

00522
1



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

EVALUACION DE LA CORROSION DE LA
ALEACION DOX EN MEDIO ACIDO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERA QUIMICA METALURGICA

P R E S E N T A :

NORA BALDERAS ARRIETA

ASESOR: DR. JUAN GENESCA LLONGUERAS



MEXICO, D. F.



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

2003

A



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

PAGINACIÓN DISCONTINUA

orizo a la Dirección General de Bibliotecas de
INAM a difundir en formato electrónico e impreso
contenido de mi trabajo recepciona:
NOMBRE: Nora Balderas
Arrieta
FECHA: Febrero 25 de 2003
FIRMA: ~~Nora Balderas~~

JURADO ASIGNADO

Presidente: Prof. Genescá Llongueras Juan
Vocal: Prof. Arganis Juárez Carlos Rosendo
Secretario: Prof. García Villalobos José Luis
1er Suplente: Prof. Talavera Rosales Marco Antonio
2do. Suplente: Prof. Rodríguez Acuña Fausto Ulises

SITIO EN DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA

Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Química, Edificio D.
Departamento de Ingeniería Metalúrgica.
Laboratorio de Corrosión.


ASESOR: Dr. Juan Genescá Llongueras.


SUPERVISOR TÉCNICO: I.Q.M. Carlos Rodríguez Rivera


SUSTENTANTE: Nora Balderas Arrieta

Índice	
Índice.....	1
Resumen.....	4
Objetivos.....	5
Capítulo I.....	6
Introducción.....	7
Recubrimientos:.....	8
Evaluación de recubrimientos metálicos.....	11
Determinación de la calidad del recubrimiento.....	12
1. Espesor promedio.....	13
1.1 Método Coulométrico:.....	13
1.2 Método magnético:.....	14
1.3 Prueba de la Gota:.....	14
1.4 Método del Chorro:.....	14
1.5 Espectrometría de Rayos X.....	15
1.6 Densidad:.....	15
2. Variaciones en la uniformidad del grosor:.....	16
3. Porosidad o continuidad.....	16
3.1 Prueba del ferrocianuro:.....	16
3.2 Prueba de Inmersión en agua caliente:.....	16
3.3 Prueba de la humedad:.....	17

3.4 Inmersión intermitente:.....	17
3.5 Evolución de hidrógeno:.....	17
3.6 Prueba de la porosidad con dióxido de azufre:.....	17
4. Adherencia al metal base.....	18
5. Ductilidad:.....	19
6. Dureza:.....	19
Determinación del comportamiento del recubrimiento.....	20
Algunas técnicas para determinar la velocidad de corrosión.....	21
a) Técnica Gravimétrica:.....	21
b) Extrapolación de Tafel ⁽¹⁰⁾	24
Características Generales del DOX®.....	27
Capítulo II.....	29
Desarrollo experimental.....	30
Soluciones Electrolíticas.....	30
Pérdida de peso (ensayo de inmersión o gravimétrica).....	30
Técnicas electroquímicas.....	32
Curvas de polarización:.....	33
Extrapolación de Tafel.....	33
Seguimiento del Potencial de Corrosión.....	34
Capítulo III.....	35
Resultados Experimentales.....	36
Ensayos de Inmersión.....	36

Potenciales de Corrosión	37
Gráficas para potenciales de corrosión	39
Pendientes de Tafel.....	43
Pruebas Potenciodinámicas 10mV/segundo	52
Capítulo IV.....	61
Discusión de Resultados.....	62
4.1 Ensayos de Inmersión	62
4.2. Potenciales de corrosión	63
4.3 Pendientes de Tafel.....	64
4.4. Curvas de Polarización Potenciodinámicas	64
Capítulo V.....	66
Conclusiones	67
Sugerencias para futuros estudios.....	67
Capítulo VI.....	68
Referencias Bibliográficas	69
Apéndice A	71
Apéndice B	76
Agradecimientos:	85
Dedicatorias	86

Resumen

En el presente trabajo se caracterizó el comportamiento electroquímico en el recubrimiento metálico DOX[®], que es una aleación de Ni-Co-Bo, mediante técnicas de corriente directa y pérdida de peso en tres medios electrolíticos: H₂SO₄, HCl en concentraciones de 0.1, 0.5 y 1.0 M, además de Ácido Acético (CH₃-COOH) 1, 3 y 5 por ciento en volumen.

Las técnicas de corriente directa utilizadas fueron: a) curvas de polarización potenciodinámicas para obtener información acerca de los mecanismos de reacción, formación y crecimiento de las películas pasivantes y b) la técnica de extrapolación de Tafel por medio de la cual se determinó la velocidad de corrosión instantánea.

La técnica de pérdida de peso se utilizó para determinar la velocidad de corrosión promedio.

¹ DOX es una marca registrada por DTA S.A. de C.V.

Objetivos

Analizar el comportamiento frente a la corrosión del recubrimiento DOX® sobre acero en medio ácido.

- * Evaluar la velocidad de corrosión del recubrimiento DOX® por la técnica electroquímica Extrapelación de Tafel.
- * Evaluar las zonas de transición activo-pasivo del recubrimiento DOX® en medio ácido.
- * Analizar el comportamiento ante la pasivación del recubrimiento DOX® en medio ácido.

Capítulo I

Introducción.

La corrosión se puede definir como la reacción química o electroquímica entre un material, usualmente un metal y su ambiente, que produce un deterioro del material y sus propiedades⁽¹⁷⁾.

También puede considerarse como una reacción entre el metal y su medio ambiente, cuyo resultado es la pérdida de metal, el cual puede integrarse al medio o permanecer en forma de compuestos de carácter oxidado.

La corrosión electroquímica es un proceso espontáneo que denota siempre la existencia de una zona anódica (la que sufre la corrosión), una zona catódica, un electrolito, y una fuerza motriz (diferencia de potencial). Es imprescindible la existencia de estos elementos, además de una buena unión eléctrica entre ánodos y cátodos, para que este tipo de corrosión pueda tener lugar. La corrosión más frecuente siempre es de naturaleza electroquímica y resulta de la formación de una multitud de zonas anódicas y catódicas sobre la superficie metálica.

Cuando un metal se corroe aparecen una infinidad de burbujas sobre la superficie metálica, ésta revela la existencia de infinitos cátodos, mientras que en los ánodos se va disolviendo el metal. A simple vista es imposible distinguir entre una zona anódica y una catódica, dada la naturaleza microscópica de las mismas (micro-pilas galvánicas). Al cambiar continuamente de posición las zonas anódicas y catódicas, llega un momento en que el metal se disuelve totalmente.

Ya que la corrosión de los metales en ambientes húmedos es de naturaleza electroquímica, una aproximación lógica para intentar detener la corrosión sería mediante métodos electroquímicos. Los métodos electroquímicos para la protección contra la corrosión requieren de un cambio en el potencial del metal para prevenir o por lo menos disminuir su disolución.

La protección catódica es una forma de protección electroquímica contra la corrosión, en la cual el potencial de electrodo del metal en cuestión se desplaza en dirección negativa⁽¹⁾.

Recubrimientos:

Otro aspecto importante que cabe mencionar en este trabajo son los distintos recubrimientos.

Los recubrimientos son capas protectoras que pueden formarse naturalmente, sintéticamente o por ambos métodos, cuya función principal es retardar o prevenir la corrosión de un metal en servicio.

Los recubrimientos orgánicos pueden clasificarse por tipo de resina o por tipo de secado. Por tipo de resina se clasifican en oleoresinosos, alquídicos, vinílicos, hules clorados, epóxicos, poliuretanos, inorgánicos, acrílicos, silicón y fenólicos, que se derivan de resinas o polímeros.

Por tipo de secado, se clasifican en esmaltes, lacas, catalizadores y horneado. Los recubrimientos metálicos (inorgánicos) se fabrican con casi todos los metales no ferrosos, excepto los metales alcalinos y los alcalino-térreos.

Entre los recubrimientos inorgánicos se encuentran las aleaciones Ni-Co-B, siendo una de ellas la denominada DOX[®]

Baños de aleaciones:

En determinadas condiciones es posible depositar simultáneamente dos metales de una solución que contenga a ambos, en cuyas condiciones sus potenciales de deposición son muy parecidos.

La galvanostegia se ha empleado en la actualidad para proteger y decorar metales y también con otros fines tecnológicos. Se ha comprobado que estos recubrimientos de aleación, en determinadas proporciones de sus componentes, protegen al metal revestido mejor que cada uno de los metales que componen por sí solo, o le dan más brillo, o se adhieren a él más sólidamente, o proporcionan una película más tenaz (menos quebradiza), o más adecuada para recibir otro revestimiento galvanostéxico. La galvanostegia ha permitido obtener aleaciones que no habría sido posible preparar por otros procedimientos. Las aleaciones galvanostéxicas, en general, resultan de grano fino y estructura uniforme y se prestan a recibir los tratamientos térmicos comunes en metalurgia. Como se obtienen en frío no requieren recocido previo⁽²⁾.

Existen varios métodos para la aplicación de recubrimientos metálicos entre los que se encuentran: la inmersión en caliente, la cementación, la electrodeposición, la condensación de vapores metálicos y el rociado térmico de metal. Los cuales se emplean dependiendo de las características de la superficie a recubrir y del metal con el cual será recubierta. A continuación se explica, para algunos de los tipos, cómo se realizan estos procesos:

1. La inmersión en caliente consiste en sumergir, por un período de tiempo relativamente corto, la pieza a recubrir en un baño del metal fundido que servirá como recubrimiento. En caso de que se desee cambiar las propiedades físicas del recubrimiento metálico el tratamiento adicional que se requiere es mínimo.

2. La cementación es muy similar a la Inmersión en caliente, sólo que en este proceso en lugar de sumergir la pieza en un baño del metal fundido, se calienta rodeada del metal que servirá como recubrimiento, generalmente en forma de polvo, hasta una temperatura un poco menor que el punto de fusión del que sea más fundible de los dos.
3. En la electrodeposición. La pieza a recubrir es colocada como el cátodo de una celda electrolítica y el baño electrolítico es una solución que contiene los iones del metal a depositar cuando se aplica una corriente a través de la celda; el ánodo de la celda puede ser del metal que se va a depositar o puede ser de un material altamente conductor y que sea inerte en ese electrolito.
4. La condensación. Los recubrimientos producidos por la condensación de los vapores metálicos pueden clasificarse en tres categorías, dependiendo de la fuente del vapor: Evaporación de metales fundidos, chisporroteo del cátodo o descomposición térmica de halogenuros de metal y de compuestos organometálicos.
5. El rociado térmico del metal se lleva a cabo a través de un plasma térmico que brinda una fuente de calor controlable y no oxidante, para rociar cualquier material en forma de polvo que pueda ser fundido sin descomponerse.

En el caso del níquel, la electrodeposición es el método más importante para la producción comercial de recubrimiento de este metal y se han logrado muchos avances que permiten fabricar recubrimientos de diferentes espesores y controlar la composición de la aleación a depositar.

Algunos recubrimientos de cobre, níquel, cobalto, oro y paladio pueden hacerse en baños por depósito sin corriente, es decir, sin la aplicación de alguna corriente eléctrica (Electroless). Las ventajas que presentan los recubrimientos obtenidos por electrodeposición son: mayor

uniformidad en el espesor de los recubrimientos, más alta pureza y la gran variedad de espesores que se pueden obtener.

Evaluación de recubrimientos metálicos

Un recubrimiento metálico debe prevenir o retardar la corrosión de la pieza recubierta durante el tiempo que se encuentre en servicio, por lo que la resistencia a la corrosión del recubrimiento en el ambiente en el que se encontrará la pieza debe ser elevada. Sus propiedades mecánicas tales como la resistencia a la abrasión, la resistencia al impacto y además su apariencia debe permanecer en buen estado durante la vida útil de la pieza.

Debido a los requisitos mencionados anteriormente, la utilidad de un recubrimiento metálico está en función de su calidad en términos de continuidad y uniformidad, de su relación física y electroquímica con el metal base, de las características del ambiente al que será expuesto y de la naturaleza de los productos de corrosión que forma el metal del recubrimiento en las reacciones químicas que presenta con los constituyentes de dicho ambiente.

El mejor camino para determinar si un recubrimiento protegerá o no al metal base es hacer una prueba empleándolo en el medio ambiente de servicio en el que estará la pieza a proteger. Por este camino se obtienen datos reales acerca del comportamiento de las propiedades electroquímicas del recubrimiento en un determinado ambiente para su posterior aplicación a gran escala, y se obtiene información acerca de su comportamiento frente a la corrosión. Pero, desafortunadamente, esto no es posible porque si la pieza falla existirán pérdidas tal vez cuantiosas y, por consiguiente, costosas.

El tiempo requerido para la obtención de información acerca del comportamiento de un recubrimiento puede acortarse considerablemente si en lugar de usar el medio ambiente en el que

se encontrará la pieza como medio de prueba, se emplea un ambiente artificial más agresivo. Una ventaja adicional en utilizar un medio estándar es que se evitan las variaciones que se presentan en los medios naturales. Sin embargo, se debe reconocer que la información obtenida por este método no se puede extrapolar fácilmente a las condiciones de servicio, sino que es preciso establecer las relaciones que existen entre el ensayo acelerado y el medio ambiente de servicio. Los datos obtenidos por ensayos acelerados en condiciones diferentes a las del medio ambiente de servicio se pueden extrapolar en la medida en la que se tenga un profundo entendimiento de las reacciones que se llevan a cabo, por lo que el estudio de las reacciones de corrosión que determinan el comportamiento del recubrimiento es de vital importancia. Si no se considera lo anteriormente dicho, se pueden usar erróneamente los datos obtenidos en pruebas aceleradas y tener un mal concepto de este tipo de pruebas y, por lo tanto, suponer que los resultados que proporcionan no son confiables. En consecuencia, la evaluación de los recubrimientos metálicos comprende los siguientes aspectos:

1. La determinación de la calidad del recubrimiento.
2. La determinación del comportamiento del recubrimiento (en medios naturales y acelerados).
3. El estudio de las reacciones de corrosión relativas al comportamiento del recubrimiento.

