

11
2 ej



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROPOSICIONES
FAC. DE QUIMICA

VARIACION DEL POTENCIAL DE ESPECIMENES DE ACEROS NACIONALES EN AGUA DE MAR A DIVERSAS VELOCIDADES

T E S I S

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUIMICO

P r e s e n t a :

JOSE MANUEL BELMONT LOPEZ



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

	Página
INTRODUCCION	6
CAPITULO I "TEORIA DE LA CORROSION"	7
Introducción	
1.1 Definición de Corrosión	7
1.2 Clasificación de la Corrosión	7
1.2.1 Corrosión Uniforme	8
1.2.2 Corrosión Galvánica	9
1.2.3 Erosión-Corrosión	9
1.2.4 Corrosión en Zonas Ocultas	10
1.2.5 Picado	11
1.2.6 Exfoliación	11
1.2.6 Corrosión Selectiva	12
1.2.8 Corrosión Intergranular	12
1.2.9 Corrosión Bajo Tensión	13
1.3 Factores Determinantes del Proceso Co- rrosivo en Relación con el Medio Ambiente	14
1.4 Mecanismos Electroquímicos	15
1.4.1 Pilas de electrodos diferenciales	17
1.4.2 Pilas de concentración	17
1.4.3 Pilas de Temperatura Diferencial	20
1.5 Variación de Energía Libre	20
1.6 Ecuación de Nernst. Ecuación de Butler- Volmer	22
1.7 Polarización	30
1.7.1 Polarización por Concentración	30

	Página
1.7.2 Polarización por Activación	34
1.7.3 Caída de IR	36
1.8 Pasivación	38
1.9 Diagramas pH-Potencial (de Pourbaix)	40
1.9.1 Construcción del Diagrama	40
1.9.2 Interpretación del Diagrama	43
1.10 Corrosión del Hierro y del Acero	44
1.11 Corrosión Marina	46
1.11.1 Iones Corrosivos en Agua de Mar	47
1.11.2 Conductancia y Concentración Salina	49
1.11.3 Oxígeno y Temperatura	49
1.11.4 Efectos Biológicos	50
1.11.5 Corrosión del Acero en Agua de Mar	52
CAPITULO II	
"INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE FLUJO DEL AGUA DE MAR EN LOS PROCESOS CORROSIVOS"	54
Introducción	
2.1 Relación entre la Velocidad y Factores que afectan la Corrosión	55
2.2 Capas de Transferencia Hidrodinámica y de Transferencia de Masa	57
2.2.1 Modelo de Helmholtz	58
2.2.2 Modelo de Gouy-Chapman	60
2.2.3 Modelo de Stern	63
2.3 Influencia de la Velocidad en los Fenó- menos de Polarización	65

	Página
CAPITULO III "TRABAJO EXPERIMENTAL"	68
Introducción	
3.1 Trabajo Experimental	68
3.2 Corridas Experimentales	71
CAPITULO IV "ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS"	72
Introducción	
4.1 Análisis de Resultados y Conclusiones	72
BIBLIOGRAFIA	87

INTRODUCCION

El presente estudio "VARIACION DEL POTENCIAL DE ESPECIMENES DE ACEROS NACIONALES EN AGUA DE MAR A DIVERSAS VELOCIDADES", tiene como objetivo encontrar la influencia que tiene la velocidad de flujo del agua de mar en la variación del potencial en muestras de acero, así como qué tan válido es este método para estudios de corrosión.

Para alcanzar estos objetivos es necesario estudiar los fundamentos teóricos de la corrosión, su clasificación, los mecanismos y factores que la afectan. Estos conceptos se analizan en el Capítulo I "Teoría de la Corrosión". Así mismo en este capítulo se hace un análisis más específico de las reacciones de corrosión del hierro y el acero, y su comportamiento en condiciones de ambiente marino. En el capítulo II "Influencia de la Velocidad de Flujo del Agua de Mar en los Procesos Corrosivos" se estudia la influencia que tiene la velocidad de flujo en los parámetros que afectan a la corrosión. Se analiza también la influencia que tiene en la Polarización de los metales.

El trabajo experimental efectuado se presenta en el capítulo III, y en el capítulo IV "Análisis y Discusión de Resultados" se presentan los resultados obtenidos, se evalúan y se obtienen las conclusiones.

CAPITULO I

"TEORIA DE LA CORROSION"

Introducción

En el presente capítulo se plantean los fundamentos teóricos básicos para entender la naturaleza electroquímica del proceso de corrosión que se presenta en el sistema experimental sujeto a estudio.

1.1 Definición de Corrosión

Corrosión es el ataque destructivo de un material por medio de una reacción química o electroquímica con el medio ambiente.¹

1.2 Clasificación de la Corrosión

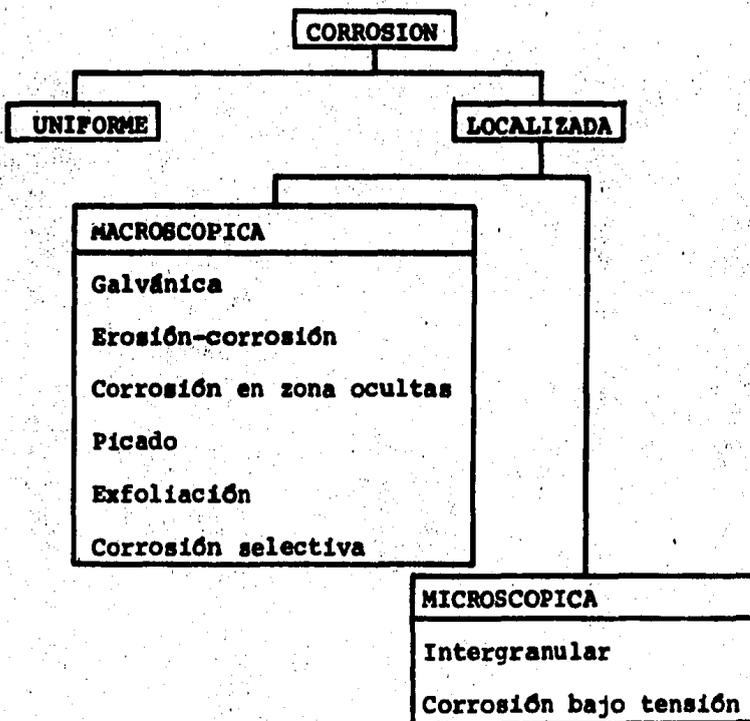
La corrosión ha sido clasificada de varias maneras. De acuerdo a los criterios más usados podemos dividir la corrosión de la siguiente manera:^{1,2,3}

1. Corrosión a bajas temperaturas y corrosión a altas temperaturas.
2. Corrosión seca y corrosión húmeda.
3. Corrosión química y corrosión electroquímica.

La corrosión seca usualmente involucra reacciones con gases a altas temperaturas, en tanto que la corrosión húmeda necesita de la presencia de líquido o humedad para que se realice.

La corrosión química es un ataque directo de los agentes químicos sobre el material, en tanto que la corrosión electroquímica ocurre por mecanismos que se estudiarán más adelante.

Sin embargo de acuerdo a su apariencia podemos clasificarla más ampliamente y de acuerdo a este criterio la dividiremos de la siguiente manera:



1.2.1 Corrosión uniforme

Es la forma más común de corrosión. Se caracteriza por un ataque sobre toda la superficie expuesta del metal o una gran área de ésta. El mecanismo puede ser químico o electroquímico. El

metal se vuelve más delgado y eventualmente falla. Por lo tanto, la formación de una capa de óxido uniforme sobre la superficie del metal no garantiza que el proceso corrosivo se detenga sobre ella sino que puede profundizar en el metal.

1.2.2 Corrosión galvánica

Esta forma de corrosión se presenta cuando dos diferentes metales están en contacto (o conectados por medio de un conductor eléctrico) y se encuentran inmersos en una solución conductora. Se establece una diferencia de potencial entre los dos metales que es la fuerza motriz que permite se establezca entre ellos un flujo de electrones. Este flujo de corriente da como resultado la corrosión de uno de los dos metales del par involucrado.

Mientras mayor sea la diferencia de potencial entre los dos metales, mayor será la probabilidad de que se presente este tipo de corrosión. La corrosión del metal menos resistente usualmente se incrementa y el ataque al metal más resistente decrece, si se compara con el comportamiento de estos metales cuando no están en contacto.

1.2.3 Erosión-corrosión

Erosión-corrosión es la aceleración de la velocidad de deterioro o ataque a un metal causado por el movimiento relativo entre un fluido corrosivo y la superficie del metal. Generalmente el movimiento es rápido y efectos de desgaste mecánico o de abrasión

se encuentran involucrados. El metal es removido de la superficie en forma de iones en solución, o forma productos de corrosión que son removidos mecánicamente de la superficie del metal. El desgaste característico de este tipo de corrosión es la formación de picaduras poco profundas y de aspecto terso.

Este tipo de corrosión se presenta en equipos que manejan fluidos a alta velocidad, tal es el caso de las bombas, impulsores, agitadores, tanques agitados, centrifugas, propelas, tuberías de intercambiadores de calor, tuberías en general, en especial codos y tes, etcétera.

La cavitación que se presenta en los impulsores de las bombas y la corrosión que se presenta en las tapas flotantes de los intercambiadores de calor son casos especiales de los procesos de erosión-corrosión.

1.2.4 Corrosión en zonas ocultas

Las condiciones ambientes de una grieta o hendidura con el paso del tiempo se vuelven diferentes a las de las inmediaciones de la grieta. Se genera un ambiente más agresivo y causa corrosión local en la hendidura. Las hendiduras se presentan en juntas, pernos, remaches, etcétera. También pueden generar este tipo de corrosión depósitos de impurezas, productos de corrosión, raspaduras en capas de pintura, etcétera.

La corrosión en zonas ocultas puede ser generada por una de las siguientes causas o varias de ellas:

- Cambios de acidez en la zona afectada
- Deficiencia de oxígeno en la zona afectada
- Generación de iones no deseados en la zona afectada
- Agotamiento de inhibidor en la zona afectada.

Como todos los casos de corrosión localizada no ocurre en todos los sistemas metal-electrolito. Ataca más a ciertos metales como es el caso de algunos aceros inoxidable.

1.2.5 Picado

Es una forma de corrosión cuyo ataque es altamente localizado y el resultado del ataque son picaduras en el metal. Estas picaduras pueden ser grandes o pequeñas de acuerdo a su diámetro pero en general son pequeñas.

El picado es una de las formas más destructivas de corrosión. Las picaduras al formarse consumen solo pequeñas cantidades de metal, lo que hace que sea difícil su detección en sus primeras etapas, y al hacerse visible después de varios meses e incluso años, el material se encuentra muy deteriorado.

1.2.6 Exfoliación

La exfoliación es un tipo de corrosión que empieza su ataque sobre la superficie del metal, pero posteriormente se difunde por debajo de esta. Los productos de corrosión tienen apariencias de láminas que se desprenden completamente de la superficie del

metal. El ataque es reconocible por la formación de escamas en la superficie del metal.

1.2.7 Corrosión selectiva

También es conocida como corrosión galvánica interna. Este tipo de corrosión se presenta en aleaciones, en donde uno de los elementos de la aleación se corroe preferentemente, dejando un residuo poroso que puede conservar la forma primitiva de la aleación. El ejemplo más común de este tipo de corrosión son los procesos de dezincado en latones. Ocurre que a menudo la aleación que ha sufrido esta clase de corrosión mantiene su forma original y, a excepción del empañado de su superficie, presenta un aspecto sano, pero su resistencia mecánica y en especial su ductibilidad se habrán reducido en gran proporción. Las tuberías de latón dedezincado pueden conservar suficiente resistencia mecánica para soportar las presiones internas normales que ejerce el agua, sin que se manifieste ninguna avería, hasta el momento en que bien por tener que desacoplar la tubería, o por producirse un golpe de agua, tiene lugar la rotura.

1.2.8 Corrosión intergranular

Es un tipo de ataque localizado, que ocurre en los espacios que limitan los granos de un metal y que produce pérdida de la resistencia mecánica y de la ductibilidad. El material, de área limitada, que forma los espacios intergranulares, y que actúa como ánodo, está en contacto con las superficies de los

granos que son más grandes y actúan como cátodos. Este ataque suele ser, con frecuencia, rápido, penetra con profundidad en el metal y algunas veces las averías son muy serias. Entre las aleaciones sujetas a la corrosión intergranular se cuentan los aceros inoxidables 18-8 que han sufrido un tratamiento térmico inadecuado y las aleaciones de tipo Duraluminio (4% Cu-Al). Un ejemplo del ataque intergranular de carácter no electroquímico nos lo proporciona el níquel calentado en atmósfera que contenga gases sulfurados; en este caso el fallo lo causa el azufre que penetra los espacios intergranulares.

1.2.9 Corrosión bajo tensión

El agrietamiento que sufre un metal en un medio corrosivo específico, a un esfuerzo o tensión de tracción constante, y este agrietamiento se presenta inmediatamente o después de un tiempo dado se denomina corrosión bajo tensión. La tensión puede ser residual del metal como la producida por la conformación en frío o por los tratamientos térmicos, o puede ser una tensión aplicada exteriormente. Casi todos los metales estructurales, como por ejemplo, aceros al carbono y de baja aleación, latón, aceros inoxidables, duraluminio, magnesio, aleaciones de níquel y otros, están sujetos al agrietamiento por corrosión bajo tensión en alguno de los medios corrosivos.

Otro caso que produce agrietamiento es el que presenta la corrosión bajo fatiga. El metal se agrieta cuando está sujeto a tensiones de tracción repetidas o alternativas en un medio corrosivo.

Cuando el metal se encuentre en un medio no corrosivo, si es sometido a tensiones de manera similar, pero a tensiones inferiores a la tensión crítica denominada límite de fatiga, no fallará por fatiga ni aún después de un número infinito de ciclos. En un medio ambiente corrosivo no existe, por lo común, un verdadero límite de fatiga y el metal falla después de cierto número de ciclos de tensiones sin importar cuán baja sea la tensión aplicada. Las clases de medios corrosivos que producen corrosión bajo fatiga son muchas y no muy específicas.

1.3 Factores determinantes del proceso corrosivo en relación con el medio ambiente.

Los parámetros más importantes que nos afectan un proceso corrosivo son:

- Composición intrínseca del medio ambiente
- pH del medio ambiente
- Conductancia o resistividad eléctrica del medio ambiente
- Oxígeno disuelto en el medio ambiente
- Temperatura del medio ambiente.

Conocer la composición intrínseca del medio nos es muy importante. Saber si el medio es ácido o básico, si es un electrolito o no, si es ionizable, naturaleza de ácidos, bases o sales disueltas.

El pH nos proporciona información de qué tan ácido o básico es

el medio en el que estamos trabajando. Este parámetro es muy importante, ya que nos da información de qué tan agresivo es el medio ambiente. Una forma muy útil de ordenar esta información son los diagramas pH-Potencial que analizaremos más adelante.

La conductancia o resistividad eléctrica nos dará información de qué tan conductor es nuestro medio corrosivo, y de acuerdo a ello, poder evaluar qué tan agresivo es el medio. Por ejemplo, a altas resistividades ($> 10\ 000\ \Omega \cdot \text{cm}$) los suelos no son agresivos para el metal que se encuentra enterrado en él.

La presencia o ausencia de oxígeno disuelto en una solución es fundamental en los procesos corrosivos. La diferencia de concentración de oxígeno en la superficie de un metal inmerso en un electrolito es uno de los principales mecanismos responsables de la corrosión. Las pilas de aireación diferencial serán estudiadas posteriormente.

Controlar la temperatura en un proceso corrosivo es muy importante, ya que al variar ésta, varían las velocidades de corrosión del metal. Casi todas las reacciones químicas aumentan su velocidad de reacción al incrementarse la temperatura, y por lo tanto, la velocidad de corrosión también se incrementa.

1.4 Mecanismos electroquímicos

La mayoría de los procesos corrosivos siguen un mecanismo de tipo electroquímico.¹ La celda de corrosión que se establece es

similar a una pila galvánica. Esta pila tiene como característica que convierte la energía química en energía eléctrica.

Las partes fundamentales de este tipo de pila son dos conductores eléctricos o electrodos y una solución conductora o electrolito. Al cortocircuitarse la pila se establece un flujo de electrones del electrodo positivo al polo negativo. Dentro del electrolito la corriente es transportada por iones.

El electrodo que atrae a los iones positivos o cationes recibe el nombre de cátodo, en este electrodo se lleva a cabo la reducción química.

El electrodo que atrae a los iones negativos o aniones recibe el nombre de ánodo, en este electrodo se lleva a cabo la oxidación química. Para los metales, la corrosión suele ocurrir por lo general, en el ánodo. (Los productos de reacción alcalina que se forman en el cátodo pueden, en algunas ocasiones, causar una corrosión secundaria en los metales anfóteros, por ejemplo: Al, Zn, Pb ó Sn. Estos son metales que se corroen con rapidez cuando se exponen tanto a los ácidos como a los álcalis).

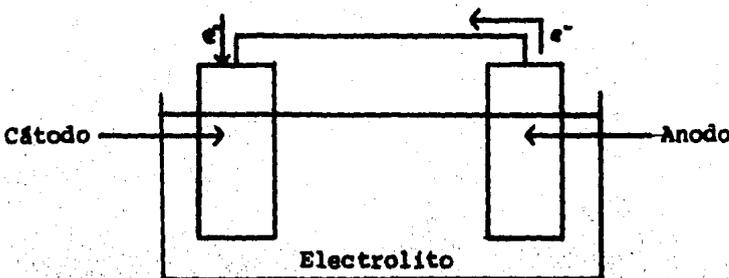


Fig. 1.1.- Celda galvánica

Son tres los principales tipos de pilas que toman parte en las reacciones de corrosión.

