

00522
7



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**CORROSION DE UNA ALEACION Ni-Co-B
EN MEDIO ALCALINO**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO METALURGICO

P R E S E N T A :

ARMANDO GARNICA RODRIGUEZ

ASESOR DEL TEMA: 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

JURADO ASIGNADO

PROFESORES

Presidente: JUAN GENESCA LLONGUERAS
Vocal: FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ
Secretario: JOSÉ LUIS GARCÍA VILLALOBOS
1er Suplente: MARCO ANTONIO TALAVERA ROSALES
2do Suplente: CARLOS ALBERTO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ

Sitio donde se desarrollo el tema:

Laboratorio de Corrosión Edificio "D", Facultad de Química U.N.A.M.



Dr. JUAN GENESCA LLONGUERAS
Asesor del Tema



ARMANDO GARNICA RODRIGUEZ
Sustentante

B

Dedicatoria

A mi mamá con mucho cariño y amor
María Lucía Rodríguez Morales

Agradecimientos:

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.

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

I.Q.M Carlos Rodriguez Rivera por su apoyo.

D

Tabla de Contenido

| | |
|---|-----------|
| Resumen | 1 |
| 1 Objetivos | 2 |
| 2 Introducción | 3 |
| 2.1 <i>Características Generales del DOX</i> ⁽⁶⁾ | 3 |
| 2.2 <i>Antecedentes</i> | 4 |
| 2.3 <i>¿Qué es la Corrosión?</i> ⁽⁴⁾ | 5 |
| 2.4 <i>Corrosión Electroquímica</i> ⁽⁹⁾ | 5 |
| 2.5 <i>Recubrimientos</i> ⁽⁶⁾ | 6 |
| 2.6 <i>Evaluación de recubrimientos metálicos</i> ⁽⁶⁾ | 8 |
| 2.6.1 <i>Determinación de la calidad del recubrimiento (Propiedades Físicas)</i> | 10 |
| 2.6.2 <i>Determinación del comportamiento frente a la corrosión del recubrimiento</i> | 16 |
| 3 Bases Teóricas | 19 |
| 3.1 <i>Técnica Gravimétrica</i> | 19 |
| 3.1.1 <i>Ensayo de pérdida de peso</i> ⁽¹⁶⁾ | 19 |
| 3.2 <i>Técnicas de Corriente Directa</i> | 21 |
| 3.2.1 <i>Curvas de polarización</i> ⁽¹⁸⁾ | 21 |
| 3.2.2 <i>Extrapolación de Tafel</i> ⁽¹⁹⁾ | 27 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 4 | Técnica experimental..... | 29 |
| 4.1 | <i>Material, soluciones y equipo utilizados.....</i> | 29 |
| 4.2 | <i>Seguimiento del Potencial de Corrosión.....</i> | 32 |
| 4.3 | <i>Pérdida de peso.....</i> | 33 |
| 4.4 | <i>Extrapolación de Tafel.....</i> | 33 |
| 4.5 | <i>Curvas de polarización.....</i> | 34 |
| 5 | Resultados..... | 35 |
| 5.1 | <i>Gráficas Potencial de Corrosión.....</i> | 35 |
| 5.2 | <i>Tabla Resultados Pérdida de Peso.....</i> | 37 |
| 5.3 | <i>Gráficas Tafel.....</i> | 38 |
| 5.4 | <i>Tabla Resultados Extrapolación de Tafel.....</i> | 43 |
| 5.5 | <i>Gráficas Potenciodinámicas 10 mV/s.....</i> | 45 |
| 5.6 | <i>Gráficas Potenciodinámicas 1mV/s.....</i> | 49 |
| 6 | Análisis de Resultados..... | 54 |
| 7 | Conclusiones..... | 58 |
| 8 | Bibliografía..... | 59 |

F

Resumen

En este trabajo de tesis se describe el comportamiento electroquímico del recubrimiento metálico **DOX[®]**, el cual es una aleación de Ni-Co-B, mediante técnicas de corriente directa y pérdida de peso en tres medios electrolíticos: **NaOH**, **NH₄OH** a concentraciones de 0.1, 0.5 y 1.0 M, además de **Ca(OH)₂** a pH de 9.30, 11.0 y 12.0.

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

Además se realizó un seguimiento del potencial de corrosión en función del tiempo del sistema de acero recubierto con **DOX[®]** en los distintos medios de prueba utilizados.

1 Objetivos

- Caracterizar el comportamiento electroquímico del recubrimiento metálico **DOX^(®)** en tres distintos medios alcalinos.
- Determinar del comportamiento frente a la corrosión del recubrimiento metálico **DOX^(®)** en tres distintos medios alcalinos.

2 Introducción

2.1 Características Generales del DOX[®].

Entre los recubrimientos metálicos que se obtienen electrolíticamente se encuentra el DOX[®], el cual se obtiene utilizando corriente de pulso en ondas cuadradas en presencia de un catalizador. El DOX[®] es una aleación ternaria cuyos componentes, níquel, cobalto y boro, están balanceados de tal manera que su estructura resulta cristalina 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. Esta aleación presenta un brillo marcado que le proporciona buena apariencia, mayor dureza que el cromo, mayor conductividad, mayor resistencia al desgaste, una excelente resistencia a la corrosión y sus propiedades mecánicas son muy conocidas⁽¹⁾.

El proceso DOX[™] es un tratamiento que puede aplicarse a sustratos de cualquier metal, si son debidamente activados. También es posible aplicarlo sobre sustratos no metálicos, si previamente se tratan para que se activen adecuadamente⁽²⁾.

2.2 Antecedentes.

R. Ramírez⁽¹⁾, realizó la tesis de licenciatura llamada "Caracterización Electroquímica de una Aleación de Ni-Co-B depositada electrolíticamente". En este trabajo se caracterizó el comportamiento electroquímico de la aleación DOX[®] mediante técnicas de corriente directa y de corriente alterna en tres medios electrolíticos: H₂SO₄ 0.1N, HCl 0.1N y KOH al 28 % wt. Las técnicas de corriente directa utilizadas fueron: curvas de polarización, para obtener información acerca de los mecanismos de reacción y de la formación y crecimiento de las películas pasivantes y extrapolación de Tafel por medio de la cual se determinó la velocidad de corrosión instantánea. La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica se empleó como técnica de corriente alterna y los datos obtenidos se validaron por el método de la transformada de Kramers-Kronig. En este estudio se encontró que el comportamiento del DOX[®] en ácido sulfúrico y en ácido clorhídrico es de tipo activacional, que en soluciones de hidróxido de potasio presenta una zona pseudopasiva y se encontró valores más altos para las velocidades de corrosión en ácido clorhídrico que en sulfúrico.

A. Ruiz⁽²⁾, realizó la tesis de licenciatura llamada "Estudio Electroquímico de un Nuevo Material Anódico Base Níquel (Ni) para Protección Catódica". En donde ensayó la aleación DOX[®] como posible nuevo material anódico para protección catódica por corriente impresa, llevando a cabo un estudio de Dielectricidad o Impedancia altas frecuencias, en un sistema formado por el DOX[®] y diferentes medios corrosivos, con diferentes concentraciones. También se efectuó mediciones de

impedancia y conductividad eléctrica de la aleación obteniendo información de gran utilidad para la caracterización electroquímica del DOX[®]. En este trabajo se concluyó que el ácido sulfúrico influye en la posible formación de una película pasivante sobre la superficie del metal DOX[®].

C. Rodríguez et al.⁽³⁾, realizaron estudios sobre el comportamiento frente a la corrosión de la aleación DOX[®] empleada como recubrimiento sobre una probeta de acero al carbón en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico e hidróxido de potasio, comparando las velocidades de corrosión obtenidas mediante las técnicas gravimétrica y electroquímica, proponiendo la formación de una capa protectora debido a que la resistencia a la corrosión determinada por la técnica gravimétrica es superior a los valores obtenidos por el método electroquímico.

2.3 ¿Qué es la Corrosión?⁽⁴⁾

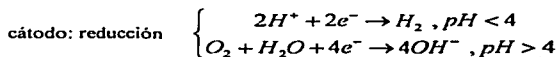
La corrosión se puede definir como el deterioro de un material o de sus propiedades debido a la interacción que tiene con su ambiente.

2.4 Corrosión Electroquímica⁽⁵⁾.

La corrosión electroquímica es el proceso natural que revela siempre la presencia de una zona anódica y una zona catódica sobre una superficie inmersa en un determinado electrolito. Además de la existencia de estos elementos es indispensable para el proceso de corrosión una buena unión eléctrica entre ánodos y cátodos. La corrosión más frecuente siempre es de naturaleza electroquímica resultado de la formación de una gran cantidad de zonas anódicas y catódicas sobre una superficie metálica.

Cuando se presenta la corrosión electroquímica sobre una superficie metálica la infinidad de burbujas que aparecen sobre la superficie 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). La posición de las zonas anódicas y catódicas cambia continuamente y llega un momento en que el metal se disuelve totalmente.

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



2.5 Recubrimientos⁽⁶⁾.

Los recubrimientos son capas protectoras sobre una superficie que pueden formarse naturalmente ó sintéticamente y cuya función principal es retardar o prevenir la corrosión de un metal en servicio. Entre los recubrimientos fabricados o sintéticos se encuentran los recubrimientos orgánicos y los metálicos, y dentro de estos últimos está el **DOXTM**, una aleación de **Ni-Co-B**.

Los recubrimientos que se forman de manera natural son productos de corrosión muy insolubles y que se encuentran unidos a la superficie del metal que protegen y a ellos se debe la resistencia a la corrosión que presentan ciertos metales y la pasividad que exhiben; esta capa superficial en algunos casos tiene un espesor monomolecular. Esta pasividad también puede obtenerse añadiendo un agente pasivante al medio.

Los recubrimientos que se obtienen de manera artificial presentan una gran variedad sin embargo se les clasifica en orgánicos y en metálicos. Los recubrimientos orgánicos consisten en pinturas, lacas, esmaltes, aceites, ceras y betunes. Los recubrimientos metálicos se fabrican con casi todos los metales no ferrosos, excepto los metales alcalinos y los alcalino-térreos. Existen varios métodos para la aplicación de recubrimientos metálicos entre los que se encuentran la inmersión en caliente, la cementación, el rociado térmico de metal y la electrodeposición, los cuales se emplean dependiendo de las características de la superficie a recubrir y del metal con el cual será recubierta; estos métodos se describirán a continuación.