Determinación de la calidad del recubrimiento

Las pruebas de calidad a las que se somete un recubrimiento se realizan para evaluar los siguientes aspectos:

1. Espesor promedio.

2. Variaciones en la uniformidad del espesor.
3. Porosidad o continuidad.
4. Adherencia al metal base.
5. Ductilidad.
6. Dureza.
7. Propiedades ópticas o propiedades al desgaste.

A continuación, se describen algunos de los métodos que existen para evaluar dichos aspectos:

1. Espesor promedio.

El espesor de un recubrimiento metálico se puede evaluar por los siguientes métodos:

1.1 Método Coulométrico:

Este método emplea una pequeña celda metálica que se llena con el electrolito apropiado, en la que en el fondo de esta celda está la probeta recubierta, empleándose un empaque aislante para definir el área de prueba, (aproximadamente 0.1 cm^2). Siendo la probeta recubierta el ánodo y la celda el cátodo, se hace pasar una corriente directa constante a través de la celda hasta que el recubrimiento se disuelva, lo que provoca un cambio repentino en el voltaje. El espesor del recubrimiento puede calcularse a partir de la cantidad de electricidad utilizada (corriente multiplicada por el tiempo), el área, los equivalentes electroquímicos del metal que servía como recubrimiento, la eficiencia de corriente anódica y la densidad del recubrimiento como lo establece el estándar ASTM B 504-90⁽⁷⁾.

1.2 Método magnético:

Este método emplea instrumentos magnéticos para la medición no destructiva del espesor de un recubrimiento electrodepositado de níquel en un sustrato magnético o en un sustrato no magnético. Estos instrumentos miden la atracción magnética entre un imán y la combinación de recubrimiento-sustrato, o la resistencia de un flujo magnético que pasa a través del recubrimiento y del metal base. En uno de los métodos magnéticos, el cambio en la atracción de un imán permanente se utiliza como una medida del espesor de un recubrimiento no-magnético (o menos magnético) sobre acero. En otros métodos, un electroimán se usa para medir el espesor de los recubrimientos⁽⁹⁾.

1.3 Prueba de la Gota:

Este método consiste en aplicar una solución corrosiva, a una rapidez constante, a la superficie recubierta electrolíticamente, y medir el tiempo requerido para penetrar el recubrimiento y exponer el sustrato; el espesor se calcula multiplicando el tiempo por un factor apropiado, dicho factor se encuentra reportado en el método estandar ASTM B 555-86, bajo la cual se efectúan las mediciones⁽⁹⁾.

1.4 Método del Chorro:

Es muy similar a la Prueba de la Gota, excepto que la solución corrosiva, se aplica a través de un flujo continuo y delgado. Este método se ha aplicado a recubrimientos de níquel, cobre y plata sobre acero y metales no ferrosos.

1.5 Espectrometría de Rayos X.

La medición de los espesores de los recubrimientos por el método de espectrometría de rayos X está basada en la interacción combinada del recubrimiento y del sustrato con un rayo intenso de radiación X policromática. Esta interacción da como resultado la generación de longitudes de onda discretas de radiación secundaria característica de los elementos que componen el recubrimiento y el sustrato. A través de un espectrómetro de un monocristal, se separa la longitud de onda característica seleccionada, ya sea la del recubrimiento o la del sustrato para hacer mediciones individuales. La intensidad de la longitud de onda seleccionada se mide por medio de un detector apropiado de radiación en conjunto con un contador de pulso electrónico escalador; las intensidades se pueden expresar en términos de cuentas por segundo, aunque frecuentemente es más conveniente expresar la intensidad en términos del total de cuentas acumuladas en un período de tiempo fijo. El espesor máximo que se puede medir para un recubrimiento, dado es el espesor más allá del cual la intensidad de la radiación X secundaria característica ya no es sensible a pequeños cambios en el espesor. La medición se puede hacer por medio de dos técnicas: por emisión de Rayos X y por absorción de Rayos X⁽¹⁰⁾.

1.6 Densidad:

Cuando el metal base y el recubrimiento tienen gravedades específicas muy diferentes, la medida de la gravedad específica promedio indica la proporción de cada uno y entonces el espesor promedio del recubrimiento.

2. Variaciones en la uniformidad del grosor:

En la prueba de Preece para recubrimientos de zinc, la pieza a recubrir se sumerge en una solución neutra de sulfato de cobre por intervalos de un minuto hasta que se deposita el cobre en los poros del recubrimiento. Este método mide la distribución relativa en lugar del espesor real en un punto dado.

3. Porosidad o continuidad

La detección de poros en cualquier recubrimiento metálico que sea más noble que el metal base, depende de la aplicación de un reactivo que atacará y, por lo tanto, revelará cualquier zona del metal base expuesta; sin embargo, este reactivo no atacará en gran medida al recubrimiento. Algunos de los métodos que se emplean para determinar la porosidad de los recubrimientos que son más nobles que el sustrato, como es el caso de níquel sobre acero, son los siguientes:

3.1 Prueba del ferrocianuro:

En esta prueba un agente corrosivo, usualmente cloruro de sodio, se mezcla con ferrocianuro de sodio y se aplica en una solución acuosa que contiene un gel como el agar. Esta mezcla se puede absorber en papel que es humedecido y aplicado el recubrimiento. Donde el acero se encuentra expuesto, aparecen manchas azules.

3.2 Prueba de Inmersión en agua caliente:

La inmersión en agua acreada fue usada para revelar poros en los recubrimientos de estaño y níquel sobre acero. Esta prueba se realiza en agua caliente destilada a 25 °C y en un rango de pH entre 4.5 y 7. En un lapso de 6 a 8 horas aparecen manchas de herrumbre sobre una lámina recubierta de estaño de calidad regular.

Este ensayo ha sido aplicado con buenos resultados a los recubrimientos de níquel.

En una modificación de este ensayo para determina la continuidad de recubrimientos de espesores pequeños sobre hierro, la muestra se lavada con una solución de ácido crómico y la solución de ensayo es ajustada a un pH entre 4.5 a 5.5 con peróxido de hidrógeno. En este caso, la porosidad es revelada en 40 minutos a 95°C. Para recubrimientos de níquel es seguro usar agua en un rango de pH neutro⁽⁶⁾.

3.3 Prueba de la humedad:

La exposición al aire con alta humedad a elevadas temperaturas también puede servir para detectar poros en recubrimientos de metales más nobles que el metal base. El enfriamiento intermitente y la condensación de la humedad, usualmente aceleran el ataque.

3.4 Inmersión intermitente:

Consiste en la inmersión periódica de las muestras en una solución de cloruro de sodio u otro reactivo, con secado intermedio en aire.

3.5 Evolución de hidrógeno:

En este método se mide el tiempo requerido para la producción de 5 ml de dicho gas a partir de un área específica cuando se expone a una solución de HCl 1N a 57°C y se toma como una medida de la porosidad.

3.6 Prueba de la porosidad con dióxido de azufre:

La prueba consiste en exponer en una atmósfera húmeda que contiene una baja concentración de dióxido de azufre, la cual no provoca la corrosión de aleaciones de estaño-níquel de composición adecuada, pero causa la aparición de manchas de productos de corrosión en las

discontinuidades del recubrimiento. Si la concentración de dióxido de azufre es muy alta, el producto de corrosión es muy fluido y permite una fácil identificación de los poros. Este método depende de la producción de dióxido de azufre dentro de la cámara de ensayos a partir de la reacción entre el tiosulfato de sodio y el ácido sulfúrico, y garantiza las condiciones apropiadas para el desarrollo de productos de corrosión inmóviles en las discontinuidades⁽¹³⁾.

4. Adherencia al metal base

Uno de los métodos recomendados por el método ASTM D 4541⁽¹⁴⁾, Resistencia del recubrimiento a despegarse, usando equipo portátil de medición de la adhesión. Este método cubre la resistencia que opone un recubrimiento a despegarse de un sustrato rígido (comúnmente conocido como adhesión). Este sustrato rígido puede ser metálico, concreto o madera. Este ensayo determina la máxima fuerza perpendicular (en tensión) que opone el recubrimiento a ser retirado del sustrato.

Existen varios ensayos para determinar la adhesión de los recubrimientos metálicos y los resultados que se obtienen son cualitativos, por lo que su interpretación es motivo de controversia, es recomendable utilizar más de un método para la determinación de la adherencia. En varias ocasiones el método a aplicar estará determinado por el uso que tendrá el artículo o por su método de fabricación. Varios de los métodos están limitados a tipos específicos de recubrimientos, intervalos de espesor o composiciones de sustrato; en muchas ocasiones, el objetivo de la prueba es detectar si la adhesión es casi perfecta, lo cual ocurre cuando el recubrimiento se resquebraja, se desprende en forma de hojuelas, o se levanta del sustrato, para lo cual se usa cualquier medio disponible para separar el recubrimiento del sustrato como

martillar el artículo, doblarlo, golpearlo, calentarlo, cortarlo con una sierra, cortarlo con algún objeto punzocortante, etc., o una combinación de esas actividades⁽¹⁰⁾.

5. Ductilidad:

Para determinar la ductilidad de un recubrimiento electrolítico de níquel, se recomienda doblar 180 grados sobre un mandril de 11.5 mm de diámetro la lámina de prueba con el lado recubierto en tensión, con una presión aplicada estáticamente, hasta que las dos puntas de la lámina queden paralelas, asegurando el contacto entre la lámina y el mandril durante toda la prueba. La ductilidad es aceptable si al producirse una elongación del 8%, la lámina no presenta grietas que atraviesen completamente a lo largo de la superficie convexa. La existencia de pequeñas grietas en las esquinas no significa falla⁽⁶⁾.

6. Dureza:

El método ASTM E-384 describe el procedimiento para realizar la prueba de microdureza utilizando dos distintos tipos de indentadores, Knoop y Vickers, bajo una carga de 1 a 1000gf. En este método se recomienda la dureza Knoop como la adecuada para recubrimientos de espesores pequeños.

Un requisito de las pruebas de calidad de un recubrimiento es que deben ser rápidas, simples y no costosas. La información que se obtiene a partir de estas pruebas puede ser cualitativa, como el grado de adhesión, o la ductilidad o las variaciones locales en el espesor; o bien puede ser cuantitativa como la determinación de la cantidad de recubrimiento o el número de poros por unidad de área superficial^(12, 16).

Determinación del comportamiento del recubrimiento

Cuando una muestra metálica se sumerge en un medio corrosivo, en la superficie ocurren procesos de oxidación y reducción. Si la muestra está en contacto con un líquido corrosivo y no está conectado a ningún instrumento, ésta asume un potencial (relativo al electrodo de referencia) llamado potencial de corrosión, E_{corr} . Una muestra en el E_{corr} tiene corrientes catódicas y anódicas ocurriendo en su superficie, sin embargo, estas corrientes son exactamente iguales en magnitud, por lo que no se puede medir una corriente neta. El E_{corr} se puede definir como el potencial al cual la velocidad de reducción es exactamente igual a la velocidad de corrosión.

La determinación de la velocidad de corrosión de un material esencialmente consiste en medir la velocidad de la reacción química que se lleva a cabo sobre la superficie del material. El problema surge porque en la mayoría de los ambientes existen constituyentes que afectan las reacciones de corrosión retardándolas o acelerándolas. Las proporciones de estos elementos pueden determinar si en el material se presentará o no corrosión, y si lo hace, la velocidad a la cual ocurrirá el ataque y la naturaleza del mismo. En muchos ambientes puede llevarse a cabo más de una reacción química entre un metal y los constituyentes no metálicos simultánea o sucesivamente. Las pruebas de corrosión dan información, de alguna manera, de las reacciones químicas más lentas que ocurren, ya que la velocidad del proceso está determinada por la velocidad de alguna de las reacciones. Normalmente en las pruebas de corrosión ordinarias se desconoce la naturaleza y la identidad de la reacción que controla el proceso.

Las razones principales para hacer pruebas aceleradas son: la eliminación de las variables que no se pueden controlar, existentes en los ambientes naturales, realizando la prueba en un ambiente artificial y estándar, y la oportunidad de obtener resultados significativos en un tiempo relativamente corto.

El valor de las pruebas en un ambiente acelerado depende del establecimiento de las relaciones existentes entre el medio ambiente de la prueba acelerada y las condiciones del medio ambiente de servicio. Si la forma y la rapidez del ataque en el medio ambiente acelerado no son las mismas que en el servicio, entonces los datos obtenidos a partir de la prueba acelerada no pueden aplicarse a las condiciones de servicio. Cabe mencionar que estas pruebas se pueden realizar al mismo tiempo para diferentes materiales, los cuales podrán ser comparados y de ahí seleccionar el material adecuado.

