

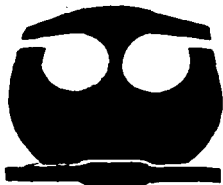
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO



FACULTAD DE QUIMICA

EVALUACION ELECTROQUIMICA Y EFECTO DE LOS  
COMPONENTES DE BAÑOS DECAPANTES PARA  
ACERO BAJO CARBONO.

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO METALURGICO  
P R E S E N T A :  
JOSE AGUEDA RANGEL



MEXICO, D.F.



EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUIMICA

2002



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

Kochilt amigas como  
tu muy pocas en la vida  
podemos encontrar.

Gracias por tu amistad  
José Agueda.

**Jurado asignado:**

**Presidente**            **Prof. GENESCA LLONGUERAS JUAN**

**Vocal**                **Prof. HUERTA CERDAN ANTONIO**

**Secretario**         **Prof. RODRÍGUEZ GÓMEZ FRANCISCO JAVIER**

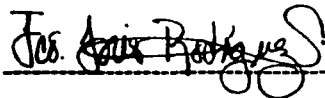
**1er. Suplente**      **Prof. RODRÍGUEZ RIVERA CARLOS**

**2o. Suplente**       **Prof. GONZÁLEZ SANCHEZ JORGE ANTONIO**

**Sitio donde se desarrolló el tema: Laboratorio de Corrosión y Protección,  
Edificio D de la Facultad de Química.**

**Asesor:**

**Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez**

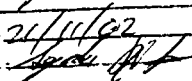
  
-----

**Sustentante:**

**José Agueda Rangel**

  
-----

Autorizo a la Dirección General de UNAM a difundir en formato electrónico el contenido de mi trabajo.

NOMBRE: José Agueda Rangel  
FECHA: 26/11/02  
FIRMA: 

## AGRADECIMIENTOS

*Al padre bienamado que esta en los cielos,  
que es su voluntad, el que tenga vida y salud,  
y estar junto a los seres que más estimo.*

*Gracias*

*"Dios es Sabiduría. No es un sabio ni un artista, es por sí mismo absoluto, pero toda sabiduría y todo arte proceden de Él. Si conocemos a Dios, conocemos también su sabiduría y su arte. En Dios todo es uno y no hay partes. Él es la unidad, el uno en todas las cosas... De muy poco sirve creer que Salomón era sabio, si no somos sabios nosotros mismos."*

*.Paracelso (De fundamento Sapientiae, II)*

*Todo hombre debe decidir una vez en su vida:  
si se lanza a triunfar arriesgándolo todo, o se sienta  
a contemplar el paso de los triunfadores.*

*V.M. Samael Aun Weor.*

**A MI FAMILIA:**

***A mis padres: Imperia Rangel García y Roberto  
Agueda Alvarez. Primero por la vida, y segundo  
por darme confianza y apoyo.***

***A mis hermanos: Concepción, Leticia, Ana, Ricardo  
Por el apoyo y ayuda que recibí.  
Graciela, Roberto, Verónica, Alejandra, Luz,  
Alma, Miguel, Raquel, Carlos.***

***A mis sobrinos: Erick Iván y Víctor Antonio  
El camino aun es muy largo por delante.***

***A mi abuela Consuelo García  
A mis tíos: Antonio, Irma, Maricela, Mercedes,  
Memo, Oscar y Pepe (q.d.e.p.) por darnos alegría***

**A LA UNIVERSIDAD:**

*A la Facultad de Química por haberme forjado como profesional.*

*Al Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez, por ser tan buen amigo, y haber confiado en mi persona.*

**A MIS AMIGOS:**

*A tres amigos muy especiales, Sergio Cabadas, Arturo Meza y Martín Olvera. Por todo lo que hemos compartido.*

*Gen 90: Ofelia, Tayde, Mary, Verónica, Pilar, Xochitl, Arturo, Ricardo, Héctor, Cecile, Marco, Yolanda, Oscar, Gregorio, Luisa, Viridiana.*

*Gen 91: Sergio, Jorge, Miguel, Chepe, Ismael, Lulu Citlali, Abraham, Mable, Ulises, Luis, Saúl, Laura, Armando Maribel, Lili, Daniel, Alinne, Jazmin, Edgar.*

*Gen 92: Carlos Poblano, Noel, Angeles, Araceli, Rosa, Mauricio.*

*Gen 93: Sandra, Aurora, Rocío, Martha, Ursula, Marco, Rodolfo, Adrián, Israel, Paola, Isauro, Jimmy, Chema, Ruth, Rodrigo, Trini, Heriberto.*

*Otras Gen.: Cynthia, Sofía, Ruth, Yael, Viviana, Elisa, Andréa, Mariana, Ingrid, Rodrigo, Mayra, Nuria, Erwin, Eren, Jaime, Winner, Gustavo, Edson, Paola, Joaquín, Flor, Javier, Alba, Patricia.*

*Los verdaderos amigos viven a nuestro lado los momentos difíciles de la vida cotidiana y llegan en el momento menos esperado.*

*Al equipo C y H por todo lo que ganamos y perdimos juntos.  
A los Holligans, Cuchi y Cereso*

*A mis amigos del laboratorio de Corrosión y Protección: Carlos Rodríguez, Elena, Verónica, Flor, Janet, Miguel, Jorge Antonio, Tezozomoc, por hacer un laboratorio muy agradable.*

*A mis amigos de la S.A.A.: Yolanda, Erendira, Agueda, Javier, Edith y Karina.*

*Al Instituto Gnóstico de Antropología*

*A Roberto, por que predicas la enseñanza con el ejemplo, y por tu sincera amistad.*

*Antonio, Hector, Valente, Juan Carlos, Ambrosio, Everardo, Henry, Elías y Lourdes; por ser tan buenos amigos.*



## ÍNDICE

	Página
Introducción	1
Capítulo I	
1.1 .- Oxidación de los metales	3
1.2 .- Cinética de corrosión	5
1.3 .- Normas que se consultaron	8
1.4 .- Decapado electroquímico	9
1.5 .- Inhibidores	11
1.6 .- Técnicas para evaluar un inhibidor	14
1.6.1 .- Resistencia a la polarización	15
1.6.2 .- Teoría de la corrosión electroquímica	17
1.6.3 .- Impedancia electroquímica	20
1.6.3.1 .- Concepto de circuito equivalente	23
Capítulo II	
Objetivos	27
Capítulo III	
3.1 .- Procedimiento experimental	28
3.2 .- Curvas de polarización	29
3.3 .- Técnica de resistencia a la polarización	30
3.4 .- Impedancia electroquímica	31
3.5 .- Técnica de manejo del potenciostato	32
3.5.1 .- Resistencia a la polarización	32
3.5.2 .- Curvas de polarización	33
3.5.3 .- Técnica de Impedancia electroquímica	33
Capítulo IV	
Resultados	34
Curvas de polarización	34
Resistencia a la polarización	35
Impedancia electroquímica	36
Capítulo V	
Análisis de resultados	40
Curvas de polarización	40
Resistencia a la polarización	41
Impedancia electroquímica	43
Capítulo VI	
Conclusiones	47
Bibliografía	48

## INTRODUCCIÓN

Los baños decapantes tienen como función principal el de limpiar la superficie de un metal de óxidos, esto es, que la superficie del metal esta expuesta a una solución limpiadora, ya sea ácida ó alcalina; en un tiempo determinado. A nivel industrial el decapado electroquímico de un metal es de gran importancia, ya que la limpieza efectiva de óxidos ó sustancias adheridas a un metal influye directamente en el proceso posterior a que se vea sometido dicha superficie metálica. Y por ende es la calidad del producto terminado. Motivando en la presente tesis un estudio de los baños decapantes para un acero bajo carbono.

Ahora bien, los baños decapantes que son utilizados para un acero bajo carbono, tienen sus variaciones en cuanto que uno sea más eficiente que el otro; en este caso se evaluaron tres diferentes baños decapantes para un acero bajo carbono, que son los siguientes:

- Solución de Clarke.
- Solución de HCl 1:1.
- Solución de HCl inhibido con urotropina.

Estas tres soluciones tienen un común denominador que son los iones  $H^+$  y por consiguiente son soluciones ácidas que inevitablemente decrementan en pequeñas cantidades la superficie metálica, además de las capas de óxido y sustancias adheridas a dicha superficie.

Las técnicas electroquímicas para evaluar cuál de los tres baños decapantes es más eficiente son tres a considerar:

- Curvas de polarización.
- Resistencia a la polarización.
- Impedancia electroquímica.

Dichas técnicas electroquímicas serán ensayadas sobre placas de acero bajo carbono. Y auxiliado de un electrodo de calomelanos saturado, un

contraelectrodo de grafito y un potencióstato; para la obtención de las curvas de polarización y resistencia a la polarización, indicando que las técnicas antes mencionadas se harán en forma potencióstáticamente, esto es, esperando que la solución y el metal alcancen el estado estacionario.

En cuanto a la impedancia electroquímica se utilizó el analizador de respuesta en frecuencia AUTO AC.

También cabe mencionar que la única prueba destructiva es la técnica de curvas de polarización, en tanto que, resistencia a la polarización e impedancia electroquímica no son pruebas destructivas.

Con base en los resultados de estas técnicas electroquímicas se podrá emitir un juicio en el cual se indicará cual de las tres soluciones decapantes es la que tiene mejor eficiencia.

# CAPÍTULO I

## 1.1 OXIDACIÓN DE LOS METALES

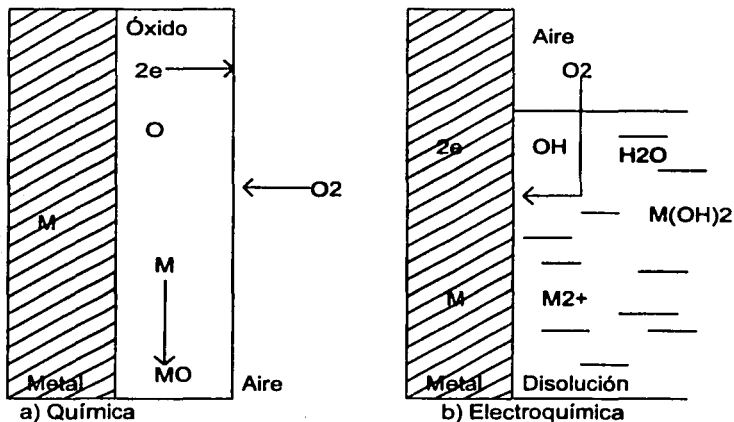
La oxidación electroquímica de los metales comprende dos tipos de procesos, según que la reacción sea espontánea o que se desarrolle bajo condiciones forzadas. Cuando el proceso ocurre espontáneamente se denomina corrosión y representa un ataque del metal. La oxidación del metal se provoca con fines prácticos, por ejemplo en determinados procesos industriales cuando se aplica un tratamiento térmico, el proceso posterior es un decapado ácido para eliminar la cascarilla de óxido que cubre la superficie metálica ó después de fabricar tubos pues la soldadura provoca cierta oxidación, en los cuales no se emplea el término corrosión que se reserva para los procesos agresivos.