La inmersión en caliente consiste en sumergir por un periodo 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.

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.

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.

La electrodeposición. En este proceso la pieza a ser recubierta es colocada como el cátodo de una celda electrolytica y el baño electrolytico 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 electrolyto.

En el caso de los recubrimientos de níquel y sus aleaciones la electrodeposición es el método más importante para la producción comercial y desde su primera utilización se han logrado muchos avances que permiten fabricar recubrimientos de diferentes espesores y controlar la composición de la aleación a depositar. En recubrimientos de cobre, cobalto, oro y paladio estos pueden hacerse en baños por depósito sin la aplicación de ninguna corriente eléctrica (Electroless). Entre las ventajas que presentan los recubrimientos obtenidos por electrodeposición se encuentra una mayor uniformidad en el espesor de los recubrimientos, más alta pureza y la gran variedad de espesores que se pueden obtener.

Entre los recubrimientos metálicos que se obtienen electrolyticamente se encuentra el **DOXsm**. El **DOXsm** está formado por níquel, cobalto y boro y al aplicarse sobre una superficie, el producto obtenido presenta un brillo marcado que le proporciona buena apariencia (sin necesidad de pulir).

2.6 Evaluación de recubrimientos metálicos⁽⁶⁾.

Lo que se desea de un recubrimiento metálico es que prevenga o retarde 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, así como

también sus propiedades físicas y mecánicas, tales como el color, brillo, resistencia a la abrasión y la resistencia al impacto.

Debido a los requerimientos 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.

Para determinar si un recubrimiento protegerá o no al metal base, lo más adecuado es hacer una serie de ensayos o pruebas que pueden ser químicas, electroquímicas o físicas, estas pruebas deben realizarse en el ambiente de servicio en el que estará la pieza a proteger. De esta forma se obtienen datos confiables acerca del comportamiento electroquímico y de las propiedades mecánicas del recubrimiento. Se podrá también obtener un amplio panorama de su comportamiento frente a la corrosión, pero desafortunadamente llevar a cabo lo anterior es de gran consumo de tiempo y dinero.

El lapso de tiempo requerido para la obtención de información acerca del comportamiento de un recubrimiento puede acortarse considerablemente si en lugar de usar el ambiente en el que se encontrará la pieza como medio de prueba, se emplea un ambiente artificial que puede ser más agresivo. Una ventaja que se tiene al utilizar un ambiente 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 determinar las relaciones que existen entre el ambiente acelerado y el ambiente de servicio. Si no se toma en cuenta esta restricción, se pueden usar erróneamente los datos obtenidos en pruebas aceleradas y tener un mal concepto de estas pruebas, creyendo que los resultados que proporcionan no son confiables y por lo tanto no son útiles. Los datos

obtenidos por ensayos acelerados en condiciones diferentes a las del 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.

En consecuencia, la evaluación de los recubrimientos metálicos comprende los siguientes aspectos:

- La determinación de la calidad del recubrimiento.
- La determinación del comportamiento frente a la corrosión del recubrimiento.
(en medios naturales y acelerados)

2.6.1 Determinación de la calidad del recubrimiento (Propiedades Físicas).

Las pruebas de calidad que aplican a un recubrimiento son para evaluar los siguientes aspectos:

- a) Espesor promedio.
- b) Variaciones en la uniformidad del espesor.
- c) Porosidad o continuidad.
- d) Adherencia al metal base.
- e) Ductilidad.
- f) Dureza.

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

a) Espesor promedio.

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

- **Método del Chorro⁽⁶⁾**. Una solución corrosiva se aplica a través de un flujo continuo y delgado sobre la superficie del recubrimiento. Este método se ha aplicado a recubrimientos de níquel, cobre y plata sobre acero y metales no ferrosos.
- **Densidad⁽⁶⁾**. 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.
- **Método Coulométrico⁽⁷⁾**. Este método emplea una pequeña celda metálica que es llenada con el electrolito apropiado, en la que el fondo de esta celda es la probeta recubierta, empleándose un empaque aislante para definir el área de prueba, (aproximadamente 0.1 cm²). En donde la probeta recubierta es 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.
- **Método magnético⁽⁸⁾**. 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.

- **Prueba de la Gota⁽⁹⁾.** 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 la norma ASTM B555⁽⁹⁾, bajo la cual se efectúan las mediciones.
- **Espectrometría de Rayos X⁽¹⁰⁾.** 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 fotomultiplicador; 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 periodo 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.

b) Variaciones en la uniformidad del grosor⁽⁶⁾.

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

c) Porosidad o continuidad⁽⁶⁾.

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:

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 al recubrimiento. Donde el acero se encuentra expuesto, aparecen manchas azules.
2. **Prueba de agua caliente.** La inmersión en agua aerada 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 determinar la continuidad de recubrimientos de espesores pequeños sobre hierro, la muestra se lava 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.

- 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 acelera el ataque.
- 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.
- 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.
- 6. Prueba de la porosidad con dióxido de azufre.** La prueba consiste en exponer a 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 que aparezcan 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⁽¹¹⁾.

d) Adherencia al metal base⁽¹²⁾.

Existen varios ensayos para determinar la adhesión de los recubrimientos metálicos; los resultados que se obtienen son cualitativos, por lo que su interpretación es motivo de controversia, por lo que se recomienda 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, etc., o una combinación de esas actividades.

e) Ductilidad⁽¹³⁾.

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. Se juzga que la ductilidad es aceptable si al producirse una elongación de 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.

f) **Dureza⁽¹⁴⁾**.

El método para medir la dureza de los recubrimientos electrolíticos consiste en hacer mediciones con un indentador Knoop bajo una carga de 25 o 100 gf de acuerdo con la norma ASTM E 384⁽¹⁵⁾ para medir microdurezas.

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.

2.6.2 Determinación del comportamiento frente a la corrosión del recubrimiento.

Las razones principales para hacer pruebas de laboratorio en tiempo real y aceleradas en la determinación del comportamiento ante la corrosión de un recubrimiento son: la eliminación de las variables que no se pueden controlar, existentes en los ambientes naturales, realizando las pruebas 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 ambiente de la prueba acelerada y las condiciones del ambiente de servicio. Si la forma y la rapidez del ataque en el 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. Por lo anterior, la manera en que se determina la rapidez del ataque del ambiente sobre el recubrimiento es de importancia fundamental. Pero surge el problema que en la mayoría de los ambientes existen constituyentes que 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 pueden llevarse a cabo más de una reacción química de forma simultánea o sucesiva entre un metal y los constituyentes del medio. Las pruebas de corrosión dan información sobre las reacciones químicas más lentas que ocurren, ya que la velocidad del proceso está determinada por la velocidad de dichas reacciones. Normalmente, en las pruebas de corrosión se desconoce la naturaleza y la identidad de la reacción de corrosión que controla el proceso.

Lo que se desea al estudiar las reacciones de corrosión es determinar la extensión de la reacción con respecto al tiempo, la naturaleza física y química de los productos de corrosión, la forma en que modifica la corrosión la superficie del metal, el estado electroquímico de la muestra con respecto a las condiciones de la prueba y la extensión de la reacción de corrosión con respecto al tiempo, es decir la Velocidad de Corrosión.

La velocidad de Corrosión puede ser determinada y estudiada en diversas formas:

La técnica Gravimétrica, en donde se determina la ganancia en peso de la muestra debida a los productos de corrosión formados o la pérdida de peso de la muestra después que los productos de corrosión han sido retirados. Las técnicas de Extrapolación de Tafel y Curvas Potenciodinámicas en donde se realizan estudios de polarización en una celda electroquímica a partir de los cuales se obtiene información muy importante que ayuda a determinar si un metal presentará corrosión o pasivación en un medio electrolítico dado. También por medio de estos estudios se obtiene información acerca de las reacciones de electrodo que controlan un proceso de corrosión determinado, y son particularmente valiosos en el estudio de la formación y el crecimiento de las

películas pasivantes. Además, brindan las bases para calcular la velocidad de corrosión a un potencial deseado.

Una descripción más amplia de algunas de las técnicas mencionadas anteriormente de interés particular se presenta en el siguiente sección.

3 Bases Teóricas.

3.1 Técnica Gravimétrica.

La técnica gravimétrica, o de medida de la pérdida de peso, es el método utilizado tradicionalmente hasta la fecha para determinar la velocidad de corrosión de un material. Como su nombre indica, este método consiste en determinar la pérdida de peso que ha experimentado un determinado metal o aleación en contacto con un medio corrosivo.

3.1.1 Ensayo de pérdida de peso⁽¹⁶⁾.

Consiste en registrar el peso de las piezas previamente desengrasadas, sumergir varias piezas en la solución de prueba, retirar una pieza a la vez, en un intervalo de tiempo definido y registrar el peso de la misma después de aplicar un método adecuado para retirar los productos de corrosión. Antes de retirar los productos de corrosión de las piezas, se debe observar y registrar su apariencia, la localización de depósitos, variaciones en el tipo de depósitos, o variaciones en los productos de corrosión. Generalmente, el proceso de limpieza debe quitar todos los productos de corrosión con una mínima pérdida de metal. Existen tres categorías generales en las que se dividen los métodos de limpieza: mecánica, química y electrolítica. En caso de piezas que presenten picaduras después de la prueba, se debe reportar tanto la profundidad máxima como la promedio de las mismas, así como su tamaño, forma y distribución.

Para determinar la velocidad de corrosión, se asume que no se presenta corrosión localizada y puede calcularse con la siguiente ecuación:

$$\text{Velocidad de corrosión} = \frac{K \cdot W}{A \cdot T \cdot D}$$

donde K es una constante reportada en la norma ASTM G31⁽¹⁶⁾ que se emplea de acuerdo a las unidades que se deseen de la velocidad de corrosión (mpy, mm/y, g/m²·h, etc), T es el tiempo de exposición en horas, A es el área en cm², W es la pérdida de peso en g, D es la densidad en g/cm³, cuyo empleo está restringido a las unidades deseadas para expresar la velocidad de corrosión como la constante K , la cual también se utiliza para convertir de unas unidades a otras.

