



\*D-13191\*

T  
671.732  
R873/e.2

Escuela Superior Politécnica del Litoral  
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA



“OBTENCION DE CURVAS DE POLARIZACION MEDIANTE  
TECNICAS ELECTROQUIMICAS”

# TESIS DE GRADO

PREVIA A LA OBTENCION DEL TITULO DE  
INGENIERO MECANICO

PRESENTADA POR:

ERNESTO FABIAN ROVAYO VERA

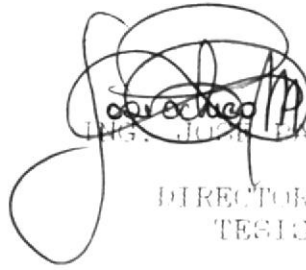


**Guayaquil - Ecuador**

**1993**



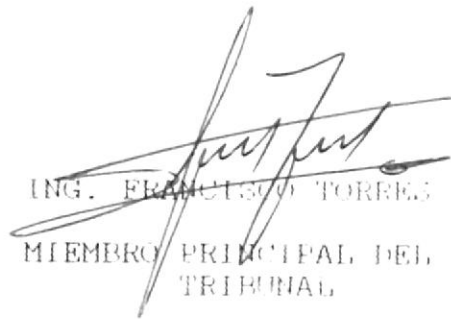
ING. JORGE DUQUE  
DECANO  
FAC. ING. MECANICA



ING. JORGE PACHECO  
DIRECTOR DE  
TESIS



ING. OMAR SERRANO  
MIEMBRO PRINCIPAL DEL  
TRIBUNAL



ING. FRANCISCO TORRES  
MIEMBRO PRINCIPAL DEL  
TRIBUNAL

DECLARACION EXPRESA

" La responsabilidad por los hechos, ideas y doctrinas expuestos en esta Tesis de Grado me corresponden: y el patrimonio intelectual del mismo a la ESCUELA SUPERIOR POLITECNICA DEL LITORAL".

(REGLAMENTO DE TESIS DE GRADO)



ERNESTO FABIAN ROVAYO VERA

## AGRADECIMIENTO

A Dios, por su fidelidad.

A los ingenieros Julián Peña

Estrella y José Pacheco, y al

señor Marco Rojano, por la valiosa

ayuda brindada para la culminación

de este trabajo.

## DEDICATORIA

A mis padres

A mis hermanos

A mi novia

A mis sobrinos

A mis amigos

## RESUMEN

Actualmente las técnicas Electroquímicas han abierto un amplio campo de investigación que ha servido para evaluar el proceso de corrosión de los materiales en cualquier medio electrolítico, y consecuentemente utilizar esta información para realizar una óptima selección de materiales para diversas aplicaciones industriales.

El presente estudio se realizará utilizando cuatro técnicas Electroquímicas (TECNICA POTENCIOSTATICA, TECNICA GALVANOSTATICA, TECNICA POTENCIODINAMICA, Y TECNICA DE POLARIZACION LINEAL) con las que se analizó el comportamiento a la corrosión de un ACERO ESTRUCTURAL en una SOLUCION SALINA A DIFERENTES CONCENTRACIONES .

Esto nos permitirá determinar la corriente de corrosión , el potencial de corrosión y por consiguiente la razón de corrosión para cada una de las concentraciones del medio electrolítico.

También se verificarán las bondades y limitaciones de cada técnica lo que permitirá una aplicación más eficiente de cada una de ellas dependiendo de la combinación material-

medio electrolítico a ser analizada.

El manejo de estas técnicas de evaluación de la corrosión permitirá a la **ESPOL** abrir nuevas líneas de prestación de servicios al sector industrial.