1.4.1. Pilas de electrodos diferenciales

Son ejemplos de esta clase de pila de corrosión, un metal que contiene en la superficie como fase separada impurezas conductoras de electricidad, o una tubería de cobre conectada a una tubería de hierro, o una hélice de bronce en contacto con el casco de acero de un buque. También incluyen estas pilas las formadas por un metal conformado en frío en contacto con el mismo metal recocido, o los espacios de las uniones intergranulares en contacto con los granos, o un cristal de un solo metal en contacto con otro cristal de diferente orientación.

1.4.2. Pilas de concentración

Este tipo de pila tiene dos electrodos idénticos, cada uno de ellos en contacto con una solución de diferente composición. Hay dos clases de estas pilas. La primera de estas clases se denomina Pila de concentración salina.

Por ejemplo, cuando un electrodo de cobre está expuesto a una solución concentrada de sulfato de cobre y el otro a una solución diluida, también de sulfato de cobre, al poner esta pila en corto circuito, el cobre del electrodo se disuelve en contacto con la solución diluida (ánodo) y se deposita sobre el otro electrodo (cátodo). Ambas reacciones tienden a llevar las soluciones a la misma concentración.

La segunda clase de pila de concentración, que en la práctica es la más importante, es la conocida como pila de aireación diferencial. Puede estar formada, por ejemplo, por dos electrodos de hierro en solución diluida de NaCl, en la que el electrolito que rodea a un electrodo está aireado por una inyección de aire (cátodo) y el otros desaireado (ánodo) por medio, por ejemplo, de una corriente de nitrógeno inyectado en el electrolito. La diferencia de concentración de oxígeno produce una diferencia de potencial y da origen al flujo de corriente. Este tipo de pila es la causa de los daños intensos localizados en las ranuras, tales como los que se producen en las superficies de contacto del acoplamiento de dos tuberías o en las conexiones roscadas, ya que la concentración de oxígeno es menor en el interior de la ranura o en la rosca que en los demás lugares. También es la causa de las picaduras que se forman bajo las capas de herrumbre, o en la línea de agua (cara de contacto agua-aire). Las partes del metal cubiertas por herrumbre u otros productos de reacción insolubles son menos accesibles al oxígeno que otras partes donde la capa permeable es más delgada o no existe.

Las pilas de aireación diferencial también inician por lo general, picaduras en los aceros inoxidables, aluminio, níquel y otros de los llamados metales pasivos, cuando están expuestos a medios agresivos acuosos, tal como el agua de mar.

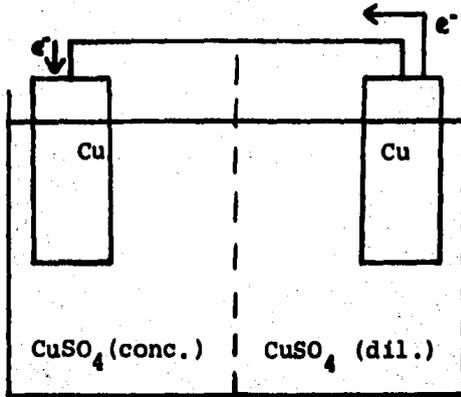


Fig. 1.2 Pila de concentración salina

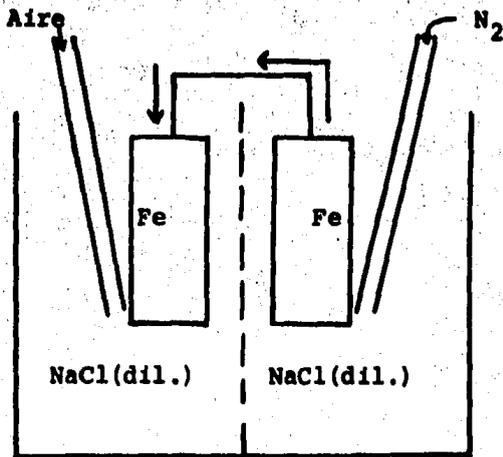


Fig. 1.3 Pila de aireación diferencial

1.4.3. Pilas de temperatura diferencial

Los componentes de estas pilas son electrodos del mismo metal, cada uno de los cuales está a temperatura diferente, sumergido en un electrolito de la misma composición inicial. Acerca de la importancia práctica y la teoría fundamental de estas pilas se conoce menos que sobre las pilas ya descritas. Se suelen dar en los termopermutadores, calderas, calentadores de inmersión y equipos similares.

En solución de CuSO_4 , el electrodo de cobre a temperatura mayor es el cátodo y el electrodo a temperatura más baja es el ánodo. Al poner la pila en corto circuito el cobre se deposita en el electrodo caliente y se disuelve en el electrodo frío. El plomo actúa de manera similar, pero en el caso de la plata se invierte la polaridad.

1.5 Variación de la energía libre

En cualquier reacción química, incluida la de un metal con un medio agresivo, la tendencia a realizarse se mide por la variación de la energía libre de Gibbs, ΔG . Cuanto más negativo es el valor de ΔG , mayor es la tendencia a realizarse la reacción. Por ejemplo, consideremos la reacción siguiente a 25°C.

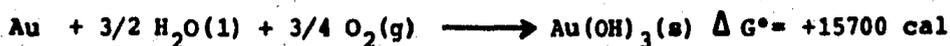


El gran valor negativo de ΔG° (reactantes y productos en estados normales) indica una tendencia pronunciada del magnesio para

reaccionar con el agua y el oxígeno. Por otra parte, en la reacción siguiente,



la tendencia de la reacción es menor. En otras palabras, podemos decir, que la tendencia del cobre a la corrosión en agua aireada no es tan pronunciada como para el Mg. En la reacción



la variación de energía libre es positiva, lo que indica que la reacción no tiene en absoluto tendencia a realizarse y, en consecuencia, el oro no se corroe en medio acuoso para formar $\text{Au}(\text{OH})_3$.

Hay que destacar que la tendencia a la corrosión no es una medida de la velocidad de reacción. Un gran valor negativo ΔG puede o no estar acompañado por una elevada velocidad de corrosión, pero cuando ΔG es positivo se puede afirmar con certeza que, bajo las condiciones particulares descritas, la reacción no se realizará en absoluto. Si ΔG es negativo, la velocidad de reacción puede ser rápida o lenta, lo que depende de diversos factores.

En vista del mecanismo electroquímico de la corrosión, la tendencia de un metal a corroerse también se puede expresar como el valor de la fuerza electromotriz (fem) de las pilas de corrosión que son parte integral del proceso de corrosión. Puesto

que la energía eléctrica se expresa como el producto de voltios por culombios (julios), la relación entre ΔG en julios y la fem. E en voltios se define por $\Delta G = -EnF$, donde n es el número de electrones (o equivalentes químicos) que toman parte en la reacción y F es el Faraday (96500 C por equivalente químico). El término ΔG se puede pasar de calorías a julios por medio del factor: 1 cal = 4 184 J absolutos.

Según lo expuesto, cuanto mayor sea el valor de E de cualquier pila, mayor será la tendencia a realizarse la reacción total de la pila. Esto se aplica a cualquiera de los tipos de pilas descritas anteriormente.

1.6. Ecuación de Nernst. Ecuación de Butler-Volmer

Si analizamos la reacción de electrodo



que ocurre en la celda que se ilustra en la figura 1.4. Contiene dos electrodos, uno pequeño e inerte que denominamos electrodo de trabajo (ET) y un electrodo de platino, ambos sumergidos en una solución acuosa ácida de concentración 1 M pero separadas por una membrana de vidrio. Se burbujea hidrógeno sobre la superficie del platino, de esta forma tenemos un electrodo normal de hidrógeno (ENH) cuyo potencial por convención tiene un valor de 0.0 V. La solución que se encuentra en el compartimiento del electrodo de trabajo está desoxigenada y contiene bajas

concentraciones de O y R, C_O^{∞} y C_R^{∞} respectivamente. El área de los electrodos se seleccionó de tal manera que el electrodo normal de hidrógeno no se polariza (su potencial se mantiene en cero aun si hay paso de corriente), de esta forma las características de la celda serán solo función del comportamiento del electrodo de trabajo. Además, las bajas concentraciones de O y R usadas no nos causan una caída de IR significativa en la solución entre los dos electrodos.

Como en cualquier proceso químico, es necesario considerar no solo el aspecto termodinámico, sino también el aspecto cinético que se presenta en el electrodo. Si conectamos los dos electrodos y medimos el potencial de celda sin permitir flujo de corriente, el potencial del electrodo de trabajo llegará a un valor

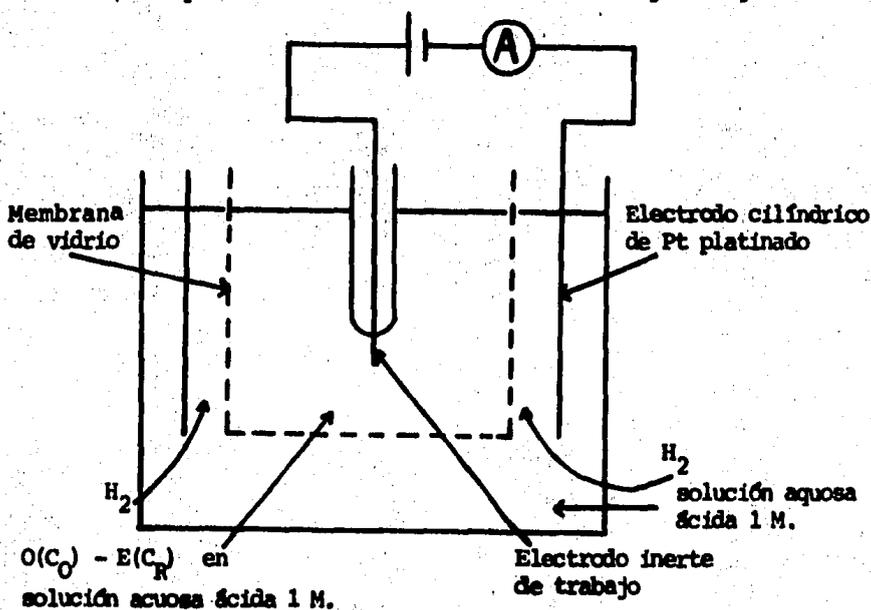


Figura 1.4 Celda electroquímica hipotética usada en el desarrollo de las ecuaciones cinéticas y termodinámicas de procesos de transferencia de electrones.

que ya no varía, lo que nos indica que la celda ya llegó al equilibrio. El potencial del electrodo de trabajo está dado solamente por una ecuación termodinámica, la Ecuación de Nernst

$$E_e = E_e^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(C_O^\circ)}{(C_R^\circ)} \quad (2)$$

donde el potencial de equilibrio está referido al potencial estandar E_e° del par O/R t a las concentraciones superficiales C_O° y C_R° de O y R respectivamente. El potencial estandar es el potencial de equilibrio donde las concentraciones superficiales de O y R son iguales. En el experimento descrito anteriormente, no ha habido flujo de corriente a través de la celda, y por lo tanto, las concentraciones superficiales son idénticas a las del seno de la solución. Por lo tanto, podemos escribir

$$E_{\text{celda}} = E_{ET} - E_{ENH} = E_{ET} - 0 \quad (3)$$

$$E_{\text{celda}} = E_e^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O^\circ}{C_R^\circ} \quad (4)$$

Mientras no exista flujo de corriente no hay reacción química en la celda, por lo tanto debe haber un equilibrio dinámico en la superficie del electrodo de trabajo, por lo tanto, la reducción de O y la oxidación de R están ocurriendo pero la velocidad de los procesos son iguales.

$$\vec{I} = \overset{\leftarrow}{I} = I_0 \quad (5)$$

donde I_0 es una característica cinética importante en procesos de transferencia de electrones y se le conoce como densidad de corriente de intercambio.

Si el potencial del electrodo de trabajo se vuelve más negativo que E_e , la ecuación (2) necesita reestablecer el equilibrio, las concentraciones de O y R en la superficie deben cambiar. De hecho un decremento en la relación C_O^s/C_R^s es necesario y esto sólo puede por la conversión de O a R por el paso de una corriente catódica. Inversamente si el potencial del electrodo de trabajo se vuelve más positivo que E_e , se observará una corriente anódica.

Estas predicciones simples del comportamiento de I-E en la celda de la figura anterior, está basada sólo en la termodinámica, pero es esencial considerar la cinética del proceso de transferencia de electrones. La velocidad de reducción de O depende sólo de la constante de velocidad y de la concentración superficial de O, esto es la concentración en el sitio donde el proceso de transferencia de electrones está ocurriendo:

$$\text{Velocidad de reducción de O} = \vec{k}C_O^s \quad (6)$$

y por lo tanto la densidad de corriente de reducción está dado por

$$\vec{i} = nF\vec{k}C_O^s \quad (7)$$

Peró la constante de velocidad para un proceso heterogéneo de transferencia de electrones tiene una propiedad particular; es dependiente del campo de potenciales cercano a la superficie que dirige el movimiento de electrones y por lo tanto, también es dependiente del potencial de electrodo aplicado E. Asumimos,

como se encuentra experimentalmente, que la dependencia es de la forma

$$\vec{k} = \vec{k}_a \exp \left[- \left(\frac{\alpha n F}{RT} E \right) \right] \quad (8)$$

y por lo tanto I

$$\vec{I} = n F \vec{k}_a C_O^f \exp \left[- \left(\frac{\alpha n F}{RT} E \right) \right] \quad (9)$$

α es conocido como el coeficiente de transferencia. Tiene un valor que varía entre 0 y 1, comunmente cercano a 0.5.

Las correspondientes ecuaciones para la oxidación de R, que ocurre simultáneamente a la reducción de O, son

$$\text{Velocidad de oxidación de R} = \vec{k} C_R^f \quad (10)$$

$$\vec{I} = n F \vec{k} C_R^f \quad (11)$$

$$\vec{k} = \vec{k}_a \exp \left[\frac{(1 - \alpha) n F}{RT} E \right] \quad (12)$$

y

$$\vec{I} = n F \vec{k}_a C_R^f \exp \left[\frac{(1 - \alpha) n F}{RT} E \right] \quad (13)$$

La densidad de corriente observada a cualquier potencial está dada por

$$I = \vec{I} - \vec{I} \quad (14)$$

Sustituyendo las ecuaciones (9) y (13) en la ecuación (14) tenemos

$$I = nF \left\{ \overset{\leftarrow}{k}_a C_O^{\sigma} \exp \left[- \left(\frac{\alpha nF}{RT} E \right) \right] - \overset{\leftarrow}{k}_a C_R^{\sigma} \exp \left[\frac{(1-\alpha) nF}{RT} E \right] \right\} \quad (15)$$

En el equilibrio E_e , no hay corriente neta y podemos escribir

$$I_0 = \overset{\leftarrow}{I} = \vec{I} = nF \overset{\leftarrow}{k}_a C_O^{\sigma} \exp \left[- \frac{\alpha nF}{RT} E_e \right] = nF \overset{\leftarrow}{k}_a C_R^{\sigma} \exp \left[\frac{(1-\alpha) nF}{RT} E_e \right] \quad (16)$$

a este potencial. Si definimos un nuevo parámetro, el sobrepotencial que está dado por

$$\eta = E - E_e \quad (17)$$

que puede ser considerado como el potencial del electrodo de trabajo usando el potencial de equilibrio del par O/R como estado de referencia; manipulando las ecuaciones (15), (16) y (17) podemos obtener una ecuación más simple, pero que fundamentalmente es más importante:

$$I = I_0 \left\{ \exp \left[- \left(\frac{\alpha nF}{RT} \eta \right) \right] - \exp \left[\frac{(1-\alpha) nF}{RT} \eta \right] \right\} \quad (18)$$

Esta es la ecuación de Butler-Volmer, nos dice que podemos calcular la forma de la relación I-E para cualquier solución de O y R si conocemos

1. El potencial estándar E_e° para el par O/R.
2. La densidad de corriente de intercambio I_0 .
3. El coeficiente de transferencia α .

Además nos indica que a altos sobrepotenciales negativos, por ejemplo más negativos que el potencial de equilibrio por unos 100 mV, la corriente catódica se incrementará exponencialmente a medida que el potencial se hace más negativo. (El segundo término es despreciable comparado con el primero). Inversamente, sobrepotenciales más positivos que el potencial de equilibrio nos producirá que la corriente anódica se incremente exponencialmente al incrementarse el potencial, por lo tanto a altos sobrepotenciales catódicos $\vec{I} \gg \overleftarrow{I}$.

$$I = \vec{I} = I_0 \exp \left[- \left(\frac{\alpha nF}{RT} \eta \right) \right] \quad (19)$$

$$\log I = \log I_0 - \frac{\alpha nF}{2.3 RT} \eta \quad (20)$$

Y a altos sobrepotenciales anódicos $\overleftarrow{I} \gg \vec{I}$, por lo tanto

$$I = \overleftarrow{I} = I_0 \exp \left[\frac{(1 - \alpha) nF}{RT} \eta \right] \quad (21)$$

$$\log I = \log I_0 - \frac{(1 - \alpha) nF}{2.3 RT} \eta \quad (22)$$

Las ecuaciones (20) y (22) son las ecuaciones de Tafel, y nos llevan a un método experimental para determinar I_0 y α . Los datos de I-E para la solución de O y R (nótese que E_e , η e I_0 todos dependen de C_0^O y C_0^R), se grafican como $\log |I|$ contra η , e I_0 y α por la intercepción de las pendientes respectivas de las porciones lineales de la gráfica (ver gráfica siguiente).