Un reporte de ensayo de pérdida de peso, deberá, en la medida de lo posible, contener la siguiente información:

1. Medio corrosivo y concentración.
2. Volumen de la solución de prueba.
3. Temperatura.
4. Aereación.
5. Agitación.
6. Tipo de celdas o recipientes utilizados 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 tipo crevice, profundidad y distribución de las picaduras y resultados de evaluaciones microscópicas o pruebas de doblado.
16. Velocidades de corrosión para cada muestra.

3.2 Técnicas de Corriente Directa.

La mayoría de las técnicas modernas para determinar la corrosión se basan en el análisis teórico de la forma de las curvas de polarización realizado por M. Stern y A. L. Geary. En su análisis consideraron un sistema simple que contenga al metal y a sus iones⁽¹⁷⁾.

Los métodos de medición de la velocidad de corrosión por corriente directa, en general implican la aplicación de una señal de voltaje o corriente, a un metal bajo corrosión. Se mide el voltaje o corriente resultante. A partir de estos resultados se calcula la densidad de corriente de corrosión y una vez que esta densidad es conocida la velocidad de corrosión puede expresarse en cualquier unidad via leyes de Faraday.

3.2.1 Curvas de polarización⁽¹⁸⁾.

Experimentalmente se pueden medir las características de la polarización de una muestra graficando la respuesta en corriente como función de un potencial aplicado. Debido a que la corriente medida puede variar dentro de varios órdenes de magnitud, usualmente se grafica el logaritmo base diez de la corriente contra el potencial y a esta representación se le conoce como

“curva de polarización”. Las mediciones de una polarización potenciodinámica son valiosas ya que se puede identificar rápidamente las combinaciones deseables materiales-ambiente para una aplicación en específico, además se puede predecir como se comportará un material cuando se exponga a un medio en particular. La técnica indica rápidamente la habilidad de un material a protegerse contra el ataque agresivo del ambiente.

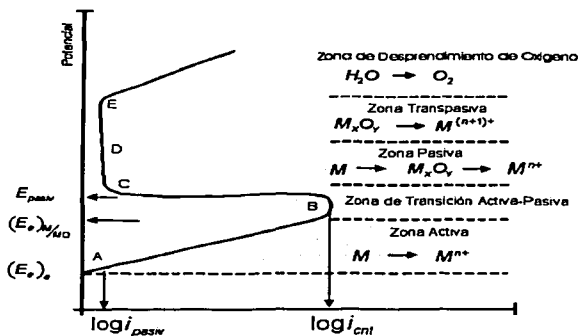


Figura 3.1

Curva de polarización para un sistema metal/ión-metálico que sufre una transición activa-pasiva.

La curva de potencial contra corriente o polarización para el proceso anódico se presenta en la Figura (3.1) y puede dividirse en varias regiones. En el segmento “AB”, la región activa, se presenta la disolución del metal sin impedimento por la presencia de alguna película superficial. La corriente, i_a , cumplirá con la relación de Tafel, y de su extrapolación con $(E_e)_a$ resulta $(i_0)_a$. La termodinámica indica que la pasivación se presentará cuando el potencial excede (se hace más

positivo) el potencial correspondiente al equilibrio entre el metal y sus óxidos o hidróxidos. Punto B de la Figura (3.1), que coincide con el potencial $(E_e)_{M/MO}$.

$$E_{corr} > (E_e)_{M/MO}$$

La corriente máxima es alcanzada inmediatamente antes de que la zona de transición termine en el punto "B" y es llamada la densidad de corriente crítica de pasivación. Esta corriente puede considerarse como la densidad de corriente requerida para generar una concentración de cationes metálicos lo suficientemente alta para iniciar la nucleación y crecimiento de una película superficial.

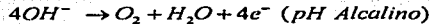
El potencial en el cual la corriente disminuye hasta su valor de pasivación es llamado el potencial de pasivación E_{pasiv} . Este potencial corresponde al desarrollo de la pasivación total. En la mayoría de los casos, no tiene significado termodinámico. Para oro, platino y plata es muy cercano a $(E_e)_{M/MO}$, pero para la mayoría de los metales, el potencial de pasivación es mucho más positivo que $(E_e)_{M/MO}$.

Para $E > E_{pasiv}$ se dice que el metal se encuentra en la zona de pasivación. En esta región, la corriente es independiente del potencial y la disolución del metal se presenta a una velocidad constante. Dos posibles explicaciones pueden ofrecerse para este fenómeno:

- La primera es la disolución en la zona pasiva la cual se presenta por el transporte de las especies iónicas a través de la película bajo la influencia del campo eléctrico a través de la película. El aumento en potencial a través de la zona pasiva está acompañado por un progresivo aumento de espesor de la película pasiva tal que el campo eléctrico dentro del óxido y por tanto, la corriente de disolución, permanece constante.

- La segunda, la corriente es controlada por la velocidad de disolución de la película (un proceso químico, que se opone al proceso electroquímico) e independiente del potencial. La corriente sólo es suficiente para reemplazar la película disuelta.

Para potenciales mayores al punto "E", el desprendimiento de oxígeno se presenta sobre la superficie del óxido, según la reacción:



Para que esta reacción ocurra la película debe ser un buen conductor electrónico. Esto es posible debido a que las películas pasivas son generalmente muy delgadas (nanómetros) y poseen propiedades semiconductoras e incluso metálicas.

La corriente en la región pasiva es, entonces, muy dependiente de las propiedades físicas (conductividad, defectos estructurales) y químicas (estado de oxidación) del óxido. Si el óxido no estuviera presente, la corriente a potenciales en la región de "C" a "E" estará dada por los valores obtenidos de la extrapolación de la región de disolución activa, esto es, la línea "AB". Estos valores serían extremadamente grandes. Cualquier ruptura de la película pasiva es una situación peligrosa, ya que el rompimiento en puntos localizados da lugar al proceso de corrosión localizada (picaduras), que se caracteriza por las altas velocidades de disolución puntual del metal que pueden conducir a una rápida penetración de estructuras metálicas.

A continuación se describen las propiedades de la reacción catódica requerida para forzar al potencial de corrosión hacia la zona pasiva, causando de este modo pasivación y que la corriente

de corrosión sea igual a la corriente de disolución pasiva. Para que la pasivación se presente, dos condiciones deben cumplirse:

- El potencial de equilibrio para la reacción catódica debe ser mayor que E_{pasiv} , el potencial de pasivación.
- La reacción catódica debe ser capaz de impulsar la reacción anódica hacia un exceso en corriente de la corriente crítica de pasivación, i_{crit} .

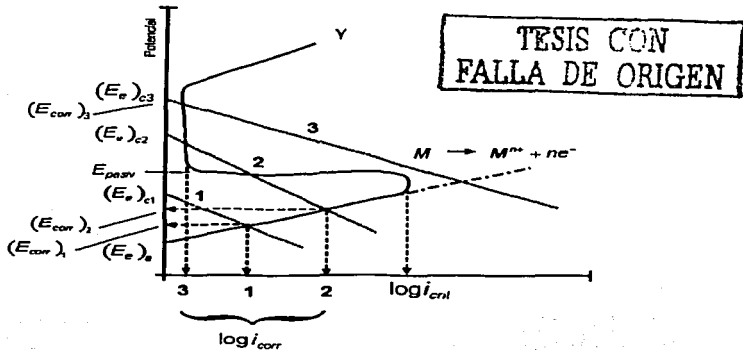


Figura 3.2

El impacto de varias reacciones catódicas sobre la corriente de corrosión y el potencial para un metal capaz de sufrir una transición activa-pasiva.

Tres posibles situaciones se presentan en la Figura(3.2). La línea punteada muestra la curva de polarización anódica para la disolución del metal ($M \rightarrow M^{n+} + ne^-$), y las líneas 1, 2 y 3 muestran las curvas de polarización catódicas para tres diferentes procesos catódicos ($O_n + ne^- \rightarrow R_n$).

Considérese la reacción catódica 1, Figura (3.2), en la cual $(E_c)_{c1} < E_{pasiv}$, debido a que el potencial de corrosión se encontrará entre (E_a) y $(E_c)_{c1}$, para que las dos reacciones formen el par de corrosión, se debe cumplir la condición para la pasivación, $E_{corr} > E_{pasiv}$. En este caso esta condición no se cumple, por lo tanto, el potencial de corrosión permanece en la región activa y el metal se corroerá activamente.

Para la reacción catódica 2, Figura (3.2), la condición para la pasivación $(E_c)_{c2} > E_{pasiv}$ se cumple, pero las dos curvas de polarización en una corriente menor a i_{crit} (i_{crit} es la mínima densidad de corriente requerida para suministrar una concentración suficiente de M^{n+} sobre la superficie para iniciar el crecimiento de la película pasivante por saturación con respecto al óxido pasivante). Nuevamente, $E_{corr} < E_{pasiv}$, por lo que el metal se corroe en la zona activa a una corriente de corrosión aun mayor que la reacción catódica 1.

Para la reacción 3, Figura (3.2), las condiciones $(E_c)_{c3} > E_{pasiv}$ y $i_{corr} < i_{crit}$, por lo tanto, $E_{corr} > E_{pasiv}$ y el metal se pasiva, con una disminución de la corriente de corrosión hasta un valor igual a la corriente pasiva de disolución.

Agentes moderadamente oxidantes ($\Delta E_{termodinámico} = (E_c)_c - (E_a)_a$, pequeño) ocasionaran la corrosión activa, y agentes oxidantes fuertes ($\Delta E_{termodinámico}$, grande) forzaran al metal hacia la región pasiva. Como un ejemplo, la corrosión de acero en un ácido fuerte puede producirse en la región activa a una velocidad muy alta, pero con oxígeno disuelto, el acero se pasiva y se corroe a una velocidad insignificante.

3.2.2 Extrapolación de Tafel⁽¹⁹⁾.

Cuando una muestra metálica se sumerge en un medio corrosivo, en la superficie ocurren procesos de oxidación y reducción. La muestra bajo este ambiente asume un potencial mixto 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 a la corriente de corrosión llamada de intercambio que es particular para cada sistema. Esta corriente de equilibrio puede utilizarse para obtener una densidad de corriente de corrosión al dividirla por el área de la muestra expuesta al medio corrosivo. 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 potenciostato y se inicia el barrido de potencial con el consiguiente registro de la corriente.

