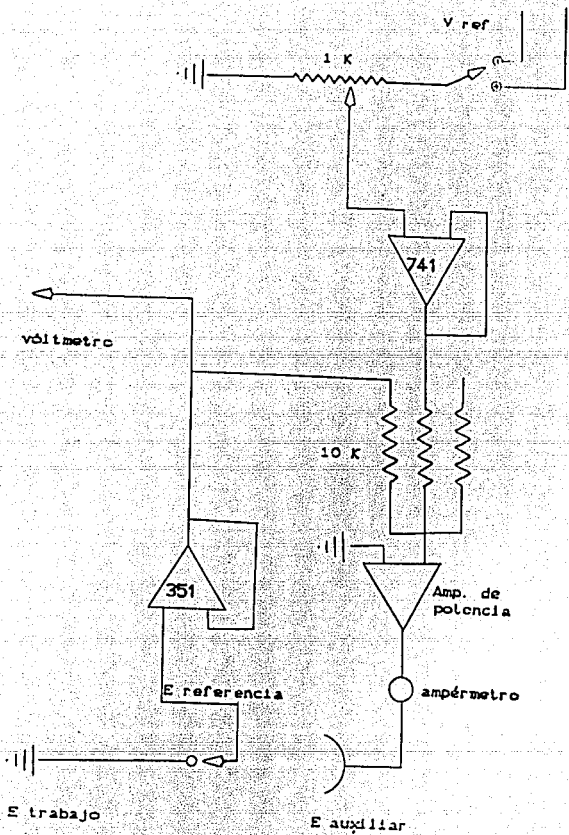


Figura (23) Potenciostato

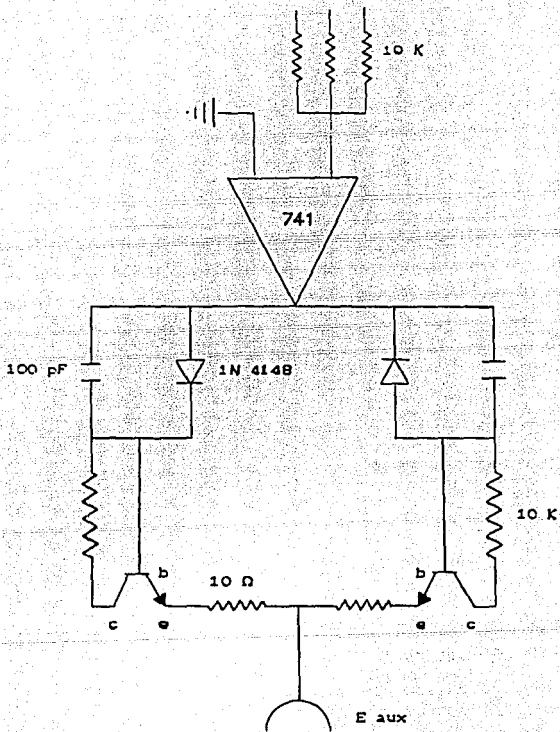


Diagrama detallado del amplificador de potencia

Hasta aquí el sistema electrónico está capacitado para proveer los voltajes y corrientes necesarias para el correcto funcionamiento del potencióstato.

El siguiente módulo o tablilla lo constituye lo que es propiamente el potencióstato. El primer elemento que encontramos, de acuerdo a la figura (23), es un amplificador operacional el que recibe el voltaje deseado, y lo transmite a un amplificador sumador al que le llega, además de esta señal, la proveniente del electrodo de referencia. La salida de este sumador, está conectada en serie con un amplificador de potencia cuya función es proporcionar la corriente y, por lo tanto, el voltaje necesarios al electrodo auxiliar, quien los drenará al electrodo de trabajo y, de esta manera, se compensa la diferencia de potencial detectada por el sumador.

En serie con el de referencia, tenemos un amplificador operacional de alta impedancia. Este transmitirá el potencial detectado, por éste electrodo, al sumador casi sin perturbación.

El electrodo de trabajo está conectado a tierra, con el fin de reducir el ruido proveniente de la celda electroquímica.