A bajos sobrepotenciales la aproximación matemática ya no es apropiada y la desviación de la linealidad puede apreciarse en la gráfica. Para muy bajos sobrepotenciales, $\eta < 10$ mV, es necesario usar una aproximación diferente, una relación $I - \eta$ se puede deducir. Expandiendo los exponenciales como series y notando que para muy bajos valores del argumento, el segundo y los términos de mayor orden son despreciables, y se obtiene

$$I = I_0 \left(1 - \frac{\alpha nF}{RT} \dots \right) - I_0 \left(1 - \frac{(1 - \alpha) nF}{RT} \dots \right)$$

$$I = \frac{-I_0 nF}{RT} \eta \quad (23)$$

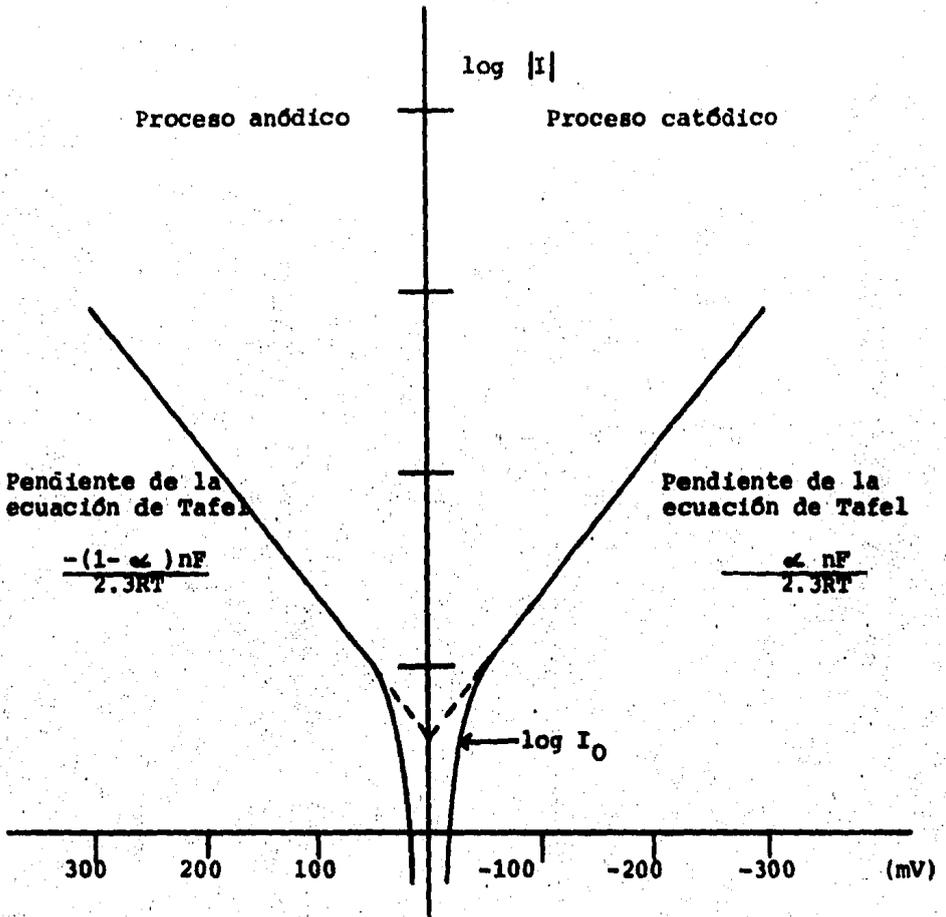


Fig. 1.5 Determinación experimental de I_0 y α usando las ecuaciones de Tafel. Ecuaciones (20) y (22).

1.7 Polarización

Un electrodo deja de estar en equilibrio cuando una corriente neta fluye a ó desde su superficie¹. El potencial (medido) de tal electrodo se altera en una extensión que depende de la magnitud de la corriente externa y de su dirección.

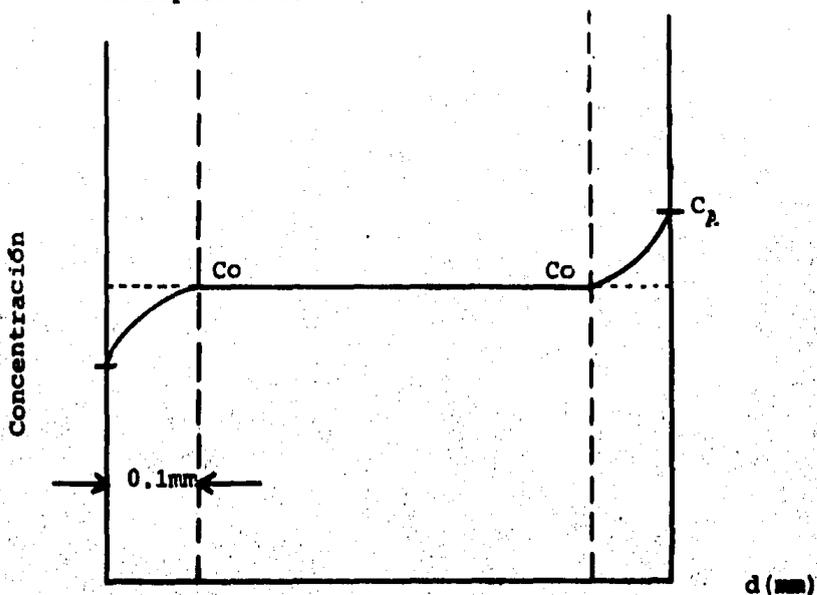
La dirección del cambio de potencial es siempre tal que se opone a la alteración del equilibrio y, por lo tanto, se opone al flujo de corriente, tanto si la corriente se aplica desde una fuente exterior o si es de origen galvánico. Por ejemplo, cuando en una pila galvánica fluye corriente, el potencial del ánodo se hace siempre más catódico y el del cátodo siempre más anódico y así la diferencia de potencial disminuye. La magnitud de la variación de potencial causado por la corriente neta aplicada o extraída de un electrodo medida en voltios, se denomina Polarización.

Las causas de la polarización del electrodo se dividen en tres categorías diferentes: polarización por concentración, polarización por activación y caída de IR.

1.7.1. Polarización por concentración

Esta polarización se debe a la diferencia de concentración que se establece entre el seno del líquido y la superficie del

electrodo al establecerse una corriente neta que fluye a 6 des de su superficie.



- C_o = Conc. en el seno de la solución
- C_K = Conc, en el cátodo
- C_A = Conc, en el ánodo

Por ejemplo se se coloca cobre como cátodo en una solución diluida de $CuSO_4$, cuya actividad del ión cúprico, se representa por (Cu^{2+}) , tenemos que el potencial de oxidación E , en ausencia de

corriente externa, está dado por la ecuación de Nernst:

$$E_1 = -0,337 - \frac{0,0592}{2} \log(\text{Cu}^{++}) \quad (24)$$

Cuando fluye corriente, se deposita cobre sobre el electrodo, por lo que disminuye a una actividad $(\text{Cu}^{++})_s$. Ahora el potencial de oxidación, E_2 , del electrodo se convierte en:

$$E_2 = -0,337 - \frac{0,0592}{2} \log(\text{Cu}^{++})_s \quad (25)$$

Puesto que $(\text{Cu}^{++})_s$, es menor que (Cu^{++}) , el potencial del cátodo polarizado es menos noble o más activo que en ausencia de corriente externa. La diferencia de potencial $E_2 - E_1$, se conoce como polarización por concentración y es igual a:

$$E_2 - E_1 = \frac{0,0592}{2} \log \frac{(\text{Cu}^{++})}{(\text{Cu}^{++})_s} \quad (26)$$

Cuanto mayor es la intensidad de la corriente, más pequeña es la concentración del ión cobre en la superficie del electrodo o más pequeña es $(\text{Cu}^{++})_s$; por lo tanto, mayor es la polarización correspondiente. Cuando el valor de $(\text{Cu}^{++})_s$ en la superficie del electrodo se acerca a cero, la polarización por concentración infinita está próxima y la correspondiente densidad de corriente que produce, este límite más bajo del valor de $(\text{Cu}^{++})_s$ se denomina densidad de corriente límite. Es obvio que, en la práctica, la polarización nunca alcanza el valor infinito, en lugar de esto se establece otra reacción del electrodo a un potencial

algo más alto que el correspondiente a la primera reacción. Por ejemplo, en el caso de la deposición del cobre, el potencial se desplaza hasta el valor necesario para el desprendimiento de hidrógeno según: $2\text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_2 - 2\text{e}^-$, liberándose hidrógeno gaseoso junto con la simultánea deposición de cobre.

Si i_L es la densidad de corriente límite de un proceso catódico

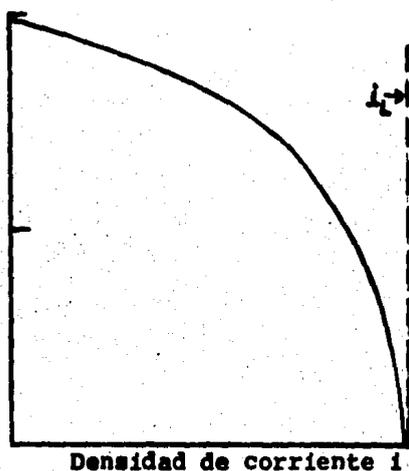


Fig. 1.6 Polarización de concentración en un cátodo en función de la densidad de corriente aplicada.

o i la densidad de corriente aplicada, se puede demostrar que:

$$E_2 - E_1 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_L}{i_L - i} \quad (27)$$

A medida que i se aproxima a i_L , $E_2 - E_1$ se aproxima a infinito. Esto se demuestra en la gráfica de la figura 1.6 construida registrando los valores $E_2 - E_1$ contra i .

La densidad de corriente límite (A/cm^2) se puede valorar por la siguiente expresión:

$$i_L = \frac{DnF}{t} c \times 10^{-3} \quad (28)$$

donde d es la constante de difusión del ión que se reduce, n y F tienen su significado habitual, o es el espesor de la capa estacionaria del electrolito próxima a la superficie del electrodo (aproximada a 0,05 cm en solución no agitada), t es el número de transferencia de todos los iones de la solución excepto el ión que está siendo reducido (igual a la unidad si están presentes otros muchos iones), y c es la concentración en moles/litro del ión que se difunde.

Si el electrodo de cobre se polariza anódicamente, la concentración del ión cobre en la proximidad de la superficie del electrodo es mayor que en el seno de la solución. Entonces la relación $(Cu^{++})/(Cu^{++})_s$ pasa a ser menor que la unidad y $E_2 - E_1$ es negativo. En otras palabras, la polarización por concentración en el ánodo polariza al electrodo en dirección catódica o noble, opuesta a la dirección del cambio de potencial cuando el electrodo se polariza como cátodo. En el caso de un ánodo de cobre el valor límite superior de la polarización por concentración corresponde a la formación de sales de cobre saturadas en la superficie del electrodo. Este valor límite no es tan grande como para la polarización catódica donde la activación de Cu^{++} se aproxima a cero.

1.7.2. Polarización por activación

Esta polarización se refiere a los procesos electroquímicos que son controlados por reacciones químicas lentas en la interfase metal-electrolito, que controlan el proceso, por lo cual la reacción del electrodo necesita para su realización una energía de activación. El ejemplo más importante es el de la reducción del ión hidrógeno en un cátodo, $H^+ \rightarrow 1/2H_2 - e^-$ fenómeno de polarización conocido como sobretensión de hidrógeno. Por ejemplo, se supone que en un electrodo de platino tienen lugar, en sucesión, las siguientes reacciones:

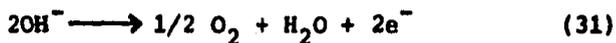


donde $H(\text{ads.})$ representa los átomos de hidrógeno adsorbidos por la superficie del metal. Esta reacción que tiene lugar a velocidad relativa rápida, va seguida de una combinación de los átomos de hidrógeno adsorbidos para formar moléculas de hidrógeno y burbujas de hidrógeno gaseoso.



Esta reacción es relativamente lenta y su velocidad determina el valor de la sobretensión del hidrógeno en el platino. El desarrollo lento que regula la descarga de H^+ no es siempre el mismo, sino que varía según el metal, la densidad de corriente y el medio.

También tiene lugar una pronunciada polarización por activación con descarga de OH^- en el ánodo, acompañada de desprendimiento de oxígeno.



Esta polarización se conoce como sobretensión del oxígeno. También puede haber sobretensión en la descarga de Cl^- ó Br^- , pero sus valores para una determinada densidad de corriente son mucho más pequeños que para el desprendimiento de O_2 ó H_2 .

La polarización por activación es también característica de la deposición o la disolución de iones metálicos. El valor puede ser pequeño para los metales de no transición tales como Ag, Cu ó Zn, pero es mayor para los metales de transición, por ejemplo, Co, Fe, Ni, Cr, etcétera. El anión asociado con el ión metálico influencia los valores de sobretensión metálica más que en el caso de sobretensión por H_2 . No se conoce con exactitud la etapa que regula la reacción, pero en algunos casos es probablemente la pequeña velocidad de hidratación del ión metálico cuando entra en la red.

La polarización por activación, η , de cualquier clase aumenta con la densidad de corriente i , de acuerdo con la ecuación de Tafel.

$$\eta = \beta \log \frac{i}{i_0} \quad (32)$$

donde β e i_0 son constantes para un metal y un medio dados, y ambas dependen de la temperatura. La corriente de intercambio, i_0 , representa la densidad de corriente equivalente a las reacciones iguales directa e inversa que tienen lugar en el electrodo

en equilibrio. Cuanto mayor es el valor de i_0 y más pequeño el valor de β , más pequeña es la sobretensión correspondiente.

La siguiente gráfica (Fig. 1.7) es una gráfica típica de polarización por activación o sobretensión por descarga de H^+ . Por ejemplo, en el potencial de equilibrio para el electrodo de H_2 (-0,059 pH) la sobretensión es cero. Para una densidad de corriente aplicada i_1 , la sobretensión está dada por η , o sea, por la diferencia entre el potencial de equilibrio y el determinado.

1.7.3. Caída de IR

Las medidas de polarización incluyen el concepto denominado caída de potencial óhmico, que se produce a través de la porción de electrolito que rodea al electrodo o de la película superficial del producto de la reacción con el metal formado sobre la superficie, o por ambas causas. Esta contribución a la polarización es igual a iR , donde i es la densidad de corriente y R igual a l/x representa el valor en ohmios del trayecto de la resistencia de 1 cm de longitud, y conductividad específica x . El producto iR decae simultáneamente con la desconexión de la corriente, mientras que la polarización por concentración y la polarización por activación decaen, por lo general, a velocidades mensurables.

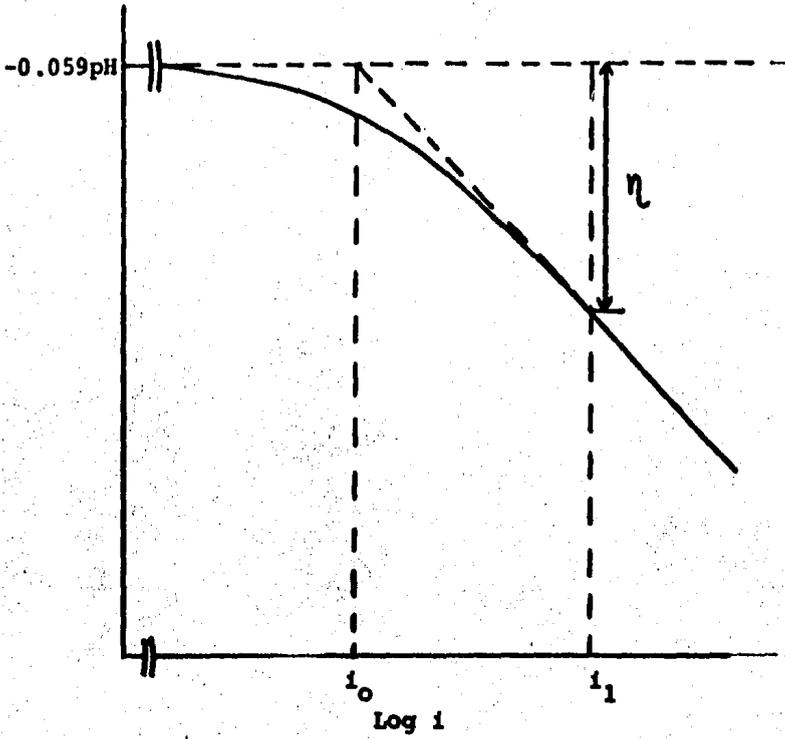


Fig. 1.7 Sobretensión de hidrógeno en función de la densidad de corriente.

1.8 Pasivación

El fenómeno de pasivación es difícil de definir por su naturaleza compleja y las condiciones específicas en las cuales ocurre.² Esencialmente, el fenómeno se refiere a la pérdida de reactividad química presentada por ciertos metales y aleaciones bajo condiciones ambientales. Esto es, estos metales y aleaciones se vuelven inertes y se comportan como metales nobles. La mayoría de los materiales estructurales presentan este tipo de comportamiento, tales como el acero, níquel, silicio, cromo, y aleaciones que contengan estos metales.

La siguiente gráfica (Fig. 1.8) nos muestra el comportamiento típico de un metal que presenta este fenómeno.

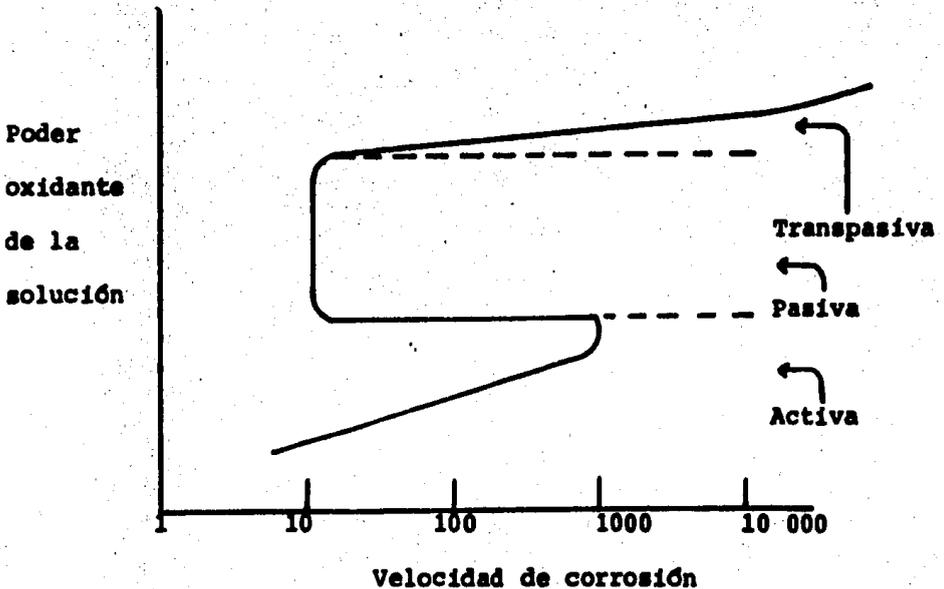


Fig. 1.8 Comportamiento típico de un metal que presenta fenómenos de pasivación.