El proceso electroquímico de oxidación puede ser soluble, con lo que se produce la disolución rápida del metal ó bien insolubles, ya sea poco adherentes y formando capas que recubren la superficie del metal. Si el metal pierde su habilidad de disolución electroquímica se convierte en un ánodo insoluble. Este fenómeno conocido como pasivación, tiene gran importancia practica.

La oxidación espontánea de los metales, denominada corrosión, representa un ataque destructivo de los mismos por el medio ambiente, a través de reacciones químicas ó electroquímicas. Los agentes oxidantes presentes en el ambiente pueden actuar en ausencia y en presencia de agua. En el primer caso el proceso se realiza por combinación directa del metal con la sustancia reaccionante, que se conoce como corrosión seca ó corrosión química, mientras que en el segundo caso el proceso es de naturaleza electroquímica, que se denomina corrosión húmeda ó corrosión electroquímica. Esta se presenta cuando el metal esta en contacto con medios electrolíticos, como agua, disoluciones salinas, humedad de la atmósfera y de los suelos.

Los procesos de corrosión no son sencillos, pues en el curso de los mismos tienen lugar dos reacciones simultáneas. La oxidación del metal y la reducción del oxidante, ambos sobre una misma superficie. Cuando la corrosión se efectúa en ambiente seco los productos de reacción se forman

directamente como muestra la figura a), pero en medio acuoso las reacciones se producen separadamente. El mecanismo del proceso es del tipo electroquímico y esta gobernado por las cinéticas de la oxidación del metal y de la reducción del oxidante, cuyas reacciones no es necesario que tengan lugar en el mismo punto de la superficie del metal. Ello supone el desplazamiento de los electrones antes de combinarse con el oxidante, de modo que los puntos donde se producen las reacciones de oxidación y de reducción varían de posición sobre la superficie del metal, y es posible que estos cambios de lugar controlen la cinética del proceso de corrosión electroquímica.



**Figura 1.-** Modelo simplificado de corrosión

La separación de los procesos de oxidación y reducción, al producirse en zonas diferenciadas, permite tratar el proceso total en función de cada reacción. El potencial se puede escribir entonces de la siguiente manera:

$$E = E_c - E_a$$

Donde los subíndices a y c indican los procesos globales anódico y catódico, respectivamente. Teniendo en cuenta la relación entre potencial y la variación de entalpía libre del proceso total, tenemos:

$$E_c > E_a, E > 0 \text{ y } \Delta G < 0$$

El proceso es espontáneo; mientras que cuando

$$E_c < E_a, E < 0 \text{ y } \Delta G > 0$$

De modo que el proceso no es espontáneo. Estas dos condiciones termodinámicas representan los criterios que permiten determinar la corrosión ó la inmunidad del sistema.

Sin embargo, estos criterios no indican la rapidez a la que transcurre la corrosión. A temperatura ambiente, el proceso de oxidación de los metales tienen lugar a una baja rapidez de corrosión, pero en determinados casos puede ser elevada. Por otra parte en la disolución anódica de los metales, a veces el metal queda recubierto por una película protectora que conduce a su pasividad, disminuyendo apreciablemente la rapidez de corrosión, a pesar de que las condiciones termodinámicas del proceso son favorables para su desarrollo. La corrosión también puede ser atenuada por otros factores que originan la inhibición de la reacción. Tanto la pasivación como la inhibición llevan a estados de corrosión potencial, pues el proceso es termodinámicamente posible, pero se desarrolla a una rapidez lo suficientemente lenta para poder ser ignorado.

## 1.1 .- CINÉTICA DE LA CORROSIÓN

Considerar un metal que se corroe en un medio homogéneo. Los electrones cedidos por el proceso anódico global, en el punto donde tienen lugar la oxidación, se consumen en el proceso catódico global, en el punto de la reducción. Si la superficie del metal es homogénea, la separación de los dos puntos es muy pequeña y se puede despreciar la caída óhmica de potencial entre ambos.

Las intensidades de corriente de la oxidación del metal, la y la reacción de reducción,  $I_c$ , en estado estacionario, son iguales en magnitud, es decir la intensidad de corriente total es cero, y el potencial de disolución del metal,  $E_a$ , toma el mismo valor que el potencial de la reacción de reducción,  $E_c$ , y corresponde al potencial mixto, que en este caso define el potencial de corrosión,  $E_{corr}$ , del proceso. En estas condiciones, el valor de la representa la intensidad de corriente de corrosión,  $I_{corr}$ , que determina la rapidez de ataque del metal. Las curvas de polarización de los procesos de oxidación y de reducción están representados en la figura 2; de acuerdo con la teoría del potencial mixto. Luego, se puede escribir:

$$E_{a,e} + \eta_a = E_{c,e} + \eta_c \quad (0)$$

Donde  $E_{a,e}$  y  $E_{c,e}$  son los potenciales de equilibrio de los procesos anódico y catódico, respectivamente, y  $\eta_a$  y  $\eta_c$  los correspondientes sobre potenciales de estos procesos, siendo positivo el sobre potencial anódico y negativo el sobre potencial catódico.

Si se ignora la reacción inversa de cada uno de los dos procesos, el potencial de corrosión viene dado por una relación del tipo de la ecuación del potencial mixto. Expresando en función de corrientes de canje y suponiendo que el factor de simetría es igual a 1/2, el potencial de corrosión toma la forma:

$$E_{corr} = \frac{RT \ln I_{o,c} \exp\left(\frac{FE_{c,e}}{RT}\right)}{F I_{o,a} \exp\left(\frac{FE_{a,e}}{RT}\right)} \quad (1)$$

Donde  $I_{o,a}$  y  $I_{o,c}$  son las intensidades de corriente de canje de los procesos anódico y catódico, respectivamente. Esta ecuación indica que, bajo las condiciones simplificadas de su deducción, el potencial de corrosión se acerca al potencial de equilibrio del metal ó al potencial de equilibrio de la reducción según los valores relativos de las corrientes de canje de los dos procesos. La corriente de corrosión puede expresarse en términos de corriente de canje. Previa sustitución del potencial de corrosión resulta que la corriente de corrosión viene dada por:

$$I_{\text{corr}} = (I_{0,a} I_{0,c})^{1/2} \exp\left[\frac{F(E_{c,e} - E_{a,e})}{RT}\right] \quad (2)$$

Esta expresión es una ecuación aproximada que da cuenta del efecto de las corrientes de canje y de los potenciales de equilibrio sobre la rapidez de corrosión del metal.

El modelo de corrosión anterior describe el comportamiento de puntos definidos o, de zonas infinitamente pequeñas y muy próximas unas de otras. Sin embargo, este no es el caso general, pues en muchas ocasiones los procesos de corrosión tienen lugar en zonas distintas de la superficie del metal. En estas condiciones el sistema se puede considerar formado por una zona anódica y una zona catódica corto circuitadas y situadas en una disolución, es decir, como una pila galvánica a corto circuito.

En este caso, las reacciones de oxidación y de reducción no tienen lugar al mismo potencial. Así se deba considerar los potenciales.

$$E_a = E_{a,e} + \eta_a \quad (3)$$

$$E_c = E_{c,e} + \eta_c \quad (4)$$

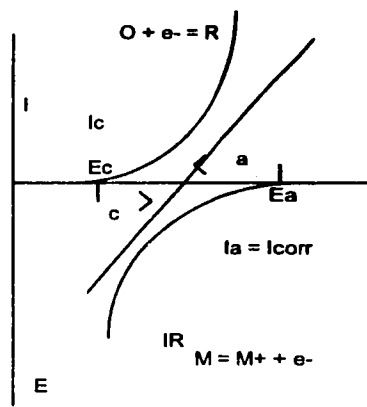
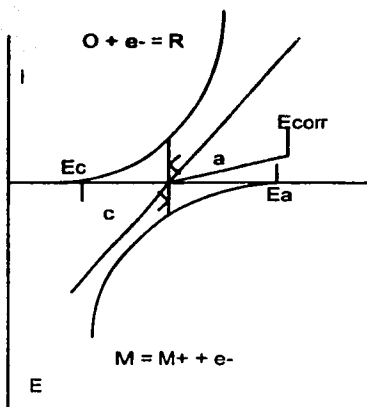
para el proceso anódico y el proceso catódico, respectivamente, y además la caída óhmica del potencial  $IR$ . Las curvas de polarización de los dos procesos están representadas gráficamente en la figura 3. Aquí no se cumple la ecuación (0), que viene sustituida por la relación:

$$E_{c,e} - E_{a,e} = -\eta_c + \eta_a + IR \quad (5)$$

La diferencia entre el potencial del propio proceso catódico y el potencial del proceso anódico se puede escribir:

$$E_c - E_a = E_{c,e} - E_{a,e} + \eta_c - \eta_a = IR \quad (6)$$





**Figura 2.-** Esquema del funcionamiento de un electrodo mixto.

**Figura 3.-** Esquema del funcionamiento de un elemento galvánico.

De modo que la ecuación (6) viene dada por las características electroquímicas y por la geometría del sistema. Cuando la solución es muy poco conductora o las zonas anódica y catódica están muy separadas, aparece una resistencia grande y la corriente toma valores bajos. En el caso contrario, cuando la resistencia es pequeña, el producto  $IR$  resulta prácticamente despreciable, con lo que el potencial del proceso anódico es igual al del proceso catódico y la intensidad de corriente toma su valor más alto.

## 1.2 NORMAS QUE SE CONSULTARON

La norma ASTM G1-88 relativa a la preparación, limpieza; y evaluación para ensayos de corrosión, clasifica tres diferentes métodos de limpieza para después del ensayo, que son los mecánicos, los químicos y los electroquímicos, de los cuales es de nuestro interés la limpieza por métodos electroquímicos. Utilizando soluciones limpiadoras preparadas con agentes de grado químico. Son procedimientos que involucran la exposición de la superficie metálica a la solución de limpieza, para remover los productos de

corrosión con un mínimo de disolución del metal base para especies metálicas tales como el Fe y el acero. Los cuales tienen la designación C.3.1, C.3.5, C.3.6. que no es más que la solución de Clarke, la solución de HCl y la solución de HCl inhibida con hexametilentetramina (urotropina), respectivamente.

En tanto la norma NACE Standard TM0169-76 hace mención también de tres métodos de limpieza de productos de corrosión, recomendado en la limpieza electroquímica para el hierro y acero la solución de Clarke.

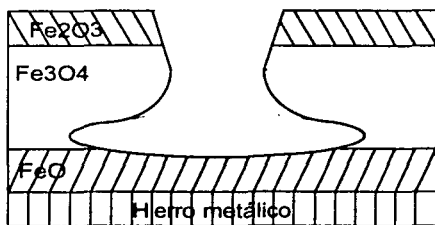
### 1.3 EL DECAPADO ELECTROQUÍMICO

Indudablemente la operación más empleada y extendida en las instalaciones siderúrgicas de limpieza y de eliminación química de óxidos es el decapado ácido del hierro y del acero, que consiste en la eliminación química de los óxidos superficiales del metal, generalmente por la acción de soluciones ácidas, con el fin de preparar aquellos materiales para diversos tratamientos en los que es necesaria una superficie muy limpia ó en los casos en que se ha de evitar que la cascarilla de óxido se incruste en el interior del metal.