Para explicar, a manera de resumen, el funcionamiento de la parte que corresponde al potencióstato, haremos uso de la figura (24)⁷⁰.

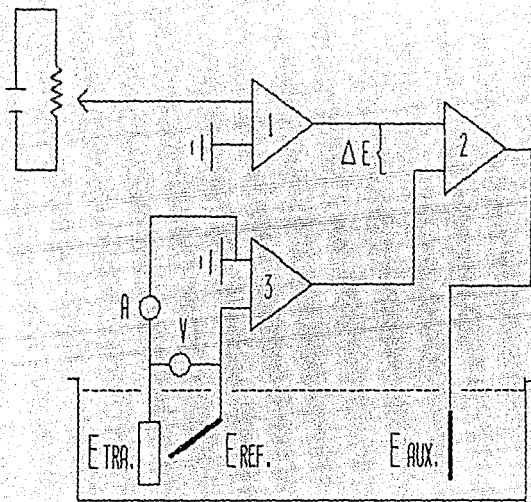


Figura C24)

Diagrama esquemático de un potenciostato

El amplificador operacional (1) (amp. op.) recibe el voltaje que hemos seleccionado (y que llamaremos potencial deseado) del potenciómetro y lo transmite al amplificador operacional (2) el que compara esta señal con la proveniente del amp. op. (3). Si existe una diferencia, entre ambas, es amplificada por (2) y enviada al amplificador de potencia quien proporcionará la cantidad de corriente necesaria, y en la dirección adecuada, al electrodo auxiliar con el fin de reducir al mínimo posible dicha diferencia. El amp. op. (3) aísla el voltaje proveniente del electrodo de referencia con el fin de evitar perturbaciones debidas a ruido (electrónico) y corriente provenientes del sistema.

Lo anterior nos hace pensar que a través del electrodo de referencia no existe un flujo significativo de corriente. Este flujo dependerá, fundamentalmente, de la impedancia de entrada del amplificador operacional (3). Se recomienda⁽²⁵⁾ que dicha impedancia sea del orden de $10^{11} \Omega$. Por esta razón, se utilizó un amplificador LF351 cuya impedancia de entrada es, típicamente, de $10^{13} \Omega$ y su corriente de polarización, también típica, de 100 pA, según el fabricante.

Puesto que, como hemos dicho, el electrodo de referencia no debe conducir corriente es indispensable introducir un tercer electrodo cuyo fin es cerrar el circuito eléctrico.

Se han diseñado estos micropotenciostatos con un voltaje de referencia, y de electrólisis, superiores a los empleados en

estudios de CBT en medios carbonatados, con el fin de poderlos utilizar en otros estudios.

Trabajar con sistemas que requieran de una corriente superior a 100 mA puede provocar daños al sistema.

MATERIAL EMPLEADO

Con el fin de proporcionar una lista más o menos ordenada del material utilizado, se dividirá este, nuevamente en dos tabletas. La primera corresponderá a las fuentes de voltaje y la segunda al potencióstato y el amplificador de potencia.

FUENTES DE VOLTAJE

- 1 transformador ± 14 V ca
- 1 interruptor
- 4 diodos rectificadores 1N3402
- 2 capacitores de 2200 μ F 25 V
- 2 resistencias de 390 Ω 5 W
- 2 diodos zener 1N4740
- 2 resistencias de 180 Ω 1 W
- 2 resistencias de 1 K 0.5 W
- 2 resistencias de 2 K 0.25 W
- 2 diodos zener TL430
- 2 resistencias variables de 2 K (trimpot)
- 2 trimpot de 10 K
- 2 amplificadores operacionales 741
- 1 potenciómetro de 10 vueltas
- 1 tablilla de resina fenólica

POTENCIOSTATOS Y AMPLIFICADOR DE POTENCIA

2 resistencias de 58 Ω 0.25 W
4 capacitores 10 μ F 8.3 V
2 resistencias variables de 10 K Ω (preset)
2 resistencias de película metálica 10 K Ω 0.25 W
2 resistencias de 10 K Ω 0.25 W
2 resistencias de 58 Ω 0.25 W
2 amplificadores operacionales 741
1 amplificador operacional LF351
2 diodos 1N914
2 capacitores de cerámica 100 pF
1 transistor BD140
1 transistor BD139
2 resistencias de 10 Ω 1 W
1 tablilla de resina fenólica

EVALUACION

Dadas las características de operación, y la función, a las que estarán sometidos los micropotenciostatos, la estabilidad juega el papel más importante. Es por ello que se realizaron cuatro pruebas enfocadas a determinar la estabilidad de los mismos. Una quinta prueba se realizó con el fin de determinar la velocidad de respuesta y el ancho de banda del sistema y, la última para determinar su confiabilidad.