Existen técnicas electroquímicas que son de gran importancia en el estudio de la corrosión ya que proporcionan información de la velocidad a la cual se está llevando a cabo el proceso. A continuación se mencionarán algunas de las técnicas para evaluar la velocidad de corrosión.

Algunas técnicas para determinar la velocidad de corrosión

a) Técnica Gravimétrica:

Pérdida de peso

Esta prueba consiste en registrar el peso de las piezas previamente desengrasadas, colocarlas en la solución de prueba en un intervalo de tiempo definido y al término de éste retirarlas, hacer la limpieza química necesaria (decapado) de los productos de corrosión y volver a pesar.

Se debe observar y registrar la apariencia, la localización de depósitos y variaciones en los productos de corrosión y de ser posible obtener la composición de los óxidos. También se debe observar el tipo de corrosión, ya sea por picadura, homogénea o ambas u otro tipo que pudiera existir.

Al llevar a cabo la limpieza se deben de remover todos los productos de corrosión con una mínima pérdida de metal, en caso de que se desprenda un pedazo del metal también se debe pesar.

La limpieza se puede hacer por medio de tres métodos: mecánica, química y electrolítica.

Si en la prueba se obtiene corrosión por picadura se debe reportar la profundidad máxima, el promedio, el tamaño, forma, distribución de la picadura, etcétera. Para esto se requerirá el uso del estándar ASTM G 46-94⁽²⁰⁾, en la cual se especifica lo que se deberá incluir en el reporte.

Para poder determinar la velocidad de corrosión se debe asumir que la corrosión presentada después de la prueba fue uniforme, que no hay corrosión interna o localizada, la velocidad de corrosión se puede calcular con la ecuación siguiente:

$$\text{velocidad de corrosión} = \frac{(K \times W)}{A \times T \times D}$$

donde

K es una constante (reportada por la norma ASTM G-31-72 que se emplea de acuerdo a las unidades que se deseen de la velocidad de corrosión (mpy, mm/y, g/m²·h)

T es el tiempo de exposición en horas

A es el área en cm²

W es la pérdida de peso en gramos

D es la densidad reportada en g/cm^3

El reporte de este ensayo debe contener los siguientes datos y la información que a continuación se enumera:

1. Medio corrosivo y concentración.
2. Volumen de la solución de prueba.
3. Temperatura (máxima, mínima y promedio).
4. Aereación (describir las condiciones o la técnica).
5. Agitación (describir las condiciones o la técnica).
6. Tipo de aparato usado para la prueba.
7. Duración de cada prueba.
8. Composición química o nombre comercial de los materiales ensayados.
9. Forma y condiciones metalúrgicas de las muestras.
10. Tamaño exacto, forma y área de las muestras.
11. Tratamiento usado para la preparación de las muestras.
12. Número de muestras de cada material ensayado, y si las muestras fueron ensayadas por separado o cuáles muestras fueron ensayadas en el mismo recipiente.
13. Método usado para limpiar las muestras después de la exposición y el error esperado al utilizar dicho tratamiento.
14. Masas iniciales y finales y las pérdidas efectivas de masa para cada muestra.
15. Evaluación del ataque en caso de que no haya sido uniforme, así como corrosión por hendidura, profundidad y distribución de las picaduras y resultados de evaluaciones microscópicas o pruebas de doblado.

16. Velocidades de corrosión para cada muestra ⁽¹⁹⁾.b) Extrapolación de Tafel ⁽¹⁶⁾.

De acuerdo con la teoría del potencial mixto (propuesta por Wagner y Traud en 1938), cualquier reacción electroquímica puede dividirse en dos o más reacciones de oxidación y reducción, y es posible que no exista acumulación de carga eléctrica durante la reacción. La medición de la velocidad de corrosión por técnicas electroquímicas se basa en la determinación de la corriente de oxidación en el potencial de corrosión, la cual se llama corriente de corrosión, i_{corr} , y tiene unidades de Amperes (A).

Si se impone un potencial al metal a partir de una fuente de voltaje externa y la velocidad de reacción está controlada por el fenómeno de transferencia de carga en la interfase metal-solución, es decir, activacionalmente, se obtiene una curva de polarización en la que se aprecia una región lineal, aproximadamente cuando el sobrepotencial (η) es mayor a 100mV, lo cual se conoce como comportamiento tafeliano ya que la ecuación de esa línea es de la forma de las ecuaciones propuestas por Tafel. A partir de las pendientes de esas líneas, catódica y anódica ($b_{anódica}$ y $b_{catódica}$), se determinan las constantes de Tafel que se emplean en la determinación de la corriente de corrosión, a partir de la cual se puede calcular la velocidad de corrosión.

Este método se puede llevar a cabo empleando una celda típica de tres electrodos, que consta de un electrodo de trabajo, un electrodo de referencia y un electrodo auxiliar o contra-electrodo. Los tres electrodos se conectan a un potencióstato y se inicia el barrido de potencial con el consiguiente registro de la corriente. El barrido de potencial generalmente se realiza entre sobrepotenciales de +200-300 mV alrededor del E_{corr} y los datos de potencial y de corriente se grafican empleando una escala semi-logarítmica, como lo indica el método ASTM G3 ⁽¹⁵⁾.

graficando en el eje de las abscisas, la densidad de corriente en escala logarítmica y el potencial en el eje de las ordenadas. Para determinar la velocidad de corrosión, se trazan las pendientes de Tafel, la anódica y la catódica y el valor en el cual se interceptan con una línea horizontal trazada en el valor del potencial de corrosión, es el valor correspondiente a la densidad de corriente de corrosión, a partir de la cual se calcula la velocidad de corrosión; el caso ideal es que ambas pendientes intercepten a la línea de potencial en el mismo punto, pero si éste no es el caso, generalmente, se toma el valor de la pendiente catódica.

Ecuación de Tafel

$$\eta_a = -a + b_a \log i_a$$

$$\eta_c = a - b_c \log i_c$$

$$a = b \log i_o$$

$$b = \left(\frac{\partial E}{\partial \log i} \right)$$

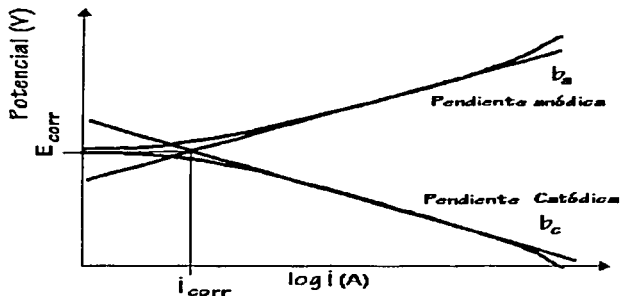


Figura 1.1 Pendientes de Tafel

donde:

b_a es la pendiente de Tafel para la reacción anódica

b_c es la pendiente de Tafel para la reacción catódica

η_c es el sobrepotencial catódico

η_a es el sobrepotencial anódico

i_o es la densidad de corriente

i_c es densidad de corriente catódica

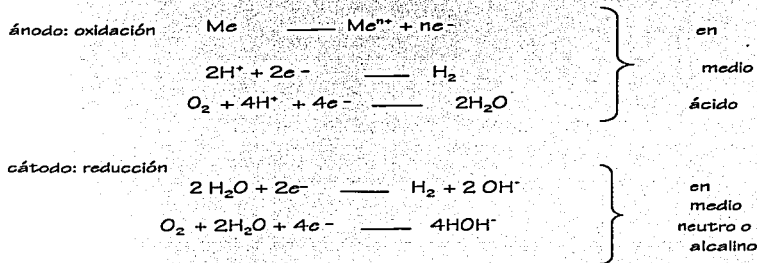
i_a es densidad de corriente anódica

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

ambas pendientes se grafican para la densidad de corriente (i) en escala logarítmica en V/década.

Cuando se conocen en detalle los mecanismos de reacción, las pendientes de Tafel pueden estimarse a partir de la rapidez del mecanismo controlante de la reacción.

Las reacciones que tienen lugar en las zonas anódicas y catódicas son las siguientes:



En el presente trabajo de tesis se emplearon tres técnicas electroquímicas y la técnica de pérdida de peso para caracterizar el comportamiento electroquímico del DOX[®] en medio ácido, las técnicas electroquímicas fueron: extrapolación de Tafel, curvas de polarización y seguimiento del potencial de corrosión con respecto al tiempo.

Características Generales del DOX[®].

Entre los recubrimientos metálicos que se obtienen electrolíticamente se encuentra el DOX[®]. Este recubrimiento se aplica por la técnica de corriente de pulso con ondas cuadradas en presencia de un catalizador, es una aleación ternaria cuyos componentes níquel, cobalto y boro, están balanceados, de tal manera que su estructura resulta cristalina, contrario a lo esperado

que era una estructura amorfa, ya que no hay segregación y al aplicarse sobre una superficie, el producto obtenido resulta en una aleación compuesta por Ni-B + Co-B en una matriz de Ni-Co. Presenta un brillo marcado que le proporciona buena apariencia (sin necesidad de pulir el sustrato), mayor dureza que el cromo, mayor conductividad, mayor resistencia al desgaste y una excelente resistencia a la corrosión. Sus propiedades mecánicas son muy definidas, así como su comportamiento frente a la corrosión. En cuanto a sus propiedades magnéticas y eléctricas se ha encontrado que son superiores comparadas con aquellas de aleaciones similares como Ni-Co-Fe, Fe-Ni-Co o cobre electrolítico⁽²²⁾.

El proceso DOX[®] es un recubrimiento metálico que puede aplicarse a sustratos de cualquier metal, sólo se requiere de una buena preparación superficial, también es posible aplicarlo sobre sustratos no metálicos, si previamente se tratan para que se activen adecuadamente.

Los recubrimientos de DOX[®] sobre acero, por ser de naturaleza más nobles pueden provocar una alta velocidad de corrosión en el sustrato si presentan porosidad o agrietamiento, por lo que debe asegurarse la no presencia de estos defectos.

Capítulo II

Desarrollo experimental

Para llevar a cabo este proyecto se utilizaron probetas de acero al carbón tipo 1018, recubiertas con la aleación DOX® (Ni-Co-B).

Soluciones Electrolíticas

Los electrolitos utilizados como medio de prueba fueron:

Ácido acético ($\text{CH}_3\text{-COOH}$) a las concentraciones de 1, 3 y 5% en volumen.

Ácido clorhídrico (HCl) a las concentraciones de 0.1, 0.5 y 1.0 M y

Ácido sulfúrico (H_2SO_4) a las concentraciones de 0.1, 0.5 y 1.0 M.

Pérdida de peso (ensayo de inmersión o gravimétrica).

Para las pruebas graviméticas en donde se evaluó la pérdida de peso se utilizaron laminillas de 2X2 cm de acero al carbón (que posteriormente se les denominará cupón)

1. Se requirió de 27 cupones, recubiertas por el DOX®.
2. En la parte superior al centro se le hizo un orificio el cual fue cubierto con barniz, para poder sujetarlas y a su vez sumergirlas en las soluciones correspondientes.

Para la limpieza de la superficie a cada uno de los cupones se realizó lo siguiente:

3. Se lavó y se desengrasó con acetona
4. Se pesó por triplicado
5. Se sujetó con un hilo de plástico
6. Se etiquetó
7. Se colocaron como se muestra en el dibujo (ver Figura 2.1.).

8. Al colocar los cupones para correr la prueba se utilizó la relación de solución/área expuesta que sugiere el método ASTM G 31-72.

La limpieza se realizó de acuerdo a lo que establece el método ASTM G 1-90⁽⁶⁾.

Se dejó correr la prueba durante 21 días.

1. Al finalizar la prueba se realizó el decapado de acuerdo a lo establecido por el mismo método (ASTM G1-90).
2. Los cupones se retiraron de acuerdo a un calendario establecido como lo fue de: 7, 14 y 21 días.
3. Se decaparon y se pesaron nuevamente para obtener la cantidad exacta de recubrimiento perdido.

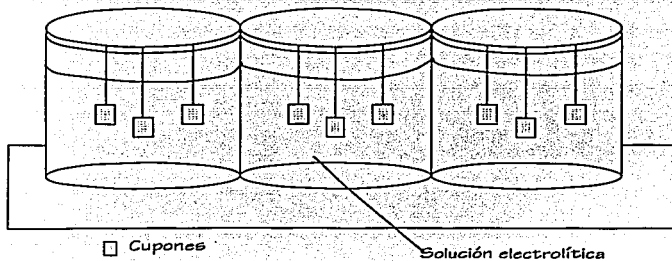


Figura 2.1. Montaje de celdas para ensayo de pérdida de peso

Técnicas electroquímicas

Se determinó la velocidad de corrosión mediante una técnica gravimétrica mencionada anteriormente y algunas electroquímicas, como lo son la extrapolación de Tafel y así mismo se determinaron las curvas de polarización potenciodinámicas anódicas.

También se realizó el seguimiento del potencial de corrosión.