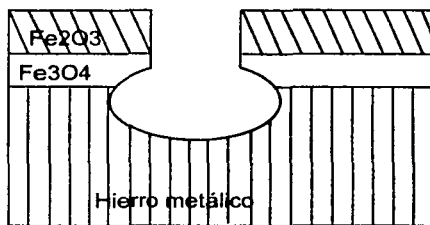
La cascarilla que aparece en la superficie de los productos siderúrgicos por acción del oxígeno a temperaturas superiores a 570°C esta constituida por tres capas. La exterior, últimamente formada y bastante delgada, es óxido férrico,  $Fe_2O_3$ ; la siguiente algo más gruesa, es el óxido ferroso-férrico, magnetita,  $Fe_3O_4$ , y la tercera ; la más interna, que comprende la mayor parte del recubrimiento, no es óxido ferroso,  $FeO$ , como se creía, ya que el óxido ferroso no existe como compuesto definido, sino que es una disolución sólida de hierro en óxido ferroso-férrico conocida como wustita, que contienen de un 75 a un 77% de hierro. La wustita, a temperatura inferior a los 570°C, se descompone en el eutectoide de hierro metálico y magnetita. la cascarilla producida a menos de 570°C no contiene la fase wustita y, por tanto, no se forma la mezcla finamente dividida de  $Fe + Fe_3O_4$ , y la capa próxima al acero esta formada por magnetita u óxido férrico.

El fenómeno de decapado ácido consiste en la disolución de la capa interior de wustita por el ácido sulfúrico ó clorhídrico diluidos. Seguidas del desprendimiento de las capas exteriores de los óxidos considerados como insolubles. Así se explican las dificultades que se encuentran en el decapado ácido de los materiales siderúrgicos cuando la cascarilla se ha formado a bajas temperaturas, por no existir la wustita.

En la figura 4 se expone esquemáticamente el modo de eliminación rápida de la capa formada a elevada temperatura por decapado en ácido, y en la figura 5, el modo de producirse la eliminación lenta de la capa formada a baja temperatura.



**Figura 4.-** Eliminación rápida de la capa a alta temperatura



**Figura 5.-** Eliminación lenta de la capa a bajas temperaturas

Sin embargo, algunos investigadores como Pamel y Evans creen que el fenómeno del decapado es de naturaleza electroquímica. La disolución ácida penetra a través de los poros y hace al acero anódico con respecto al óxido que actúa como cátodo; de esta manera el acero se disuelve anódicamente y la magnetita, que actúa de despolarizante, se reduce catódicamente al estado ferroso para disolverse en el ácido y desprenderse de este modo la capa exterior de óxido férrico. A esto ayuda también el hidrógeno desprendido en el acero anódico.

Para disminuir a la forma más conveniente la disolución del metal, ya que son antieconómicas las pérdidas del mismo y de ácido, se emplean inhibidores que disminuyen mucho la velocidad de ataque del acero por los ácidos, en tanto que afecta muy poco a la velocidad de eliminación del óxido. Lo más

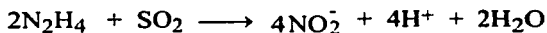
común en el decapado ácido es el emplear una solución diluida de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 10% a temperatura de unos  $65\text{-}70^\circ\text{C}$  con una vigorosa agitación mecánica del baño.

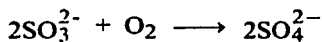
En el decapado ácido se puede producir la fragilización del acero, que es debida no a la formación de un compuesto frágil, sino a las presiones desarrolladas por el hidrógeno atrapado microscópicamente a lo largo de los planos cristalográficos, dentro del hierro, que actúan en la deformación plástica y en la rotura, pues en realidad, sobrepasan la resistencia elástica del acero. Además de la presencia de algunos elementos favorecedores del fenómeno, particularmente el azufre, el selenio y el arsénico, influyen factores tales como el trabajo en frío y el tratamiento térmico.

Así, por regla general, los inhibidores no se emplean en las disoluciones ácidas utilizadas en la preparación de las superficies de metales distintos de las aleaciones férreas, sobre todo con depósito electrolítico. Sin embargo se recomiendan los inhibidores para el decapado del magnesio y titanio.

## 1.4 INHIBIDORES

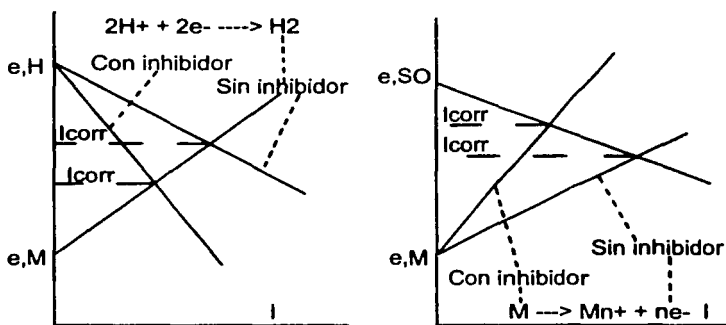
Se puede intentar reducir las densidades de corriente de canje de las reacciones de disolución del metal y de electronización. Por ejemplo, si la reacción de desprendimiento de hidrógeno coincide con la de electronización, la adición de compuestos de fósforo, de arsénico ó de antimonio ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) producirá una reducción de la densidad de corriente para el desprendimiento de hidrógeno. O si la reacción que se produce en la zona de fuente de electrones es la electronización del oxígeno, como consecuencia es posible entonces, mediante la adición de sustancias que reaccionen con el oxígeno disuelto, reducir la concentración de oxígeno y, con ello, también la densidad de la corriente de canje. Dos sustancias que actúan de esta forma son la hidrazina,  $\text{N}_2\text{H}_4$  y los iones sulfito,  $\text{SO}_3^{2-}$ .





Alternativamente es posible reducir la densidad de corriente para la reacción de disolución del metal mediante la adición de compuestos que sean adsorbidos sobre las zonas sumidero de electrones del metal sometido a corrosión, son lo que frenara la reacción de disolución del metal (figura 6).

Las sustancias que más frecuentemente se utilizan para este fin son compuestos orgánicos nitrogenados (aminas alifáticas y aromáticas), compuestos que contengan azufre (tiourea y sus derivados) y varios compuestos oxigenados (aldehidos).

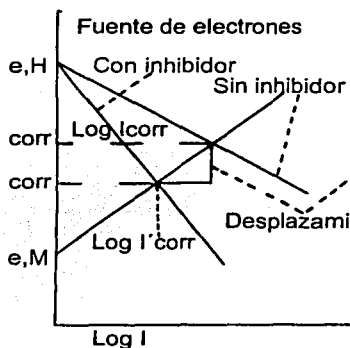


**Figura 6.-** Inhibiendo la reacción de desprendimiento de  $\text{H}_2$ , la relación corriente potencial se modifica reduciendo la corriente de corrosión. Inhibiendo la disolución del metal mediante la adsorción de sustancias orgánicas queda reducida la corriente de corrosión

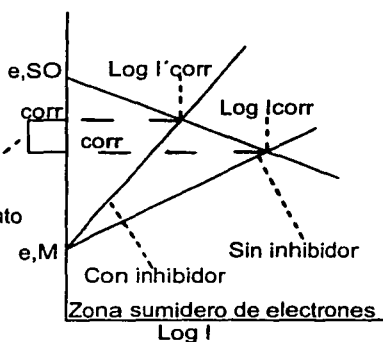
La adsorción de un determinado constituyente del electrolito no sólo depende de su naturaleza química, sino también de la carga del electrodo. Esto es, el inhibidor de la corrosión no sólo debe de ser fuertemente adsorbible en un sentido químico; también lo ha de ser en la escala de potenciales en que se encuentre incluido el potencial para el que se producen las reacciones de corrosión. De forma correspondiente se producen diferencias en el grado de recubrimiento cuando el metal queda polarizado catódica ó anódicamente respecto al potencial de corrosión.

Un segundo método para reducir la corrosión, estriba en disminuir las regiones del metal sometido a corrosión que actúan como sumideros o fuente de electrones. Se añade un inhibidor, formador de películas, que precipite una capa sólida sobre las zonas de electrones. Un ejemplo de inhibidor productor de películas es el ion  $\text{HCO}_3^-$ , que entra en interacción con los iones  $\text{OH}^-$  producidos por la reducción del oxígeno para provocar la precipitación de una película de carbonato sobre las zonas fuente de electrones. otro ejemplo es el ion  $\text{PO}_4^{3-}$ , que es el responsable de que precipite una mezcla de fosfatos ferrosos y férricos sobre el acero.

Los inhibidores que afectan a las zonas fuente de electrones formando películas, se pueden distinguir de las que repercuten sobre las zonas sumidero de electrones por el hecho de que los primeros alteran el potencial de corrosión en sentido negativo (figura 7), mientras que los últimos lo hacen en sentido positivo (figura 8).



**Figura 7.-** Si un inhibidor se adsorbe sobre las zonas fuente de electrones, potencial de corrosión se desplace en sentido negativo



**Figura 8.-** Si un inhibidor se adsorbe sobre zonas sumidero de electrones, potencial de de corrosión se desplace en sentido positivo

Cuando un inhibidor inicia su acción en las zonas fuente de electrones, puede continuar su acción produciendo la precipitación sobre toda la

superficie del metal sometido a corrosión, logrando así un bloqueo general de la superficie siendo posible desplazar en cualquier sentido el potencial de corrosión, según sea la reacción que este más afectada.

**Tabla 1.- Inhibidores de corrosión orgánicos e inorgánicos.**

Metal	Medio	Inhibidor orgánico	Inhibidor inorgánico
Hierro	Acido	Anilina, Etil y Dietilamina, Piridina, Quinoleína, $\beta$ -Naftoquinoleína, Toliltiourea, Tiodiglicol, Formaldehído	$As_2O_3$ $NaAsO_2$ $K_2Cr_2O_7$
Acero	Neutro	Benzoato de sodio e hidrazina	
	Acido	Los mismos que para el hierro	
Cobre	Neutro	Benzoato de sodio	
	Acido	Tiourea	$K_2Cr_2O_7$ $KMnO_4$
Aluminio	Neutro		$Ca(HCO_3)_2$ $K[Fe(CN)_6]$ Cromatos
Zinc	Neutro		$Ca(HCO_3)_2$ Hexametáfosfato de Na y Ca
	Alcalino	Glucosa	$S^- SO_3^-$

## 1.5 TÉCNICAS QUE SE UTILIZAN PARA EVALUAR UN INHIBIDOR

La aplicación de las técnicas de polarización, tales como la polarización potencioestática y potenciodinámica, han sido exitosas en la evaluación de fenómenos básicos como pasividad, los efectos de aleaciones y el uso de

inhibidores en la cinética de las reacciones electroquímicas que determinan el comportamiento de la corrosión.

La resistencia a la polarización ( $R_p$ ) es un procedimiento extremadamente rápido para determinar velocidad de corrosión. A una rapidez de 0.1 mV/seg., un intervalo de potencial de 50 mV requiere poco más de 10 min. La rapidez de las mediciones hacen además a la  $R_p$  de uso en experimentos poco rigurosos, tal como una evaluación cuantitativa de los inhibidores. El potencial aplicado nunca se aleja del potencial de corrosión, la superficie del espécimen no es afectado materialmente por el experimento, y el mismo espécimen puede ser usado en otros estudios.