En la realización de éstas, se empleó el siguiente equipo: potencióstato Vimar, osciloscopio HP, fuente de referencia YEW modelo 2334, graficador YEW X-t modelo 3057, voltmetro SOAR de tres y medio dígitos, una probeta de acero bajo carbono, probeta de Fe electrolítico, un electrodo de referencia de calomel saturado (ESC) y solución 1N de $\text{CO}_3^{2-} + 1\text{N HCO}_3^-$.

En el primer ensayo se pretendía determinar la estabilidad bajo condiciones típicas de trabajo. De esta manera, se procedió a someter la probeta en cuestión a diferentes voltajes: -550, -600, -700 y -800mV (ESC). Estas se mantuvieron durante 8 días midiéndose el voltaje aleatoriamente, con al menos una medición al día. Se encontró, tal como se esperaba, que el voltaje durante los ocho días no se alteró. En algunas mediciones sólo se encontró una tendencia a aumentar la cual no pudo ser checada dado que la resolución del voltmetro no era suficiente (tres y medio dígitos); sin embargo, la diferencia no fué mayor a 1 mV.

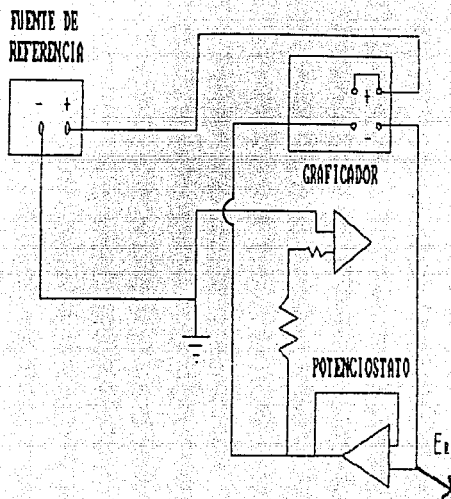


Figura (25)

Fuente de referencia YEW en oposición con el
voltaje de referencia

Puesto que la prueba anterior no arrojó datos suficientes para poder especificar la estabilidad del sistema, se procedió a aplicar un potencial de -1 V y registrarse el potencial, ya no con un voltmetro sino con un graficador X-t. Se eligió un tamaño de carta equivalente a 100 mV, con lo cual la división mínima correspondió a 2 mV.

Esta diferencia de potencial se mantuvo durante 24 horas continuas y nuevamente, no se observó variación alguna en el potencial aplicado.

Con el fin de obtener una escala en la carta de mayor sensibilidad, se construyó el circuito mostrado en la figura (25).

La fuente de referencia YEW se conectó en oposición (con signo contrario) al voltaje de referencia del micropotenciostato, de esta manera, se estableció un diferencia de potencial pequeña (aproximadamente 10 mV) que fue mandada al graficador. Siendo esta señal tan pequeña, pudo darse una escala de carta de 10 mV, con lo cual la división mínima de la carta equivalió a 0.1 mV.

Las variaciones encontradas se reproducen, aproximadamente, en las figuras (26) y (26a).

Al iniciar la prueba (sistema frío) existen una gran cantidad de variaciones pero después de aproximadamente 15 minutos, el voltaje tiende a estabilizarse, señal de que el sistema ha llegado a su óptimo de operación.