Para las técnicas de corriente directa se utilizó el montaje típico de tres electrodos, empleando como electrodo de trabajo una probeta de acero al carbón (laminilla de 1x1 cm) soldada a un alambre de cobre cubierto y enseguida recubierta con DOX® y después fue barnizada de tal manera que sólo una de las superficies de 1 cm² quedó expuesta, como electrodo de referencia, se utilizó un electrodo de calomel (ECS), y un electrodo de grafito como contraelectrodo

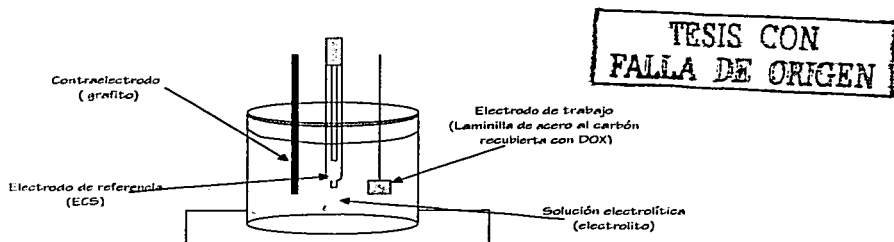


Figura 2.2 Montaje de Celda Electroquímica de Tres Electrodos

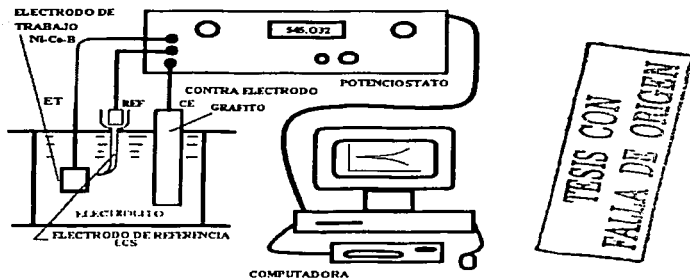


Figura 2.3 Montaje de Celda Electroquímica conectada al potenciostato y a la computadora

Curvas de polarización:

Se realizaron curvas de polarización por triplicado para cada medio en un potenciostato de marca Vimar, realizando una perturbación desde el sentido catódico hacia el sentido anódico de -500 a 2000 mV con respecto a el ECS. En cada prueba se esperó hasta que el potencial de corrosión del sistema se estabilizara (es decir de 10 a 15 minutos aproximadamente) y posteriormente se realizaba la prueba. Las gráficas se obtuvieron por medio del software de computo Excel.

Extrapolación de Tafel

La extrapolación de Tafel se realizó mediante un Potenciostato ACM Autotafel conectado a una computadora en ambiente Windows.

Las pruebas de Extrapolación de Tafel se realizaron por triplicado con un barrido de -300 a 300 mV, esperando hasta que el potencial de corrosión se mantuviera constante durante un minuto,

para llevar a cabo la prueba. El software del equipo permite calcular los valores para las pendientes de Tafel tanto anódica como catódica y brinda el valor de la intersección de cada pendiente con lo que se obtiene la densidad de corriente y posteriormente, con este valor, se puede estimar el valor de la velocidad de corrosión. Se siguió el mismo procedimiento para cada uno de los medios utilizados.

La finalidad de que las pruebas se realizaran por triplicado fué para obtener una cierta reproducibilidad, en cada uno de los medios.

Seguimiento del Potencial de Corrosión.

Al potencial de corrosión (E_{corr}) también se le conoce como potencial a circuito abierto, ambos se miden de la misma forma.

Se realizaron mediciones de potencial de corrosión contra tiempo del material en los diferentes medios antes mencionados.

Para obtener el potencial de corrosión se colocó una laminilla (de 1X1 cm) de acero al carbón soldada a un alambre de cobre aislado y enseguida recubierta con DOX[®] y después barnizada de tal manera que sólo una de las superficies de 1 cm² quedara expuesta. Como electrodo de referencia, se utilizó un electrodo de calomelanos saturado (ESC) para cerrar el circuito y así poder medir el potencial de corrosión.

Para medir el potencial de corrosión se utilizó un Multímetro de marca RH modelo 8300, con un alcance de 2 a 2000 Volts.

Las mediciones tomadas fueron después de 0, 1, 5, 10, 15, 30 minutos y 1, 3 y 24 horas, para cada una de las respectivas soluciones.

Capítulo III

Resultados Experimentales

Ensayos de Inmersión

En la Tabla 3.1 Se presentan los resultados de los ensayos de Inmersión

Medio Electrolytico	Días de exposición	Peso Inicial (g)	Peso final (g)	Pérdida de peso (g)	Se acepta (sí/no) **	Velocidad de Corrosión mpy
Ácido acético 1% V	8	1,0203	1,0079	0,0124	si	0,0853
	14	0,9977333	0,975133	0,0226003	si	0,1554
	21	1,0407	1,0022333	0,0384667	si	0,2646
Ácido acético 3% V	8	1,0277	1,0115	0,0162	si	0,1114
	14	1,1779	1,1528667	0,0250333	si	0,1722
	21	1,1853667	1,1410667	0,0443	si	0,3047
Ácido acético 5% V	8	0,9842667	0,9717	0,0125667	si	0,0864
	14	1,0466333	1,0235667	0,0230666	si	0,1586
	21	1,0258333	0,9882	0,0376333	si	0,2589
HCl 0.1 M	9	1,0692333	1,0530333	0,0162	si	0,1114
	14	1,025033	0,9985333	0,0264997	si	0,1823
	21	1,0705	1,0290667	0,0414333	si	0,2850
HCl 0.5 M	9	1,0561667	1,0286667	0,0275	si	0,1892
	14	1,2651333	1,2192	0,0459333	si	0,3160
	21	1,0233667	0,9253333	0,0980334	No	0,8744
HCl 1.0	9	1,1628667	1,1127333	0,0501334	si	0,3449
	14	1,1430667	1,0660333	0,0770334	si	0,5299
	21	1,047	0,9300333	0,1169667	si	0,8047
H2SO4 0.1 M	8	1,0791333	1,0704	0,0087333	si	0,0600
	14	1,0531667	1,0363	0,0168667	No	0,1160
	21	0,9481667	0,9107	0,0374667	No	0,2577
H2SO4 0.5M	8	1,1327	1,1173333	0,0153667	si	0,1057
	14	1,0028333	0,9781667	0,0246666	No	0,1697
	21	1,0843667	1,0371	0,0472667	si	0,3251
H2SO4 1.0M	8	0,9543333	0,5	0,4543333	No	3,1258
	14	1,1213667	1,0803	0,0410667	si	0,2825
	21	1,0732	1,0325	0,0407	si	0,2800

** Los cupones que se rechazan es porque no tuvieron un aislamiento uniforme; por lo que el sustrato estuvo expuesto al electrolito causando con esto su disolución (ver Fotografías de apéndice A páginas 76 y 77).

Tabla 3.1. Resultados de Pérdida de Peso

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Potenciales de Corrosión

En las tablas 3.2, 3.3 y 3.4 se presentan los valores del seguimiento de potencial de corrosión con respecto al tiempo.

Potenciales de Corrosión E (mV) con respecto a ECS
Ácido Acético

Tiempo (min)	% Volumen		
	1.0	3.0	5.0
0	-213	-252	-93
1	-229	-344	-174
5	-272	-355	-266
10	-291	-367	-303
15	-315	-374	-308
30	-321	-296	-340
1 hr	-352	-275	-345
3 hr	-364	-398	-357
24 hr	-384	-390	-368

Tabla 3.2 Resultados de Potenciales de Corrosión del Ácido Acético en función del tiempo

Ácido Clorhídrico HCl

Tiempo (min)	Concentración Molar		
	0.1	0.5	1.0
0	-175	-243	-239
1	-166	-252	-248
5	-135	-266	-285
10	-130	-276	-285
15	-128	-281	-293
30	-128	-285	-312
1 hr	-135	-293	-317
3 hrs	-159	-312	-326
24 hrs.	-235	-408	-376

Tabla 3.3 Resultados de Potenciales de Corrosión del Ácido Clorhídrico en función del tiempo

Tiempo (min)	Ácido Sulfúrico H_2SO_4		
	Concentración Molar		
	0.1	0.5	1.0
0	-168	-134	-142
1	-184	-164	-162
5	-163	-183	-178
10	-147	-183	-174
15	-147	-183	-161
30	-174	-186	-169
1 hr	-184	-182	-151
3 hrs	-303	-191	-178
24 Hrs	-290	-303	-290

Tabla 3.4 Resultados de Potenciales de Corrosión del Ácido Sulfúrico en función del tiempo

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Gráficas para potenciales de corrosión

En las Figuras 3.1, 3.2 y 3.3 se presentan las gráficas correspondientes a los potenciales de corrosión para cada uno de los ácidos con sus tres diferentes concentraciones respectivamente

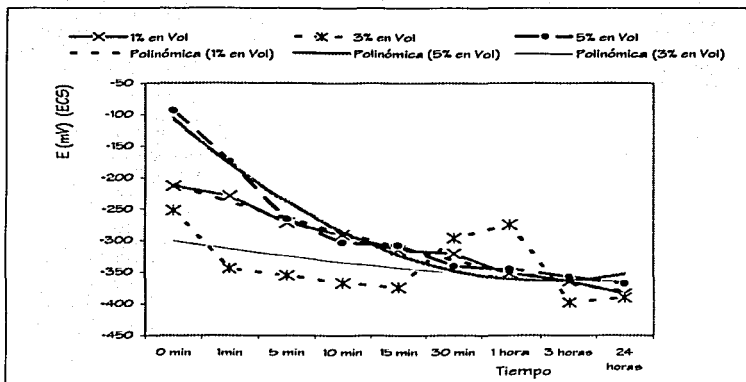


Figura 3.1. Potenciales de Corrosión del Ácido Acético en función del tiempo

Grafica de potencial de corrosión vs tiempo del ácido clorhídrico con sus tres diferentes concentraciones.

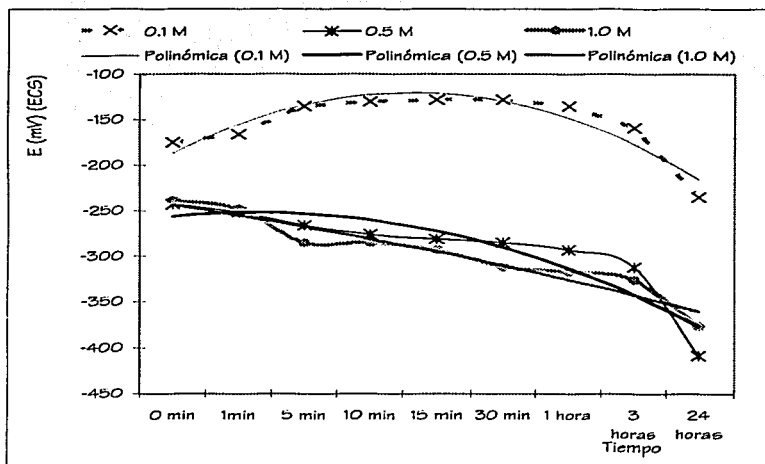


Figura 3.2. Potenciales de Corrosión del Ácido Clorhídrico en función del tiempo

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Grafica de potencial de corrosión vs tiempo del ácido sulfúrico con sus tres diferentes concentraciones.

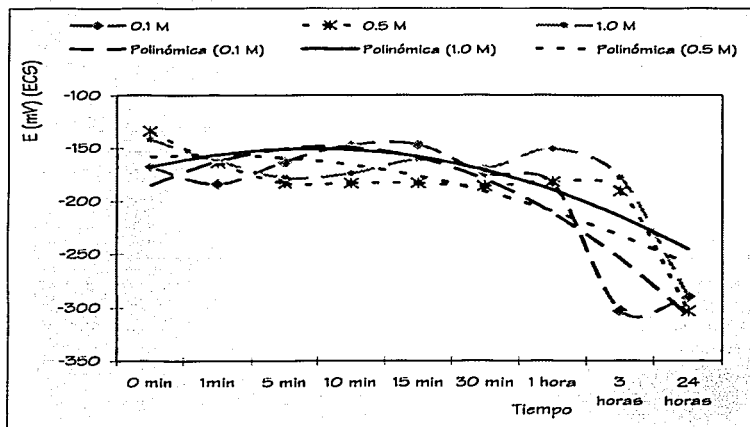


Figura 3.3. Potenciales de Corrosión del Ácido Sulfúrico en función del tiempo

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Pruebas de Extrapolación de Tafel

En la Tabla 3.5 se presentan los resultados obtenidos al aplicar la técnica de extrapolación de Tafel.

Datos proporcionados por el equipo								
Ácido	Nombre	Concentración	E corrosión (mV)	ba	bc	I corrosión (mA/cm ²)	V corrosión mpy	\bar{x}
Acético	AC1	1% Vol.	-604	264.6	-197.9	0.0239	5.74	5.05
	AC12	1% Vol.	-780	268.6	-208.14	0.01819	4.37	
	AC13	1% Vol.	-744					
Acético	AC31	3% Vol.	-397	256.0	-198.2	0.0169	4.06	4.92
	AC32	3% Vol.	-517	216.0	-728*	0.0223	5.35	
	AC33	3% Vol.	-521	216.0	-728*	0.0223	5.35	
Acético	AC51	5 Vol.	-85	178.5	-395.9*	0.0489	11.74	8.42
	AC52	5 Vol.	-257	187.6	-353.6*	0.0263	6.31	
	AC53	5 Vol.	-310	207.7	-378.4*	0.0301	7.23	
HCl	CLO1	0,1M	-188	72.7	-454.7*	0.0199	4.78	3.65
	CLO13	0,1M	-376	88.0	-100.6	0.0158	3.79	
	CLO13	0,1M	-364	75.5	-100.6	0.0100	2.4	
HCl	CLO51	0,5M	-279	92.8	-307.8*	0.2951	70.90	31.39
	CLO52	0,5M	-332	71.0	-127.17	0.6950	16.69	
	CLO53	0,5M	-335	71.0	-126.7	0.0275	6.6	
HCl	CL11	1,0M	-315	52.9*	-115.69	0.0169	4.06	10.6
	CL12	1,0M	-341	47.1*	-122.2	0.0758	18.21	
	CL13	1,0M	-336	39.4*	-123.9	0.0407	9.77	
H2SO4	S04011	0,1M	-317	67.5	-341.3*	0.0030	0.72	0.58
	S04012	0,1M	-193	59.4	-99.0	0.00128	0.307	
	S04013	0,1M	-402	391.6*	-100.6	0.0030	0.72	
H2SO4	S04051	0,5M	-346	442.6*	-101.5	0.0077	1.85	4.82
	S04052	0,5M	-389	401.8*	127.7	0.0263	6.31	
	S04053	0,5M	-381	401.8*	127.7	0.0263	6.31	
H2SO4	S0411	1,0M	-121	32.7*	236.5*			100
	S0412	1,0M	-443	311.0*	-171.9	0.41686	100	
	S0413	1,0M	-486	615.5*	-171.9	0.41686	100	

Tabla 3.5 Resultados de Pruebas de extrapolación de Tafel

* Estos valores no cumplen con el requisito de linealidad en el intervalo de una década (ver apéndice B, páginas 78 a 80).