Para resultados más exactos, la constante de Tafel,  $\beta_A$  y  $\beta_C$ , se puede determinar independientemente de la gráfica de Tafel. Para una rápida medición, los valor de la constante de Tafel se pueden asumir. Las constantes de Tafel se encuentran generalmente en el intervalo de 0.1 V/década, el cálculo de rapidez de corrosión puede ser corregido con un factor de 2.2. En algunos casos, las constantes de Tafel pueden ser inferidas de la literatura por un sistema químico similar.

Experimentalmente, los datos de  $R_p$  pueden exhibir una curvatura significativa entre 10-20 mV del potencial de corrosión.

### 1.5.1 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN

La medición de resistencia a la polarización se realiza barriendo a través de un intervalo de potencial cercano al potencial de corrosión,  $E_{corr}$  (ver figura 9). El intervalo de potencial es generalmente  $\pm 25$  mV cerca de  $E_{corr}$ . La corriente resultante se gráfica contra el potencial, como muestra la figura 10 La corriente de corrosión,  $I_{corr}$ , se relaciona con la curva de la gráfica a través de la siguiente ecuación:

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_A \beta_C}{2.3 (I_{corr})(\beta_A + \beta_C)} \quad (7)$$



Donde  $\Delta E / \Delta I =$  Curva de Rp graficada, donde  $\Delta E$  se expresa en volts y  $\Delta I$  se expresa en ampere.

Esta curva tiene unidades de resistencia (ohm).

$\beta_A \beta_C =$  Constante de Tafel anódica y catódica. Estas constantes tienen unidades de volts/década de corriente.

$I_{corr} =$  Corriente de corrosión, ampere.

Rearreglando la ecuación ( 7 )

$$I_{corr} = \frac{\beta_A \beta_C}{2.3 (\beta_A + \beta_C)} \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad (8)$$

La corriente de corrosión puede ser relacionada directamente a la rapidez de corrosión a través de la siguiente ecuación:

$$\text{Rapidez de corrosión (Mpy)} = \frac{0.13 I_{corr} (E W)}{D} \quad (9)$$

Donde E W = peso equivalente de la especie corroída

D = densidad de la especie corroída, g/cm<sup>3</sup>.

$I_{corr} =$  densidad de corriente de corrosión  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

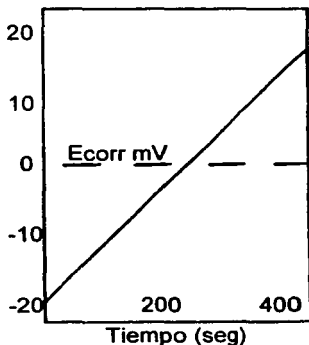


Figura 9.- Barrido de Rp

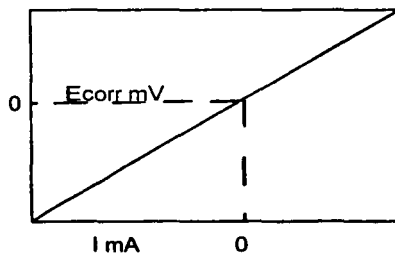
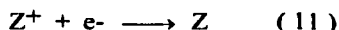
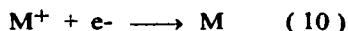


Figura 10.- Medición experimental de Rp

## 1.5.2 TEORÍAS DE LA CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA Y RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN

Stern y Geary mejoraron la teoría de la caja negra para las mediciones de Rp.

En un sistema de corrosión, se presentan y coexisten dos reacciones electroquímicas.



Donde M es el metal corroído y Z es usualmente una especie en solución. La relación potencial corriente de un sistema mixto se demuestra en la figura 11. Los potenciales de equilibrio de los pares en la ecuación ( 10 ) y ( 11 ) son etiquetados como  $E_{E,Q,M}$  y  $E_{E,Q,Z}$ .

La rapidez de reducción de  $M^+$  es insignificante a la rapidez de oxidación de Z a su vez insignificante con respecto a la rapidez de reducción de  $Z^+$ .

El potencial de corrosión es el potencial en el cual la rapidez de oxidación de M (definido por corriente  $I_{RM}$ ). Los términos "rapidez" y "corriente" son intercambiables, de acuerdo a la ecuación ( 9 ), ellos son directamente proporcionales. La corriente medida con un aditamento externo es cero.

$$I_{MEAS} = I_{O;M} - I_{RZ} = 0 \text{ a } E_{corr} \quad (12)$$

y

$$I_{corr} = I_{O;M} = I_{RZ} \quad (13)$$

Calculando la rapidez de corrosión,  $I_{corr}$  es determinado.

Cuando un potencial es impuesto sobre un metal de una fuente de voltaje externo, tal como un potencióstato, una corriente pasa de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$I_{MEAS} = I_{O;M} - I_{RZ} \quad (14)$$

Las corrientes anódicas y catódicas obedecen a la ecuación de Tafel

$$\eta = \beta_A \log \frac{I_{O,M}}{I_{corr}} \quad (15)$$

$$\eta = -\beta_C \log \frac{I_{R,Z}}{I_{corr}} \quad (16)$$

Donde  $\eta$  = sobrepotencial, la diferencia entre el potencial impuesto sobre el espécimen y el potencial de corrosión.

$$\eta = E_{PA} - E_{corr}$$

Las ecuaciones ( 15 ) y ( 16 ) se rearreglan dando:

$$\log \frac{I_{O,M}}{I_{corr}} = \frac{\eta}{\beta_A} \quad (17)$$

$$\log \frac{I_{R,Z}}{I_{corr}} = -\frac{\eta}{\beta_C} \quad (18)$$

Entonces el  $\log x = y$  es el mismo como  $10^y = x$ , las ecuaciones ( 17 ) y ( 18 ) se reescriben como:

$$10^{\frac{\eta}{\beta_A}} = \frac{I_{O,M}}{I_{corr}} \quad (19)$$

$$10^{-\frac{\eta}{\beta_C}} = \frac{I_{R,Z}}{I_{corr}} \quad (20)$$

La sustitución de la ecuación ( 19 ) y ( 20 ) dentro de ( 14 ). Arroja

$$I_{MEAS} = I_{corr} \left( 10^{\frac{\eta}{\beta_A}} - 10^{-\frac{\eta}{\beta_C}} \right) \quad (21)$$

$10^x$  puede ser aproximado por la siguiente serie de potencias.

$$10^x = 1 + 2.3x + \frac{(2.3)^2}{2!} + \dots + \frac{(2.3x)^u}{N!} \quad (22)$$

X en esta serie es pequeña, el tercer y términos siguientes de la serie pueden ser despreciados sin error significativo. Sustituyendo  $\eta / \beta_A$  y  $-\eta / \beta_C$  por x da:

$$10^{\frac{\eta}{\beta_A}} = 1 + 2.3 \frac{\eta}{\beta_A} \quad (23)$$

$$10^{-\frac{\eta}{\beta_C}} = 1 - 2.3 \frac{\eta}{\beta_C} \quad (24)$$

Sustituyendo la ecuación (23) y (24) dentro de la ecuación (21) y simplificando términos

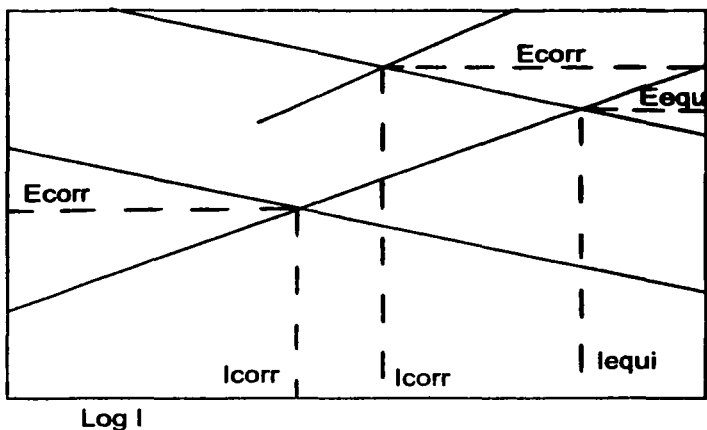
$$I_{MEAS} = 2.3 I_{corr} \eta \frac{(\beta_A + \beta_C)}{\beta_A \beta_C}$$

Rearreglando la solución para la resistencia a la polarización da :

$$\frac{\eta}{I_{MEAS}} = \frac{\beta_A \beta_C}{2.3 I_{corr} (\beta_A + \beta_C)} \quad (25)$$

La cual es idéntica a la ecuación (7).

Es importante indicar que la ecuación (25) es válida sólo, cuando se asume que la ecuación (22) es válida, es decir, el valor de  $\eta / \beta$  es mínimo. Esto es, en principio que  $\eta$  es pequeña comparada con  $\beta$ . Un típico valor de  $\beta$  es de 100 mV / década. El sobrepotencial en este caso es poco más de 10 mV.



**Figura 11.-** Relación potencial corriente de un sistema mixto

### 1.5.3 IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

Recientemente ha ido en aumento el interés en el uso de mediciones de impedancia para obtener la rapidez de corrosión.

Las intercaras electroquímicas, tal como la superficie de un electrodo corroído, puede ser visto como una combinación de elementos de un circuito eléctrico pasivo, es decir, resistencia, capacitancia e inductancia, como una alternativa de voltaje aplicado a este, la corriente resultante puede ser determinada usando la ley de Ohm;

$$V = IR$$

Indicando que R (resistencia) es reemplazada por la expresión apropiada para la reactivancia, x del elemento pasivo en cuestión.

$$V_{\text{peak}} = I_{\text{peak}} X$$

La reactancia de un capacitor ó de un inductor puede ser expresada en varias formas, la más conveniente es el uso del número complejo,  $J = \sqrt{-1}$ .

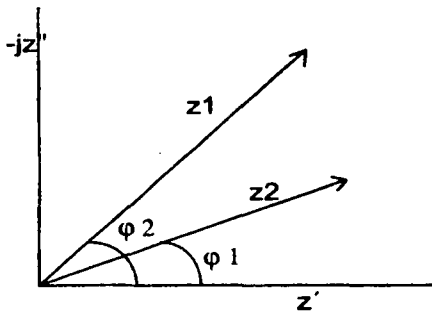
$$X_R = R$$

$$X_C = 1/J\omega C$$

$$X_L = J\omega L$$

Donde  $\omega$  = frecuencia angular ( $\omega = 2\pi f$ ),  $R$  = resistencia,  $C$  = capacitancia,  $L$  = inductancia y  $f$  es la frecuencia ( en Hz ).

Esta notación hace posible representar una reactancia, ó impedancia de una combinación de reactancias, como un vector en el plano real-imaginario en la forma de un diagrama de Argand (figura 12).



**Figura 12.-** Diagrama de Argand

Una impedancia,  $Z$ , puede ser completamente definida por una magnitud específica,  $|Z|$ , y el ángulo,  $\phi$ , este vector se hace con el eje positivo real ó, alternativamente, por especificación de la magnitud de los componentes real,  $Z'$ , e imaginario,  $Z''$ .