El comportamiento del metal lo podemos dividir en tres regiones: activa, pasiva, y transpasiva. En la región activa, el comportamiento del metal es idéntico al de un metal de comportamiento normal. Pequeños incrementos en el poder oxidante de la solución nos produce un rápido incremento en la velocidad de corrosión. Si se agrega más agente oxidante, la velocidad de corrosión decae súbitamente. Esto corresponde al principio de la región pasiva. Posteriores incrementos de agente oxidante a la solución nos produce una pequeña o ninguna variación en la velocidad de corrosión del metal. Finalmente a muy altas concentraciones de agente oxidante, la velocidad de corrosión vuelve a incrementarse al incrementar la concentración de agente oxidante. Esta es la región transpasiva.

Es importante resaltar que durante la transición de la región activa a la región pasiva se observa un decremento del orden de 10^3 a 10^6 unidades en la velocidad de corrosión.

Las causas precisas de este comportamiento no están determinadas. Es un caso especial de polarización por activación, debido a la formación de una película superficial o barrera protectora que es estable en un rango considerable y que se destruye a muy altas concentraciones de agente oxidante, esto es por lo que se presenta la zona transpasiva.

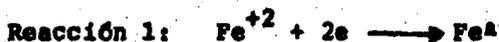
1.9 Diagrama pH - Potencial (de Pourbaix)

Los diagramas pH-Potencial o diagramas de Pourbaix^{5,6} se construyen a partir de cálculos basados en la ecuación de Nernst y datos de solubilidad para varios compuestos de un metal dado.

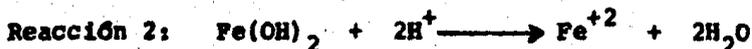
Cada metal tiene su propio diagrama. Para la construcción e interpretación de estos diagramas se usa el diagrama del metal que nos interesa, el del fierro.

1.9.1. Construcción del diagrama

Se consideran algunas de las reacciones fundamentales del fierro, en un medio acuoso y se analizan desde el punto de vista de la termodinámica de las soluciones.



Ecuación 1: $E = -0.440 + 0.0295 \log a_{\text{Fe}^{+2}}$
(Potencial)



Ecuación 2: Se parte de las condiciones de equilibrio:

$$K = \frac{a_{\text{Fe}^{+2}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{Fe}(\text{OH})_2} \cdot a_{\text{H}^+}^2}$$

donde se observa la relación entre $a_{\text{Fe}^{+2}}$ y a_{H^+} , luego, tomando logaritmos,

$$\log K + 2\log a_{\text{H}^+} = \log a_{\text{Fe}^{+2}} + \log \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{Fe}(\text{OH})_2}}$$

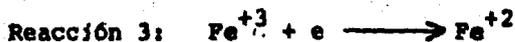
y como:

$$\log K - 2 \text{ pH} = \log a_{\text{Fe}^{+2}} + \log a_{\text{H}_2\text{O}}^2 / a_{\text{Fe}(\text{OH})_2}$$

entonces,

$$\log a_{\text{Fe}^{+2}} = \underbrace{\log K - \log(a_{\text{H}_2\text{O}}^2 / a_{\text{Fe}(\text{OH})_2})}_{13.23} - 2\text{pH}$$

$$\log a_{\text{Fe}^{+2}} = 13.23 - 2 \text{ pH}$$

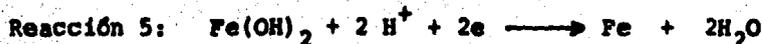


Ecuación 3: $E = 0.771 + 0.0591 \log a_{\text{Fe}^{+3}} / a_{\text{Fe}^{+2}}$



Ecuación 4: Siguiendo el mismo procedimiento empleado para obtener la ecuación 2, se llega a:

$$\log a_{\text{Fe}^{+3}} = 4.62 - 3\text{pH}$$

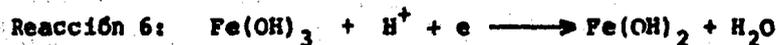


Ecuación 5: Combinando las ecuaciones 1 y 2,

$$E = -0.440 + 0.0295 (13.23 - 2\text{pH})$$

o sea:

$$E = -0.494 - 0.0591 \text{ pH}$$

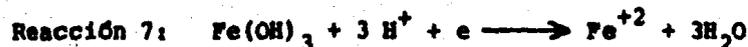


Ecuación 6: Combinando las ecuaciones 2,3 y 4,

$$E = 0.771 + 0.0591 (4.62 - 3\text{pH} - 13.23 + 2\text{pH})$$

por lo tanto:

$$E = 0.261 - 0.05915 \text{ pH}$$



Ecuación 7: Combinando las ecuaciones 3 y 4, resulta:

$$E = 0.771 - \underbrace{0.0591 \log a_{\text{Fe}^{+3}}}_{0.0591 (4.62 - 3 \text{ pH})} - 0.0591 \log a_{\text{Fe}^{+2}}$$

así se llega a:

$$E = 1.044 - 0.137 \text{ pH} - 0.0591 a_{\text{Fe}^{2+}}$$

Una vez analizadas las reacciones anteriores, se puede construir el diagrama pH-potencial para el Fe. Mientras más reacciones se incluyan más completo será el diagrama. En este caso sólo se trazan las líneas de actividades unitarias.

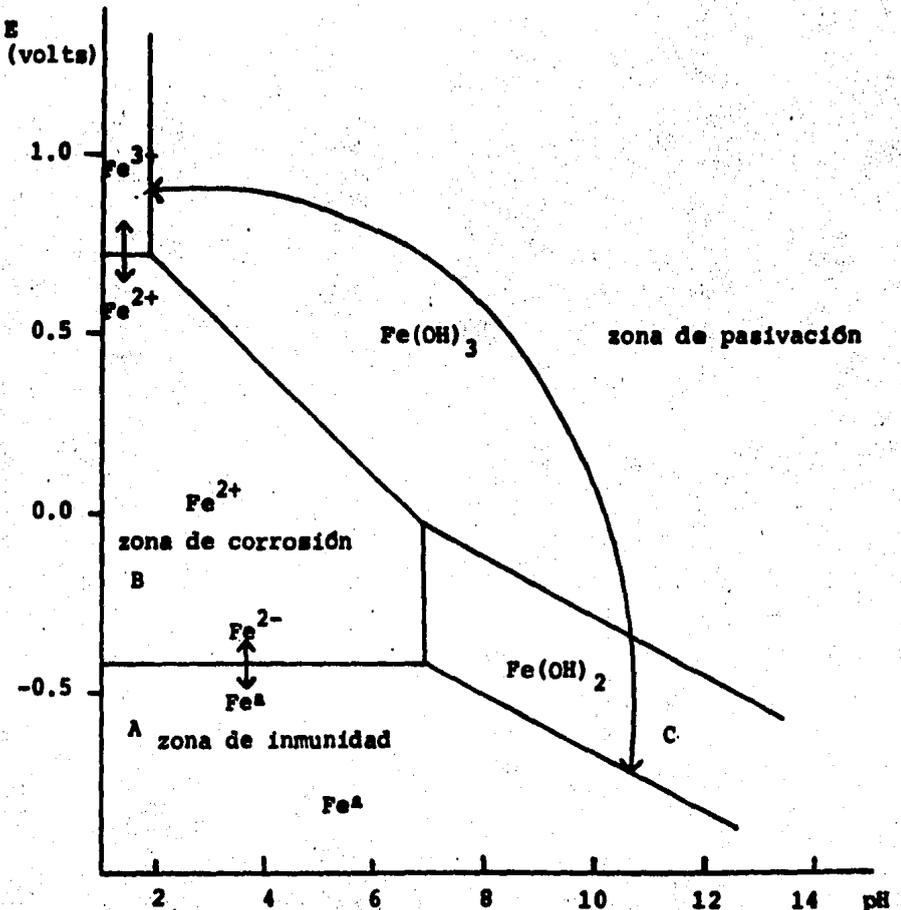


Fig. 1.9 Diagrama pH-potencial para el Hierro

1.9.2. Interpretación del diagrama

Desde el punto de vista electroquímico, los diagramas de Pourbaix son especialmente útiles, sobre todo en el análisis y predicción de fenómenos de corrosión.

Si observamos en el diagrama del Fe, en el punto A, correspondría a las condiciones de interfase Fe-solución, en las que, por tratarse de un pH 1 y un potencial menor de -0.5 volts, no hay posibilidad de oxidación para el Fe. Si a partir de estas condiciones, se pasara al punto B de igual pH, pero en un potencial aproximado de 0.1 volts, se estaría en la zona del ión ferroso, lo que significa que en tales condiciones, el Fe metálico se ha ya en equilibrio con Fe^{+2} , como consecuencia de la oxidación. Si en el mismo sentido, cambiaran las características del potencial hasta adquirir valores cercanos a 1 Volt, la oxidación del metal llegaría hasta los iones Fe^{+3} , punto D. (zonas de corrosión)

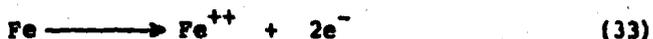
Por otra parte, el punto C, por ejemplo, con un potencial semejante al del A, pero con pH cercano a 11, representa una región de equilibrio Fe- $Fe(OH)_2$ de la interfase. (zona de pasivación)

La región donde se encuentra A, es una zona de inmunidad.

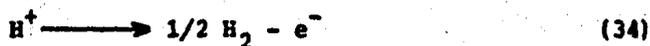
Es importante remarcar que estos diagramas nos dan información sobre los equilibrios que se establecen a un pH y un potencial dado, pero nunca puede ser usado para predecir velocidades o cinéticas de reacciones de corrosión.

1.10 Corrosión del Hierro y Acero

La teoría electroquímica muestra la corrosión como una red de pilas galvánicas en corto circuito sobre la superficie del metal.¹ Los iones del metal se disuelven en las áreas anódicas en cantidades equivalentes a las reacciones de las áreas catódicas. En las áreas anódicas tiene lugar la siguiente reacción:



Esta reacción es rápida en casi todos los medios, como se muestra por la pérdida de la polarización pronunciada cuando se hace al hierro ánodo empleando una corriente externa. Cuando el hierro se corroe, la velocidad está controlada usualmente por la reacción catódica, que en general es mucho más lenta (control catódico). En soluciones desaeradas la reacción catódica es la siguiente:



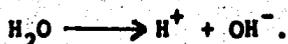
Esta reacción es bastante rápida en ácidos, pero es lenta en los medios alcalinos y en los acuosos neutros. Por ejemplo, la velocidad de corrosión del hierro en agua desaerada, a temperatura ambiente, es menor que 1 mdd. La velocidad del desprendimiento de hidrógeno a un pH específico depende de la presencia o ausencia en el metal de impurezas de baja sobretensión de H_2 . Con el hierro puro, la propia superficie del metal debe proporcionar las zonas de desprendimiento del H_2 , de aquí que el hierro de alta pureza continúa corroyéndose en ácidos, pero a

velocidad apreciablemente más baja que la del hierro comercial. La reacción catódica se puede acelerar por el oxígeno disuelto según la reacción siguiente, proceso que se denomina despolarización:



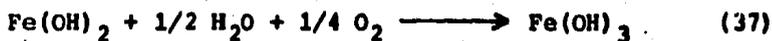
El oxígeno disuelto reacciona con los átomos de hidrógeno absorbido al azar sobre la superficie del hierro, independientemente de la presencia o ausencia de impurezas. La reacción de oxidación procede con la misma rapidez con la que el oxígeno alcanza la superficie del metal.

Sumando las ecuaciones (34) y (35) y utilizando la reacción



El óxido ferroso hidratado, $\text{FeO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, o hidróxido ferroso, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, compone la capa de la barrera de difusión próxima a la superficie del hierro a través de la cual tiene que difundirse el O_2 . El pH del $\text{Fe}(\text{OH})_2$ saturado es aproximado a 9.5 o sea que la superficie del hierro que se corroe en agua pura aerada es siempre alcalina. El color del $\text{Fe}(\text{OH})_2$, aunque blanco cuando es puro, es normalmente de color verde a negro verdoso debido a la oxidación incipiente que produce el aire. En la cara externa de la película de óxido, el acceso del oxígeno disuelto convierte al óxido ferroso en óxido férrico hidratado o hidróxido férrico,

de acuerdo con:



El óxido férrico hidratado es de color anaranjado a rojo oscuro y constituye la mayor parte del orín ordinario. Existe como $\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$ (Hematites) no magnético y $\text{Fe}_2\text{O}_3 \gamma$ magnético, la forma α tiene mayor energía libre negativa de formación (mayor estabilidad). El Fe(OH)_3 saturado tiene un pH casi neutro. Entre el Fe_2O_3 y FeO hidratado es frecuente que se forme una capa intermedia de color negro, de óxido ferroso-férrico hidratado magnético, de fórmula $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, según esto las películas de herrumbre u orín se componen, por lo general, de tres capas de óxidos de hierro en diferentes estados de oxidación.

1.11 Corrosión Marina

Desde el tiempo de los fenicios, griegos y romanos se conocía el ataque que producía el ambiente marino a los utensilios metálicos usados en sus barcos. Sin embargo, fue hasta la introducción del hierro y el acero como material de construcción de los barcos cuando el interés por la corrosión marina se incrementó. Las naciones marinas como Inglaterra realizan investigación marina continuamente desde la época de Humphrey Davy. Debido a su importancia cada vez más naciones llevan a cabo programas de investigación sobre corrosión marina. En los Estados Unidos de Norteamérica, los principales centros de investigación son los laboratorios de la Armada y los de la International Nickel Company.

El agua del mar natural es usualmente más corrosiva que el agua de mar sintética. Esto se debe principalmente a la presencia de microorganismos vivos que se pueden depositar en las superficies de los metales y juegan un papel importante en ataques locales en la superficie del metal.

1.11.1. Iones Corrosivos en Agua de Mar

El ión cloruro es probablemente el ión más agresivo de los iones presentes en el agua de mar en grandes cantidades. Su naturaleza corrosiva se debe probablemente a que es pequeño y puede penetrar rápidamente algunos tipos de películas protectoras de metales.

Además de los iones cloruro, los aniones más comunes en agua de mar son los sulfatos, bicarbonatos, bromuros y fluoruros. Lyman y Abel presentan un análisis típico de los constituyentes de mayor concentración en muestras aguas de mar en el norte del Océano Pacífico. El análisis se presenta en la tabla 1.1.

Tabla 1.1. Composición típica del agua de mar de una muestra del norte del Océano Pacífico

Cationes	%	Aniones	%
Na ⁺	1.056	Cl ⁻	1.898
Mg ⁺⁺	0.127	SO ₄ ⁻⁻	0.265
Ca ⁺⁺	0.040	HCO ₃ ⁻	0.014
K ⁺	0.038	Br ⁻	0.0065
Sr ⁺⁺	0.001	F ⁻	0.0001
	<hr/> 1.262		<hr/> 2.184
		H ₃ BO ₃ (sin disociar)	0.003
		Total:	3.4496

Las corrientes marinas que circulan en la superficie y en las profundidades del océano resultan en una circulación continua del agua de mar que mantiene la proporción relativa de las sales disueltas prácticamente igual en todo el mar, sin embargo, el contenido total de sal (salinidad) presenta variaciones notables en distintas zonas geográficas.

Los iones de gases halógenos, sin incluir al cloro, están presentes solo en pequeñas cantidades, y su efecto corrosivo se ve enmascarado por el alto contenido del ión cloruro.

Otro ión que también contribuye al efecto corrosivo es el ión sulfato, aunque su contribución sea menor que el del ión cloruro.

La presencia de iones bicarbonato en el agua de mar promueven el ataque en varios metales al depositarse en la superficie del metal en forma de escamas. El pH del agua de mar normalmente varía entre 7.5 y 8.2, lo que indica un ligero exceso de iones hidroxilo.

El contenido de oxígeno varía con la profundidad. En la superficie el agua de mar se encuentra normalmente saturada de oxígeno. En las profundidades, las corrientes frías que se originan en el Ártico y que fluyen hacia el Ecuador tienen un alto contenido de oxígeno. A profundidades intermedias, el material orgánico consume el oxígeno disponible.

1.11.2 Conductancia y concentración salina

La corrosión es un proceso de tipo electrolítico, por lo tanto se ve influenciado fuertemente por la conductividad de la solución. El agua de mar es un buen electrolito, por lo tanto no es sorprendente que sea un medio corrosivo. La figura 1.10 nos muestra que la resistividad del agua de mar es relativamente bajo a temperaturas normales. Sin embargo, se observa también que si el agua de mar se diluye (lo que ocurre en las proximidades de los ríos) la resistividad se incrementa marcadamente. De acuerdo a esto la corrosión puede esperarse que sea menor en las vecindades de los ríos. Actualmente el efecto de variar la salinidad se encuentra interrelacionada con algunas de las otras variables, especialmente con la solubilidad del oxígeno.