Fig. (26) PRUEBAS DE ESTABILIDAD

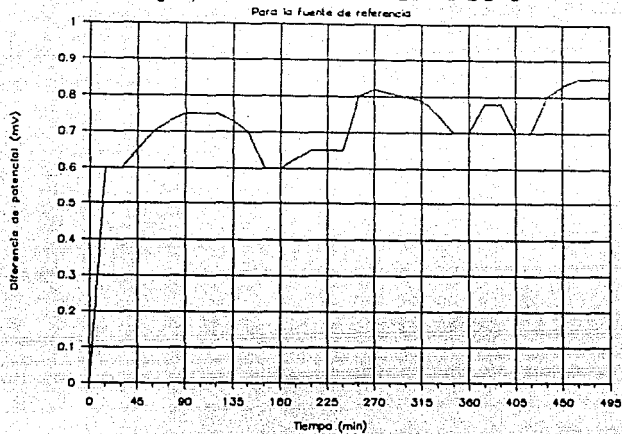
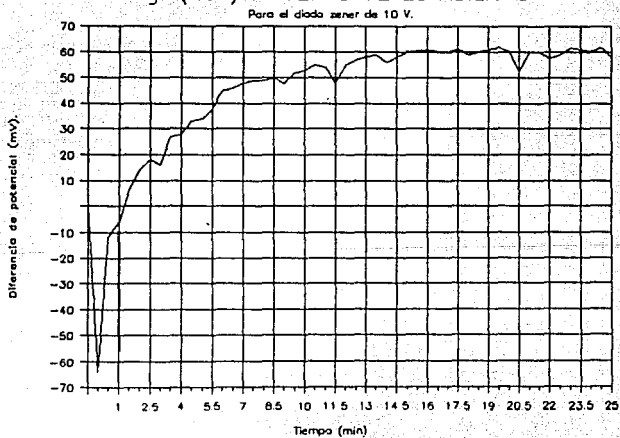


Fig. (26a) PRUEBAS DE ESTABILIDAD



Estos primeros 15 min. se registraron con una velocidad de avance de 20 cm/h, pasado este tiempo, se disminuyó la velocidad, a 2 cm/hr para apreciar al máximo las posibles variaciones.

Una cuarta prueba se realizó con la intención de determinar las variaciones que existían en la fuente de voltaje utilizada para los amplificadores operacionales, y determinar si éstas pudiesen afectar en algún momento tanto el comportamiento de los amplificadores como el del micropotenciostato en su conjunto. Esta consistió en someter al diodo zener de 10 V al arreglo anterior; sin embargo, y dado que se encontraron variaciones mayores (tómese en cuenta que estamos hablando de 10 V) debió ampliarse a una escala del graficador equivalente a 200 mV. Se encontró, también, que las variaciones tendían a ser uniformes después de 15 minutos de haberse encendido el aparato.

Considerando que el voltaje fluctúa alrededor de 10 mV y que el voltaje de prueba es 10 V, existe un error de 0.1 %. Respecto del funcionamiento de los amplificadores operacionales estos no son afectados, de ninguna manera, por variaciones tan pequeñas. Considérese que el potencial mínimo que requiere un amplificador operacional 741 como fuente de voltaje es de ± 5 V mientras que el máximo es de aproximadamente ± 18 V, de acuerdo a datos del fabricante.

En la determinación de la velocidad de respuesta se encontró que esta fué de aproximadamente 2 μ s, en tanto que el ancho de banda correspondió a un valor de 3 KHz.

Respecto a la confiabilidad, ésta se evaluó por medio de una serie de pruebas realizadas en el potencióstato VIMAR y el sistema construido. Estas consistieron en fabricar curvas potencióstáticas para el hierro electrolítico. Una de ellas se realizó en el Vimar y la otra en el micropotencióstato. Los resultados gráficos y numéricos se dan en las siguientes hojas.

De los resultados anteriores, podemos concluir lo siguiente:

i) Para que el sistema trabaje adecuadamente, debemos dejar trabajando el instrumento por lo menos 15 minutos antes de seleccionar nuestro voltaje de trabajo.

ii) Las variaciones de potencial observadas durante las dos primeras pruebas indican que el micropotencióstato funcionará sin variar su potencial por lo menos ocho días, que fue el tiempo seleccionado de ensayo.