Las dos notaciones son equivalentes.

$$Z' = Z \cos \varphi \text{ y } Z'' = Z \sin \varphi$$

Ó en notación de número complejo;

$$Z = Z' + j Z''$$

Las expresiones de reactancia contienen  $\omega$ , la frecuencia angular de la forma de onda aplicada, la magnitud y el ángulo de fase del vector impedancia representan la respuesta de un circuito conteniendo diversos elementos reactivos como varios  $\omega$ .

Un uso principal de representación de esta variación con frecuencia es el diagrama de Nyquist. Este es una extensión del diagrama de Argand usando la frecuencia como una variable. El diagrama consiste de un conjunto de puntos, cada uno representando la magnitud y dirección del vector impedancia de una frecuencia particular

Un ejemplo de esta respuesta, es una serie de combinaciones paralelas de un resistor y cada uno representando la magnitud y dirección del vector impedancia de un frecuencia particular.

Como ejemplo de la respuesta, una serie de combinaciones paralelas de un resistor y capacitor son mostradas en las figuras 13 y 14 junto con sus diagramas de Nyquist.

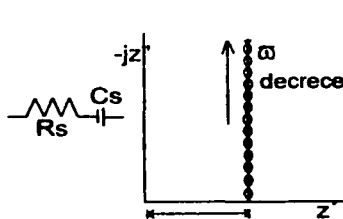


Figura 13.- Combinación en serie de un resistor capacitor y su diagrama

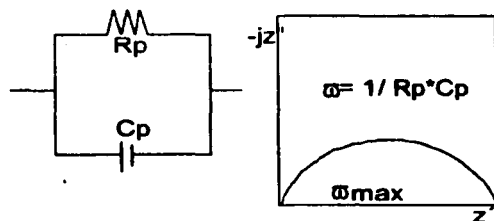


Figura 14.- Combinación en paralelo de un resistor capacitor y su diagrama

Para una combinación paralela de elementos reactivos es más conveniente definir matemáticamente la admitancia, y como un vector con modulo,  $|Y| = 1/|Z|$  y un ángulo de fase  $\phi$ .

### 1.5.3.1 CONCEPTO DE CIRCUITO EQUIVALENTE

Apreciando el orden de variación de la celda electroquímica de impedancia con frecuencia es conveniente considerar un circuito eléctrico equivalente hipotético; una combinación de elementos del circuito eléctrico que se comporta en una manera similar a la corrosión del electrodo. El circuito equivalente propuesto por Randles (figura 15) encontró una gran aplicación en algunos sistemas electroquímicos.

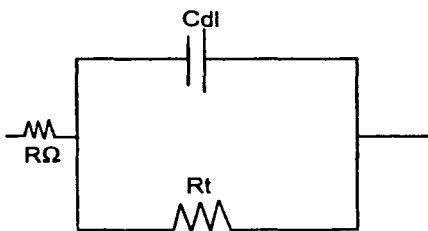


Figura 15.- Circuito equivalente de Randles

La resistencia,  $R_{\Omega}$  representa la solución y la capa producto de la corrosión; la combinación paralela del resistor,  $R_t$  y el capacitor  $C_{dl}$ , representa la intercara corroída;  $C_{dl}$  es la capacidad electroquímica de la doble capa resultado de los iones absorbidos y como moléculas las de agua, y  $R_c$  es la resistencia a la transferencia de carga. Esta pequeña cantidad determina la rapidez de reacción de la corrosión y es una medida de la transferencia de un electrón que cruza la superficie. En un sistema controlado



por activación este es la cantidad medida por una técnica de resistencia de polarización lineal, es decir,  $R_c$  es equivalente a  $R_p$ , la resistencia de polarización lineal. Esto puede ser usado en la ecuación de Stern-Geary para calcular la densidad de corriente en la corrosión,  $I_{corr}$ :

$$I_{corr} = \frac{\beta_A \beta_C}{2.3 (\beta_A + \beta_C)} \frac{1}{R_t}$$

También puede usarse:

$$I_{corr} = \frac{Const}{R_t}$$

En la practica  $R_t$  y  $C_{dl}$  son elementos no lineales; o sea, su valor numérico no depende de la magnitud del voltaje aplicado. Esta dificultad puede ser sobre llevada por consideración de la respuesta de la celda al voltaje sinusoidal de una frecuencia simple  $\omega$ , y una pequeña amplitud para la no linealidad de la respuesta de la celda sea despreciable, Esto es análogo al uso de 10-29 mV d.c. de perturbación usado en la técnica de polarización lineal.

El comportamiento del circuito equivalente, en términos de una gráfica de Nyquist, se muestra en la figura 16 el eje horizontal (abscisa) representa la parte real de la celda de impedancia, esto es, el componente resistivo, y el eje vertical (ordenada) el componente imaginario, es decir, la reactancia capacitiva. A altas frecuencias, típicas de 10 KHz, el capacitor,  $C_{dl}$  fácilmente conduce, y evita pasar por  $R_t$ ; sólo el efecto de la solución y la resistencias de la película,  $R_{\Omega}$ , retienen. Este punto marca la interceptación a la izquierda del semicírculo y es el punto obtenido usando un puente de conductividad. Como la frecuencia decrece,  $C_{dl}$  conduce poco a poco, y la respuesta sigue un semicírculo; a bajas frecuencias, es decir, frecuencia cero ó aproximándose a d.c.; el capacitor cesa de conducir y la celda de impedancia es la suma de  $R_{\Omega}$  y  $R_t$ , esto corresponde al lado derecho del diagrama.

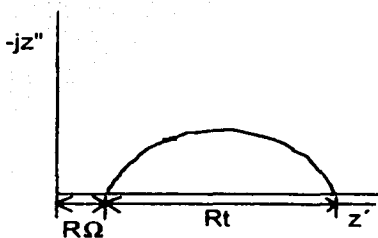


Figura 16.- Diagrama de respuesta de la Figura 15

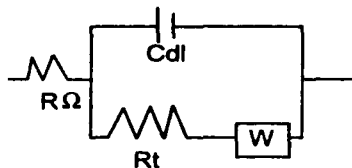
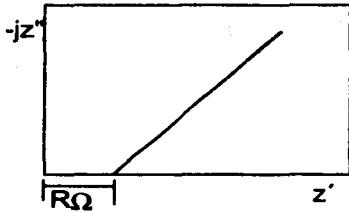


Figura 17.- Circuito equivalente de Randles

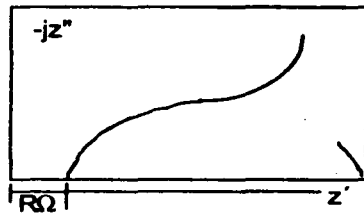
En la práctica se presenta la situación en la cual la rapidez de corrosión controlada por la activación, raramente ocurre y las complicaciones debido a los efectos de la concentración (difusión) se presentan usualmente. Es necesario incluir un elemento de circuito adicional, W en serie con  $R_t$ , como muestra la figura 17 este elemento, llamado impedancia de Warburg, describe la impedancia de los procesos relacionados con la concentración y la difusión; la impedancia de Warburg tiene la forma del número complejo.

$$W = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}$$

Esta ecuación implica que a cualquier frecuencia  $\omega$ , las partes real e imaginario de la impedancia de Warburg son iguales y proporcionales a  $1/\sqrt{\omega}$ ,  $\sigma$  es el coeficiente de Warburg. En un diagrama de Nyquist ó plano complejo esta impedancia es representada por una línea de  $45^\circ$  de los ejes (figura 18). A altas frecuencias el término,  $1/\sqrt{\omega}$  es pequeño la impedancia de Warburg describe un proceso de transferencia de masa que involucra difusión iónica; consecuentemente se observa solo a bajas frecuencias. La respuesta completa, como muestra la figura 19, del circuito equivalente de Randles es una combinación de la figura 15 y 16.



**Figura 18.-** diagrama de respuesta de un componente de impedancia de Warburg



**figura 19.-** Diagrama de respuesta de circuito equivalente de la figura 17.

La técnica de impedancia es una poderosa herramienta que se usa para examinar sistemas de corrosión que presentan dificultad para las técnicas en estado estable. Como la técnica inherentemente mide la conductividad, la rapidez de corrosión es altamente resistiva en los sistemas, tal como petróleo, superficies pintadas y barras de fuerza de concreto. En adición es posible analizar situaciones complejas como es encontrar una aleación multifase, no acuosa, sales fundidas y sistemas inhibidores.

Se ha demostrado que en algunos sistemas la rapidez de corrosión se obtiene usando el análisis gráfico basado en conceptos desarrollados usando el circuito equivalente simple. La rapidez de corrosión se determina de manera suficientemente exacta para situaciones prácticas.

## **CAPÍTULO II**

### **OBJETIVOS**

1.- Aplicar técnicas electroquímicas de corriente continua (curvas de polarización,  $R_p$ ) para caracterizar en laboratorio el comportamiento de baños decapantes para acero bajo carbono (1010).

2.- Mediante la Técnica de impedancia electroquímica evaluar el comportamiento de baños decapantes para una acero bajo carbono (1010)

## CAPÍTULO III

### 3.1 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

#### Sustrato

Como sustrato se usarán 6 placas de acero 1010 de 10 cm. de ancho por 15 cm. de largo, de las cuales tres placas se expondrán al medio ambiente con la única finalidad que las placas se oxiden en el ambiente, a las tres placas de acero restantes se les hace una limpieza superficial con agua y detergente; y finalmente se les da un baño de acetona para que queden libres de grasa; guardándolas en un desecador.

#### Electrólitos

Los medios de limpieza se prepararon de acuerdo a las normas ASTM G-1 88 y NACE TM0169-76 para limpiar productos de corrosión en acero y hierro:

Medios de limpieza	Componentes	Cantidad
Solución de Clarke	HCl	1000 ml.
	H <sub>2</sub> O	1000 ml.
	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20 gr.
	SnCl <sub>2</sub>	20 gr.
Solución de HCl Inhibido con urotropina	Hexametilentetramina	3.5 gr.
	H <sub>2</sub> O	1000 ml.
Solución de HCl	HCl	1000 ml.
	H <sub>2</sub> O	1000 ml.

## Celdas electroquímicas

Sobre cada placa de acero bajo carbono se fijaron tres tubos de acrílico sobre la superficie a fin de contener el electrólito y limitar un área específica de trabajo que fue de 12.56 cm<sup>2</sup>; estos tubos de acrílico se fijaron con silicón.

Cada una de las probetas elaboradas (ver figura 3.1) fue expuesta a un ensayo de tipo electroquímico para cada solución de limpieza.

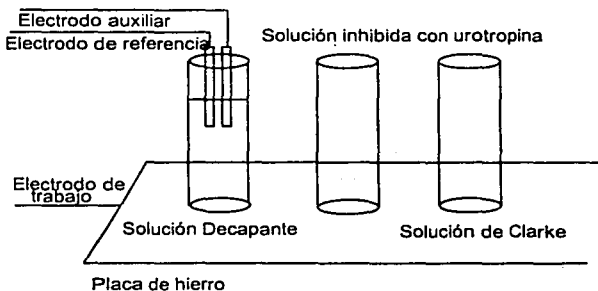


Figura 3.1.