1.11.3 Oxígeno y temperatura

De los factores ambientales, el oxígeno es uno de los más importantes. Afecta las reacciones de corrosión despolarizando las áreas catódicas y cambiando el potencial de las celdas de corrosión.

Al incrementarse la temperatura normalmente se incrementa la velocidad de las reacciones químicas. Por lo tanto al inrementarse la temperatura se espera que se incremente la velocidad de corrosión. Esto es cierto hasta cierto punto, ya que al in-crementarse la temperatura disminuye la solubilidad del oxígeno,

y una baja concentración de oxígeno tiende a retardar la reacción. Para metales como el acero el agua de mar cruda es más corrosiva que agua de mar desaerada.

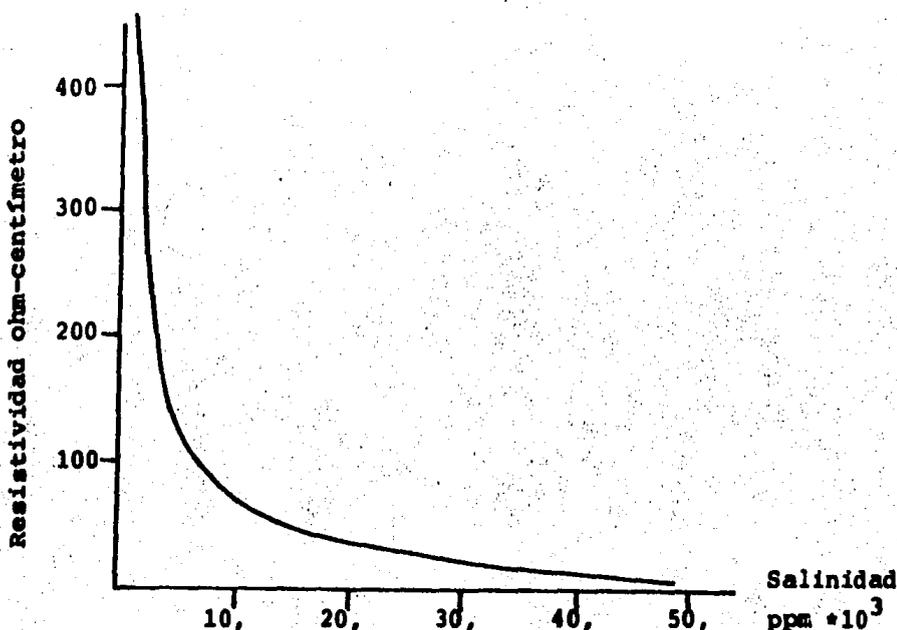


Fig. 1.10 Variación de la resistividad con respecto a la salinidad a 15°C.

1.11.4 Efectos biológicos

La principal diferencia entre el agua de mar natural y el agua de mar sintética es la presencia de materia orgánica en la primera.

Las superficies de los metales expuestos al agua de mar natural se incrustan de organismos vivos o de sus productos de descomposición, especialmente en épocas de reproducción. Estas adherencias

generan ataques localizados en la superficie del metal. Por ejemplo, si un organismo vivo se adhiere a una superficie de acero inoxidable se formará una celda de aereación diferencial. Los fenómenos de picado son tan intensos que pueden perforar el metal completamente en un lapso de tiempo relativamente corto.

Estos efectos de adherencia de organismos a la superficie del metal son muy importantes, ya que aún si mueren sus cuerpos pueden continuar adheridos a la superficie del metal y seguir generando los procesos corrosivos.

De lo anterior pueden concluirse dos aspectos muy importantes del comportamiento de los metales frente a la corrosión en agua de mar:

1. A pesar de que existe variación de temperatura, salinidad y el contenido de microorganismos vivos en el agua de mar para distintos puntos geográficos del planeta, la velocidad de ataque de los metales, especialmente el acero, es la misma prácticamente en todos los puntos geográficos del planeta.
2. La resistencia a la corrosión de los metales en agua de mar natural no puede simularse con resultados obtenidos con agua de mar sintética en los laboratorios.

La contaminación del agua de mar altera o puede alterar:

- El pH
- Cambiar la vida marina presente.

- Disminuir la cantidad de oxígeno disuelto
- Alterar el balance químico del agua.

Normalmente el agua de mar contaminada es más agresiva para varios metales. Se deben realizar pruebas especiales para encontrar qué metal puede usar en cada caso específico de agua contaminada. Los sulfuros, normalmente presentes en el agua contaminada favorecen la corrosión de los metales tanto ferrosos como no ferrosos.

1.11.5 Corrosión de acero en agua de mar

Por su bajo costo en comparación con otros metales el acero es uno de los materiales más empleados en la construcción de plantas que manejan agua de mar así como en la construcción de barcos

Para el acero inmerso en agua de mar la velocidad de ataque, si este es uniforme es aproximadamente de 5 mils/año. Se ha observado que este ataque mantiene una relación lineal con respecto al tiempo y que continúa a una velocidad uniforme independientemente de que se acumulen productos de corrosión o que crezcan organismos en la superficie.

Sin embargo, uno de los principales problemas del acero en agua de mar es que se presentan procesos de picado en el metal. Se han reportado velocidades de penetración de hasta 15 mils/año. La presencia de escamas en la superficie del acero, sobre todo

si cubren grandes áreas, incrementan la velocidad de penetración hasta 20 mils/año ó más. Esto se debe a que las escamas actúan como grandes cátodos comparados con las pequeñas zonas anódicas.

CAPITULO II

"INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE FLUJO DEL AGUA DE MAR EN LOS PROCESOS CORROSIVOS"

Introducción

La velocidad de flujo de un electrolito nos produce distintos efectos en la velocidad de corrosión de un metal. Por norma general, un incremento en la velocidad de flujo nos produce un incremento en la velocidad de corrosión del metal. Pero esto no es igual para todos los casos, ya que puede presentarse el efecto contrario.

Generalmente el movimiento del electrolito nos incrementa la pérdida de peso del metal al facilitar el acceso de los agentes corrosivos a la superficie del metal. Esto se debe a que la velocidad del electrolito afecta los espesores de las capas de transferencia de masa y de transferencia hidrodinámica volviéndolas más delgadas, lo que permite un más fácil acceso a la superficie del metal. Sin embargo, la velocidad también puede disminuir la corrosión al reponer inhibidores de corrosión en zonas agotadas, como son grietas y hendeduras.

A altas velocidades las propiedades de los productos de corrosión pueden cambiar resultando en películas superficiales más protectoras. Sin embargo a altas velocidades la erosión mecánica se vuelve un factor importante.

2.1 Relación entre la velocidad y factores que afectan la corrosión

De los factores que afectan a la corrosión los que sufren una alteración más sensible son: la concentración del oxígeno disuelto y la composición intrínseca de la solución.

Al incrementarse la velocidad del medio, una mayor cantidad de oxígeno se encuentra disponible para las reacciones de corrosión. Sin embargo, el oxígeno no se distribuye necesariamente en una forma homogénea. Variaciones locales en la concentración de oxígeno nos darán como resultado celdas de concentración que favorecerán los procesos de picado. Estas variaciones nos pueden causar depósitos en la superficie del metal, que a su vez nos generarán turbulencias locales, dan lugar a que se formen pilas de aereación diferencial.

La composición intrínseca de la solución varía al existir movimiento que nos puede eliminar agentes corrosivos si estos no son repuestos, también nos puede ayudar a que exista una distribución más uniforme de inhibidores si estos se encuentran presentes en la solución.

Otro factor importante que altera la velocidad es la adheribilidad de los productos de corrosión a la superficie del metal. A altas velocidades existe una gran cantidad de oxígeno disponible, y en el caso específico del hierro, el hidróxido de hierro generado se precipita en contacto íntimo con la superficie del metal

generando una barrera protectora, en cambio a bajas velocidades el hidróxido de fierro generado más lejos de la superficie del metal es arrastrado y no forma una capa protectora en la superficie del metal.

Debido a que cada metal presenta comportamientos distintos con respecto a la velocidad se han hecho diversos estudios que han dado resultados muy interesantes. Los estudios realizados por Danek⁸ en diversos metales y aleaciones dieron como resultado que de acuerdo a su comportamiento podían ser clasificados en tres diferentes grupos. Cada grupo presentó una capa de protección, característica que presentaba distintas respuestas a la variación de velocidad de flujo del agua de mar.

El primer grupo generaba películas superficiales de óxido muy tenaces, y por lo tanto muy protectoras. Las aleaciones de titanio y una de Ni-Cr-Mo se encuentran en esta categoría.

El segundo grupo presentó también una película de óxido muy protectora y presentó una excelente resistencia a la corrosión a velocidades intermedias y altas. Sin embargo a bajas velocidades donde es posible que haya depósitos de arena y otras impurezas los fenómenos de picado y corrosión en zonas ocultas se volvieron un factor importante. La mayoría de los aceros inoxidables y las aleaciones de níquel se encuentran en esta categoría.

El tercer grupo mostró excelente resistencia a la corrosión a bajas velocidades, pero a velocidades intermedias y altas presenta fallas debido a procesos de erosión-corrosión. A estas velocidades las películas de óxido que son protectoras son removidas de la superficie del metal. Las aleaciones de cobre presentan este comportamiento característico.

2.2 Capas de transferencia hidrodinámica y de transferencia de masa

El concepto de capa de transferencia hidrodinámica introducido por Prandtl,^{9,10} asume que la región inmediatamente adyacente a un cuerpo sumergido en un fluido en movimiento, se encuentra a una velocidad prácticamente nula. Se puede definir la capa de transferencia hidrodinámica como la región en la que la velocidad del fluido cambia de su valor en el seno del líquido a cero en la superficie del cuerpo. El espesor de la capa de transferencia hidrodinámica se puede definir como la distancia a la superficie del cuerpo en la cual, el valor de la velocidad disminuye al 1% de su valor original.

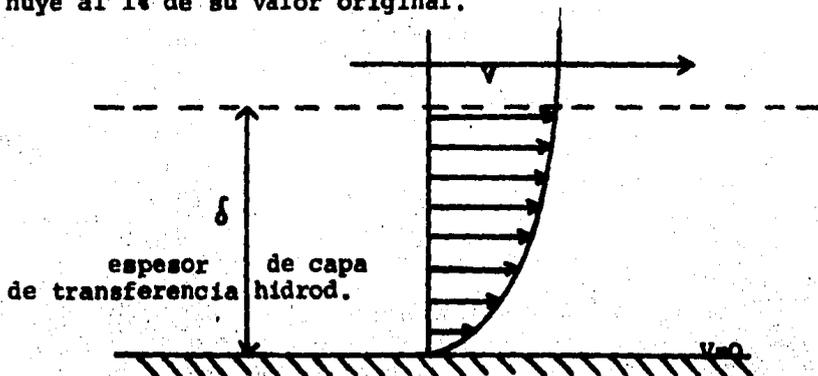


Fig. 2.1 Capa de transferencia hidrodinámica

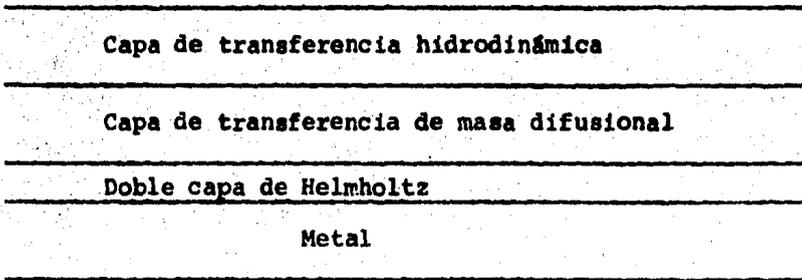
La capa de transferencia de masa difusional es aquella en la que la transferencia de masa se lleva exclusivamente por el mecanismo de difusión.

El espesor de estas capas no solo es función de la velocidad si no también de la geometría del cuerpo que se esté manejando. Por lo tanto, esta es otra variable que debe tomarse en cuenta al diseñarse un experimento.

La figura 2.2 nos muestra un esquema de estas capas así como el de la doble capa iónica.

Fig. 2.2 Esquema de capas de transferencia hidrodinámica, de masa y doble capa

Agua de mar en movimiento



Existen varios modelos propuestos para la doble capa iónica¹¹.

2.2.1 Modelo de Helmholtz

La interfase entre un electrodo metálico y una solución acuosa de un electrolito se comporta como un capacitor eléctrico capaz

de almacenar cargas eléctricas. Esto fue visualizado por Helmholtz que propuso un modelo para la interfase, en el cual el exceso de carga del metal se encuentra localizado en la superficie y existe un plano paralelo de iones de carga contraria a los de la superficie del metal, y muy cerca a la superficie del mismo. Este es el modelo de Helmholtz del capacitor de placas paralelas para la doble capa iónica.

La capacitancia por unidad de área para la doble capa de Helmholtz se puede calcular por medio de la ecuación

$$C_H = \frac{\epsilon}{d} \quad (38)$$

donde ϵ es la constante dieléctrica y d es el espesor de la doble capa, esto es la distancia efectiva entre las dos placas del capacitor. Sin embargo este modelo no toma en cuenta la influencia del potencial y de la concentración de la solución en la capacitancia medida.

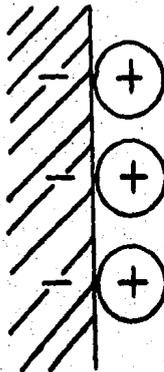


Fig. 2.3 Modelo de Helmholtz

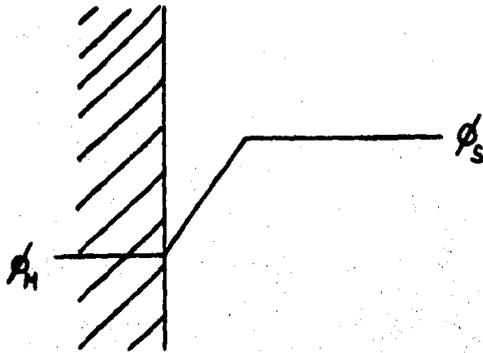


Fig. 2.4 Perfil de potenciales correspondiente al modelo de Helmholtz

2.2.2 Modelo de Gouy-Chapman

Un modelo diferente en el que la dependencia de la capacitancia medida con respecto al potencial y la concentración del electrolito si son tomados en cuenta fueron desarrollados por Gouy y Chapman independientemente. Este modelo se conoce como el modelo de doble capa de difusión.

A un exceso de carga en la superficie del metal siempre se asocia un campo eléctrico en la interfase. Una carga positiva en el electrodo atrae los iones negativos de la solución y repele a los iones positivos. Desde el punto de vista de Gouy y Chapman la doble capa de Helmholtz no se forma debido a que la interacción electrostática entre el campo y las cargas de los iones se ve neutralizado por movimientos generados al azar que tienden a equilibrar la concentración en toda la solución.

Las relaciones planteadas por Gouy y Chapman entre el exceso de carga en la superficie del metal q_M , la capacitancia C_G , de la doble capa y el potencial ϕ_0 en el límite de la doble capa difusional son las siguientes:

$$q_M = \left[\frac{2kT}{\pi} \right]^{1/2} C^{1/2} \sinh \left[\frac{ze_0 \phi_0}{2kT} \right] \quad (39)$$

$$C_G = \left[\frac{z^2 e^2 \epsilon}{2 \pi kT} \right]^{1/2} C^{1/2} \cosh \left[\frac{ze_0 \phi_0}{2kT} \right] \quad (40)$$

Gouy y Chapman identificaron el potencial ϕ_0 con el potencial ϕ_M en la superficie del metal. Esto es equivalente a asumir que los iones pueden ser considerados como cargas puntuales.

El modelo de Gouy-Chapman es un gran avance con respecto al modelo de Helmholtz en que la dependencia de la capacitancia de la doble capa se calcula con la ecuación anterior en la cual ya se incluyen términos de concentración y potencial. Sin embargo, los resultados obtenidos y las predicciones teóricas con este modelo aún presentan discrepancias, excepto para soluciones muy diluidas. La variación con el potencial no sigue la función del coseno hiperbólico excepto para soluciones muy diluidas o potenciales muy cerca del potencial de carga cero. (El potencial de carga cero, E_z , es una cantidad importante característica del material del electrodo y en cierto grado de los componentes de la solución. Está definido como el potencial al cual $q_M = 0$ en un sistema dado).

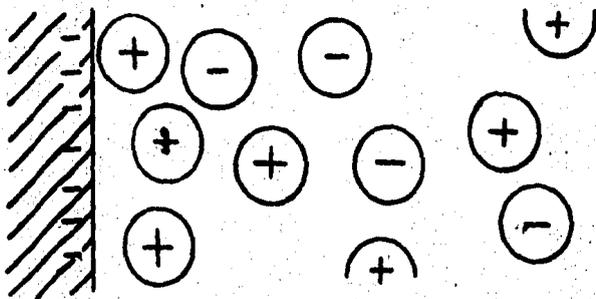


Fig. 2.5 Modelo de Gouy-Chapman

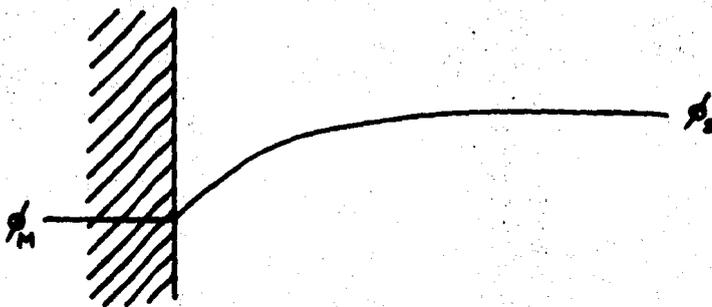


Fig. 2.6 Perfil de potenciales correspondiente al modelo de Gouy-Chapman

2.2.3 Modelo de Stern

Una combinación de los modelos anteriores fue propuesta por Stern como una forma más realista para describir la situación física de la interfase. Esto pudo haberse deducido del modelo de Gouy-Chapman si se hubiera considerado que los iones tienen un tamaño finito y tiene una distancia mínima de acercamiento a donde el potencial $\phi_0 = \phi_a < \phi_M$.