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Pendientes de Tafel:

Ácido Acético:

En las figuras 3.4, 3.5 y 3.6 se presentan los diagramas de Tafel del sistema DOX-acero en ácido acético.

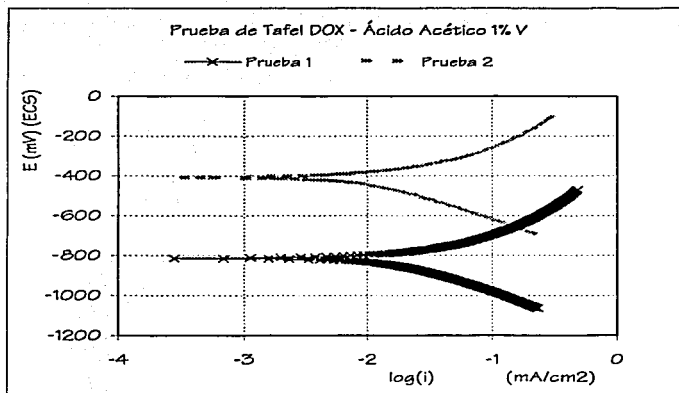


Figura 3.4. Pruebas para obtener las pendientes de Tafel del DOX[®] en ácido acético 1% en volumen y Velocidad de corrosión

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

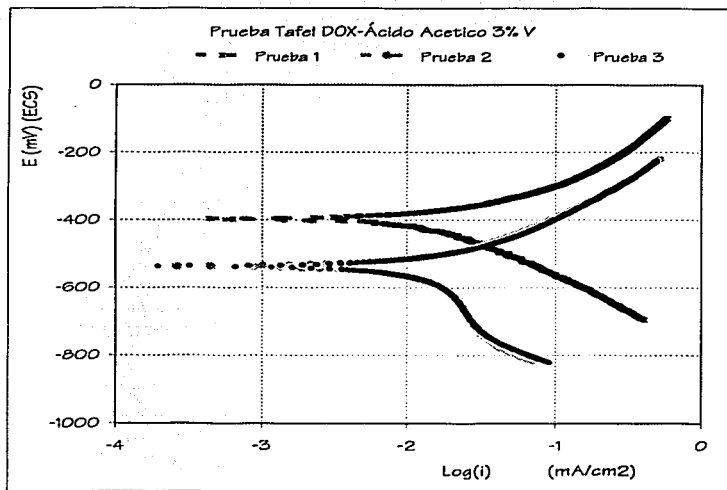


Figura 3.5. Pruebas para obtener las pendientes de Tafel y Velocidad de corrosión del DOX[®] en ácido acético 3% en volumen

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

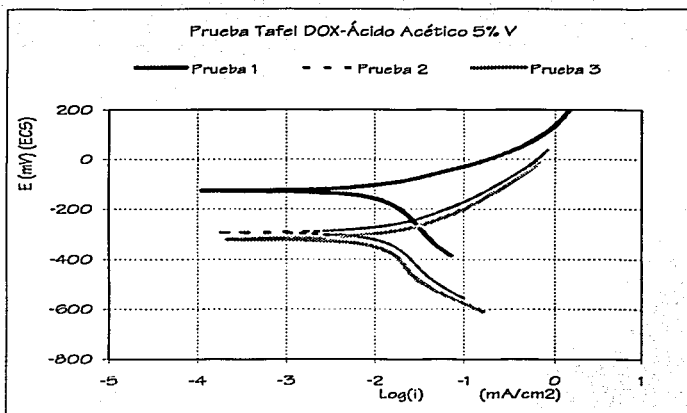


Figura 3.6. Pruebas para obtener las pendientes de Tafel y Velocidad de corrosión del DOX[®] en ácido acético 5% en volumen

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Ácido Clorhídrico:

En las figuras 3.7, 3.8 y 3.9 se presentan los diagramas de Tafel del sistema DOX-acero en ácido clorhídrico.

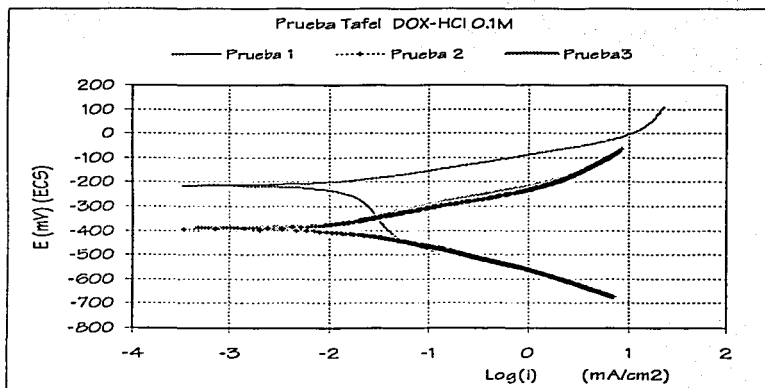


Figura 3.7. Pruebas para obtener las pendientes de Tafel y Velocidad de corrosión del DOX[®] en Ácido Clorhídrico 0.1 M

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

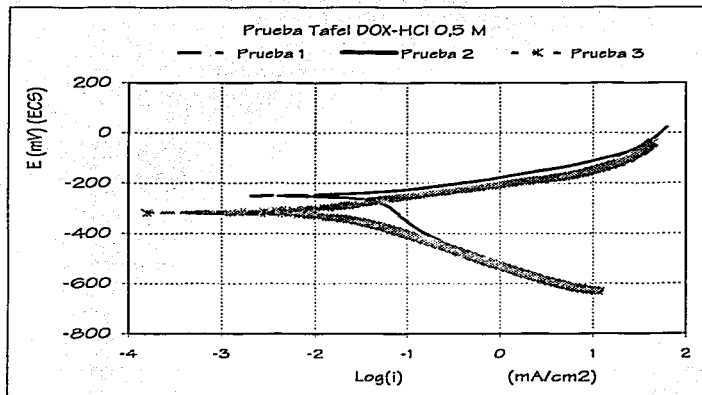


Figura 3.B. Pruebas para obtener las pendientes de Tafel y Velocidad de corrosión del DOX[®] en Ácido Clorhídrico 0.5 M

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

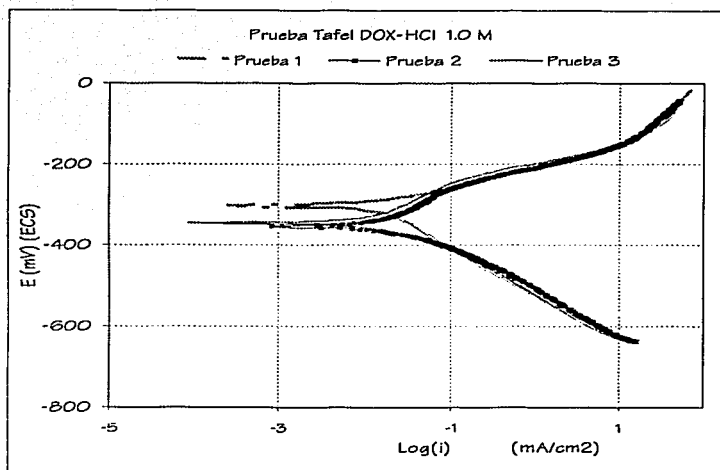


Figura 3.9. Pruebas para obtener las pendientes de Tafel y Velocidad de corrosión del DOX[®] en Ácido Clorhídrico 1.0 M

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Ácido Sulfúrico:

En las figuras 3.10, 3.11 y 3.12 se presentan los diagramas de Tafel del sistema DOX-acero en ácido sulfúrico.

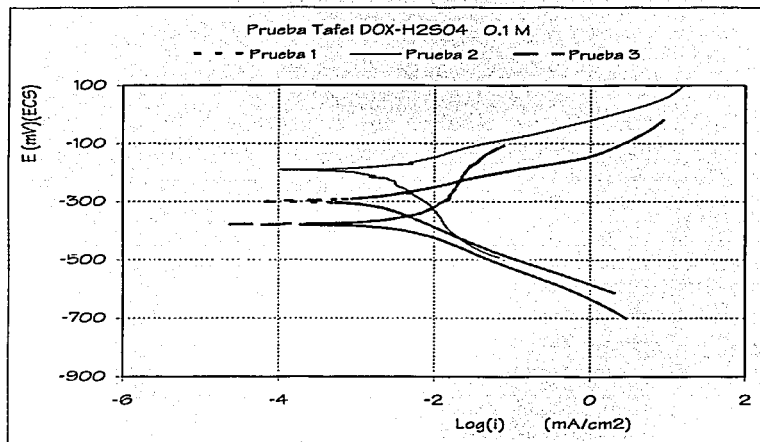


Figura 3.10. Pruebas para obtener las pendientes de Tafel y Velocidad de corrosión del DOX^o en Ácido Sulfúrico 0.1 M

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

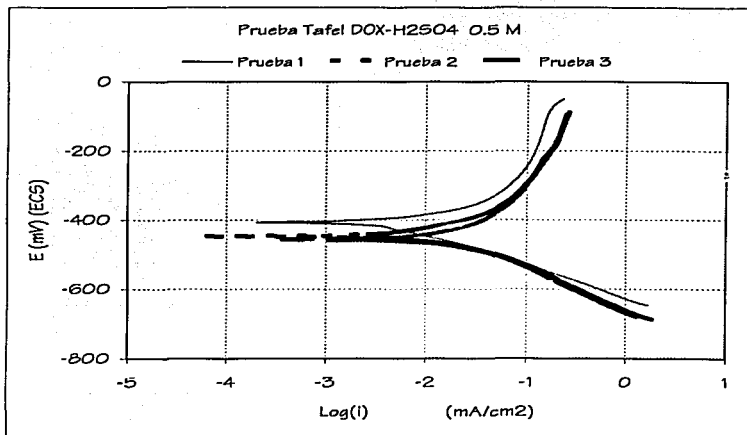


Figura 3.11. Pruebas para obtener las pendientes de Tafel y Velocidad de corrosión del DOX[®] en Ácido Sulfúrico 0.5 M

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

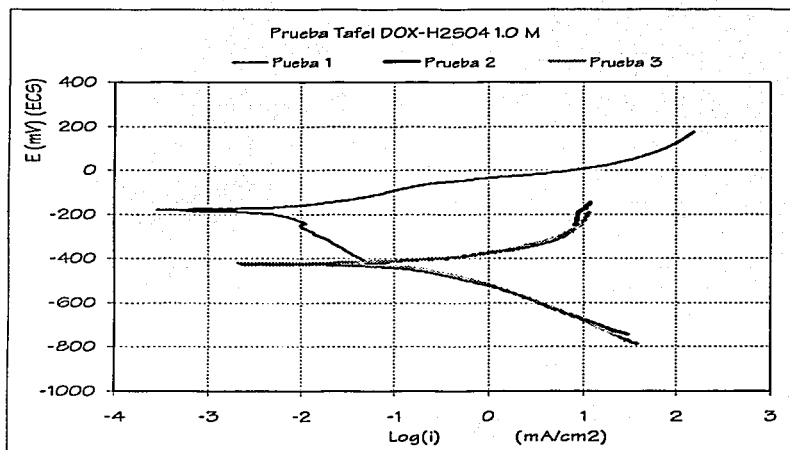


Figura 3.12. Pruebas para obtener las pendientes de Tafel y Velocidad de corrosión del DOX[®] en Ácido Sulfúrico 1.0 M

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Pruebas Potenciodinámicas 10mV/segundo

Ácido acético:

En las figuras 3.13, 3.14 y 3.15 se presentan Pruebas Potenciodinámica 10 mV/s DOX[™]-Ácido Acético