## INDICE GENERAL

	Pág.
RESUMEN.....	VI
INDICE GENERAL.....	VIII
INDICE DE TABLAS.....	X
INDICE DE FIGURAS.....	XII
NOMENCLATURA.....	XV
INTRODUCCION.....	XVII
CAPITULO I. POLARIZACION DE LOS METALES.....	19
1.1 Electroquímica de los metales.....	19
1.2 Curvas de polarización.....	25
1.3 Comportamiento anódico de metales pasivables.....	34
1.4 Técnicas electroquímicas.....	37
CAPITULO II. OBTENCION DE LAS CURVAS DE POLARIZACION.....	56
2.1 Mecanismo de operación del Potencio/Galvanostato.....	56
2.2 Materiales y medios electrolíticos empleados.....	60
2.3 Método Potenciostático.....	68
2.3.1 Variables a controlar.....	70

	Pág.
2.3.2 Curvas obtenidas.....	71
2.4 Método Galvanostático.....	84
2.4.1 Variables a controlar.....	84
2.4.2 Curvas obtenidas.....	85
2.5 Método Potenciodinámico.....	99
2.5.1 Variables a controlar.....	100
2.5.2 Curvas obtenidas.....	101
2.6 Método de Polarización lineal.....	111
2.6.1 Variables a controlar.....	111
2.6.2 Curvas obtenidas.....	112
CAPITULO III. DISCUSION DE RESULTADOS.....	119
3.1 Evaluación de la velocidad de corrosión en el material empleado...	119
3.2 Análisis de los diagramas MPY vs CONCENTRACION DEL ELECTROLITO.	125
3.3 Ventajas y desventajas de las Técnicas usadas.....	131
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	134
BIBLIOGRAFIA.....	138
APENDICE.....	140

## INDICE DE TABLAS

No.	Descripción	Pág.
I	Técnica Potenciostática (1.5% ClNa).....	72
II	Técnica Potenciostática (3.5% ClNa).....	73
III	Técnica Potenciostática (5% ClNa).....	74
IV	Técnica Potenciostática (7% ClNa).....	75
V	Técnica Potenciostática (10% ClNa).....	76
VI	Técnica Potenciostática (15% ClNa).....	77
VII	Técnica Galvanostática (1.5% ClNa).....	87
VIII	Técnica Galvanostática (3.5% ClNa).....	88
IX	Técnica Galvanostática (5% ClNa).....	89
X	Técnica Galvanostática (7% ClNa).....	90
XI	Técnica Galvanostática (10% ClNa).....	91
XII	Técnica Galvanostática (15% ClNa).....	92
XIII	Técnica Potenciodinámica (1.5% ClNa).....	102
XIV	Técnica Potenciodinámica (3.5% ClNa).....	102
XV	Técnica Potenciodinámica (5% ClNa) .....	103
XVI	Técnica Potenciodinámica (7% ClNa).....	103
XVII	Técnica Potenciodinámica (10% ClNa).....	104
XVIII	Técnica Potenciodinámica (15% ClNa).....	104
XIX	Resultados obtenidos (Tec.Potenciostática)..	123
XX	Resultados obtenidos (Tec.Galvanostática)...	123

No.	Descripción	Pág.
XXI	Resultados obtenidos (Tec.Potenciodinámica).	124
XXII	Resultados obtenidos (Tec.Pol.Lineal).....	124



## INDICE DE FIGURAS

No.	Descripción	Pág.
1.	Sistema de medición de potencial.....	22
2.	Curvas de polarización para un electrodo de hierro.....	28
3.	Corrosión de Zinc en ácido clorhídrico.....	29
4.	Polarización por concentración.....	31
5.	Polarización por caída óhmica.....	33
6.	Curva de polarización anódica de un metal pasivo.....	36
7.	Corriente de corrosión a partir de las pendientes Tafel.....	40
8.	Curva de polarización obtenida mediante la técnica potencioestática.....	44
9.	Curva de polarización obtenida mediante la técnica galvanostática.....	46
10.	Posibles casos teóricos de curvas de polarización anódicas.....	49
11.	Curva de polarización obtenida mediante la técnica potenciodinámica.....	52
12.	Curva de polarización obtenida mediante la técnica de polarización lineal.....	55