El modelo de Stern considera que dos capacitores están contribuyendo a la capacitancia total de la interfase. Uno, C_H , de la doble capa de Helmholtz y el otro C_G , de la capa difusional. Dado que las dos regiones son consecutivas en el espacio, las dos capacitancias actúan en serie, y la capacitancia total está dada por

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_G} \quad (41)$$

Este resultado es muy significativo, ya que nos muestra que la contribución más baja de las dos capacitancias va a predominar en la determinación de la capacitancia total. Si se consideran las ecuaciones del modelo de Gouy-Chapman podemos que C_G predomina para soluciones muy diluidas y para potenciales en la vecindad del potencial de carga cero donde q_M y ϕ_a tienen valores muy bajos.

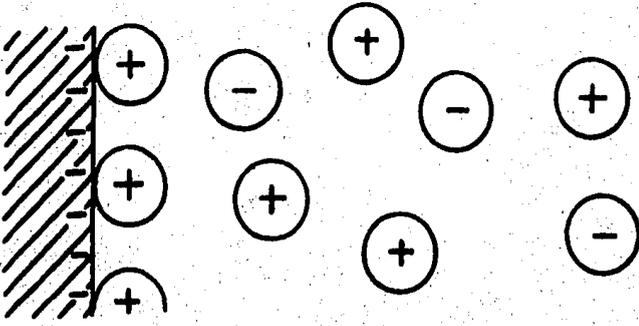


Fig. 2.7 Modelo de Stern

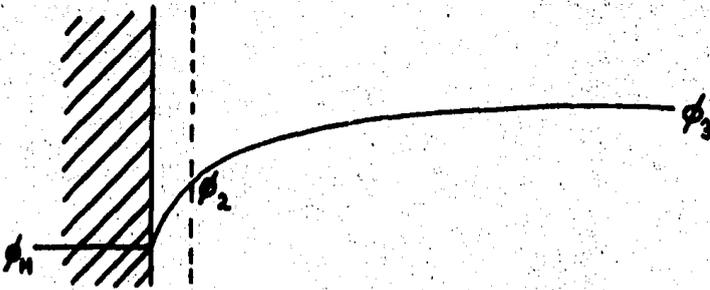


Fig. 2.8 Perfil de potenciales correspondiente al modelo de Stern

2.3 Influencia de la velocidad en los fenómenos de polarización

Cuando se agita una solución electrolítica dentro de un proceso electroquímico la polarización por activación prácticamente no sufre alteración, en cambio la polarización por concentración disminuye notablemente.

Al suponer la migración iónica desde o hacia la superficie de un electrodo se obtiene que los equivalente transportados por segundo y por cm^2 , están dados por la ley de Fick, cuya ecuación es

$$\frac{d}{dt} \frac{Eg}{\delta} = D \times \frac{\Delta C}{\delta} \quad (42)$$

donde D = coeficiente de difusión (cm^2/seg)

ΔC = diferencia de concentraciones entre el seno del líquido y la superficie del metal (equivalentes/ml)

δ = Espesor de la capa de transferencia

D es función de la concentración y otros factores, es altamente influenciado por la agitación y está afectado por $D^{0.25}$.

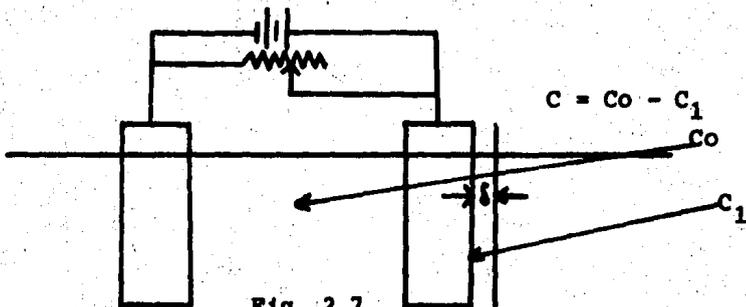


Fig. 2.7

Por otra parte si la densidad de corriente en flujo se relaciona con la migración iónica:

$$i = F \times \frac{d}{dt} \text{Eq} \quad (i) = \text{Amps/cm}^2 \quad (43)$$

donde $F =$ constante de Faraday $= 96500$ coulombs/eq.

Sustituyendo la ecuación (42) en la ecuación (43) y reordenando se obtiene

$$\frac{i}{F} = D \times \frac{\Delta C}{\delta} \quad (44)$$

Esta ecuación nos establece la relación existente entre i y δ , al analizarla se observa que al disminuir el espesor de δ , aumenta la intensidad de la corriente en flujo i .

El símil eléctrico de la capa límite es complejo, los modelos propuestos ya se analizaron en la sección anterior. Para fines de esta deducción entre la corriente y la resistencia se usa un símil simplificado que representa la resistencia total entre electrodos R_T , como la suma de

$$R_T = r_{pc} + R_{sol} + r_{pa} \quad (45)$$

donde r_{pc} = resistencia de polarización catódica

R_{sol} = resistencia de la masa de la solución

r_{pa} = resistencia de polarización anódica

Así mismo la resistencia eléctrica de la capa límite, en cada caso está dada por la relación

$$r_p = \rho \times \frac{\delta}{A} \quad (46)$$

$$\delta = r_p \times \frac{A}{\rho} \quad (47)$$

donde r_p = resistencia de polarización

ρ = resistencia específica del medio

δ = espesor de la capa límite

A = área seccional

Al analizar la ecuación (47) se observa que la resistencia a la polarización r_p es directamente proporcional al espesor de la capa δ , por lo tanto

$$\frac{i}{V} = D \times \Delta C \times \rho \times \frac{1}{Ar_p} \quad (48)$$

Esta ecuación confirma la proporcionalidad inversa entre i y la resistencia r_p .

Al analizar la influencia de la velocidad en los factores que afectan la corrosión se puede concluir que es distinta para cada metal y medio ambiente que se maneje, por lo tanto es necesario hacer un estudio para cada sistema en particular.

CAPITULO III
"TRABAJO EXPERIMENTAL"

Introducción

El trabajo experimental se diseñó de tal forma que los valores de potencial medido en función del tiempo, sean significativos para poder hacer un análisis posterior de cómo influye la velocidad en ellos.

3.1 Trabajo experimental

En la figura 3.1 se ilustra un esquema del sistema experimental empleado.

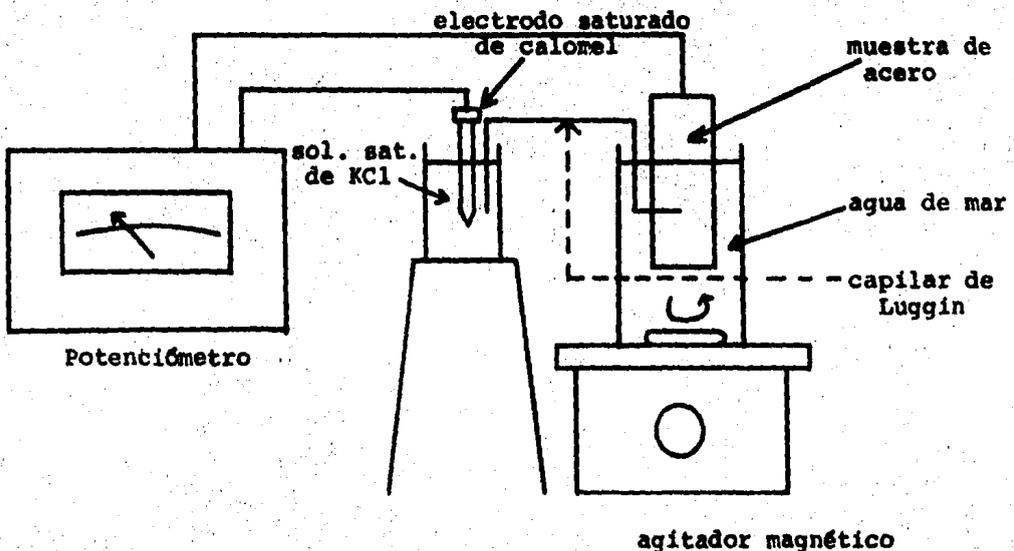


Fig. 3.1 Arreglo experimental empleado

El sistema consta de un recipiente para agua de mar con una capacidad de 1 litro, un agitador magnético PC-353, un potenciómetro, marca Perkin-Elmer Coleman 80, con escalas graduadas para medir pH y potenciales, un electrodo de calomel saturado como electrodo de referencia, un recipiente para solución saturada de KCl con una capacidad de 100 ml, un puente salino de KCl, KNO_3 (capilar de Luggin). El sistema cuenta también con un soporte para fijar las muestras de metal sujeto a prueba.

Antes de trabajar con este sistema experimental, fue necesario realizar varios preparativos. Se prepararon soluciones de KCl saturado y de KCl, KNO_3 en agar-agar, esta última para la elaboración de puentes salinos. También se preparó sustituto de agua de mar según normas ASTM-D1141-75.

Las piezas metálicas usadas fueron sometidas a una limpieza mecánica ^{13,14} para retirar la capa de óxido que existía en la superficie del metal, así como para obtener una superficie lisa y uniforme. Posteriormente a ser limpiadas, las piezas metálicas fueron cubiertas con grasa para evitar el contacto directo del aire con la superficie expuesta del metal hasta el momento de llevarse a cabo las corridas experimentales. Las dimensiones de las piezas metálicas de forma rectangular fueron de 10 cm de largo, 4 cm de ancho y 1 cm de espesor. La composición de los aceros empleados se indican en la tabla 3.2.

Para poder conocer la velocidad a que se efectuaron los experimentos

fue necesario calibrar el agitador magnético, determinando las revoluciones por minuto del agitador por medio de un tacómetro. Al conocer las RPM podemos estimar la velocidad del electrolito en que se encuentra la pieza metálica.

También se determinó el pH del sustituto de agua de mar. Para esto fue necesario calibrar antes el potenciómetro por medio de una solución Buffer de pH conocido. El pH del sustituto del

Tabla 3.1

Composición del agua de mar según normas ASTM-D1141-75

Sal	Conc. (g/l)
NaCl	24.53
MgCl ₂	5.20
Na ₂ SO ₄	4.09
CaCl ₂	1.16
KCl	0.685
NaHCO ₃	0.201
KBr	0.101
H ₃ BO ₃	0.027
SrCl ₂	0.025
NaF	0.003
Ba(NO ₃) ₂	9.94 x 10 ⁻⁵
Mn(NO ₃) ₂	3.4 x 10 ⁻⁵
Cu(NO ₃) ₂	3.08 x 10 ⁻⁵
Zn(NO ₃) ₂	1.51 x 10 ⁻⁵
Pb(NO ₃) ₂	6.6 x 10 ⁻⁶
Ag ₂ (NO ₃) ₂	4.9 x 10 ⁻⁷

agua de mar se determinó antes, durante y después de las corridas experimentales.

Tabla 3.2

Composición química de las muestras de acero empleadas

Acero	C	Mn	Si	P (max)	S (max)	Cr (max)	Ni (max)	Mo (max)
1010 lingote	.08-.13	.3-.6	.15-.3	.04	.04	0.4	0.4	0.1
AT-101	.4-.45	.6-.9	.4-.6	.03	.03	-	-	-

3.2 Corridas experimentales

El recipiente de un litro se llenaba hasta un volumen de 500 ml con sustituto de agua de mar. El recipiente para la solución saturada de KCl se llenaba hasta un volumen de 100 ml. Antes de colocar la probeta metálica en su sitio ésta se desengrasaba en baños de tricloroetileno. Una vez colocada la probeta metálica en su sitio se ajustaba el agitador magnético a la velocidad seleccionada y se tomaba el valor de potencial inicial. Se tomaban lecturas de cada minuto durante los 10 primeros minutos, posteriormente se hacían determinaciones cada 10 minutos hasta los 90 minutos, después cada 30 minutos hasta completar un total de 6 horas.

Las velocidades a las que se llevaron a cabo las corrientes fueron 0, 3.93, 4.45, 4.97 y 5.5 m/seg.

La temperatura de experimentación fue de $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. El pH de las soluciones varió entre un rango de 8.6 a 9.2 durante el tiempo de experimentación.

CAPITULO IV

"ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS"

Introducción

Uno de los principales problemas en los estudios de corrosión en general, y de los estudios de corrosión donde se estudia la influencia de la velocidad en particular, es la dificultad de correlacionar los datos obtenidos por diferentes autores. Estas diferencias en los datos no solo son función del tiempo y condiciones de experimentación, composición y tratamiento térmico del metal o aleación sujeto a prueba, sino también del tipo de pruebas empleadas. Sin embargo, los metales presentan una similitud en su comportamiento frente a la corrosión y si se puede hacer una comparación cualitativa.

4.1 Análisis de resultados y conclusiones

Al observar las gráficas elaboradas con los datos obtenidos de las corridas experimentales observamos que, independientemente de la velocidad empleada, los potenciales medidos varían al principio notoriamente, sin embargo a medida que transcurre el tiempo las variaciones son menores hasta que el valor de potencial prácticamente no varía.

Las gráficas 4.1 a 4.5 son para el acero tipo 1010 lingote. Al analizarlas observamos que a medida que la velocidad aumenta el metal alcanza más rápidamente un potencial de equilibrio que

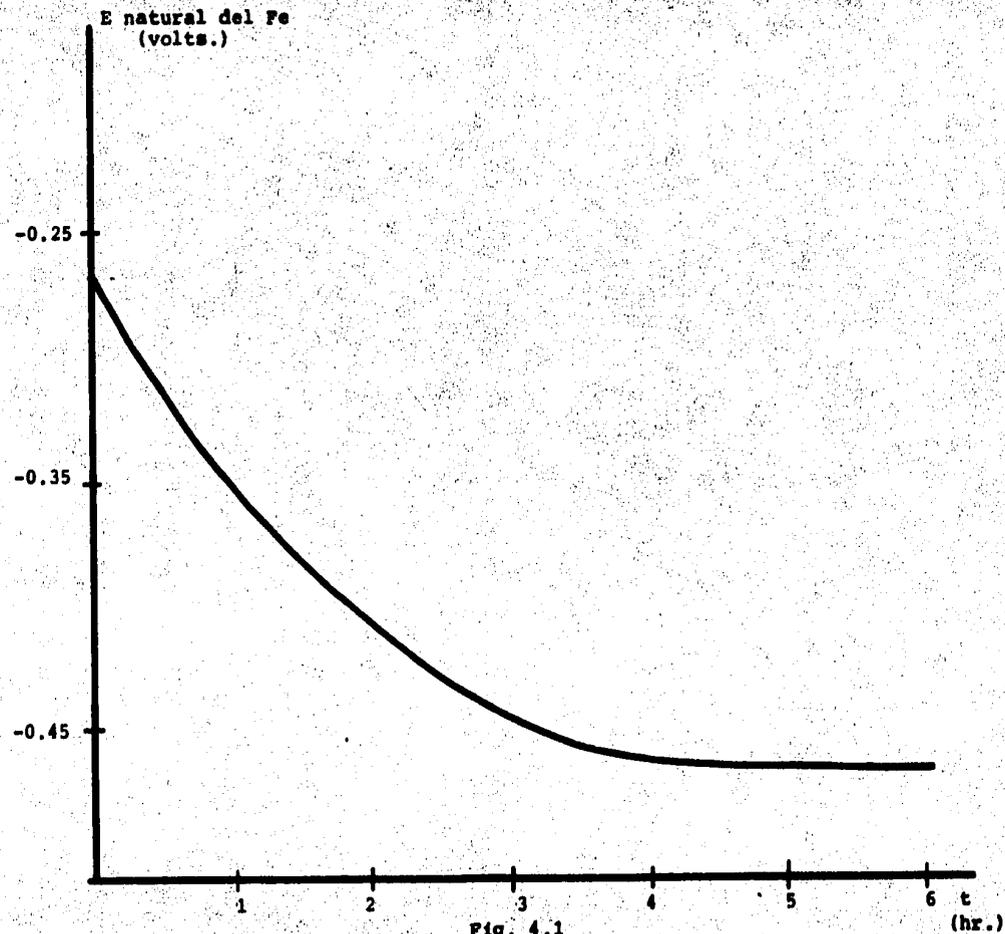


Fig. 4.1

Acero 1010 lingote $V = 3.93$ m/seg.