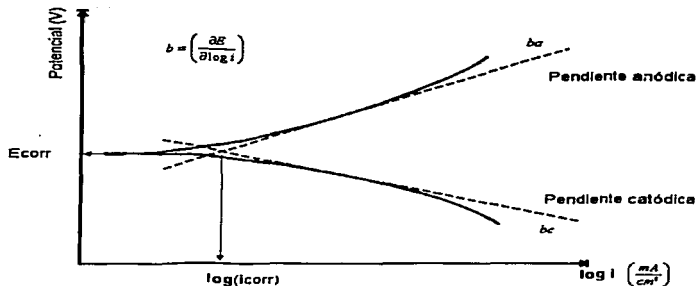


Figura 3.3 Extrapolación de Tafel.

El barrido de potencial generalmente se realiza entre sobrepotenciales de $\pm 200-300$ mV alrededor del E_{corr} y los datos de potencial y de corriente se grafican empleando una escala semi-logarítmica, como lo indica la norma ASTM G 3⁽¹⁹⁾, Figura(3.3), graficando en el eje x (abcisas) 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 ($b_{anódica}$ y $b_{catódica}$) y el valor en el cual se intersecan con una línea horizontal trazada en el valor del potencial de corrosión, es el valor correspondiente a la densidad de corrosión, a partir de la cual se calcula la velocidad de corrosión; el caso ideal es que ambas pendientes intersequen a la línea de potencial en el mismo punto, pero si este no es el caso, generalmente, se toma el valor de la pendiente catódica.

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

4 Técnica experimental.

4.1 Material, soluciones y equipo utilizados.

Para la realización de las pruebas tanto de corriente directa como de pérdida de peso se seleccionaron tres electrolitos alcalinos con concentraciones distintas con el fin de poder determinar la influencia que tienen variables tipo de electrolito y la concentración sobre el comportamiento electroquímico y en consecuencia sobre la velocidad de corrosión. Los electrolitos que sirvieron como medios de prueba y sus concentraciones se presentan en la siguiente tabla.

| Medio de prueba | Concentración de la solución (moles/litro) | pH de la solución |
|---------------------|--|-------------------|
| Na(OH) | 0.1 | 13.0 |
| | 0.5 | 13.7 |
| | 1.0 | 14.0 |
| NH ₄ OH | 0.1 | 11.1 |
| | 0.5 | 11.5 |
| | 1.0 | 11.6 |
| Ca(OH) ₂ | - | 9.3 |
| | - | 11.0 |
| | - | 12.0 |

Tabla 4.1

TESIS
FALLA DE ORIGEN

Las celdas con las cuales se determino la velocidad de corrosión se diseñaron de acrílico de tal manera que se tuviera una mayor capacidad de volumen de solución, para garantizar condiciones homogéneas de cantidad de solución empleada y disposición espacial de los instrumentos de medición. Estos diseños son los siguientes.

CELDA PARA PRUEBAS DE PÉRDIDA DE PESO

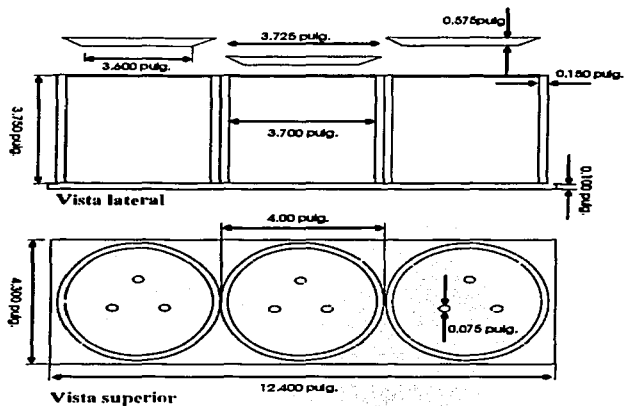


Figura 4.1 Celda para pruebas de pérdida de peso.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CELDA PARA PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS

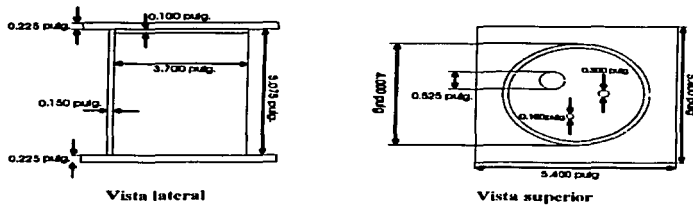


Figura 4.2 Celda para pruebas electroquímicas.

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) recubierta con DOX[®] que fue soldada a un alambre de cobre y después barnizada de tal manera que sólo una de las superficies de 1 cm² quedó expuesta; como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de calomelanos saturado (ESC), y un electrodo de grafito como contraelectrodo Figura (4.3).

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

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

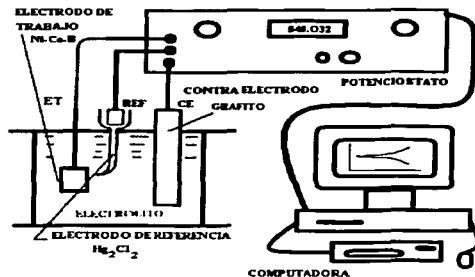


Figura 4.3

Esquema del dispositivo usado para las mediciones Electroquímicas.

4.2 Seguimiento del Potencial de Corrosión.

El potencial de corrosión fue tomado al introducir placas de acero al carbono recubiertas de la aleación metálica DOX y aisladas con barniz para sólo someter un centímetro cuadrado de superficie al medio alcalino. Tomándose lecturas de su potencial de corrosión durante intervalos de tiempo de 0,1,5,10,15,30 min., 1,3 y 24 hrs. Estas lecturas de potencial fueron tomadas con respecto al electrodo saturado de calomel.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.3 Pérdida de peso.

Las pruebas por el método de pérdida de peso (o gravimétrico) se realizaron de la siguiente manera:

Para cada medio, se tomó el peso por triplicado de tres probetas cuadradas de 2x2 cm con un espesor de 1mm recubiertas con el material DOX[®] y se colocaron en cada medio. Después se retiró del medio una probeta cada semana a partir del día en que fueron colocadas en el medio, tomando de nueva cuenta su peso por triplicado, para la determinación de la velocidad de corrosión.

4.4 Extrapolación de Tafel.

Para las pruebas de Extrapolación de Tafel se realizaron por triplicado curvas de polarización para el material en cada medio con el fin de obtener reproducibilidad, con un barrido a partir del potencial de corrosión de -300 mV a 300 mV, esperando para iniciar la prueba hasta que el potencial de corrosión mantuviera un valor constante durante un minuto.

El criterio que se tomó para el cálculo de las pendientes de Tafel es el siguiente⁽¹⁷⁾:

- Tomar en consideración la porción de la curva que cumpla con al menos 2 décadas de linealidad.
- La porción lineal tomada deberá encontrarse en la zona de al menos 1000 veces i_{corr} .

El software del equipo permite calcular los valores para las pendientes Tafel anódica y catódica y brinda el valor de la intersección de cada pendiente, con lo que se obtiene la densidad de corrosión 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.

4.5 Curvas de polarización.

Se realizaron por triplicado y en algunos casos sólo por duplicado curvas de polarización para el material en cada medio con el fin de obtener reproducibilidad, se utilizaron dos velocidades de barrido 1 mV/s y 10 mV/s para asegurar que el posible proceso de formación de una película pasivante se reflejara claramente en las curvas. Se realizó un barrido a partir del potencial de corrosión de -500 mV a 2000 mV, esperando para iniciar la prueba hasta que el potencial de corrosión mantuviera un valor constante durante un minuto. Las gráficas se obtuvieron por medio del software de computo Excel.

5 Resultados.

5.1 Gráficas Potencial de Corrosión.

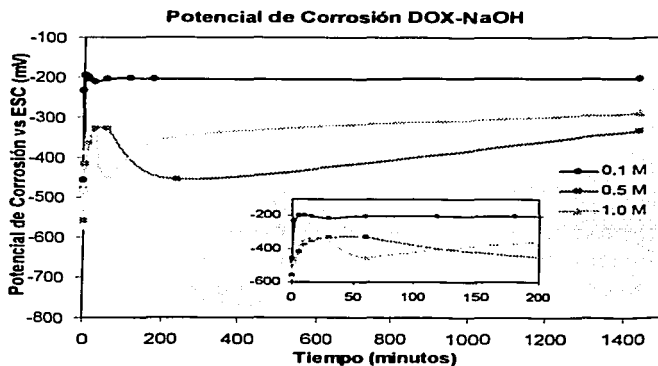


Figura 5.1 Potencial de Corrosión DOX⁻-NaOH

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

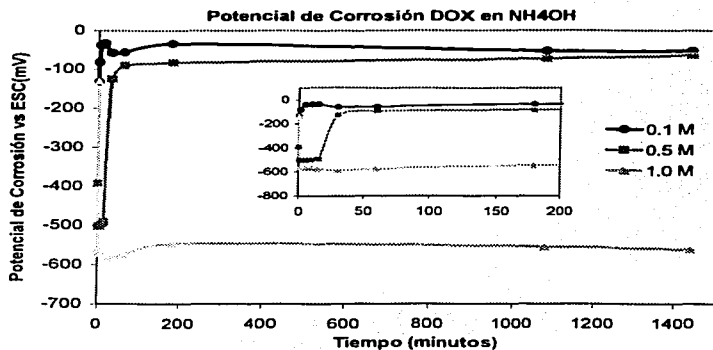


Figura 5.2 Potencial de Corrosión DOX⁻-NH₄OH.