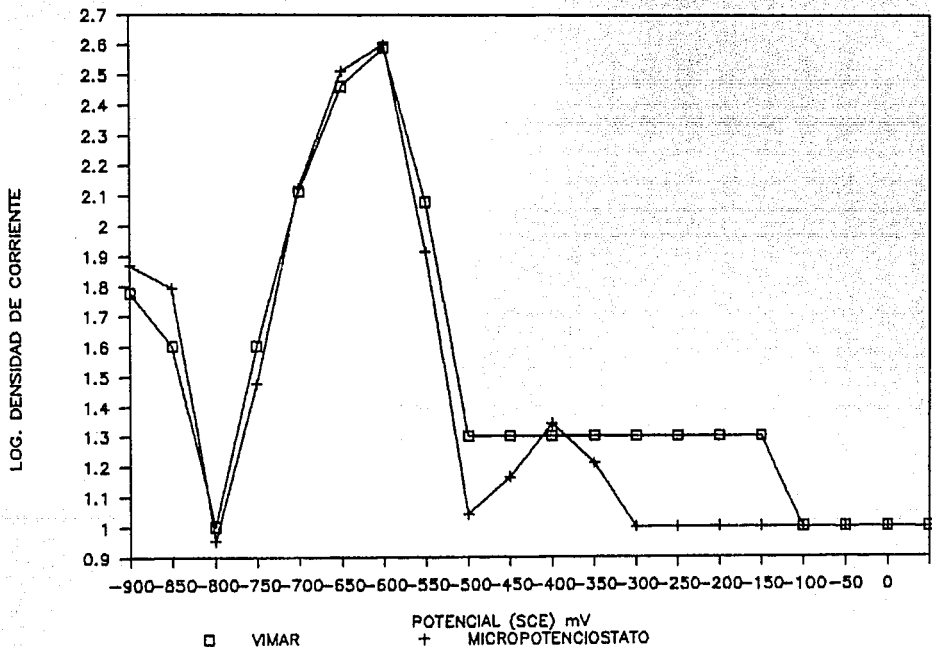
iii) Que las variaciones encontradas en la cuarta prueba no afectan de manera apreciable, ni el funcionamiento del diodo de 2.7 V ni el comportamiento del micropotencióstato en su conjunto. Esto lo podemos atribuir al hecho de haber colocado el diodo zener TL430, cuya estabilidad es de $100 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$, como regulador de voltaje. Y, por último, que la variación máxima de voltaje que se observó en la tercer prueba, corresponde a la variación que el micropotencióstato presenta durante su operación; sin embargo, esta puede ser despreciada dado que representa un error de tan sólo el 0.1 %.

Valores
de potencial

logaritmo de la densidad de corriente

	VIMAR	MICRO
-950	1.78	1.87
-900	1.60	1.79
-850	1.00	0.95
-800	1.60	1.48
-750	2.11	2.13
-700	2.46	2.51
-650	2.59	2.60
-600	2.08	1.91
-550	1.30	1.04
-500	1.30	1.16
-450	1.30	1.34
-400	1.30	1.21
-350	1.30	1.00
-300	1.30	0.70
-250	1.30	0.70
-200	1.30	0.72
-150	0.70	0.73
-100	0.70	0.70
-50	0.70	0.72
0	0.70	0.71

PRUEBA DE CONFIABILIDAD



iv) El sistema construido es además de confiable, bastante rápido. Se encontró que la velocidad de respuesta del mismo, sin carga, fué de 2 μ s. Tomando en cuenta que el mismo parámetro para potencióstatos como el PAR o el VINAR oscila entre 2 y 5 μ s, se considera que el tiempo de respuesta del micropotenciostato aquí propuesto es muy aceptable.

COMENTARIOS Y SUGERENCIAS

Como se mencionó, los micropotenciostatos construidos están diseñados para trabajar potencioestáticamente; sin embargo, estos pueden ser modificados para trabajar potenciodinámicamente.

Esta conversión la lograremos introduciendo un convertidor corriente a voltaje en la salida del amplificador operacional 741, con el fin de registrar los potenciales por medio de un voltmetro, un graficador o, incluso, de una computadora que cuente con una interfase diseñada para tal uso.