### Condiciones de trabajo.

Se utilizó un potenciostato marca Vimar modelo PG-2EV; como contraelectrodo se usó una barra de grafito, como electrodo de referencia un electrodo estándar de calomelanos y la placa de acero bajo carbono funcionó como electrodo de trabajo, se trabajó a temperatura ambiente.

## 3.2 CURVAS DE POLARIZACIÓN

Usando el montaje que se muestra en la figura 3.2.1, se determina primero el E<sub>corr</sub> y partiendo de este punto se aplican 500 mV en sentido anódico y 500 en sentido catódico por cada 20 seg. Hay que registrar la lectura de corriente del potenciostato. Se procede de esta manera para los tres electrólitos, al igual que para la condición oxidada.

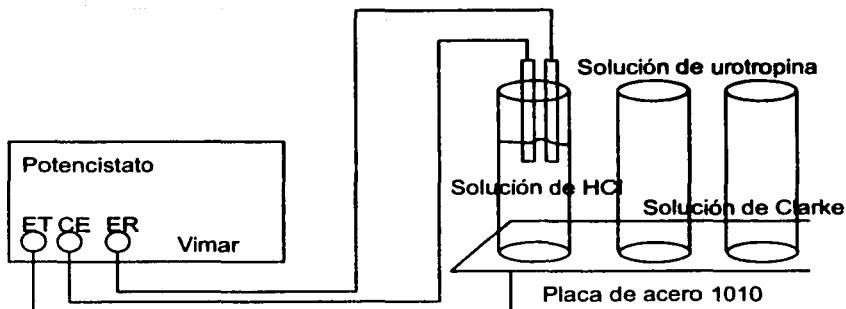


Figura 3.2.1

Para hacer los cálculos en curvas de polarización se mide el área interior de cada probeta de acrílico que es de  $12.56 \text{ cm}^2$ .

$$\log \frac{I_o}{A_p} = \frac{\mu A}{\text{cm}^2}$$

### 3.3 TÉCNICA DE RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN

Para el estudio de la evaluación electroquímica de los componentes de las soluciones de Clarke, inhibido con urotropina y HCl en el acero bajo carbono se adaptaron las probetas al equipo como muestra la figura 3.2.1.

Se agrega la solución electrolítica a una de las probetas y de inmediato se prende el potencióstato para iniciar las mediciones de  $R_p$ . Determinando primero el  $E_{\text{corr}}$ . Partiendo de este  $E_{\text{corr}}$  se aplican sobrepotenciales de  $\pm 20 \text{ mV}$ . Una vez terminadas las mediciones con la solución electrolítica en cuestión, se procede de la misma manera con las otras dos soluciones electrolíticas.

La intensidad de corriente a los valores de  $E_{\text{corr}} + 20 \text{ mV}$  y  $E_{\text{corr}} - 20 \text{ mV}$  se registran. con estos valores se hacen los cálculos de  $R_p$  usando la relación:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I}$$

Donde la I esta dada en  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , por lo que la diferencia de potencial se multiplica por 1000, quedando:

$$R_p = \frac{\text{mV} * 1000}{\mu\text{A}} = \frac{\mu\text{V}}{\mu\text{A}} = \Omega * \text{cm}^2$$

### 3.4 IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

Para la impedancia electroquímica se usó un analizador de respuesta en frecuencia marca ACM, modelo AUTO AC y se hizo el montaje como se muestra en la figura 3.4.1. Este analizador cuenta con un software marca ACM el cual realiza un barrido de altas a bajas frecuencias.

El intervalo de frecuencias que se aplicó fue desde 10KHz como máximo y 100  $\mu\text{Hz}$  como mínimo.

La amplitud de la señal empleada fue de 20 mV con un total de 50 puntos analizados, su resistencia de referencia en todos los electrolitos estudiados fue ajustado automáticamente.

Se programan las condiciones necesarias al software y una vez que se agrega la solución electrolítica en la probeta; de inmediato se inicia el barrido para obtener el diagrama de Nyquist.

Se realiza la misma operación para los demás electrolitos.

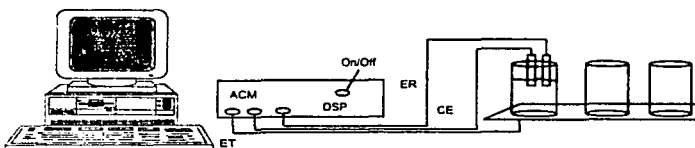


Figura 3.4.1



## TÉCNICA DE MANEJO DEL POTENCIOSTATO

### 3.5.1 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN

A.- Verificar en el potenciómetro que el botón (1) esté en control; el botón (2) en cero, El botón (4) en cero, el botón (6) en la máxima escala, al igual que los botones (5 y 8), el botón (7) conectado a la celda electroquímica.

B.- Encender el potenciómetro, una vez que la solución electrolítica, haya sido agregada a una de las probetas de la placa de acero bajo carbono.

C.- Girar el botón (1) de control a  $V_{rep}$ ; el botón (2) de cero a voltaje, esperando unos tres minutos aproximadamente a que la lectura se estabilice, y anotar la lectura de  $V_{rep}$ .

D.- A partir de la lectura de  $V_{rep}$ . se aplicarán  $\pm 20$  mV y anotar la lectura correspondiente en corriente.

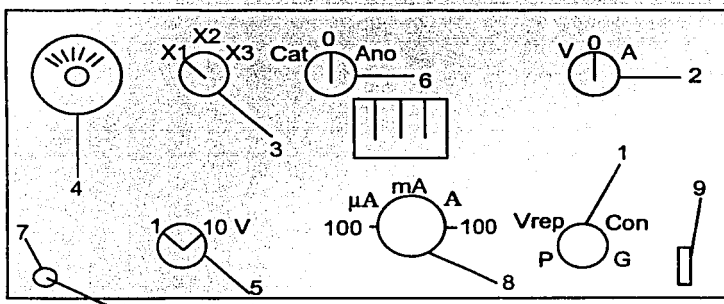


Figura 3.5.1.

E.- Cuando se anote la lectura girar el botón (1) a control, y cada que la lectura yo no sea legible, entonces girar el botón (8) de escala determinada a una mayor.

F.- Cada 10 min. se aplican nuevamente  $\pm 20$  mV y se anotan las lecturas correspondientes.

G.- Esta medición se hará hasta cumplir un tiempo de 2 hrs.

### **3.6 CURVAS DE POLARIZACIÓN**

A.- Mismo procedimiento que la técnica anterior en el punto A y B.

B.- Anotar el  $V_{rep}$ . y partiendo de este punto se darán 500 mV en sentido catódico y 500 mV en sentido anódico, para esto hay que girar el botón (2) a voltaje, el botón (6) se gira a catódico, puesto que, siempre hay que iniciar el barrido en la parte catódica.

C.- La perilla (4) se gira hasta alcanzar los 500 mV catódicos respecto al potencial de reposo, la perilla (1) pasa de  $V_{rep}$ . a potencióstato y registrar cada 20 seg. la lectura del potencióstato. Cuando la lectura de amperaje ya no sea legible, cambiar la escala del botón (8) a una escala mayor.

### **3.7 TÉCNICA DE IMPEDANCIA**

A.- Hacer el montaje de la figura 3.4.1 y verificar que las conexiones sean las adecuadas.

B.- Prender la computadora y activar el software E.I.S. setup.

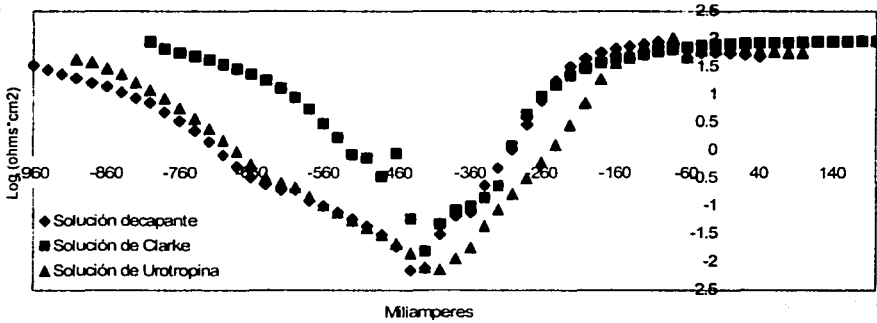
C.- Programar las condiciones de trabajo; en este caso, 50 puntos; escala logarítmica; Amplitud de la señal 20 mV; con un barrido de 10 KHz a 100  $\mu$  Hz; un área de trabajo de 12.56 cm<sup>2</sup>; y se salva en la carpeta personal.

D.- Una vez programadas las condiciones de trabajo iniciar el barrido de E.I.S.

E.- Cuando el barrido haya finalizado, el software salva automáticamente los datos en la carpeta personal.

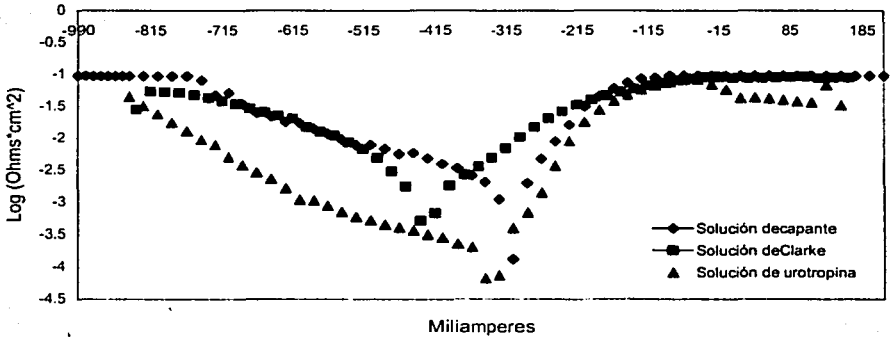
# CAPÍTULO IV RESULTADOS

Curvas de polarización  
Placa de acero desnudo

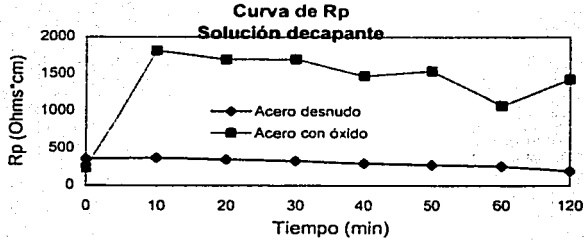


Gráfica 1

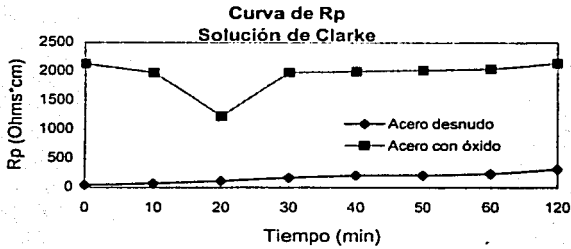
Curvas de polarización  
Placa de acero con óxido