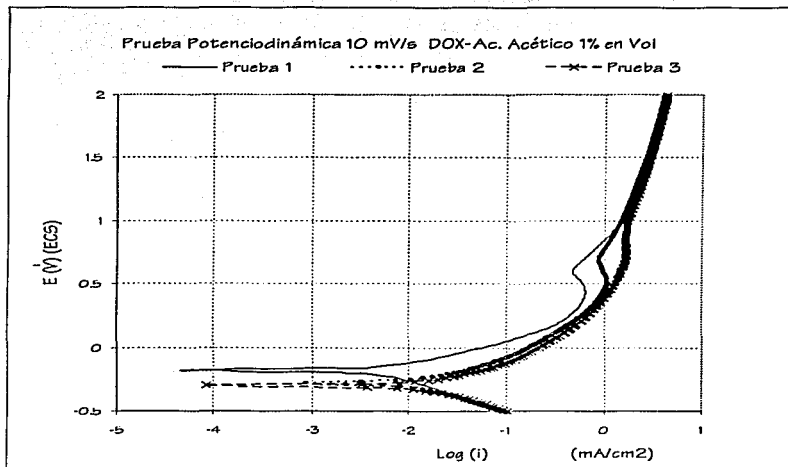


Figura 3.13. Pruebas Potenciodinámica 10 mV/s DOX[™]-Ácido Acético 1% en Volumen

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

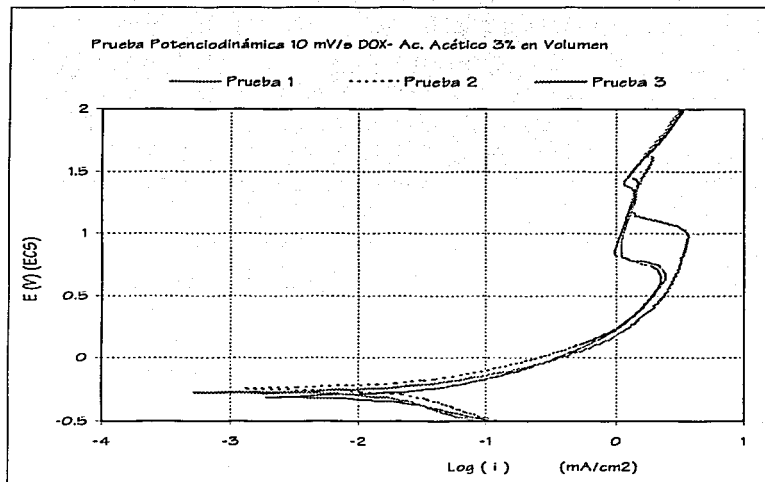
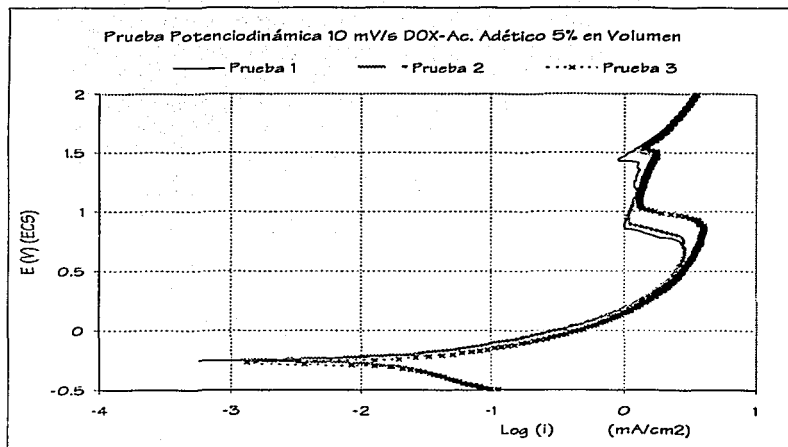


Figura 3.14. Pruebas Potenciodinámica 10 mV/s DOX^o-Ácido Acético 3% en Volumen

YESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 3.15. Pruebas Potenciodinámica 10 mV/s DOX[®]-Ácido Acético 5% en Volumen

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Ácido Clorhídrico:

En las figuras 3.16, 3.17 y 3.18 se presentan Pruebas Potenciodinámica 10 mV/s del DOX[®]-Ácido Clorhídrico

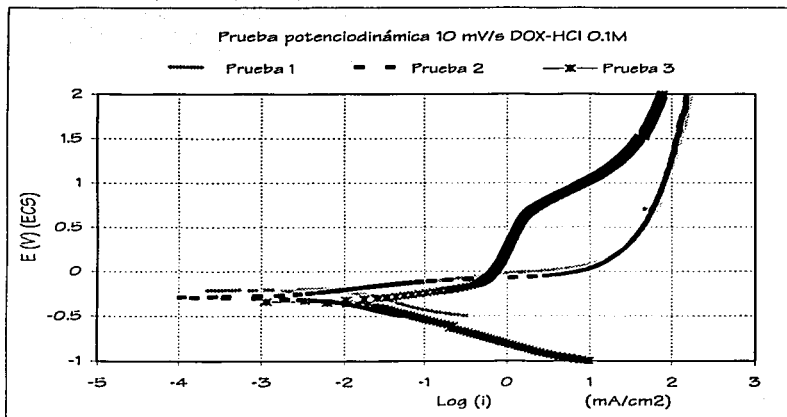
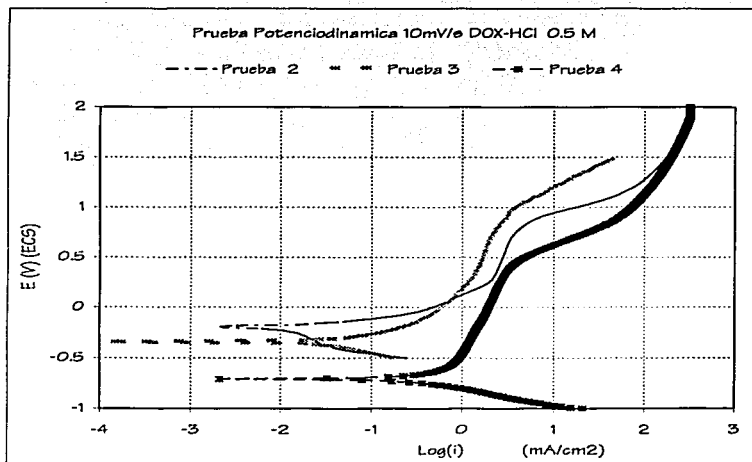


Figura 3.16. Pruebas Potenciodinámicas 10 mV/s DOX[®]-Ácido Clorhídrico 0.1 M

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 3.17. Pruebas Potenciodinámicas 10 mV/s DOX[®]-Ácido Clorhídrico 0.5 M

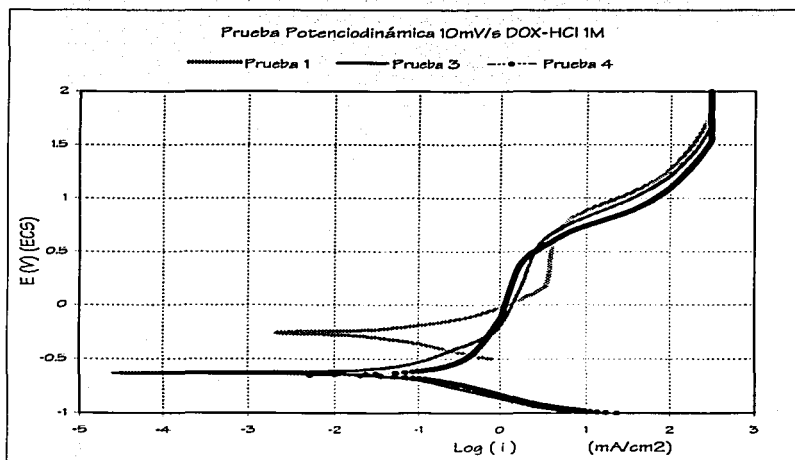


Figura 3.18. Pruebas Potenciodinámicas 10 mV/s DOX[®]-Ácido Clorhídrico 1.0 M

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Ácido Sulfúrico:

En las figuras 3.19, 3.20 y 3.21 se presentan Pruebas Potenciodinámica 10 mV/s del DOX®-Ácido Sulfúrico

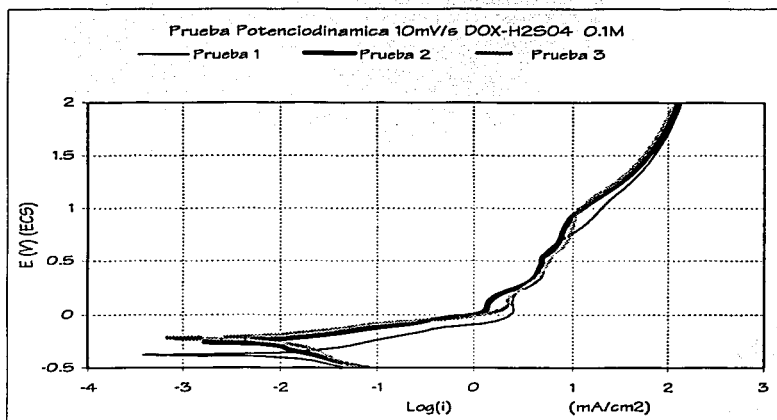


Figura 3.19. Pruebas Potenciodinámicas 10 mV/s DOX®-Ácido Sulfúrico 0.1 M

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

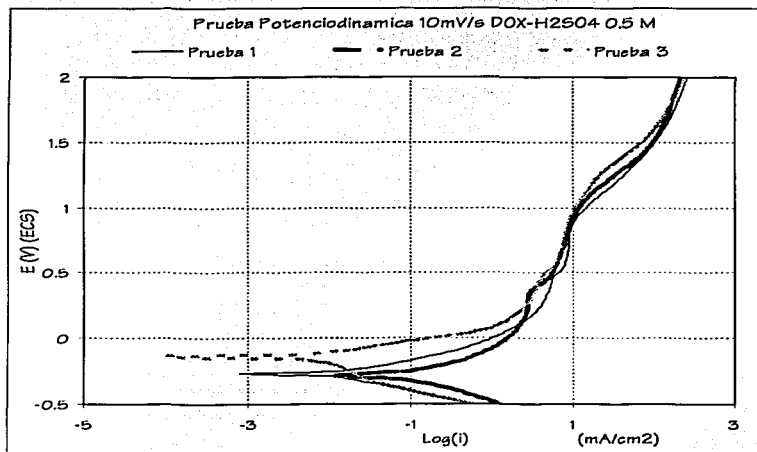
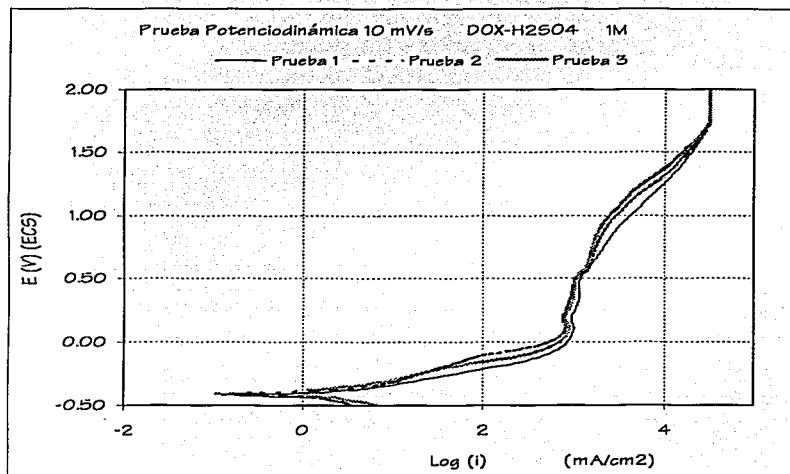


Figura 3.20. Pruebas Potenciodinámicas 10 mV/s DOX^o-Ácido Sulfúrico 0.5 M

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



3.21. Pruebas Potenciodinámicas 10 mV/s DOX^o-Ácido Sulfúrico 1.0 M

TESIS CON
FALTA DE ORIGEN

Capítulo IV

Discusión de Resultados

4.1 Ensayos de Inmersión

En lo que se refiere al ácido acético el efecto de las concentraciones en la velocidad de corrosión no es evidente, como se muestra en la Tabla 3.1, ya que es muy parecida en los tres casos.

Para el ácido clorhídrico se observa que al aumentar la concentración del ácido clorhídrico, se aumenta la velocidad de corrosión, independientemente del tiempo de inmersión (ver Tabla 3.1).

Para el ácido sulfúrico no se pudo determinar en todos los casos la velocidad de corrosión debido a que se presentó una corrosión localizada sobre el orificio de donde se fijó el cupón, como se muestra en las Fotografías 13, 14, 15 y 16. del apéndice A (página 77) ya que el barniz utilizado para aislar esta zona se desprendió y permitió que el sustrato metálico se corroiera, porque el sustrato metálico es menos noble que el recubrimiento y esto propició la invalidación de la velocidad de corrosión del recubrimiento.

Al evaluar el efecto de tiempo de inmersión con respecto a la concentración, en el caso del ácido acético (ver Tabla 3.1.), se comprueba un aumento en la velocidad de corrosión al aumentar el tiempo de inmersión, una posible explicación podría estar en la naturaleza no protectora en los productos de corrosión formados. Esta misma explicación parece ser válida para las concentraciones del ácido clorhídrico. Como se observa en la Tabla 3.1 (en la sección del ácido clorhídrico).

4.2. Potenciales de corrosión

El análisis de la variación del potencial de corrosión en función del tiempo revela para el caso del ácido acético (Tabla 3.2. y figura 3.1.) que independientemente de la concentración el potencial disminuye hacia valores más negativos entre -350 y -400 mV después de 24 horas de inmersión.

Para el ácido clorhídrico (ver Tabla 3.3. y Figura 3.2.), en las concentraciones más bajas estudiadas, el potencial se encuentra en valores más positivos.