Una característica muy importante de este sistema es el hecho de poder trabajar, simultáneamente, con cuatro micropotenciostatos utilizando una fuente de referencia sin que ésta se vea afectada por el potencial o corriente que estén manejando los cuatro micropotenciostatos. Dicho de otra manera, podemos usar los cuatro micropotenciostatos en su límite de potencia sin que esto propicie falla en el funcionamiento del sistema.

Adicionalmente se desarrolló un programa para controlar, parcialmente un potencioestado. Con éste programa podemos construir curvas de polarización potencioestáticas. Sin embargo, es posible diseñar otro, u otros, que sustituyan completamente a un generador de onda y a un osciloscopio de memoria, es decir, capaces de construir curvas potenciodinámicas y/o voltagramas cíclicos y guardar, además, la información recibida. Esta lectura

de respuestas, puede ser efectuada con intervalos de tiempo del orden de microsegundos.

Aun cuando existen programas comerciales destinados a esta y otras funciones, consideramos que es indispensable el desarrollo de éste tipo de programas porque un país sin tecnología propia siempre dependerá de los avances que se logren en otros países.

El programa desarrollado interactúa con el potencióstato por medio de una interfase ADALAB para una computadora Apple IIe.

En la siguiente hoja se muestra el listado del mismo. Los datos que se piden para realizar la curva son: potencial inicial, potencial final y el intervalo de tiempo de lectura. Los datos obtenidos (estímulo y respuesta) se muestran en pantalla en forma tabular para posteriormente ser guardados en archivo.

LIST

```
100 REM CONTROL
200 HIMEM: 36095:DX = 0: DIM CX(5),QX(5),DX(100): PRINT CHR$(4)"BRUN
    QUICKI/O"
300 DIM P(100),T(100)
400 HOME :CDS = CHR$(4)
500 HTAB 1: VTAB 1: PRINT "DEME EL POTENCIAL INICIAL (mV)": INPUT PIN
600 HTAB 1: VTAB 3: PRINT "DEME EL POTENCIAL FINAL": INPUT PFI
700 HTAB 1: VTAB 5: PRINT "CON QUE INTERVALO DE TIEMPO SE TOMARAN LAS
    LECTURAS? (S)": INPUT ITIE
800 HTAB 1: VTAB 8: PRINT "CON QUE INCREMENTO DE POTENCIAL (mV) ": INPUT
    IPO
900 NP = INT ( ABS (PIN - PFI) / IPO)
1000 IF PIN < PFI THEN FAC = 1: GOTO 1300
1100 IF PIN > PFI THEN FAC = - 1: GOTO 1300
1200 GOTO 400
1300 DX(1) = PIN
1400 I = 1
1500 IF I > NP THEN 1900
1600 I = I + 1
1700 DX(I) = (DX(I - 1) + FAC * IPO)
1800 GOTO 1500
1900 FOR J = 1 TO NP + 1:DX(J) = DX(J) / 1000 * 2047: NEXT J
2000 FOR J = 1 TO 50: NEXT J: & AIO: & AOO
2100 & T11:T = DX: & AIO:DLAY = ITIE
2200 FOR K = 1 TO NP + 1
2300 T = T - DLAY
2400 & AOO,K: & T11: IF DX > T GOTO 2400
2500 & AIO:P(K) = DX / 2047: NEXT K
2600 HOME : PRINT "          RESULTADOS"
2700 HTAB 2: VTAB 1: PRINT "Ventrada          Vsalida"
2800 HTAB 1: VTAB 5
2900 FOR J = 1 TO NP + 1: PRINT P(J),DX(J) / 2047: NEXT J
3000 HTAB 1: VTAB 23: PRINT "PULSE CUALQUIER TECLA PARA CONTINUAR"
3100 GET AS: IF AS = "" THEN 3100
3200 HOME
3300 PRINT "CON QUE NOMBRE SE GUARDA EL ARCHIVO?": INPUT FS
3400 PRINT CDS;"OPEN ";FS: PRINT CDS;"WRITE ";FS
3500 PRINT NP + 1
3600 FOR I = 1 TO NP + 1: PRINT DX(I),P(I): NEXT
3700 PRINT CDS;"CLOSE ";FS
3800 HOME
3900 PRINT "DESEA CORRERLO DE NUEVO": INPUT DES$
4000 IF DES$ = "N" OR DES$ = "n" THEN HOME = END
4100 HOME : GOTO 500
```

CONCLUSIONES

- Se construyó un sistema de micropotenciostatos con materiales de fácil adquisición en el mercado.