No.	Descripción	Pág.
13.	Mecanismo de operación de un potencióstato.....	57
14.	Mecanismo de operación de un galvanostato.....	59
15.	Potencio/Galvanostato modelo 362-1.....	62
16.	Celda electroquímica modelo K0047.....	64
17.	Graficador ALLEN 1000.....	66
18.	Equipo Electroquímico completo.....	67
19.	Técnica Potenciostática (1.5% ClNa).....	78
20.	Técnica Potenciostática (3.5% ClNa).....	79
21.	Técnica Potenciostática (5% ClNa).....	80
22.	Técnica Potenciostática (7% ClNa).....	81
23.	Técnica Potenciostática (10% ClNa).....	82
24.	Técnica Potenciostática (15% ClNa).....	83
25.	Técnica Galvanostática (1.5% ClNa).....	93
26.	Técnica Galvanostática (3.5% ClNa).....	94
27.	Técnica Galvanostática (5% ClNa).....	95
28.	Técnica Galvanostática (7% ClNa).....	96
29.	Técnica Galvanostática (10% ClNa).....	97
30.	Técnica Galvanostática (15% ClNa).....	98
31.	Técnica Potenciodinámica (interp 1.5% ClNa)....	105
32.	Técnica Potenciodinámica (interp 3.5% ClNa)....	106
33.	Técnica Potenciodinámica (interp 5% ClNa).....	107
34.	Técnica Potenciodinámica (interp 7% ClNa).....	108
35.	Técnica Potenciodinámica (interp 10% ClNa).....	109
36.	Técnica Potenciodinámica (interp 15% ClNa).....	110
37.	Técnica Polarización Lineal (1.5% ClNa).....	113

No.	Descripción	Pág.
38.	Técnica Polarización Lineal (3.5% ClNa).....	114
39.	Técnica Polarización Lineal (5% ClNa).....	115
40.	Técnica Polarización Lineal (7% ClNa).....	116
41.	Técnica Polarización Lineal (10% ClNa).....	117
42.	Técnica Polarización Lineal (15% ClNa).....	118
43.	Diagrama MPY vs CONCENTRACION (Tec. Pot.).....	127
44.	Diagrama MPY vs CONCENTRACION (Tec. Galv.).....	128
45.	Diagrama MPY vs CONCENTRACION (Tec. Potd.).....	129
46.	Diagrama MPY vs CONCENTRACION (Tec. Lineal)....	130
47.	Técnica Potenciodinámica (graf. 1.5% ClNa).....	141
48.	Técnica Potenciodinámica (graf. 3.5% ClNa).....	142
49.	Técnica Potenciodinámica (graf. 5% ClNa).....	143
50.	Técnica Potenciodinámica (graf. 7% ClNa).....	144
51.	Técnica Potenciodinámica (graf. 10% ClNa).....	145
52.	Técnica Potenciodinámica (graf. 15% ClNa).....	146

## NOMENCLATURA

A:	área de la probeta
a:	subíndice anódico
b:	pendiente de Tafel
c:	subíndice catódico
E <sub>q</sub> :	potencial de equilibrio
E <sub>o</sub> :	potencial estándar de equilibrio
E <sub>corr</sub> :	potencial de corrosión
e:	electrón
F:	constante de Faraday
H:	hidrógeno
I:	corriente
i:	densidad de corriente (I/A)
i <sub>corr</sub> :	densidad de corriente de corrosión
i <sub>l</sub> :	densidad de corriente límite
i <sub>o</sub> :	densidad de corriente de equilibrio
MPY:	milésimas de pulgada por año
N:	sobrepotencial
N <sub>c</sub> :	sobrepotencial de concentración
N <sub>tc</sub> :	sobrepotencial de transferencia de carga
R:	constante de los gases
T:	temperatura absoluta
V:	voltaje

- Z: número de electrones transferidos  
u: micro  
 $\alpha$ : coeficiente de transferencia  
 $\beta$ : uno menos el coeficiente de transferencia

## INTRODUCCION

Aunque en el país no hay realmente un estimativo de los costos derivados de la corrosión y de la protección contra la corrosión, se ha comprobado mediante estudios hechos en numerosos países que los perjuicios causados por la corrosión equivalen al orden del 2.0 al 4% del Producto Bruto Nacional (PBN).