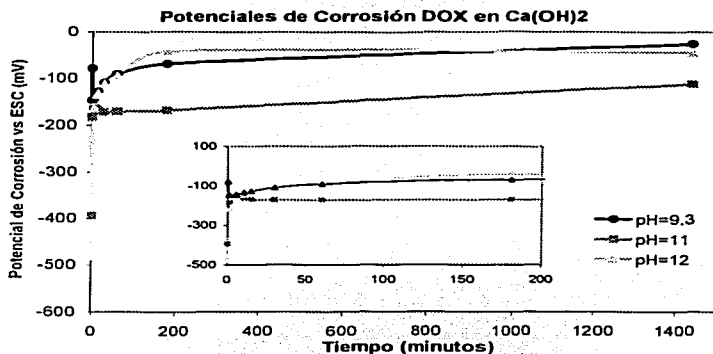


Figura 5.3 Potencial de Corrosión DOX⁻-Ca(OH)₂.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

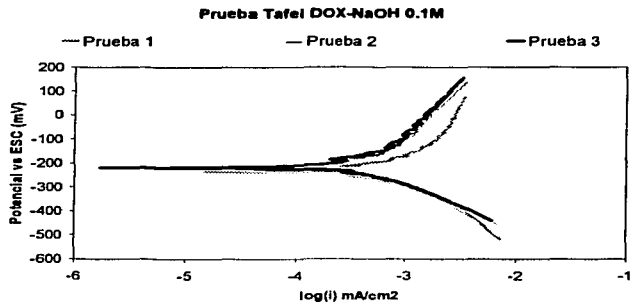
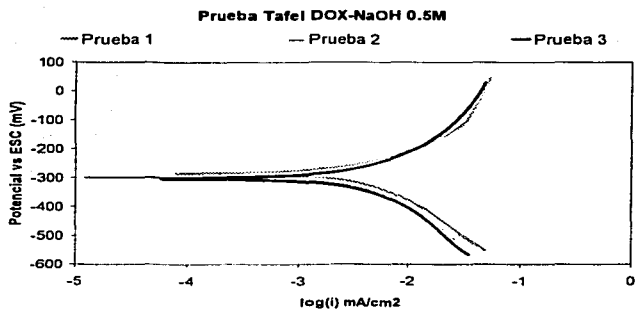
5.2 Tabla Resultados Pérdida de Peso.

| Resultados de pérdida de peso | | | | | |
|-------------------------------|----------------|------------------|----------------|---------------------|------------------------|
| Medios utilizados | No. De semanas | Peso inicial (g) | Peso final (g) | Pérdida de peso (g) | Velocidad de corrosión |
| NaOH 0.1M | 1 | 1.0271 | 1.0271 | 0.0000 | 0.0000 |
| | 2 | 1.0377 | 1.0378 | -0.0001 | ----- |
| | 3 | 1.1776 | 1.1778 | -0.0002 | ----- |
| NaOH 0.5M | 1 | 1.1179 | 1.1179 | 0.0000 | 0.0000 |
| | 2 | 1.0400 | 1.0398 | 0.0002 | 0.0007 |
| | 3 | 1.0804 | 1.0807 | -0.0003 | ----- |
| NaOH 1.0M | 1 | 1.0242 | 1.0242 | 0.0000 | 0.0000 |
| | 2 | 1.0768 | 1.0766 | 0.0002 | 0.0007 |
| | 3 | 1.1333 | 1.1333 | 0.0000 | 0.0000 |
| NH4OH 0.1M | 1 | 0.9496 | 0.9497 | -0.0001 | ----- |
| | 2 | 1.0534 | 1.0530 | 0.0004 | 0.0016 |
| | 3 | 1.1600 | 1.1598 | 0.0002 | 0.0005 |
| NH4OH 0.5M | 1 | 1.1663 | 1.1434 | 0.0229 | 0.1715 |
| | 2 | 1.2645 | 1.2193 | 0.0452 | 0.1689 |
| | 3 | 0.9717 | 0.9716 | 0.0001 | 0.0002 |
| NH4OH 1.0M | 1 | 1.0384 | 1.0179 | 0.0205 | 0.1533 |
| | 2 | 1.0818 | 1.0189 | 0.0629 | 0.2352 |
| | 3 | 1.0936 | 1.0174 | 0.0762 | 0.1897 |
| Ca(OH)2 pH=9.30 | 1 | 1.0964 | 1.0964 | 0.0000 | 0.0000 |
| | 2 | 0.9552 | 0.9535 | 0.0017 | 0.0064 |
| | 3 | 0.9242 | 0.9242 | 0.0000 | 0.0000 |
| Ca(OH)2 pH=11.0 | 1 | 1.0804 | 1.0803 | 0.0001 | 0.0007 |
| | 2 | 1.0629 | 1.0627 | 0.0002 | 0.0009 |
| | 3 | 1.1044 | 1.1042 | 0.0002 | 0.0004 |
| Ca(OH)2 pH=12.0 | 1 | 0.9855 | 0.9857 | -0.0002 | ----- |
| | 2 | 0.9856 | 0.9855 | 0.0001 | 0.0005 |
| | 3 | 1.0174 | 1.0181 | -0.0007 | ----- |

Tabla 5.1 Resultados de la prueba de Pérdida de Peso

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.3 Gráficas Tafel.

Figura 5.4 Prueba Tafel DOX⁻-NaOH 0.1MFigura 5.5 Prueba Tafel DOX⁻-NaOH 0.5M

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

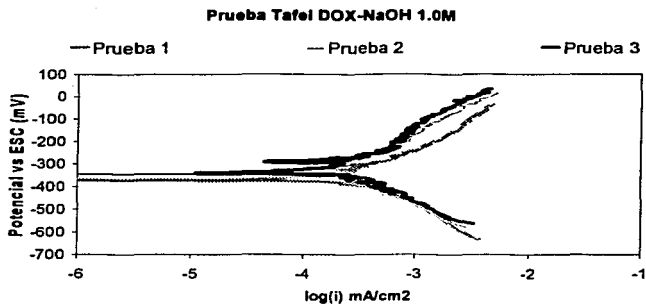


Figura 5.6 Prueba Tafel DOX⁻-NaOH 1.0M

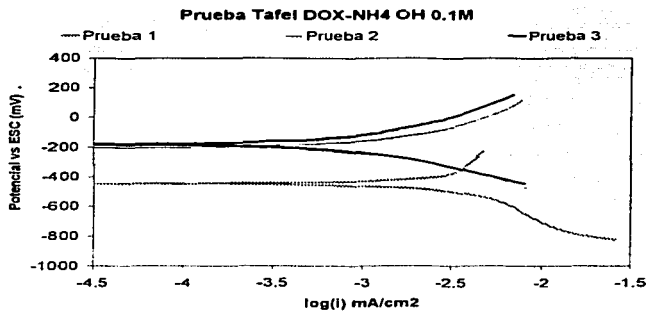


Figura 5.7 Prueba Tafel DOX⁻-NH₄OH 0.1M

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Prueba Tafel DOX-NH4OH 0.5M

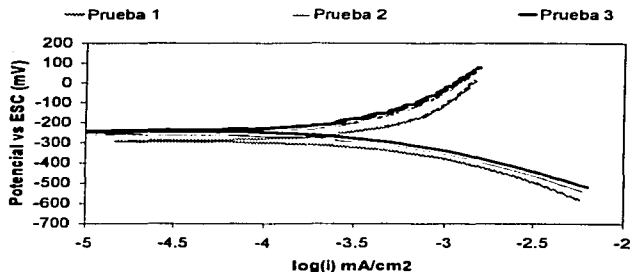


Figura 5.8 Prueba Tafel DOX⁻-NH4OH 0.5M

Prueba Tafel DOX-NH4OH 1.0M

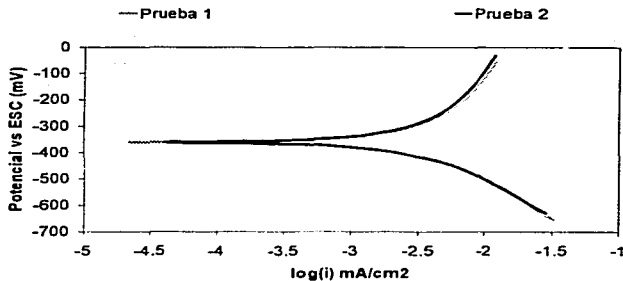


Figura 5.9 Prueba Tafel DOX⁻-NH4OH 1.0M

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

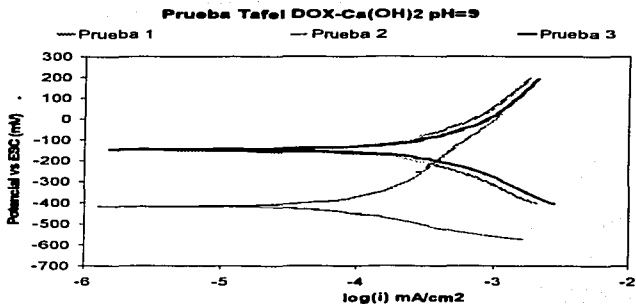


Figura 5.10 Prueba Tafel DOX⁻-Ca(OH)₂ pH=9

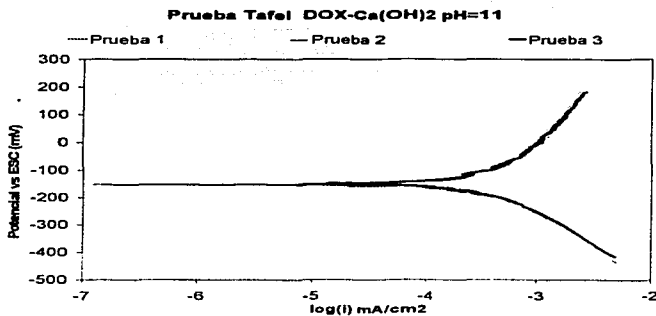


Figura 5.11 Prueba Tafel DOX⁻-Ca(OH)₂ pH=11

TESIS
FALLA DE ORIGEN

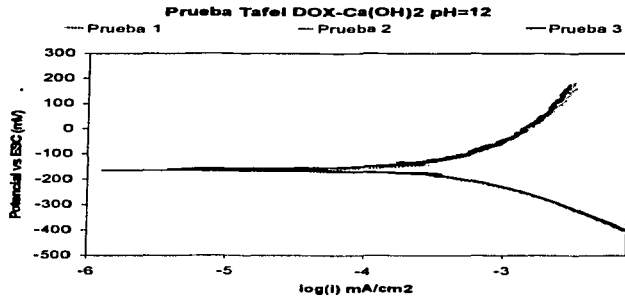


Figura 5.12 Prueba Tafel DOX⁺-Ca(OH)₂ pH=12

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.4 Tabla Resultados Extrapolación de Tafel.