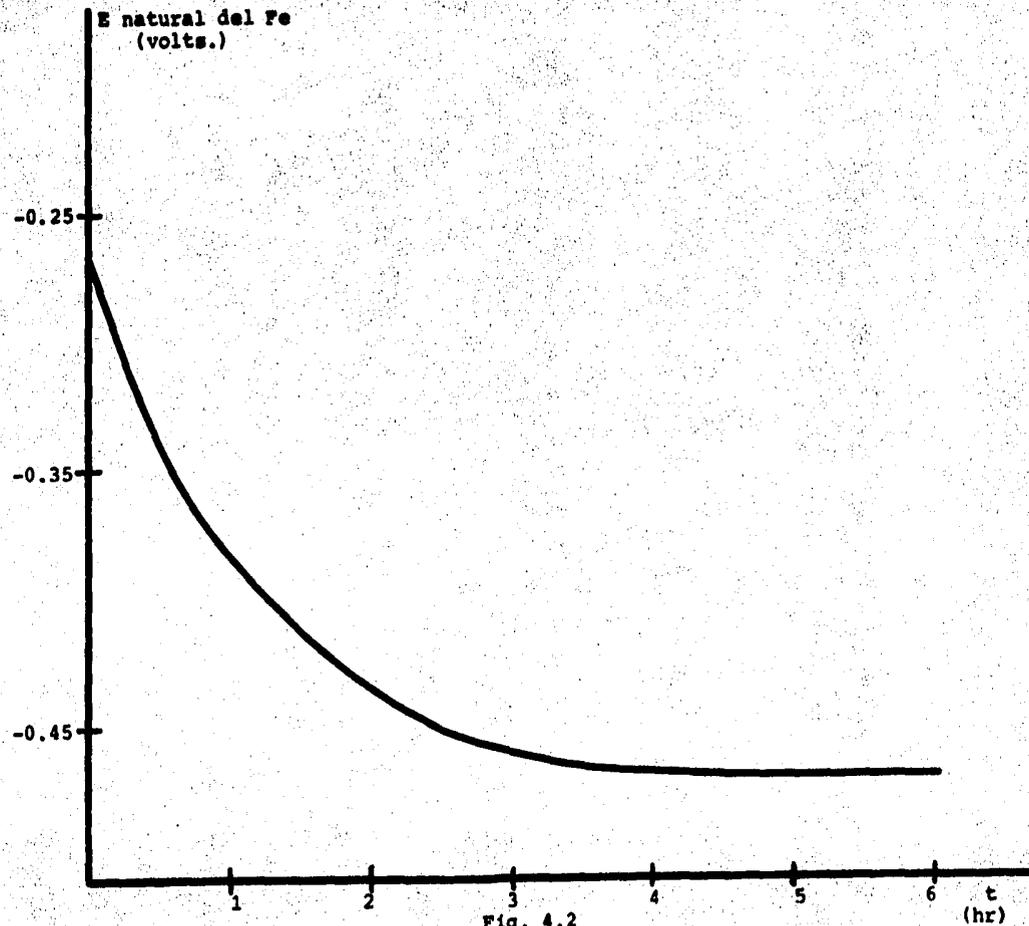


Fig. 4.2

Acero 1010 lingote $V = 4.45$ m/seg.

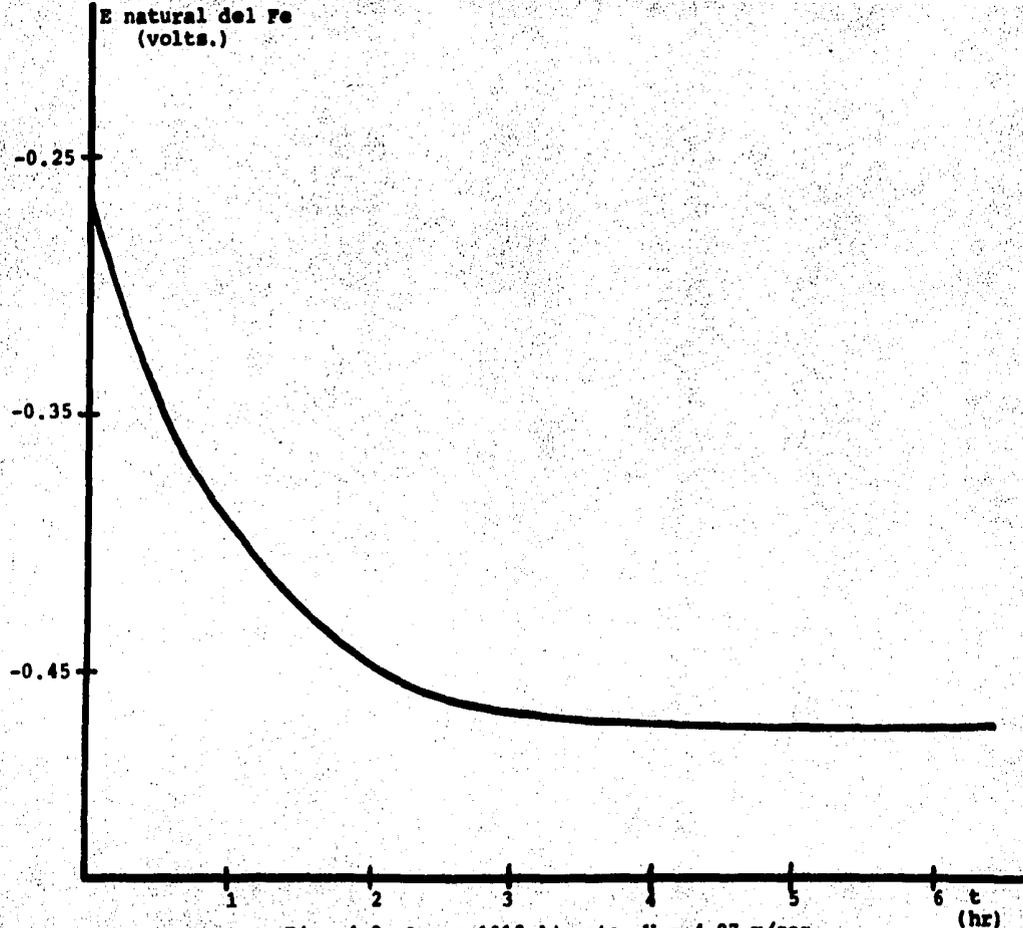


Fig. 4.3 Acero 1010 lingote $V = 4.97$ m/seg.

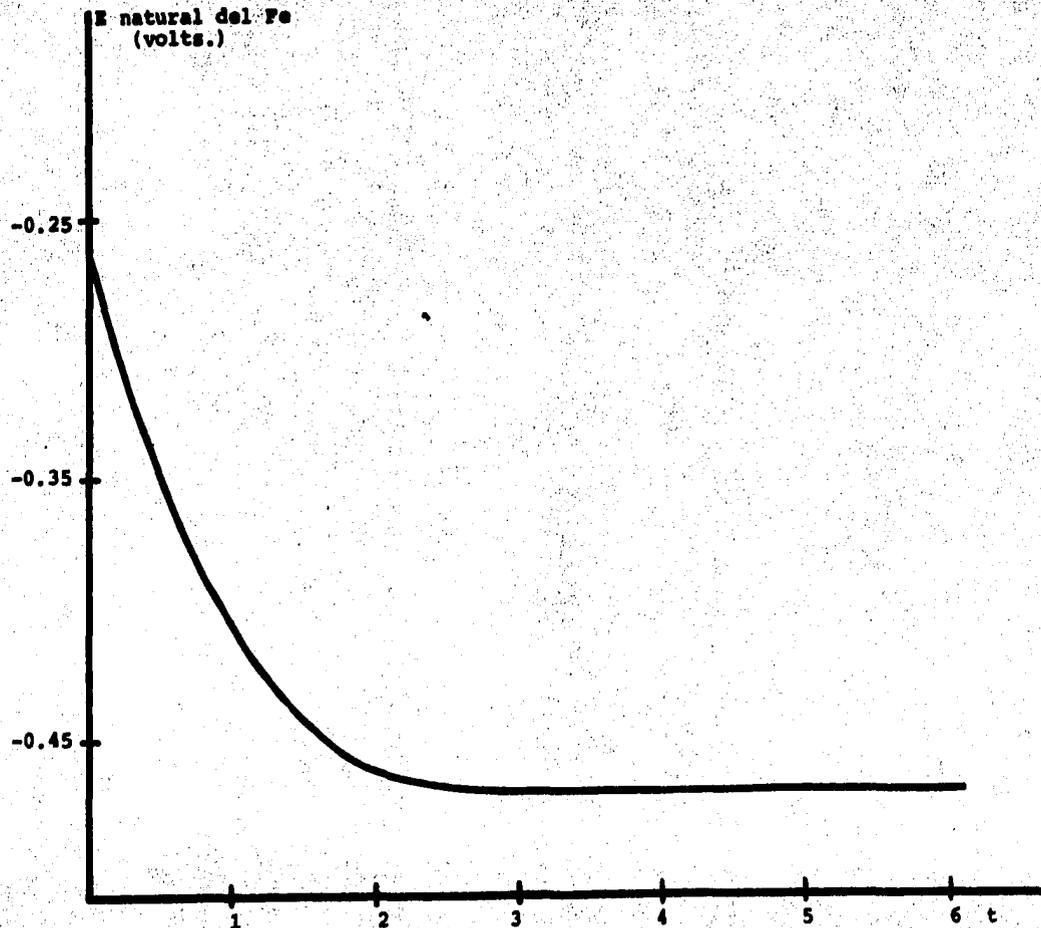
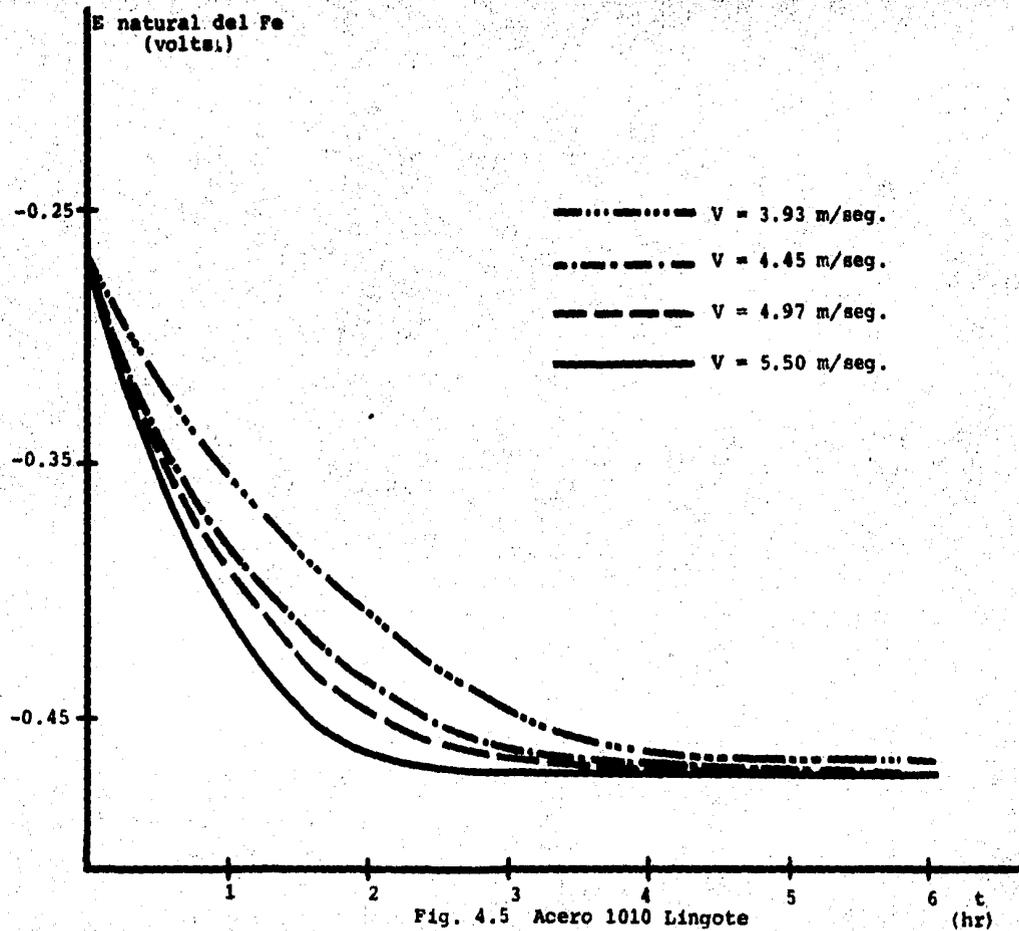


Fig. 4.4. Acero 1010 lingote $V = 5.50$ m/seg. (hr)