Las características técnicas del micropotenciostato construido son:

- a) Voltaje de electrólisis ± 12 V máx.
 - b) Voltaje de referencia ± 2 V máx.
 - c) Corriente de celda ± 100 mA máx.
 - d) Velocidad de respuesta máxima 2μ s
 - e) Estabilidad 0.1%
 - f) Ancho de banda 3 KHz
 - g) Costo aproximado \$ 200,000. **
- El micropotenciostato se construyó a bajo costo y cumple con los requerimientos manejados en el estudio del control de la corrosión.
 - Es posible construir equipo electrónico, con la ayuda de personal especialista en el área, para trabajos de investigación y docencia en el laboratorio relacionados con la electroquímica.

- Tanto el costo como las características del instrumento lo hacen ideal para estudios potencioestáticos que requieran de tiempos de trabajo muy largos.
- Se desarrolló un programa de cómputo capaz de controlar al micropotenciostato construido por medio de una computadora Apple IIe y una tarjeta ADALAB acoplada a la misma.
- Es indispensable que un laboratorio construya equipo con el cual pueda auxiliarse en sus trabajos de investigación.

BIBLIOGRAFIA

- 1 Avila J., Genesca J., Corrosión y protección en la industria química Mexicana, Ciencia y Desarrollo, septiembre-octubre, CONACYT, num. 84, año XI, 1988
- 2 Brown, B.F., Stress Corrosion Cracking of Metals A State of the Art., edited by Craig, H.L., STP 518, American Society for Testing and Materials, 1972
- 3 Dix, E., Jr., Trans. Am. Inst. Mining Met. Engres., 137, 11(1940)
- 4 Parkins, R. N., Corrosion Science Vol. 20, Pergamon Press Ltd. 1980
- 5 Parkins, R. N. and Fessler, R. R. Stress corrosion cracking of high pressure gas transmission pipelines. Materials in engineering applications. Vol. 1. 1978.
- 6 Parkins, R. N., J. Iron Steel Inst., 172, 140(1952)
- 7 Uhlig, H. H. and Sava, J., Trans. Amer. Soc. Metals, 58, 361(1963)
- 8 Parkins, R. N., NACE, 381, 71(1989)
- 9 Parkins, R. N. and A. Brown., J. Iron Steel Inst. 193, 48(1989)
- 10 Pourbaix M., Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, Pergamon Pres. Oxford(1968)
- 11 Humphries, M. J. and Parkins, R. N., Corros. Sci. 5, 747(1987)

- 12 Ulick R. Evans, The Corrosion and Oxidation of Metals, Edward Arnold (publishers), London(1977)
- 13 Roberts, M. H., J. Appl. Phys., 9, October(1954)
- 14 Edeleanu C. J., Iron St. Inst., 188,122(1958)
- 15 Shreir, L. L., Corrosion Control Vol.II. London(1970)
- 16 Kolotyrkin, Ja. M., Corrosion, 10,281(1963)
- 17 Acello, S. J. and Greene, N. D., Corrosion, 18,286(1962)
- 18 Engell, H. J. and Greene, N. D., Phys. Chem., 20,113(1950)
- 19 Greene, N. D., Rudaw, P. S., and Lee, L., Corros. Sci., 8,371(1968)
- 20 Cron, C. J., Payer, J. H., and Staehle, R. W., Corrosion, 27,1(1971)
- 21 Berry, W. E, Battelles Columbus Laboratories
- 22 Stuccliffe, J. M., Fessler, R. R., Boyd, W. K. and Parkins, R. N Corrosion, 28,8(1972)
- 23 Edeleanu, C. J., Iron St. Inst.,185,482(1957)
- 24 Rowland, J. C.,Corros. Sci.,2,80(1962)
- 25 Norma ASTM G5-82
- 26 West, J. M., Br. Corros. J., Vol V, March(1970)