| RESULTADOS OBTENIDOS DE LAS PRUEBAS DE TAFEL | | | | | |
|--|------------|---------|---------|-------------------------------|----------------------------------|
| Medios Utilizados | Ecorr (mV) | Ba (mV) | Bc (mV) | Densidad de Corriente i corr. | Velocidad de Corrosión (mm/año). |
| NaOH 0.1M | -236 | 63.70 | 85.40 | 1.80E-04 | 1.95E-03 |
| | -221 | 96.80 | 84.10 | 1.65E-04 | 1.79E-03 |
| | -219 | 93.60 | 72.60 | 1.45E-04 | 1.57E-03 |
| NaOH 0.5M | -286 | 53.20 | 57.60 | 8.70E-04 | 9.42E-03 |
| | -299 | 58.50 | 60.10 | 9.00E-04 | 9.75E-03 |
| | -302 | 65.80 | 65.70 | 9.40E-04 | 1.02E-02 |
| NaOH 1.0M | -372 | 176.90 | 117.60 | 1.85E-04 | 2.00E-03 |
| | -345 | 229.20 | 173.00 | 1.85E-04 | 2.00E-03 |
| | -339 | 203.10 | 178.60 | 1.75E-04 | 1.90E-03 |
| NH4OH 0.1M | -447 | 52.80 | 54.00 | 5.40E-04 | 5.85E-03 |
| | -203 | 143.50 | 137.90 | 5.10E-04 | 5.52E-03 |
| | -172 | 127.50 | 114.80 | 3.00E-04 | 3.25E-03 |
| NH4OH 0.5M | -292 | 157.20 | 103.40 | 1.70E-04 | 1.84E-03 |
| | -249 | 155.10 | 96.60 | 1.30E-04 | 1.41E-03 |
| | -242 | 177.80 | 104.10 | 1.45E-04 | 1.57E-03 |
| NH4OH 1.0M | -354 | 98.50 | 84.30 | 7.95E-04 | 8.61E-03 |
| | -360 | 125.10 | 104.40 | 9.25E-04 | 1.00E-02 |
| | -359 | 102.20 | 90.20 | 7.60E-04 | 8.23E-03 |
| Ca(OH)2 pH=9.30 | -154 | 129.80 | 113.60 | 9.30E-05 | 1.01E-03 |
| | -147 | 151.10 | 124.00 | 1.35E-04 | 1.46E-03 |
| | -151 | 133.50 | 126.40 | 1.35E-04 | 1.46E-03 |
| Ca(OH)2 pH=11.0 | -153 | 142.60 | 103.50 | 1.45E-04 | 1.57E-03 |
| | -153 | 141.00 | 111.90 | 1.55E-04 | 1.68E-03 |
| | -152 | 129.30 | 108.30 | 1.50E-04 | 1.62E-03 |
| Ca(OH)2 pH=12.0 | -168 | 120.30 | 82.40 | 1.60E-04 | 1.73E-03 |
| | -164 | 164.70 | 92.70 | 2.25E-04 | 2.44E-03 |
| | -159 | 181.20 | 98.30 | 2.40E-04 | 2.60E-03 |

Tabla 5.2 Resultados de las pruebas por extrapolación de Tafel.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

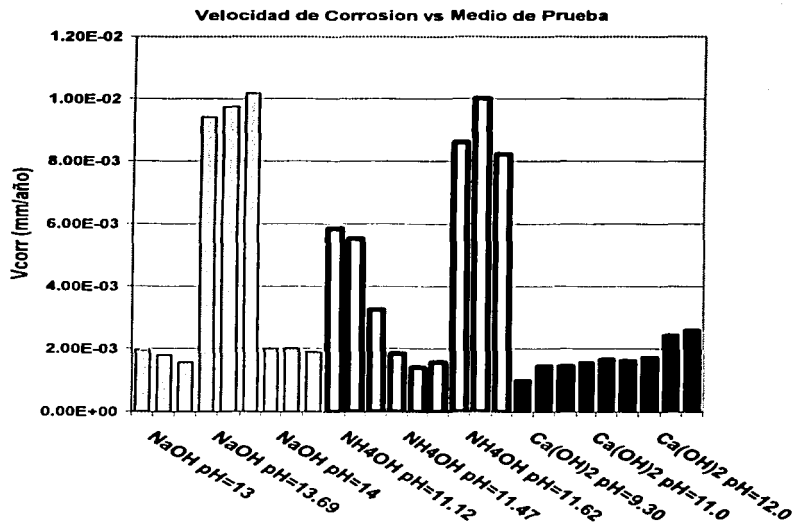


Figura 5.13

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

5.5 Gráficas Potenciodinámicas 10 mV/s.

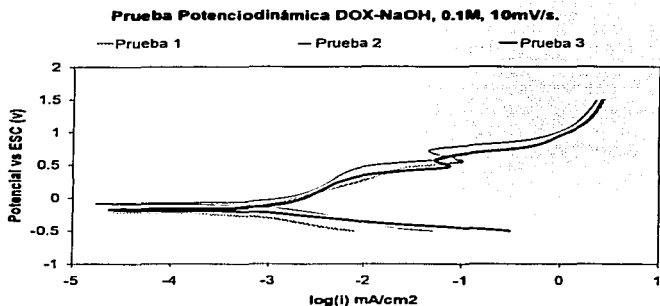


Figura 5.14 Prueba Potenciodinámica DOX²⁺-NaOH 0.1M

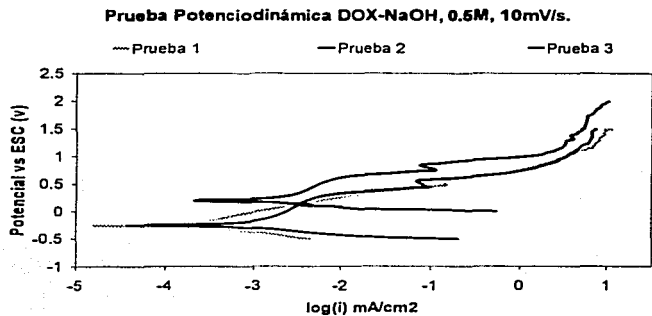


Figura 5.15 Prueba Potenciodinámica DOX²⁺-NaOH 0.5M

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Prueba Potenciodinámica DOX-NaOH, 1.0M, 10mV/s

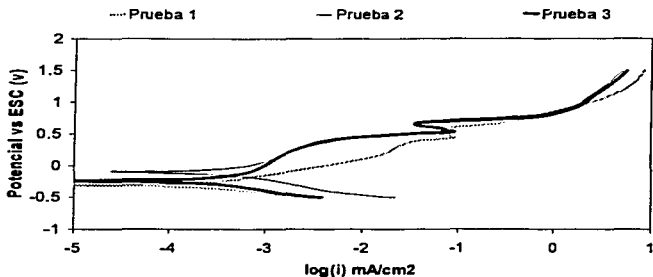


Figura 5.16 Prueba Potenciodinámica DOX⁻-NaOH 1.0M

Prueba Potenciodinámica DOX-NH4OH, 0.1M, 10mV/s

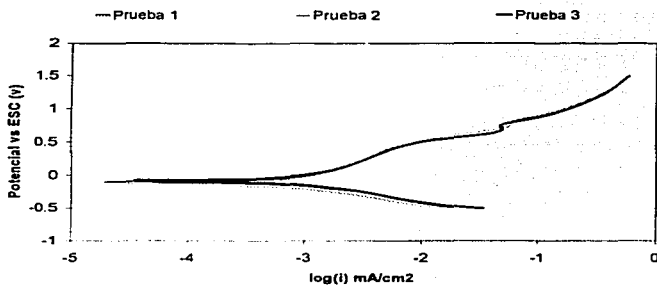


Figura 5.17 Prueba Potenciodinámica DOX⁻-NH4OH 0.1M

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Prueba Potenciodinámica DOX-NH₄OH, 0.5M, 10mV/s.

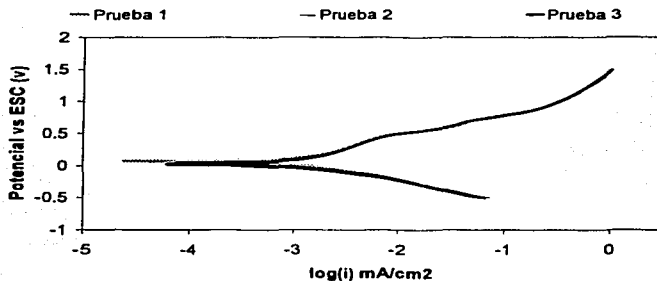


Figura 5.18 Prueba Potenciodinámica DOX⁻-NH₄OH 0.5M

Prueba Potenciodinámica DOX-NH₄OH, 1.0M, 10mV/s.