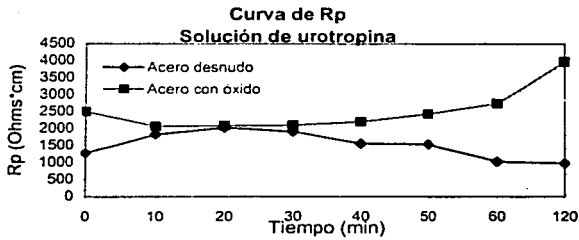
Gráfica 2



**Gráfica 3**

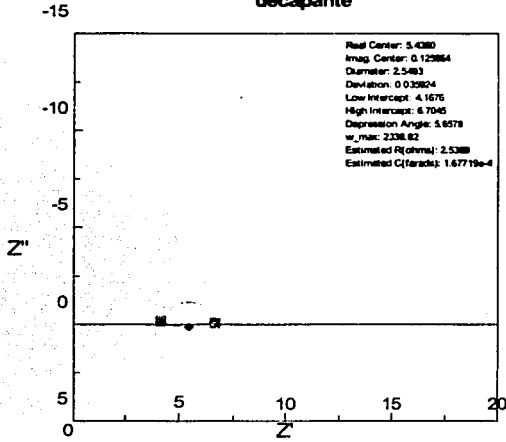


**Gráfica 4**



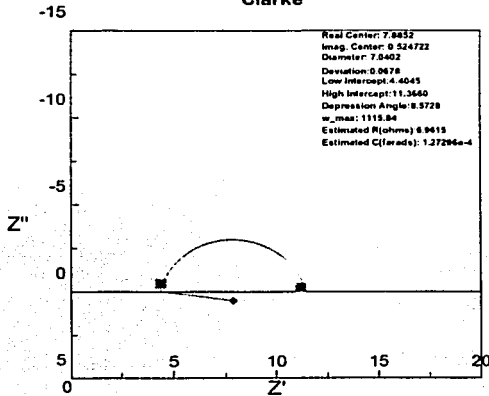
**Gráfica 5**

**Placa de acero desnudo (1010) en solución decapante**



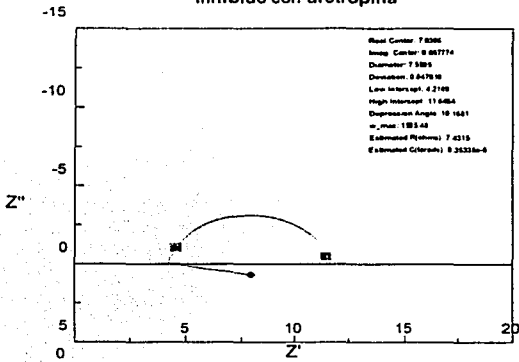
**Gráfica 6**

**Placa de acero desnudo (1010) en solución de Clarke**



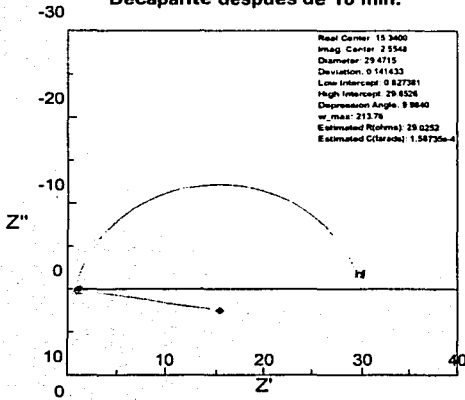
**Gráfica 7**

**Placa de acero desnudo (1010) en solución de HCl 1:1  
inhibido con urotropina**



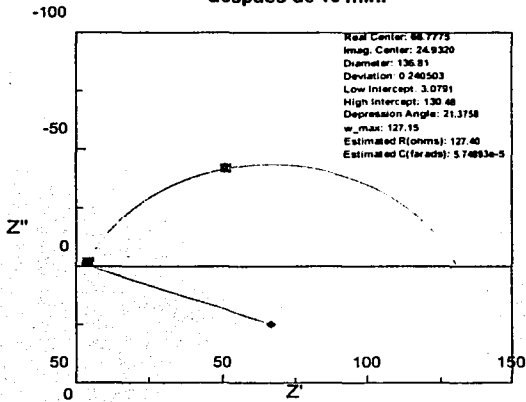
**Gráfica 8**

**Placa de acero desnudo (1010) en solución MIN.  
Decapante despues de 10 min.**



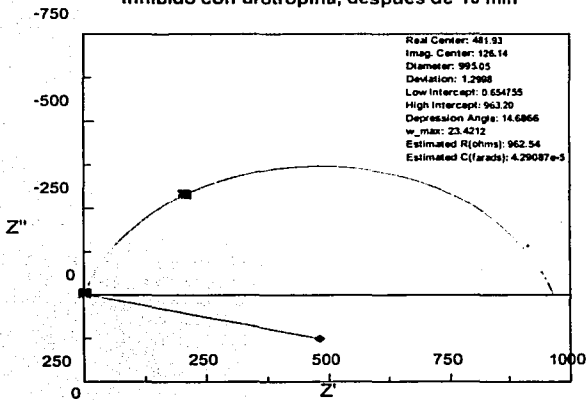
**Gráfica 9**

**Placa de acero desnudo (1010) en solución de Clarke  
después de 10 min.**



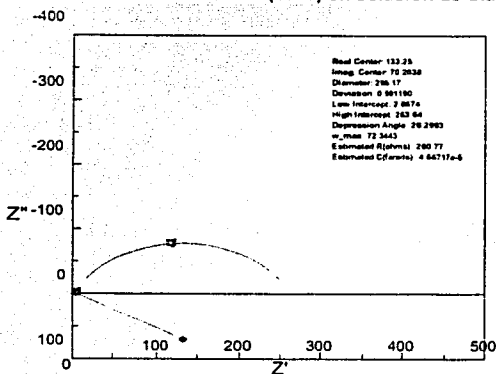
**Gráfica 10**

**Placa de acero desnudo (1010) en solución de HCl 1:1  
inhibido con urotropina, después de 10 min**



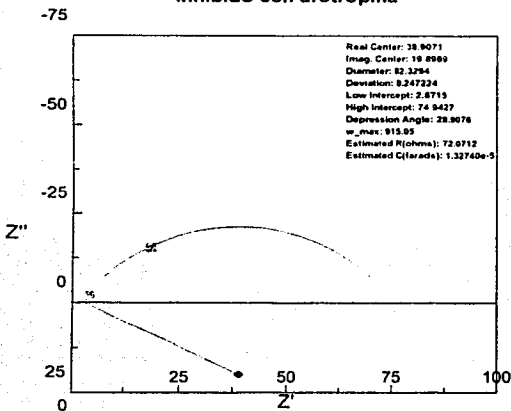
**Gráfica 11**

**Placa de acero con óxido (1010) en solución de Clarke**



**Gráfica 12**

**Placa de acero con óxido (1010) en solución de HCl 1:1  
inhibido con urotropina**



**Gráfica 13**



## CAPÍTULO V

### ANÁLISIS DE RESULTADOS

#### 5.1.- Curvas de polarización en placa de acero sin óxido.

El Ecorr se encuentra en todos los casos aproximadamente en  $-400$  mV. Basado en esta circunstancia parece no apreciarse efecto de la presencia de los inhibidores, sin embargo, las ramas anódica y catódica se ven diferenciadas entre cada una de las soluciones ensayadas. Para las tres soluciones se aprecia una pseudo pasivación con una salida de corriente de entre  $10$  a  $100$  mA/cm<sup>2</sup>, siempre por arriba de  $-200$  mV. Las ramas anódicas son iguales en los tres casos, pero no ocurre lo mismo en la rama catódica, en donde el comportamiento entre la solución decapante y de HCl inhibida con urotropina es prácticamente el mismo, y la solución de Clarke es muy diferente; pues a sobrepotenciales más catódicos se obtiene una salida de corriente mayor, en la rama catódica de la solución de HCl y HCl inhibido con urotropina se aprecian varios cambios de pendiente lo que podría redundar en la presencia de varios fenómenos electroquímicos sucesivos, de esta manera se aprecia que la solución de Clarke actúa inhibiendo desde el punto de vista catódico.

#### 5.2.- Curvas de polarización en placa de acero con óxido

Se aprecian mayores diferencias en el Ecorr en las placas oxidadas, esto puede deberse a las heterogeneidades entre las tres superficies, pues se buscó que tuvieran el mismo grado de oxidación, pero la condición en la cual se ha formado cada uno de estos óxidos puede haber sido distinta. En la curva catódica de la solución decapante sin inhibidor sobre la superficie oxidada se define una corriente límite en  $10^{-1}$  mA/cm<sup>2</sup>, fenómeno que no se aprecia en ninguna de las otras curvas. Cuando se comparan las tres curvas realizadas

sobre la superficie oxidada contra las curvas en placa sin óxido se aprecia una disminución en la salida de corriente, de tal manera que las máximas corrientes en la superficie oxidada se encuentran del orden de  $10^{-1}$  mA/cm<sup>2</sup>.

### 5.3.- Rp en placa sin óxido

Es conocido que la Rp es inversamente proporcional a la corriente de corrosión de donde se entiende que la mejor de las situaciones será aquella en la que la Rp alcance un máximo ó bien tenga valores muy altos, por el contrario valores de Rp bajos se traducen en intensidades de corriente alta, luego entonces velocidades de corrosión altas.

El tiempo de experimentación fue de 120 min., aunque los tiempos en que se realiza un decapado suelen ser menores. De hecho realizar un decapado en largos intervalos de tiempo, solamente se lleva a cabo en piezas de valor artístico ó arqueológico. En cada una de las gráficas, se indican los resultados de Rp para las probetas sin óxido, las cuales muestran que la corrosión del acero en HCl aumenta conforme transcurre el tiempo, si bien es cierto que la tendencia es mínima ( véase la tendencia de Rp a disminuir ligeramente), esto es muy claro cuando se piensa que los productos de corrosión de acero en HCl pueden ser cloruro ferroso y férrico, caracterizados ambos por una alta solubilidad en agua, de donde estos productos no pueden detener los procesos. La solución de Clarke, muestra valores de Rp muy bajos al principio con tendencia a aumentar, esto es, conforme pasa el tiempo se establecen sobre la superficie del acero sustancias que impiden el proceso corrosivo, visualmente se aprecia la presencia de una película delgada de color negro; La solución de HCl inhibida con urotropina muestra valores muy altos de Rp, llegando incluso hasta 2000 ohm\*cm<sup>2</sup> en apenas 20 min; esto se traduce en una velocidad de corrosión sumamente baja. Debe pensarse que el objetivo de realizar este análisis sobre acero desnudo es debido al hecho de que el metal decapado queda expuesto a la acción de la solución agresiva, por tanto, es importante conocer como se comporta el acero desnudo frente a estas soluciones. A la luz de esta consideración, la solución más adecuada para realizar un decapado debe ser aquella de HCl inhibida con urotropina, que es la propuesta por (ISO) para realizar el decapado.

#### 5.4.- Rp en placa con óxido

En las placas oxidadas se encuentra que todos los valores de Rp excepto uno, se encuentran entre 1000 y 3000 ohm\*cm<sup>2</sup>; llama así mismo la atención la estabilidad en los valores de resistencia para 2 de estas soluciones: la de Clarke y la decapante. El valor de la Rp en la solución de Clarke se mantiene prácticamente estable en 2000 ohms\*cm<sup>2</sup> y la decapante en 1500 ohms\*cm<sup>2</sup>, es decir, se estabiliza la velocidad de corrosión en un valor muy bajo, pues ha comenzado a atacar no sólo al óxido, sino también al metal base.