Para las concentraciones 0.5 y 1.0 M, el potencial se vuelve ligeramente más negativo al aumentar el tiempo de inmersión alcanzándose valores después de 24 horas entre -350 y -400 mV.

Para el ácido sulfúrico (Tabla 3.4. y Figura 3.3), independientemente de la concentración y hasta las primeras tres horas, el potencial de corrosión se mantiene en valores comprendidos entre -150 y -200 mV descendiendo hacia potenciales más catódicos al final del periodo de estudio que es el de las 24 horas.

La posible explicación es la formación de capas de productos de corrosión de naturaleza protectora porque el potencial se vuelve más negativo, la posible excepción pudiera ser el caso del ácido sulfúrico (ver Tabla 3.4 y Figura 3.3.), en donde se puede observar que el potencial se mantiene estable las tres primeras horas, lo cual formaría productos con características de protección contra la corrosión.

4.3 Pendientes de Tafel

Los resultados de la evaluación de la corrosión por el método de Tafel se presentan en la Tabla 3.5. La técnica experimental utilizada para determinar las pendientes de Tafel se presenta en el apéndice B (páginas 78 a 85).

De los tres electrolitos estudiados sólo en el caso del ácido sulfúrico se manifiesta una clara influencia de la concentración en la velocidad de corrosión.

Para el caso del ácido acético los valores están alrededor de 5 mpy y únicamente para la concentración mayor a 5% en Volumen, la velocidad de corrosión alcanza un valor de 8.42 mpy.

Para el ácido clorhídrico la velocidad de corrosión aumenta al aumentar la concentración pero no de forma lineal.

De los tres ácidos estudiados el que presenta la mayor velocidad de corrosión es el ácido sulfúrico a una concentración de 1.0M siguiéndole el ácido clorhídrico 0.5M.

Las pendientes de Tafel obtenidas oscilan entre 50 y 260 mV para las pendientes anódicas y entre 90 y 210 mV para las pendientes catódicas.

No se consideran los valores con asterisco (*)

4.4. Curvas de Polarización Potenciodinámicas.

Las curvas de polarización para los tres medios estudiados se presentan en las Figuras 3.13, hasta 3.21.

El objetivo de este estudio era determinar las zonas de pasivación. En lo que se refiere al ácido acético, independientemente de la concentración, se observa en todos los casos una clara transición activo-pasivo, y en el caso particular de la concentración de 3 y 5%: Figura 3.14 y 3.15, respectivamente la rama anódica de la curva de polarización revela la presencia de dos picos, los

cuales podrían ser atribuidos a dos procesos de pasivación diferentes. Por tratarse el $\text{DOX}^{\text{®}}$ de una aleación Ni-Co-B podría especularse con la formación de óxidos de Cobalto y Níquel para explicar este comportamiento.

En el caso del ácido clorhídrico, considerando los tres casos estudiados el que se esperaba propiciara mayor grado de corrosión localizada no se observa claramente la formación de una zona pasiva y, en cambio, para las concentraciones 0.5 (Figura 3.17) y 1.0 M (Figura 3.18) se observa un aumento de la corriente a potenciales altos, lo cual podría ser un indicio de la formación de picaduras, ya que en pérdida de peso se observó la presencia de un defecto que podría decirse que es una picadura (ver Fotografía 12 de la página 76).

En este estudio del comportamiento del acero más $\text{DOX}^{\text{®}}$ en ácido sulfúrico tampoco revela claramente la aparición de las zonas de transición activo-pasivo, aunque en este caso este hecho podría ser debido a la velocidad de barrido del potencial, ya que estas mediciones se hacen fuera del equilibrio.

La velocidad ideal sería aplicar un potencial y esperar que la corriente se estabilice, pero esto no es práctico debido a que lo que se busca en la prueba es resultados en un corto tiempo.

Capítulo V

Conclusiones

El estudio del comportamiento frente a la corrosión del recubrimiento DOX® sobre acero en medio ácido, ha permitido alcanzar las siguientes conclusiones:

1. De los tres ácidos estudiados, el ácido clorhídrico resultó ser el más agresivo independientemente de su concentración.
2. La evaluación de la velocidad de corrosión por la técnica electroquímica no parece ser adecuada en este caso por tratarse de mediciones instantáneas y, por tanto, no facilita la formación de películas pasivantes.
3. Las curvas de polarización indican claramente la pasivación del DOX®, mostrando, en todos los casos, una transición activo-pasivo.

Un caso especial lo constituye el ácido sulfúrico en que esta transición es poco significativa.

Sugerencias para futuros estudios

- Para estudiar más detenidamente el proceso de pasivación del DOX®, es conveniente realizar curvas de polarización a velocidades suficientemente lentas para observar todas las películas pasivantes que pueden formarse.
- La determinación de la velocidad de corrosión por técnicas electroquímicas debe realizarse a diferentes intervalos de tiempo, para poder comparar estos valores con los obtenidos por la técnica de pérdida de peso.

Capítulo VI

Referencias Bibliográficas

BIBLIOGRAFÍA:

1. Ávila J.; Genescá J. *Mas Allá de la Herrumbre II La lucha contra la corrosión*. Fondo de Cultura Económica S.A. de C.V., México D. F. Colección "La Ciencia desde México" No 79, 1989.
2. Mantell C.L. *Electroquímica Industrial*, Editorial Reverté, Barcelona España 1953.
3. Rodríguez C., Campillo B; Albarran J.L., Genescá J; Caballero L.X. *Corrosion Behavior of Electrolytic NiCoB Coatings.*, *Corrosion Reviews*, Vol. 17 No.2 pp. 137-149
4. Meas Y; López W; Rodríguez P; Ávila J. y Genescá J. "*Tres Métodos para Evaluar una Velocidad de Corrosión*", Ingeniería Hidráulica en México (Enero - Abril de 1991).
5. Burns R.M; Bradley, *Protective coatings for metals*: Third Edition; Reinhold Publishing Corporation; United States of America, 1976.

Métodos Estándar ASTM

6. Standard Specification for Electrodeposited Coatings for Copper Plus Nickel Plus Chromium and Nickel Plus Chromium, Designation: B 456-95.
7. Standard Test Method for Measurement of Thickness of Metallic Coatings by the Coulometric Method, Designation: B 504-90 (Reapproved 2002).
8. Standard Test Method for Measurement of Coating Thicknesses by the Magnetic Method: Electrodeposited Nickel Coatings on Magnetic and Nonmagnetic Substrates; Designation: B 530-96.
9. Standard Guide for Measurement of Electrodeposited Metallic Coating Thicknesses by the Dropping Test; Designation: B 555-86 (Reapproved 2002).
10. Standard Test Method for Measurement of Coating Thickness by X-Ray Spectrometry; Designation B 568-98.
11. Standard Practice for Qualitative Adhesion Testing of Metallic Coatings; Designation B 571-97¹.
12. Standard Test Method for Microhardness of Electroplated Coatings; Designation: B 578-87 (Reapproved 1999).

13. Standard Specification for Electrodeposited Coatings of Tin-Nickel Alloy; Designation B 605-95a (Reapproved 1999).
14. Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers; Designation D 4541-02.
15. Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials; Designation: E 384 - 99^{al}.
16. Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens; Designation: G 1 - 90 (Reapproved 1999)^{al}.
17. Standard Terminology Relating to Corrosion and Corrosion Testing; Designation G 15-99b.
18. Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing; Designation: G 3-89 (Reapproved 1999).
19. Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals; Designation G 31-72 (Reapproved 1999).
20. Standard Guide for Examination and evaluation of Pitting Corrosion; Designation G 46- 94 (Reapproved 1999)
21. Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements; Designation: G 59 - 97.
22. Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements; Designation G 102-89 (Reapproved 1999);

Tesis:

23. Ramírez R. I: Caracterización Electroquímica de una Aleación de Ni-Co-Bo depositada electrolíticamente. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UNAM, México 1998.
24. Ruiz A, Estudio Electroquímico de un Nuevo Material Anódico Base Níquel (Ni) para Protección Catódica. Tesis de Licenciatura Facultad de Química UNAM, México 2000.

Apéndice A

Fotografía 1. Cupón sin ensayar



Fotografía 2. Cupones ensayados en ácido acético a la concentración del 1% en volumen



a) 0 día de exposición

b) 14 días de exposición

c) 21 días de exposición

Fotografía 3. Cupones ensayados en ácido acético a la concentración de 3% en volumen



a) 0 día de exposición

b) 14 días de exposición

c) 21 días de exposición

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

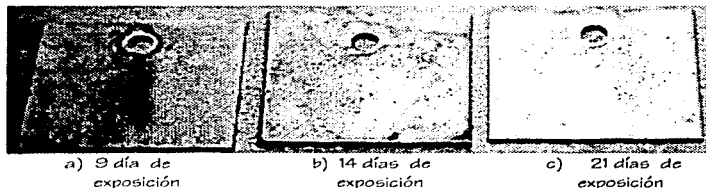
Fotografía 4. Cupones ensayados en ácido acético a la concentración de 5% en volumen



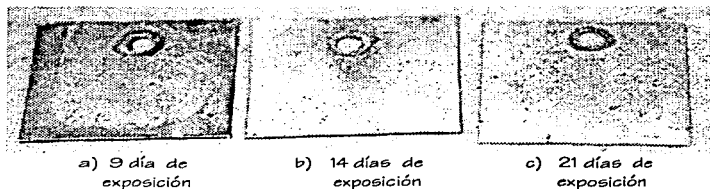
Fotografía 5. Cupones ensayados en ácido clorhídrico a la concentración 0.1 M



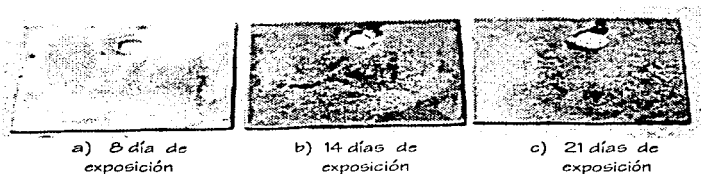
Fotografía 6. Cupones ensayados en ácido clorhídrico a la concentración 0.5 M



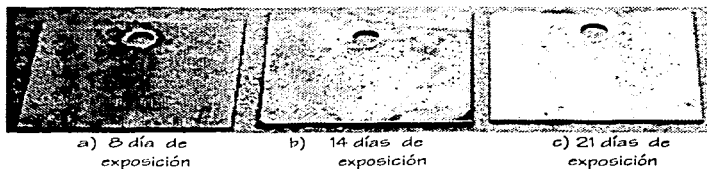
Fotografía 7. Cupones ensayados en ácido clorhídrico a la concentración 1.0 M



Fotografía 8. Cupones ensayados en Ácido Sulfúrico a la concentración 0.1 M



Fotografía 9. Cupones ensayados en Ácido Sulfúrico a la concentración 0.5 M



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Fotografía 10. Cupones ensayados en Ácido Sulfúrico a la concentración 1.0 M



a) 8 día de exposición

b) 14 días de exposición

c) 21 días de exposición

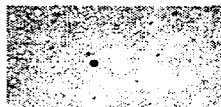
1.1.1 Fotografías de los cupones que no se aceptan en la Tabla 3.1

Las fallas se originaron principalmente en el orificio de donde fueron sujetadas, excepto una falla por picadura o por defecto del recubrimiento.

El cupón de la Fotografía 11, fué sumergido durante 21 días en solución de ácido clorhídrico a la concentración de 0.5M. La falla se originó sobre el barniz aislante, también hubo falla por un poro como se muestra en la Fotografía 12.



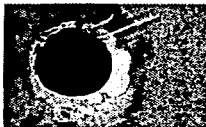
Fotografía 11
135X



Fotografía 12
135X

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

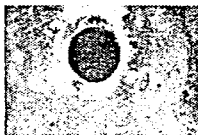
Las demás fallas se originaron sobre el barniz aislante.