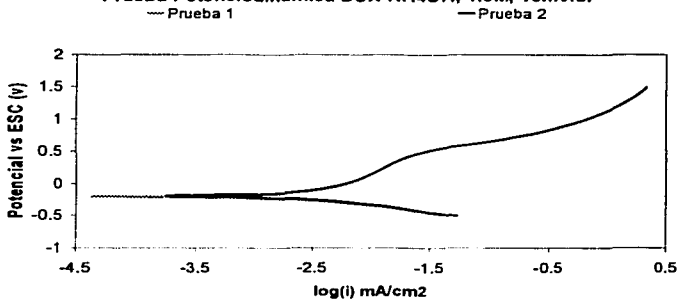


Figura 5.19 Prueba Potenciodinámica DOX⁻-NH₄OH 1.0M

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

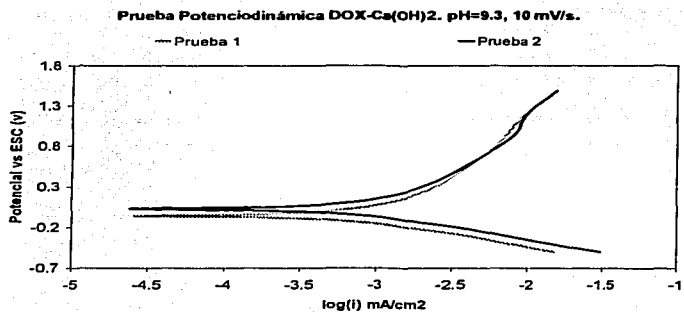


Figura 5.20 Prueba Potenciodinámica DOX²⁺-Ca(OH)₂ pH=9.3

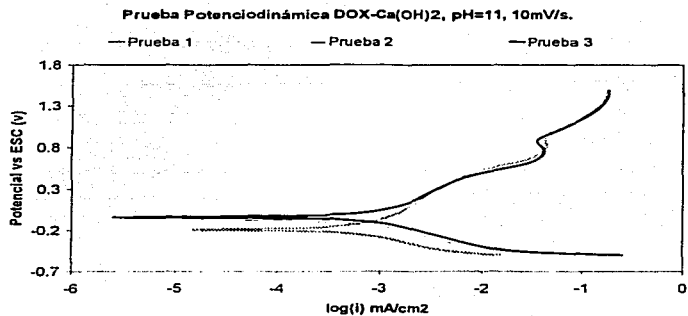


Figura 5.21 Prueba Potenciodinámica DOX²⁺-Ca(OH)₂ pH=11

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

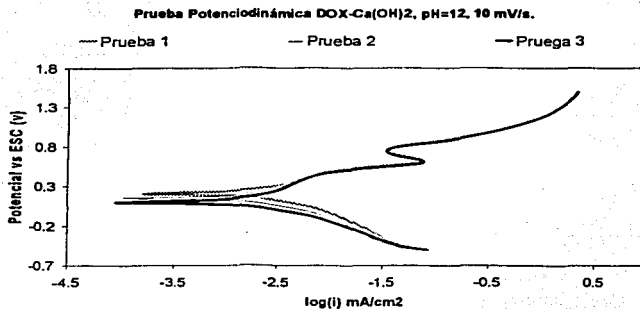


Figura 5.22 Prueba Potenciodinámica DOX²⁻-Ca(OH)₂ pH=12

5.6 Gráficas Potenciodinámicas 1mV/s.

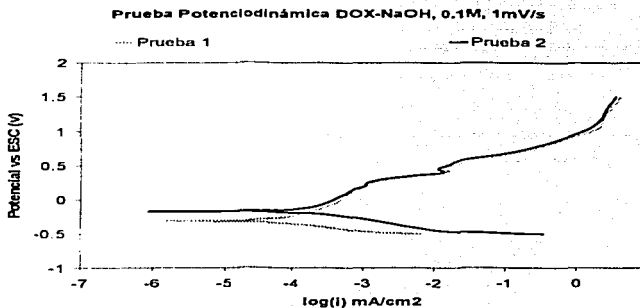


Figura 5.23 Prueba Potenciodinámica DOX²⁻-NaOH) 0.1M

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Prueba Potenciodinámica DOX-NaOH, 0.6M, 1mV/s.

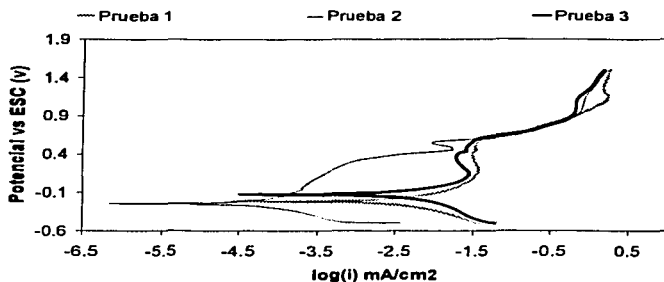


Figura 5.24 Prueba Potenciodinámica DOX⁻-NaOH 0.5M

Prueba Potenciodinámica DOX-NaOH, 1.0M, 1mV/s.

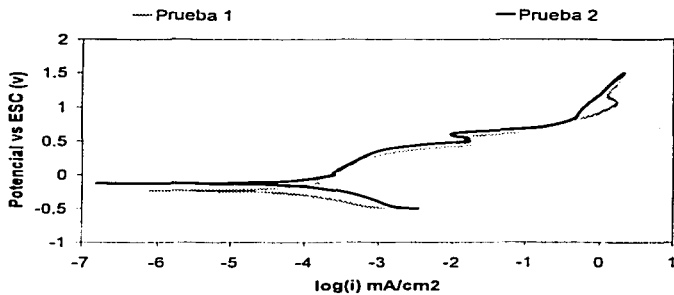


Figura 5.25 Prueba Potenciodinámica DOX⁻-NaOH 1.0M

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

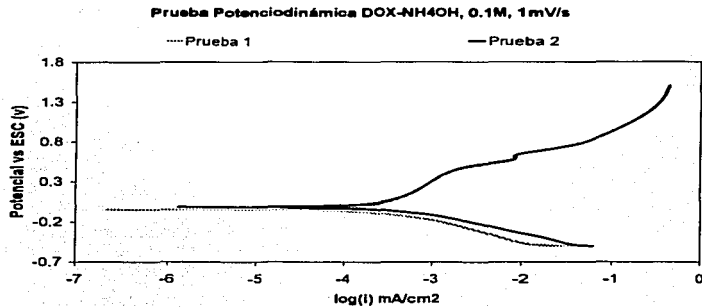


Figura 5.26 Prueba Potenciodinámica DOX⁻-NH₄OH 0.1M

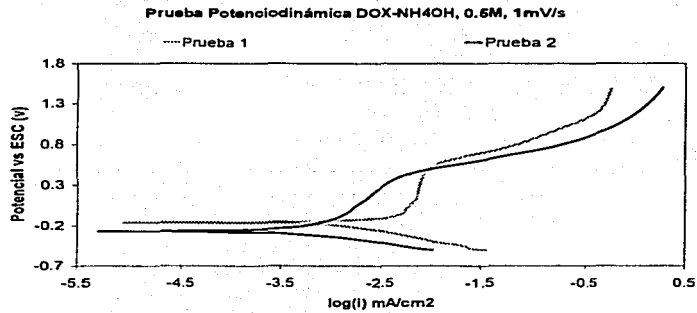


Figura 5.27 Prueba Potenciodinámica DOX⁻-NH₄OH 0.6M

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

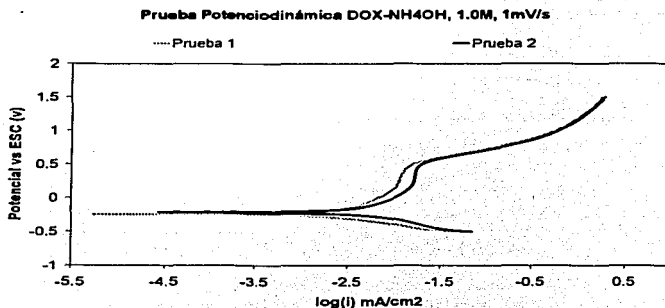


Figura 5.28 Prueba Potenciodinámica DOX⁻-NH₄OH 1.0M

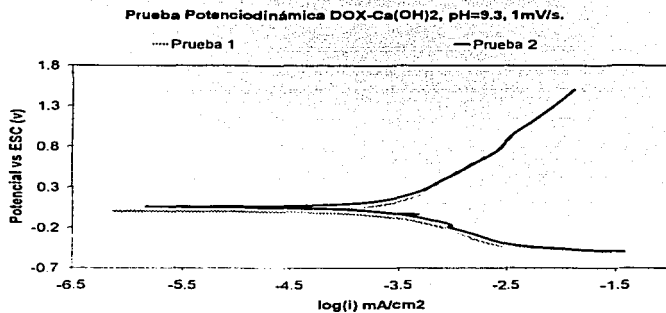


Figura 5.29 Prueba Potenciodinámica DOX⁻-Ca(OH)₂ pH=9.3

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

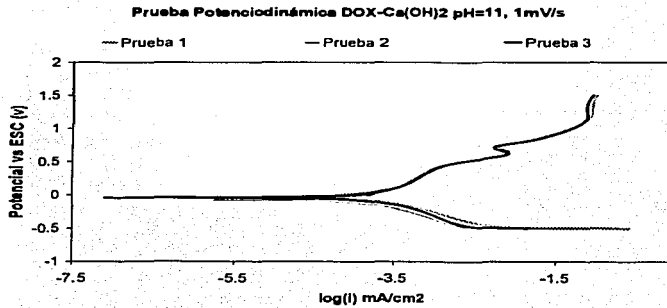


Figura 5.30 Prueba Potenciodinámica DOX⁻-Ca(OH)₂ pH=11

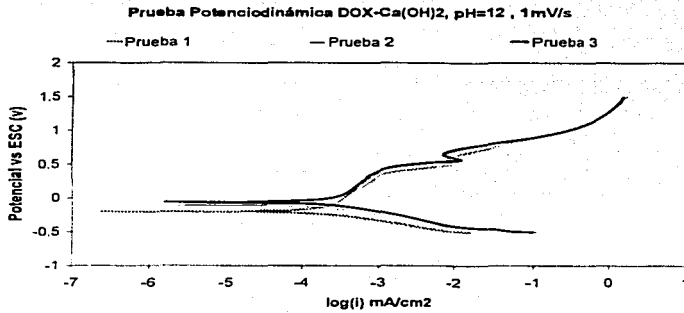


Figura 5.31 Prueba Potenciodinámica DOX⁻-Ca(OH)₂ pH=12

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

6 Análisis de Resultados.

En la Figura (5.1) se presenta la variación del potencial de corrosión de la aleación DOX[®] en función del tiempo para soluciones de Hidróxido de Sodio de diferentes concentraciones. Solo en el caso para la concentración 0.1M, Figura (5.1) se puede observar que se alcanza claramente un estado estacionario después de 10 minutos. Para las demás concentraciones no se alcanza un estado estacionario pero se muestra una tendencia hacia este valor de potencial obtenido para la concentración 0.1M.

La variación del potencial de corrosión de la aleación DOX[®] en función del tiempo para soluciones de Hidróxido de Amonio se presenta en la Figura (5.2). La concentración 1.0M Figura (5.2) se alcanza rápidamente un potencial estacionario de -600 mV vs ESC. Para la concentración de 0.1M también se obtiene una estabilización del potencial alrededor de -50 mV. La concentración de 0.5M varía drásticamente en función del tiempo durante los primeros 50 minutos de inmersión entre los -600 mV y -70 mV, después con una clara tendencia hacia el un potencial de -50 mV vs ESC.

Para el tercer electrolito estudiado, soluciones de Hidróxido de Calcio de diferentes concentraciones Figura (5.3), en todos los casos se presenta rápidamente un comportamiento

estable, con una tendencia creciente de los potenciales para pH de 9.3 y 11, en el caso de la solución con pH=12 alcanza un potencial estacionario alrededor de los -50 mV.

Determinación de la velocidad de corrosión .

La velocidad de corrosión de la aleación DOX[®] en medio alcalino se realizó mediante la técnica gravimétrica de pérdida de peso, Tabla (5.1) y por el método electroquímico de extrapolación de Tafel, Tabla (5.2).

Los resultados obtenidos por pérdida de peso Tabla (5.1) permiten apuntar a que la corrosión solo sería importante para el caso de la solución de Hidróxido de Amonio, ya que tanto para las soluciones de Hidróxido de Sodio como de Hidróxido de Calcio se obtuvieron valores de velocidad de corrosión muy bajos prácticamente igual cero.