La solución de Clarke presenta valores muy constantes durante toda la experimentación, alrededor de 2000 ohms\*cm<sup>2</sup>, de donde puede decirse que la velocidad de ataque es prácticamente constante durante todo el experimento.

Los valores más altos de Rp y con ello, los más bajos de velocidad de corrosión, se encuentran para la solución de HCl inhibida con urotropina dichos valores muestran una clara tendencia a aumentar. Empezando con valores de aproximadamente 2500 ohms\*cm<sup>2</sup> y llegando a 4000 ohms\*cm<sup>2</sup>.

Eliminando entonces la posibilidad de decapar con solución de HCl 1:1 sin inhibidor, las dos posibilidades siguientes se muestran favorables, sin embargo, el hecho de que la Rp en la solución de urotropina aumenta a tiempos relativamente largos, llevan a inclinarse a esa opinión. Si se analizan los valores para 10, 20, 30 y 40 min., puede apreciarse que son sumamente similares entre la solución de Clarke y la inhibida con urotropina (gráfica 5). Sin embargo, se recomienda el empleo de la solución inhibida con urotropina porque a largo plazo los valores de Rp aumentan grandemente y si por alguna razón la pieza permaneciera inmersa en este baño, la pérdida de material sería mínima. Por supuesto, las razones que lleven a un aumento en el tiempo de residencia pueden explicarse como errores en el proceso.

En la gráfica de Rp con solución de HCl inhibida con urotropina muestra que para la placa con óxido el valor mínimo es a los 20 min. de que se inicio la exposición a la solución, y para la placa de acero sin óxido el valor

máximo de Rp es también a los 20 min. lo que nos indica que a 20 min. de exposición, es un tiempo de estabilización para la solución de HCl inhibida con urotropina.

### 5.5.- Impedancia en placa de acero libre de óxido.

Los diagramas de impedancia se muestran al tiempo 0, es decir, cuando se vierte la solución a la probeta y se inicia la lectura de impedancia, al igual que los diagramas de impedancia después de 10 min. de agregada la solución decapante.

En cuanto a la solución decapante al inicio y después de que actúa durante 10 min., los diagramas obtenidos de HCl 1:1 sin inhibidor, tienen una diferencia de 20 unidades; se apreció un burbujeó vigoroso y una coloración amarillenta en la solución, resultado evidente de la acción del HCl sobre la superficie del acero; es necesario tomar en cuenta las reacciones que ocurren sobre la superficie, donde:



Es decir, el desprendimiento de gas es debido al H<sub>2</sub> que se produce en la reacción de reducción y la coloración amarilla de la solución se debe a la presencia del ion Fe<sup>3+</sup>, producto de la oxidación del ion Fe<sup>2+</sup>.

Los valores de impedancia varían cuando se consideran después de 10 min. Pues para el tiempo inicial 0 la resistencia que se asocia con el electrolito es del orden de 4 ohms\*cm<sup>2</sup>, y cuando se mide la impedancia 10 min. después de iniciarse el proceso decapante, esta resistencia aumenta hasta aproximadamente 10 ohms\*cm<sup>2</sup>, debido a la disolución de la placa metálica que aporta al medio iones Fe<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup>. Se encuentra un semicírculo en ambos casos, que podría estar asociado a la resistencia de transferencia de carga, que muestra valores de 2.53 ohms\*cm<sup>2</sup> para el tiempo 0 y de 29.9 ohms\*cm<sup>2</sup> después de 10 min.

Si este valor es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión, se puede argumentar que la velocidad de corrosión es mayor al tiempo 0 que para tiempo igual a 10 min. Las especies agresivas en este caso serán los iones  $H^+$  y  $Cl^-$ ; se ha visto un gran burbujeo sobre la superficie metálica desde el inicio de la exposición, de donde cabría pensar que los iones  $H^+$  se están agotando para desprender  $H_2$ .

### **5.5.1.- Solución de Clarke.**

En las placas libres de óxido expuestas a la solución de Clarke, para un tiempo igual a 0 se encuentra un semicírculo con un valor aproximado de  $6.96 \text{ ohms} \cdot \text{cm}^2$ , en tanto que para 10 min. el semicírculo se encuentra del orden de  $127 \text{ ohms} \cdot \text{cm}^2$ ; en contraste con la solución de HCl aquí no existe un burbujeo vigoroso de  $H_2$ . Se puede pensar que este único semicírculo esta asociado a la resistencia a la transferencia de carga, es decir, después de 10 min. la velocidad de corrosión es menor, además, aunque en ambos casos se aprecia adsorción de antimonio, cuando se toma la lectura después de 10 min. el diagrama se aprecia sumamente estable, no así para el tiempo igual a 0 que muestra gran inestabilidad, debido tal vez a que apenas se están definiendo los fenómenos.

### **5.5.2.- Solución de urotropina**

Cuando se observa ambos diagramas al tiempo 0 y después de haber dejado actuar la solución de HCl inhibida con urotropina, se encuentra dispersión en los valores de impedancia. Sin embargo, se aprecia la tendencia a dibujar un semicírculo; además se observa en la gráfica de tiempo 0, un valor aproximado de  $7.43 \text{ ohms} \cdot \text{cm}^2$ , en tanto que para el tiempo igual a 10 min. el valor llega a  $962.20 \text{ ohms} \cdot \text{cm}^2$ , es decir, el cambio en la resistencia en la transferencia de carga implica una gran disminución en la velocidad de corrosión, con lo cual este inhibidor se convierte a todas luces en la mejor opción de las tres soluciones decapantes, para cuando el material quede libre de óxido y expuesto al electrolito agresivo.

## **5.6.- Impedancia en placa de acero con óxido**

### **5.6.1.- Solución decapante**

En el caso de la solución de HCl 1:1 no encontré una tendencia clara, pues los valores se encuentran muy dispersos del orden de los 20,000 ohms\*cm<sup>2</sup>. Debido a la dispersión mencionada resultaría atrevido analizar la interpretación del diagrama y aún proponer hipótesis.

### **5.6.2.- Solución de Clarke**

A partir de la simulación para la placa de acero con óxido expuesta a la solución de Clarke, se encuentra que la resistencia estimada es de 260 ohms\*cm<sup>2</sup>; se encuentra además un ángulo de depresión sumamente importante con un valor de 28°; el ángulo de depresión suele estar asociado con la presencia de un electrodo poroso, lo cual coincide con la situación que se ha pretendido analizar, pues se trata de un óxido poroso expuesto a una solución decapante. El valor de capacitancia es de  $4.1 \cdot 10^{-5}$  µf/cm<sup>2</sup>, valor que se encuentra en el intervalo reportado en la bibliografía, como asociado a la doble capa electroquímica.

### **5.6.3.- Solución de urotropina**

Para el diagrama de Nyquist de la placa de acero con óxido expuesta a la solución de HCl inhibido con urotropina, vuelve a encontrarse un ángulo de depresión que alcanza un valor de 28.9°; es decir, un grado más alto que en el caso de la solución de Clarke, ¿Podría estar el ángulo de depresión asociado al estado superficial de la placa expuesta a la atmósfera?. En tal caso, el ángulo de depresión podría estar asociado con el grado de oxidación y por tanto con la porosidad del óxido superficial.

El valor del semicírculo es de 72 ohms\*cm<sup>2</sup>, y la capacitancia estimada se encuentra con un valor de  $1.52 \cdot 10^{-5}$  ohms\*cm<sup>2</sup>, valor que se encuentra en el intervalo reportado en la bibliografía como valor asociado a la doble capa electroquímica que, sin embargo, es menor que el valor para la solución de Clarke, de donde cabría esperar que la doble capa que se establece en esta circunstancia se encuentra ligeramente impedida en comparación con la anterior respecto a al transferencia de carga.

Una de las principales diferencias que se observan en las mediciones de impedancia para placa con óxido y sin óxido, es el diámetro del semicírculo, puesto que el semicírculo aumenta conforme aumenta el tiempo, lo que indica con precisión que solución decapante es óptima para el proceso de limpieza superficial para un acero bajo carbono.

## **CAPÍTULO VI**

### **CONCLUSIONES**

Por medio de la técnica de  $R_p$ , se observa que el mejor baño decapante para un acero desnudo 1010, es el baño de HCl 1:1 inhibido con urotropina, pues se observa una  $R_p$  alta en comparación con los baños decapantes de Clarke y HCl sin inhibidor, lo que indica una velocidad de corrosión baja.

La técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, indica que, el baño decapante más adecuado para un acero desnudo 1010, es el HCl 1:1 inhibido con urotropina, pues los diagramas de Nyquist para 0 min y 10 min., muestran bajas velocidades de corrosión respecto a los otros dos baños decapantes.

De las 3 técnicas electroquímicas la más confiable y adecuada para caracterizar un baño decapante fue la de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica por su fácil manejo y con la ventaja que se obtiene información adicional al tener resultados de otros parámetros equivalentes

El tiempo para un decapado electroquímico con HCl 1:1 inhibido con urotropina en un acero desnudo 1010 es de 20 min., después de este tiempo el baño decapante ataca el metal base en tanto que para el acero con óxido, el tiempo es favorable para reducir la velocidad de corrosión.



## **BIBLIOGRAFÍA**

### **Galvanotecnia y Galvanoplastia.**

William Blum.  
Editorial Continental.  
México 1982.

### **Electroquímica Moderna.**

John O'M Bockris.  
Editorial Reverte.  
España 1980.

### **Ensayos de Corrosión.**

F.A. Champion  
Editorial Urmo.  
España 1979.

### **Fundamentos de Electrónica.**

J.M. Costa.  
Editorial Alhambra.  
España 1982.

### **Tratamiento y Protección de Superficies Metálicas.**

D. R. Gabe.  
Editorial Alhambra.  
España 1982

### **Ingeniería Electroquímica.**

C.L. Mantell.  
Editorial Reverte.  
España 1980.

### **Metalurgia General.**

F. R. Morral.  
Editorial Reverte.  
España 1980

**Electrochemical Systems.**

John S. Newman.  
Editorial Prentice Hall.  
U. S A. 1991.

**Industrial Electrochemistry.**

Dereck Plectcher.  
Editorial Chapman and Hall.  
Great Britain 1982.

**Electrochemical Engineering Principles.**

Geoffrey Prentice.  
Editorial Prentice Hall.  
U. S A. 1991.

**ARTICULOS**

**Corrosion rates from impedance measurements.**

Hladky K., L. M. Callow.  
British Corrosion Journal. Vol. 15, pags 20 -- 25. U.S.A. 1980.

**Basics of corrosion measurements.**

EG and G. Princenton applied research.  
A.N. Corrosion. pag 30 -- 41. U.S.A. 1980.

**Métodos electroquímicos para la medición de la velocidad de corrosión.**

Genescá J. y Avila J.  
Curso internacional.  
I.M.P. 1983.

**Comportamiento electroquímico del titanio en ácido sulfúrico.**

Pérez López Tezozomoc.  
Tesis licenciatura. F.Q. 1990.