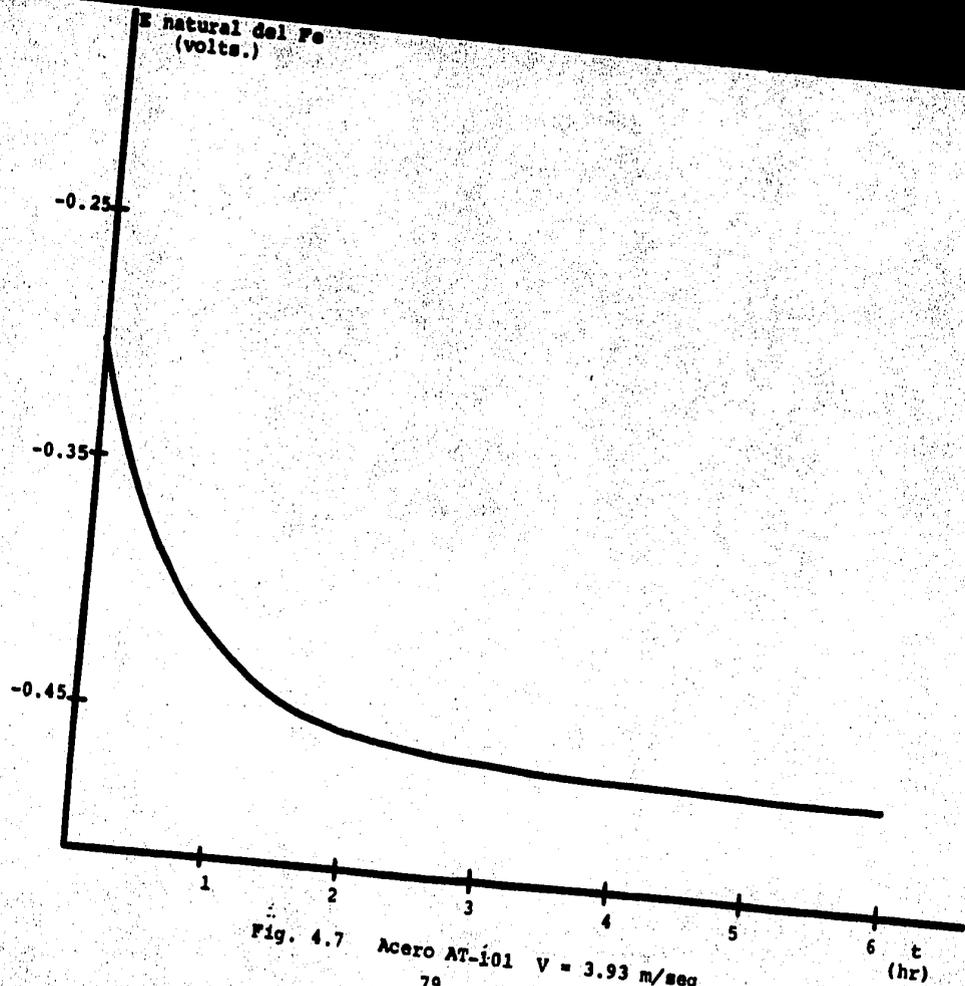


Fig. 4.7 Acero AT-101 $V = 3.93$ m/seg

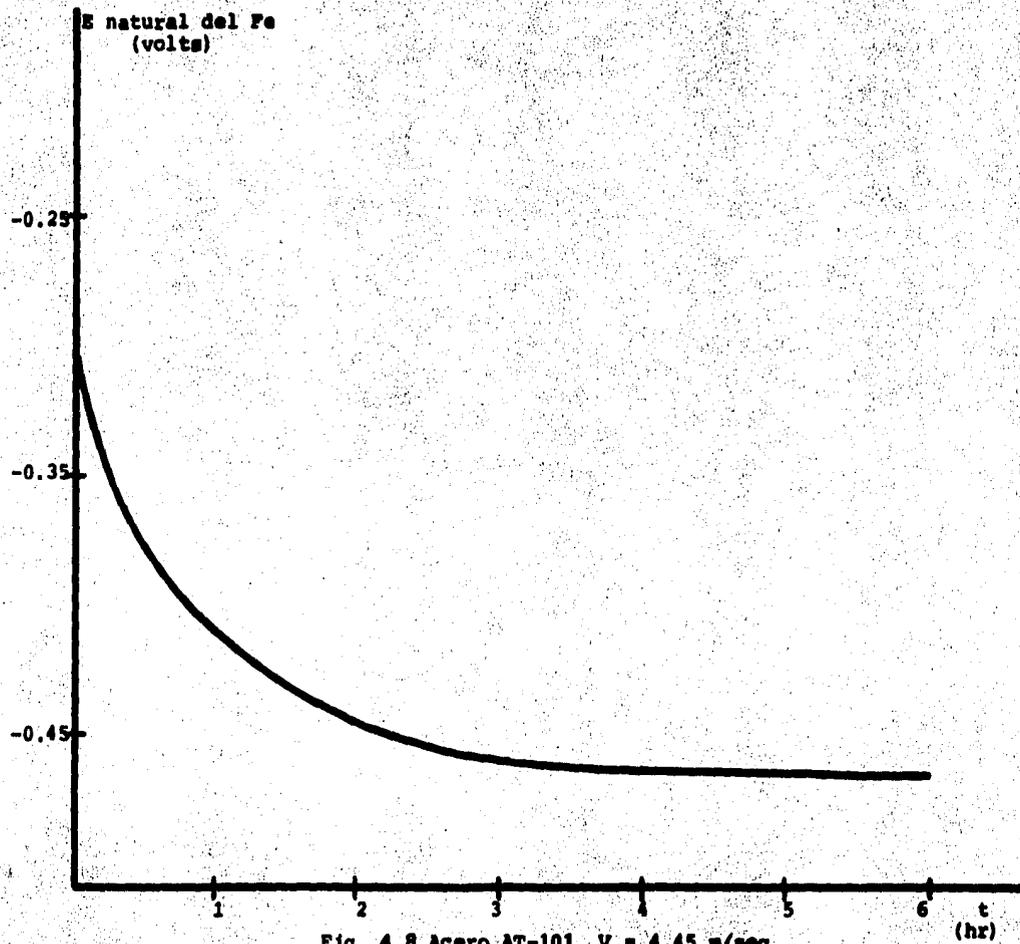


Fig. 4.8 Acero AT-101 $V = 4.45$ m/sec

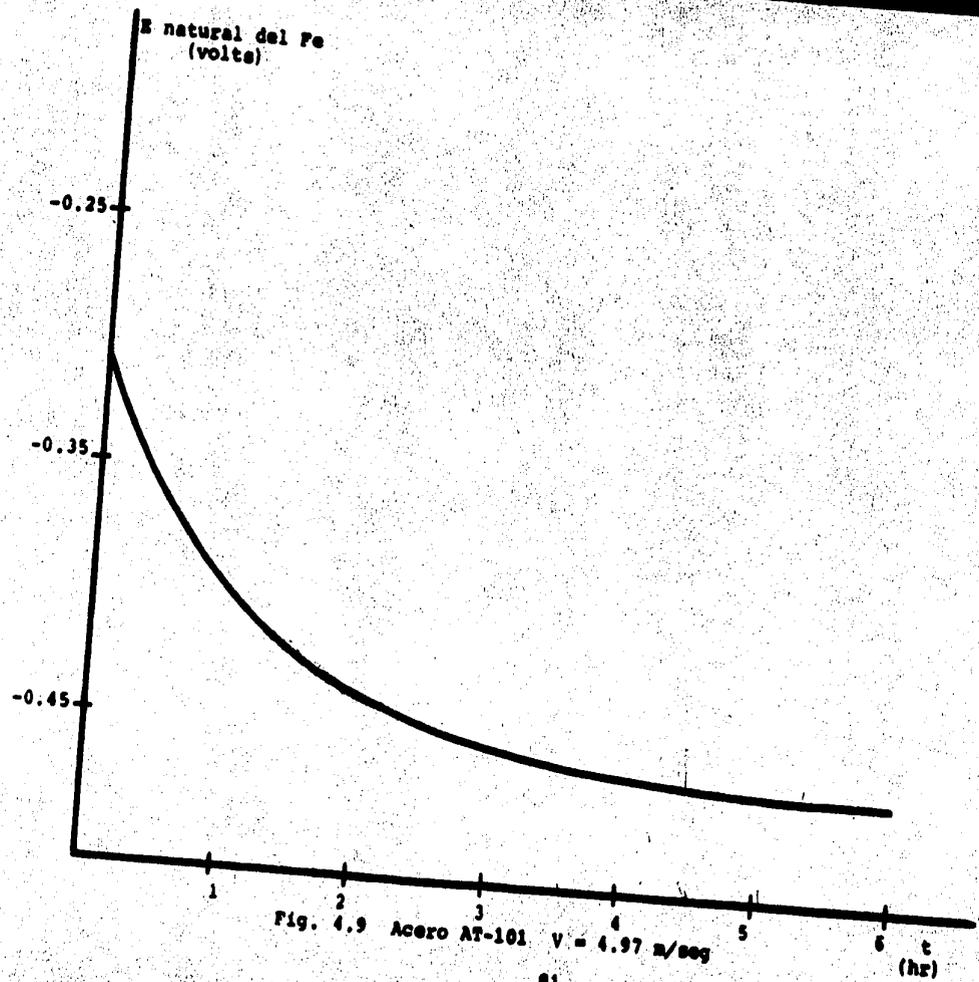


Fig. 4.9 Acero AT-101 $v = 4.97$ m/sec

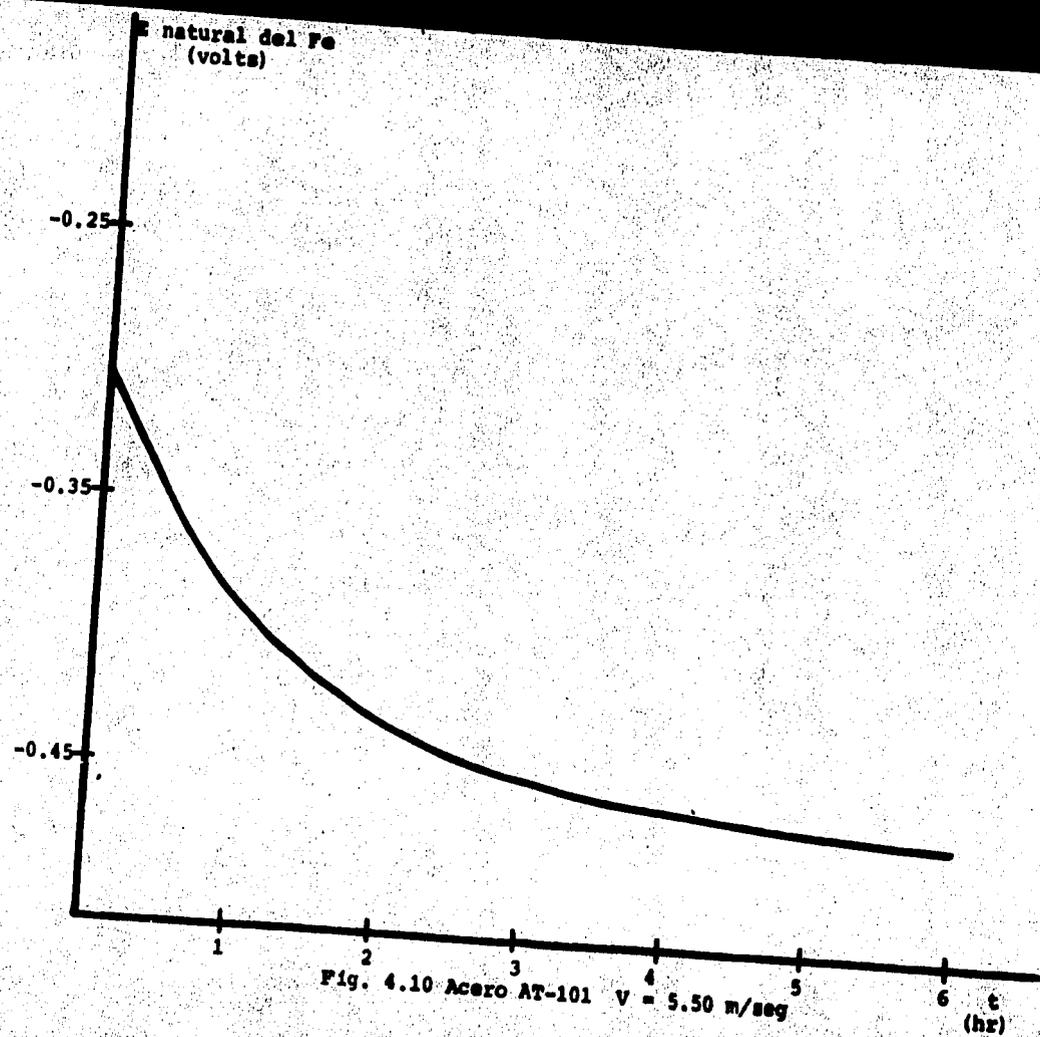


Fig. 4.10 Acero AT-101 $v = 5.50$ m/seg

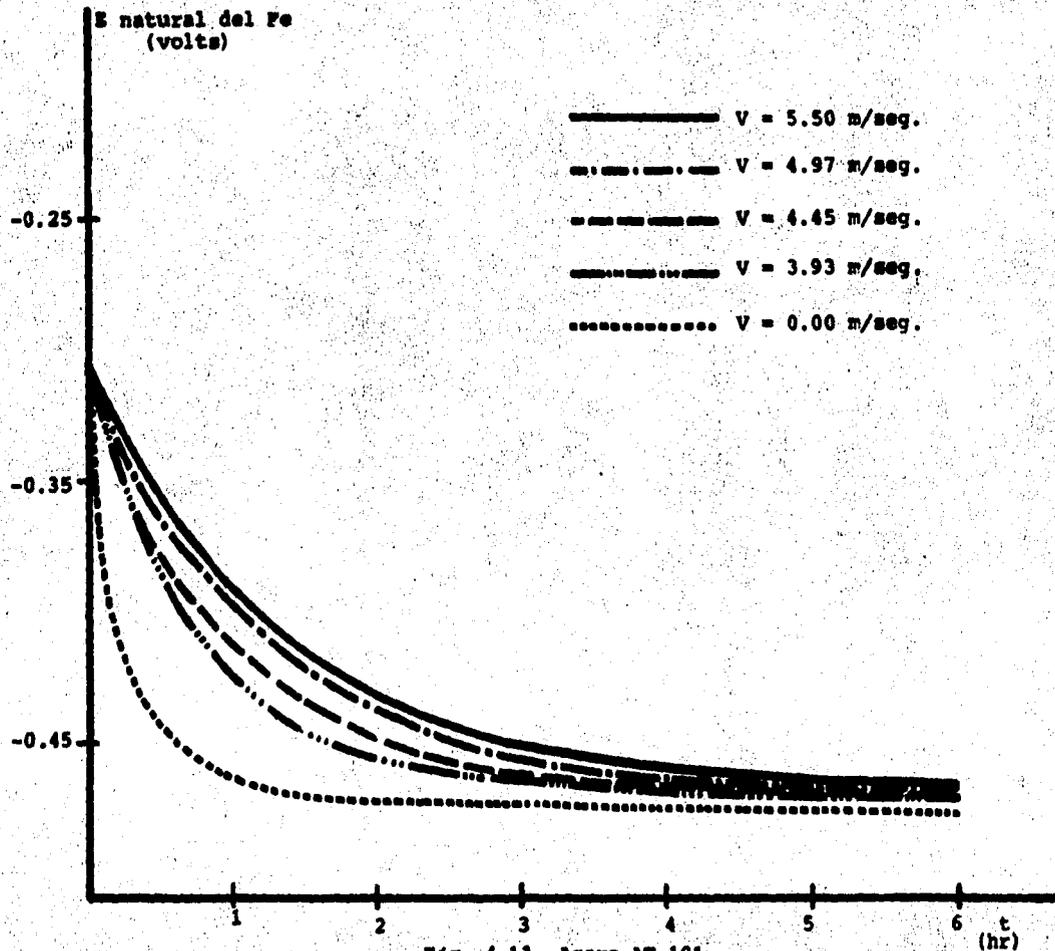


Fig. 4.11 Acero AT-101

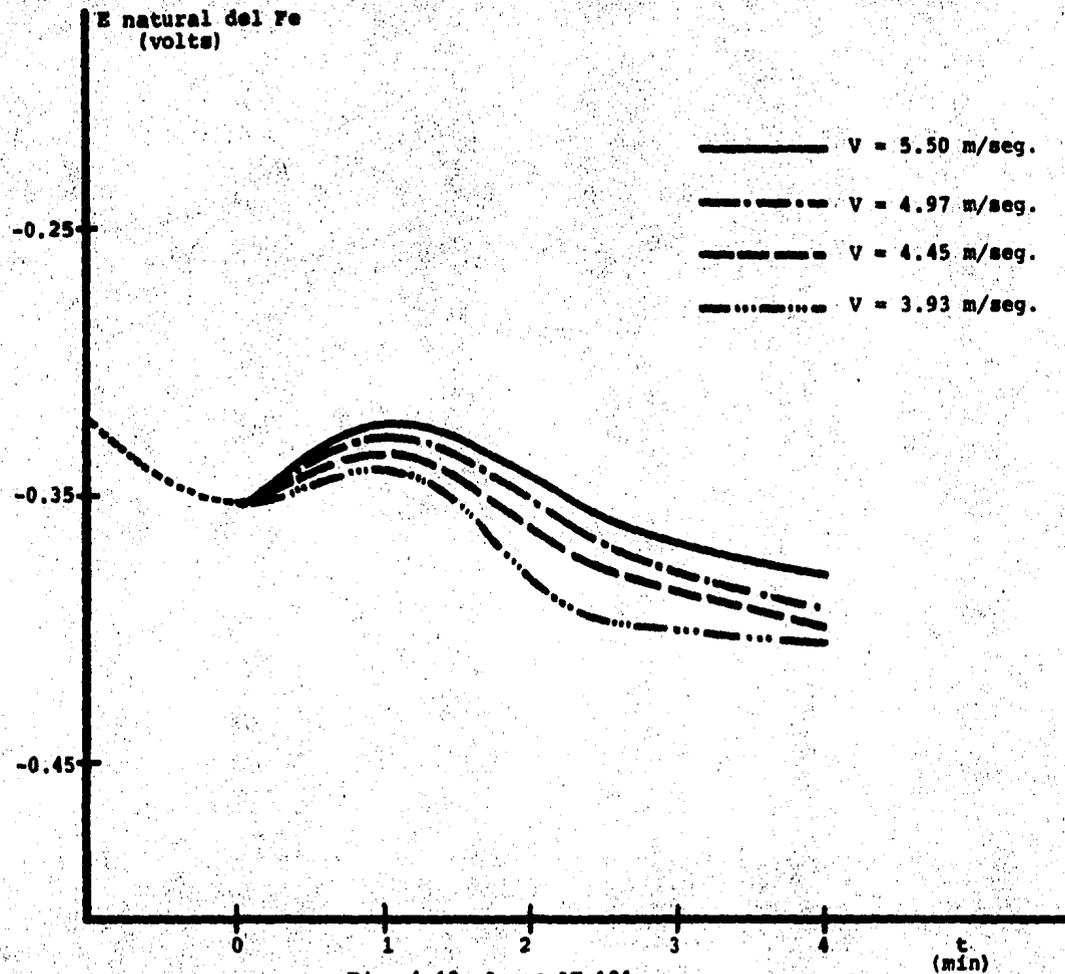


Fig. 4.12 Acero AT-101

prácticamente no varía. Esto se ve más claramente en la gráfica 4.5. Las gráficas 4.6 a 4.11 son para el acero AT-101. Este acero presenta un comportamiento distinto al anterior. En este acero a medida que aumenta la velocidad el potencial de equilibrio se alcanza más lentamente.

Al analizar los resultados obtenidos por medio de un diagrama de Pourbaix, se observa que los aceros estudiados se encuentran en una zona de pasivación. Sin embargo, como no se disponía de electrodos apropiados para determinar el pH en la interfase metal-electrolito se determinó el pH del seno de la solución. Por lo tanto, al no conocer la ubicación real del acero en el diagrama no es posible asegurar que el proceso corrosivo no siga desarrollándose.

Analizando las gráficas para el acero 1010 lingote se observa que a medida que aumenta la velocidad de flujo del electrolito el acero alcanza rápidamente un potencial de equilibrio. La causa probable de este comportamiento es la formación de productos de corrosión más adherentes a la superficie del metal que nos genera una resistencia al flujo de corriente presentándose una polarización del tipo óhmico.

Al analizar las gráficas del acero AT-101 se observa que este presenta un comportamiento distinto. En la gráfica en que el agua de mar sintética se encuentra en condiciones estáticas, Fig. 4.6, el metal alcanza rápidamente un potencial de equilibrio

que cae en la zona de pasivación. En las gráficas con movimiento del electrolito las curvas presentan al principio un mismo comportamiento pero al establecerse la agitación del medio esta tendencia varía y posteriormente vuelve a establecerse la tendencia inicial. Fig. 4.12. Este comportamiento puede deberse a que se presente una polarización por concentración que se ve influenciada por la velocidad de flujo del medio, por lo tanto, al presentarse esta la polarización disminuye (cambio en la tendencia de la curva). Posteriormente al volverse a formar productos de corrosión en la superficie del metal se genera una resistencia al flujo de corriente, y por lo tanto una polarización química.

Si se observan las composiciones de ambos aceros (Tabla 3.2) vemos que el acero 1010 lingote contiene Cr y Ni aunque en bajas concentraciones mientras que el acero AT-101 no contiene ninguno de estos dos metales. A mismas velocidades las curvas del acero 1010 lingote alcanzan los potenciales de equilibrio más rápido que el acero AT-101. Este comportamiento puede deberse a la presencia de Cr y Ni en el acero 1010 lingote, y aunque las concentraciones son muy bajas ya nos muestran un comportamiento notablemente distinto al del acero que no los contiene, aunque para asegurar esto último es necesario hacer estudios más profundos experimentando con la composición de distintos aceros.

BIBLIOGRAFIA

1. Uhlig, H.H. Corrosión y Control de Corrosión, URMO, S.A. (1979).
2. Fontana, M.G. Corrosion Engineering, International Student Edition (1978).
3. Henthorne, M. Fundamentals of Corrosion, J. Chemical Engineering 127 (1971).
4. Pletcher, D. Industrial Electrochemistry, Chapman and Hall (1982).
5. Pourbaix, M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press.
6. Delahay, P., J. Chemical Education, 683 (1950).
7. Copson, H.R. Effects of Velocity on Corrosion, Corrosion, Vol. 16, p.86t (1960).
8. Danek G.J. Naval Engineers Journal, Vol. 78, p. 763 (1966).
9. Kays, W.M. Convective Heat and Mass Transfer, Mc Graw-Hill (1966).
10. Schlichting, H. Boundary Layer Theory, Mc Graw-Hill (1960).
11. Gileadi, E. Interfacial Electrochemistry, Addison-Wesley Publishing Company Inc. (1975).
12. King, C.V. Concentration polarization and Overvoltage, J. of the Electrochemical Society, Vol. 102, 193 (1955).
13. Graham, E. Electroplating Engineering Handbook, Reinhold Publishing Corporation (1955).
14. Lowenheim, F.A. Modern Electroplating, John Wiley and Sons Inc. (1974).
15. Evans, U.R. An Introduction to Metallic Corrosion, Edward Arnold (1981).

16. Carter, V.E. Metallic Coatings for Corrosion Control,
Newnes-Butterworths (1977).
17. Syrett, B.C. Erosion-Corrosion of Copper-Nickel Alloys in
Sea Water and Other aqueous Enviroments- A
Literature Review, Corrosion, Vol. 32, 242
(1976).
18. Mansfeld, F. Kenkel, J.V. Effect of Velocity in NaCl and
Substitute Ocean Water, Corrosion, Vol. 33,
236 (1977).
19. Perkins, J., Graham, K.J. Flow Effects on Corrosion of
Galvanic Couples in Sea Water, Corrosion,
Vol. 35,23 (1979).
20. Glasstone, S. An Introduction to Electrochemistry, D. Van
Nostrand Company, Inc. (1949).
21. Hampel, C.A. The Encyclopedia of Electrochemistry
Reinhold Publishing Corporation (1964).