Las mediciones electroquímicas de velocidad de corrosión obtenidas a partir de las curvas de polarización Figuras (5.4) a (5.12) se presentan en la Tabla (5.2). Como se puede comprobar las velocidades de corrosión son aproximadamente del mismo orden de magnitud. Una comparación de estas velocidades de corrosión se presenta en la Figura (5.13) en esta gráfica podemos apreciar que los valores más altos se presentan para los electrolitos de NaOH pH=13.69 y NH_4OH pH=11.12 y 11.62 . En el caso del Hidróxido de Sodio es destacable el hecho de relativa alta velocidad de corrosión obtenida para la concentración 0.5M sin que se puede aventurar una explicación razonable para este comportamiento. La comparación de los valores de velocidad de corrosión obtenidos por las técnicas gravimétrica y electroquímica es difícil, ya que la primera corresponde a un valor global equivalente a 1, 2 o 3 semanas, mientras que la medición electroquímica es de naturaleza instantánea.

En este caso particular la técnica electroquímica ha resultado ser más sensible que la gravimétrica y ello podría ser debido a que la prueba electroquímica se realiza cuando el sistema estudiado

todavía esta bajo el proceso de llegar al equilibrio, es decir, la formación de posibles películas pasivantes.

Para estudiar la posible influencia de la pasivación en el comportamiento electroquímico de la aleación DOX[™] se obtuvieron las correspondientes curvas de polarización potenciodinámicas para los tres electrolitos estudiados a dos diferentes velocidades de barrido del potencial, 1 y 10 mV respectivamente Figuras (5.14) a (4.31).

A una velocidad de 10 mV/s para las soluciones de Hidróxido de Sodio, independientemente de la concentración, se observa una clara tendencia a la pasivación, Figuras (5.14) a (5.16). Para las soluciones de Hidróxido de Calcio la formación de una capa pasivante es más clara cuanto mayor es el pH de este electrolito, Figuras (4.20) a (4.22). Por el contrario en las soluciones de Hidróxido de Amonio la curva anódica no es indicio de que se puede pasivar, lo cual sería congruente con el resultado obtenido por la técnica gravimétrica que solo en estas soluciones se pudo determinar una velocidad de corrosión apreciable, Figuras (4.17) a (4.19).

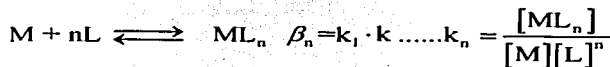
La disminución de la velocidad de barrido de potencial no parece alterar el comportamiento anteriormente señalado.

En general se tiene que el Hidróxido de Amonio presenta el comportamiento más agresivo para el recubrimiento DOX[™], una posible explicación podría estar en el hecho de que el Hidróxido de Amonio es un conocido agente químico de carácter secuestrante para los cationes de los metales de transición como el Cobre, Níquel y Cobalto. Dado que estos dos últimos forman parte de la aleación DOX[™] parece razonable esperar una mayor agresividad para este electrolito.

Para confirmar la posible formación de complejos del ión Amonio con los componentes Cobre, Níquel y Cobalto del DOX⁶⁰ se presentan a continuación algunas constantes de formación globales para complejos metálicos⁽²¹⁾⁽²²⁾.

| Ión | β_1 | β_2 | β_3 | β_4 | β_5 | β_6 |
|-----------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Co ²⁺ /NH ₃ | 2.0 | 3.5 | 4.4 | 5.1 | 5.1 | 4.4 |
| Cu ²⁺ /NH ₃ | 4.31 | 7.98 | 11.02 | 13.32 | 12.86 | — |
| Ni ²⁺ /NH ₃ | 2.7 | 4.9 | 6.6 | 7.7 | 8.3 | 8.3 |

Donde:



TESIS CUI
FALLA DE ORIGEN

7 Conclusiones.

- El comportamiento del potencial de corrosión es más estable para las concentraciones más bajas.
- De los tres medios estudiados el más agresivo para el recubrimiento DOX[®] es el hidróxido de amonio NH₄OH en solución que se confirma con los resultados de pérdida de peso y extrapolación de Tafel.
- De los tres medios estudiados el menos agresivo para el recubrimiento DOX[®] es el hidróxido de Calcio Ca(OH)₂ en solución.
- El comportamiento del DOX[®] en soluciones de hidróxido de amonio es de tipo activo.
- El comportamiento del DOX[®] en soluciones de hidróxido de calcio y de sodio presentan una zona de pasivación.

8 Bibliografía.

1. R. Ramírez, **Caracterización Electroquímica de una Aleación de Ni-Co-B Depositada Electroquímicamente**, Tesis de Licenciatura. México D. F. 1998.
2. A. Ruiz, **Estudio Electroquímico de un Nuevo Material Anódico Base Níquel (Ni) para Protección Catódica**, Tesis de Licenciatura México D. F. 2000.
3. C. Rodríguez, B. Campillo, J. Albarran, J. Genesca, L. Caballero and R. Perez, "Corrosion Behavior of Electrolytic NiCoB Coatings". Corrosion Reviews, Vol. 17 No.2, pp. 137-149, 1999.
4. L. Shreir, **Corrosion, Corrosion Control**, Volume 2, Editorial Butterworths Publishers Inc., Reprinted 1979.
5. J. Ávila, J. Genesca, **Más Allá de la Herrumbre II**, La lucha contra la corrosión, Fondo de Cultura Económica S.A. de C.V., México D. F. Col. La Ciencia de México No 79, 1989.
6. R. Burns, W. Bradley, **Protective coatings for metals**, Third Edition, Reinhold Publishing Corporation, United States of America, 1967.
7. Standard Test Method for MEASUREMENT OF METALLIC COATINGS BY THE COULOMETRIC METHOD; Annual Book of ASTM Standards; Designation B 504-90; Section 2 Non ferrous Metal Products; Volume 02.05; Metallic and Inorganic Coatings; Metal Powders, Sintered P/M Structural Parts; United States of America, 1993.
8. Standard Test Method for MEASUREMENT OF COATING THICKNESSES BY THE MAGNETIC METHOD: ELECTRODEPOSITED NICKEL COATINGS ON MAGNETIC AND NONMAGNETIC SUBSTRATES; Annual Book of ASTM Standards; Designation B 530-88; Section 2 Nonferrous Metal Products; Volume 02.05; Metallic and Inorganic Coatings; Metal Powders, Sintered P/M Structural Parts; United States of America, 1993.
9. Standard Guide for MEASUREMENT OF ELECTRODEPOSITED METALLIC COATING THICKNESS BY THE DROPPING TEST; Annual Book of ASTM Standards; Designation B 555-86 (Reapproved 1991); Section 2 Nonferrous Metal Products; Volume 02.05; Metallic and Inorganic Coatings; Metal Powders, Sintered P/M Structural Parts; United States of America, 1993.
10. Standard Test Method for MEASUREMENT OF COATING THICKNESS BY X-RAY SPECTROMETRY; Annual Book of ASTM Standards; Designation B 568-91; Section 2 Nonferrous Metal Products; Volume 02.05; Metallic and Inorganic Coatings; Metal Powders, Sintered P/M Structural Parts; United States of America, 1993.
11. Standard Specification for ELECTRODEPOSITED COATINGS OF TIN-NICKEL ALLOY; Annual Book of ASTM Standards; Designation B 605-75 (Reapproved 1982); Section 2 Nonferrous Metal Products; Volume 02.05; Metallic and Inorganic Coatings; Metal Powders, Sintered P/M Structural Parts; United States of America, 1993.
12. Standard Test Methods for ADHESION OF METALLIC COATINGS; Annual Book of ASTM Standards; Designation B 571-91; Section 2 Nonferrous Metal Products; Volume 02.05; Metallic and Inorganic Coatings; Metal Powders, Sintered P/M Structural Parts; United States of America, 1993.

13. Standard Specification for ELECTRODEPOSITED COATINGS OF NICKEL / CHROMIUM; Annual Book of ASTM Standards; Designation B 456; Section 2 Nonferrous Metal Products; Volume 02.05; Metallic and Inorganic Coatings; Metal Powders, Sintered P/M Structural Parts; United States of America, 1993.
14. Standard Test Method for MEASUREMENT OF MICROHARDNESS OF ELECTROPLATED COATINGS; Annual Book of ASTM Standards; Designation B 578-87; Section 2 Nonferrous Metal Products; Volume 02.05; Metallic and Inorganic Coatings; Metal Powders, Sintered P/M Structural Parts; United States of America, 1993.
15. Standard Test Method for MICROINDENTATION HARDNESS OF MATERIALS; Annual Book of ASTM Standards; Designation: E 384 - 99; Vol 03.01.
16. Standard Practice for LABORATORY IMMERSION CORROSION TESTING OF METALS; Annual Book of ASTM Standards; Designation G 31-72 (Reapproved 1990); Section 3 Metals Test Methods and Analytical Procedures; Volume 03.02 Wear and Erosion; Metal Corrosion; United States of America, 1993.
17. M. Stern, A. Geary, "A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves", Journal of The Electrochemical Society, Vol. 104, No. 1, pp. 56-67, 1957.
18. D. Shoesmith, "Kinetics of Aqueous Corrosion", Metals Handbook, 9th edition, Vol. 13, Corrosion, ASM International, pp. 29-36.
19. Standard Practice for CONVENTIONS APPLICABLE TO ELECTROCHEMICAL MEASUREMENTS IN CORROSION TESTING; Annual Book of ASTM Standards; Designation G 3-89; Section 3 Metals Test Methods and Analytical Procedures; Volume 03.02 Wear and Erosion; Metal corrosion; United States of America, 1993.
20. Standard Practice for CALCULATION OF CORROSION RATES AND RELATED INFORMATION FROM ELECTROCHEMICAL MEASUREMENTS; Annual Book of ASTM Standards; Designation G 102-89; Section 3 Metals Test Methods and Analytical Procedures; Volume 03.02 Wear and Erosion; Metal Corrosion; United States of America, 1993.
21. D. Buriel , Química Analítica Cualitativa , Editorial Paraninfo, Decimoquinta Edición, 1994.
22. J. A. Dean, Lange Manual de Química Tomo II , 13ra Edición, Editorial Mc Graw Hill, 1989.