Fotografía 13
Cupón sumergido durante
14 días en ácido sulfúrico
a la concentración 0.1 M
(135X)



Fotografía 14
Cupón sumergido durante
21 días en ácido sulfúrico
a la concentración 0.1 M
(135X)



Fotografía 15
Cupón sumergido durante
14 días en ácido sulfúrico
a la concentración 0.5 M
(135X)



Fotografía 16
Cupón sumergido durante
8 días en ácido sulfúrico
a la concentración 1.0 M
(135X)

este último cupón muestra una grieta cercana al orificio en donde se inició la corrosión.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Apéndice B

- 1.1 Gráficas para obtener la densidad de corriente por medio de método gráfico a partir de las curvas de polarización de Tafel

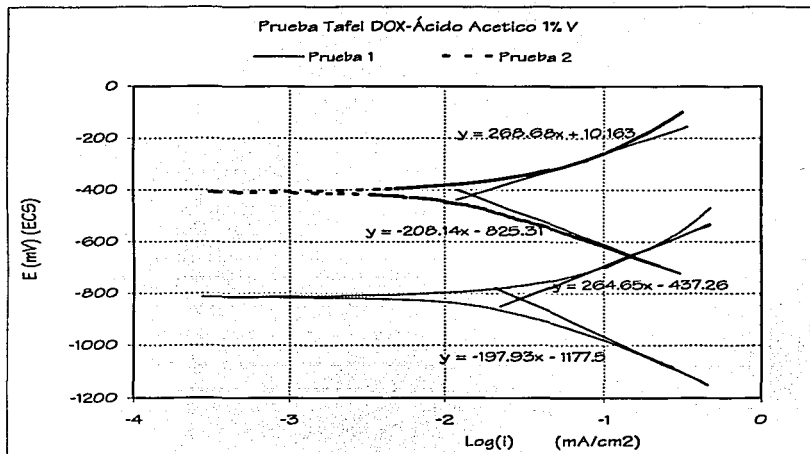


Figura B.1. Método gráfico para obtener la velocidad de corrosión a partir de las curvas de polarización de Tafel, en ácido acético al 1% en volumen.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

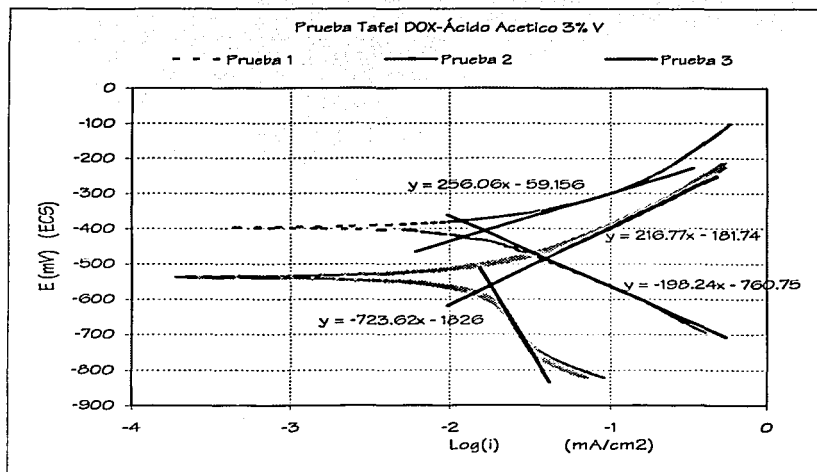


Figura B.2. Método gráfico para obtener la velocidad de corrosión a partir de las curvas de polarización de Tafel en ácido acético al 3% en volumen.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

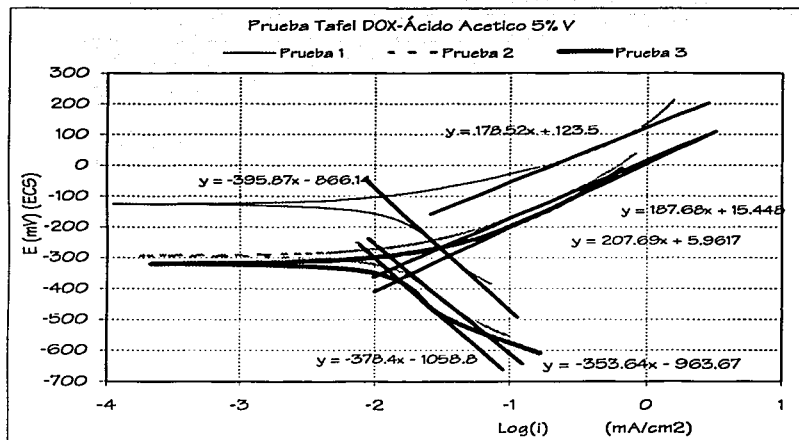


Figura B.3. Método gráfico para obtener la velocidad de corrosión a partir de las curvas de polarización de Tafel en ácido acético al 5 % en volumen.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

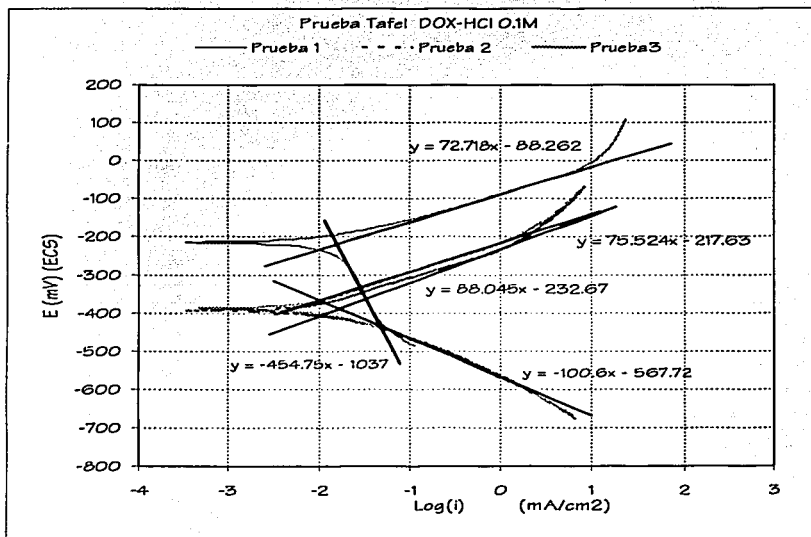


Figura B.4. Método gráfico para obtener la velocidad de corrosión a partir de las curvas de polarización de Tafel en ácido clorhídrico a la concentración 0.1 M

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

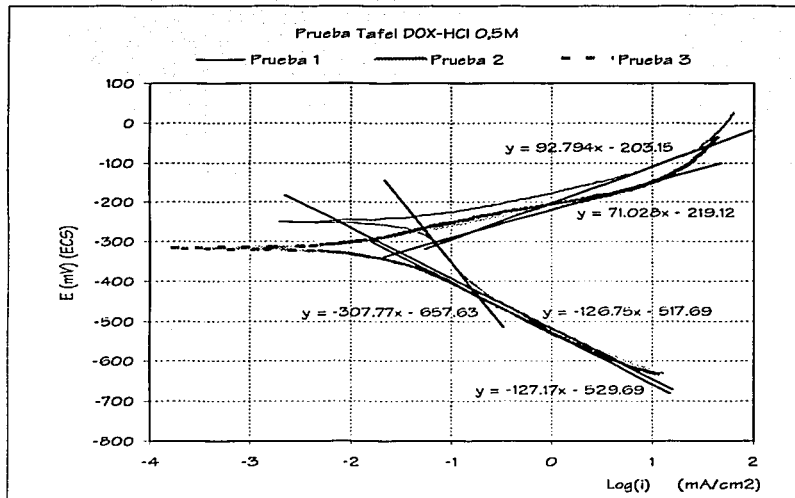


Figura B.5. Método gráfico para obtener la velocidad de corrosión a partir de las curvas de polarización de Tafel en ácido clorhídrico a la concentración 0.5 M

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

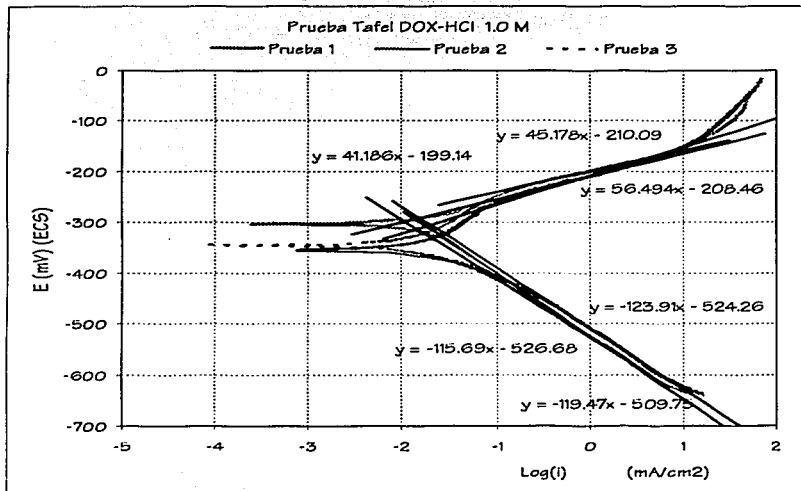


Figura B.6. Método gráfico para obtener la velocidad de corrosión a partir de las curvas de polarización de Tafel en ácido clorhídrico a la concentración 1.0 M

**TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN**

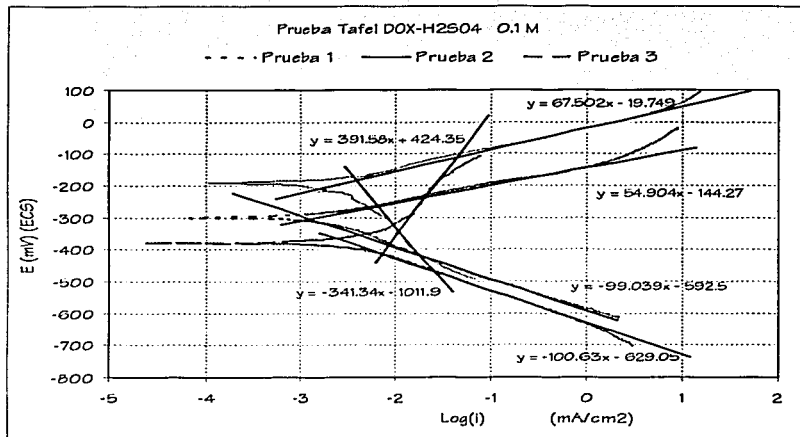


Figura B.7. Método gráfico para obtener la velocidad de corrosión a partir de las curvas de polarización de Tafel en ácido sulfúrico a la concentración 0.1 M

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

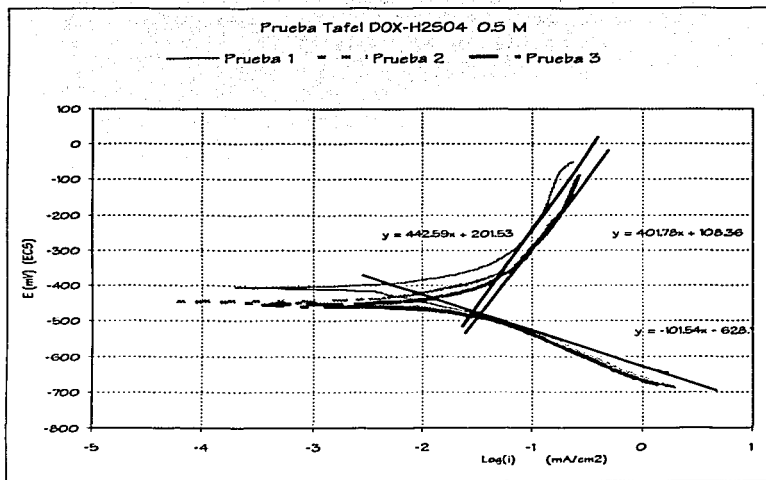


Figura B.8. Método gráfico para obtener la velocidad de corrosión a partir de las curvas de polarización de Tafel en ácido sulfúrico a la concentración 0.5 M

ESTE CON
 FALLA DE ORIGEN

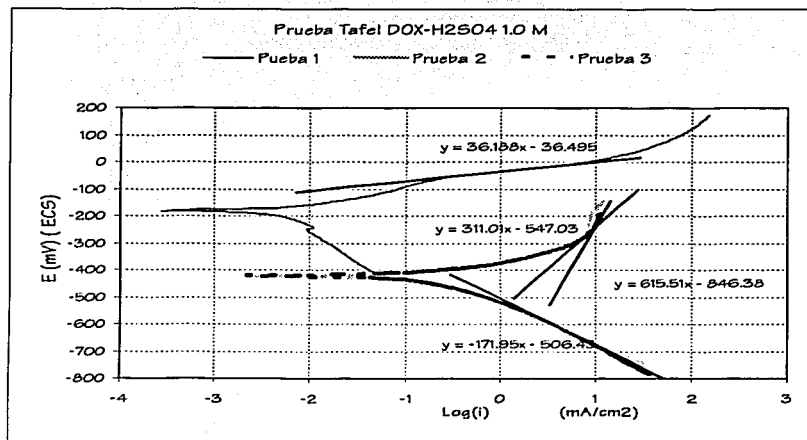


Figura B.9. Método gráfico para obtener la velocidad de corrosión a partir de las curvas de polarización de Tafel en ácido sulfúrico a la concentración 1.0 M

TESIS
FALLA DE ORIGEN

Agradecimientos:

Al Dr. Luis Ximenez Caballero de la Compañía DTA S.A. de C.V. de México por las probetas proporcionadas para la realización de esta tesis.

Al Dr. Juan Genescá Llongueras por su valioso tiempo y paciencia dedicado a este proyecto de Tesis.

Al I.Q.M Carlos Rodríguez Rivera
Al M. en C. Carlos Arganis Juárez

A los Doctores: Rubén Duran Romero y Juan Mendoza Flores, al Ing. Ernesto M. Ibarra Nuñez a Juanita Rojas Soriano del Instituto Mexicano del Petróleo, por su valiosa ayuda.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por haberme aceptado en su matrícula.

Dedicatorias

A mi mamá y mi papá con mucho cariño y amor

Esperanza y Fernando†

A mis hermanas y hermanos que será en orden de nacimientos para no entrar en detalles:
Elda, Caro, Panano, Peyola, Herizo, Chelita, Tete, Froylán Chito, Irsa, So y Cuy.

También a mis sobrinos: *Mónica, Juan Carlos, Guadalupe, Tanla, Vladimir, Dalinka Belequi, Edgar Balam, Bruno Valmiki y Luis Fernando.*

A mis primos casi hermanos: *Nicha (Petra), Federico, Juan y Margarita y a todos sus hijos.*

A *Armando* por ayudarme a estudiar y terminar la carrera con él.

También quiero dedicarla a mis amigos de carrera *Ruth, Flora, Luis Miguel, Balbina, etc.*

Al *M.en C. Oscar J. Rendón Gómez* porque no me dejó abandonar la carrera en mis épocas críticas.

Y a mis amigos los del *PROFE.*