Las pérdidas económicas originadas por la corrosión pueden ser directas o indirectas. Las primeras incluyen el costo de reposición de las estructuras, maquinarias, equipos, tuberías, etc corroídos, así como el costo de los sistemas de protección empleados, tales como recubrimientos orgánicos, protección catódica, inhibidores, etc.

Las pérdidas indirectas son incalculables y a menudo más grandes: resultan de las interrupciones en la producción como consecuencia de las averías de equipos o rupturas de tuberías debido a la corrosión, de las pérdidas de productos (petróleo, gas, agua, etc).

Hemos orientado nuestro interés hacia las técnicas electroquímicas, mediante las cuales podremos predecir el

comportamiento de los metales en cualquier medio y seleccionar materiales y el grado de protección que deberán llevar los mismos, en base a un análisis real, rápido y confiable.

Aunque el equipo utilizado (Potencio/galvanostato 362-1) no es muy complejo, éste ofrece aún la posibilidad de realizar en él una gran cantidad de pruebas de una manera eficaz.

Todas las técnicas utilizadas para determinar la velocidad de corrosión de cualquier metal, en nuestro caso el acero estructural 1008, en un medio acuoso, serán desarrolladas y explicadas en este trabajo.

## CAPITULO I

### POLARIZACION DE LOS METALES

#### 1.1 LA ELECTROQUIMICA DE LOS METALES.

Cuando un material es sumergido en un medio electrolítico se produce un equilibrio dinámico de óxido-reducción y se genera al mismo tiempo una diferencia de potencial eléctrico en la interfase metal-solución.

Este potencial de equilibrio se debe al hecho de que los átomos del metal se ionizan hasta que el desplazamiento de las cargas eléctricas producidas contrarreste exactamente la tendencia a la ionización de más átomos metálicos, la solución actúa entonces como un medio donde se efectúa el equilibrio.



donde M representa un átomo metálico.

El potencial de equilibrio electroquímico se produce cuando la reacción parece detenerse desde el punto de

vista macroscópico, sin embargo microscópicamente se considera que existen dos reacciones en el electrodo, una de oxidación y otra de reducción en sentido inverso y con velocidades distintas, las cuales se igualan en el equilibrio, esta condición corresponde a un potencial definido del metal con respecto a la solución determinado por la naturaleza del metal y de sus iones y por la concentración o actividad de estos(1).

Nosotros podemos representar un metal de forma elemental como algo formado por partículas cargadas: iones positivos y electrones, considerando un balance neutro entre estas cargas.

Al entrar en contacto el metal con el medio electrolítico se induce una carga en el metal, que es igual y de signo opuesto a la del electrolito que forma la otra parte de la interfase, siendo esta interfase electricamente neutra.

A través de esta interfase se produce una diferencia de potencial pequeña (semejante a 1 voltio), pero las dimensiones de la región que constituye esta interfase son muy pequeñas (semejante a  $10^{-8}$  amstrons), por lo tanto la fuerza del campo o gradiente de potencial es enorme, del orden de  $10^7$  V/cm, el efecto de este gran campo en la interfase electrodo-electrolito es en cierto

sentido, la esencia de la electroquímica.

El término doble capa eléctrica suele usarse para describir la ordenación de cargas y dipolos orientados que constituyen la región de la interfase en los límites de un electrolito, es también llamada interfase electrificada.

No es posible medir la diferencia de potencial absoluto a través de una interfase electrodo-electrolito, ya que para cualquier medición, un terminal del instrumento de medida de potencial (voltímetro) se conecta al electrodo metálico, y el otro terminal debe conectarse a un electrodo de referencia, ya sea este de calomel, hidrógeno etc., ( Fig. No1 ), con esto obtenemos el potencial estándar de equilibrio de dicho metal ( $E^0$ ) cuyo valor es constante y depende de propiedades fijas para cada sistema.

Todo lo que en la práctica podemos medir, es la diferencia de potencial entre un sistema de interfaces y no la diferencia de potencial en una interfase electrodo-electrolito (1).

Cuando un sistema es afectado, ya sea por la variación en la concentración de su electrolito o por la diferencia de presiones en una superficie metálica se

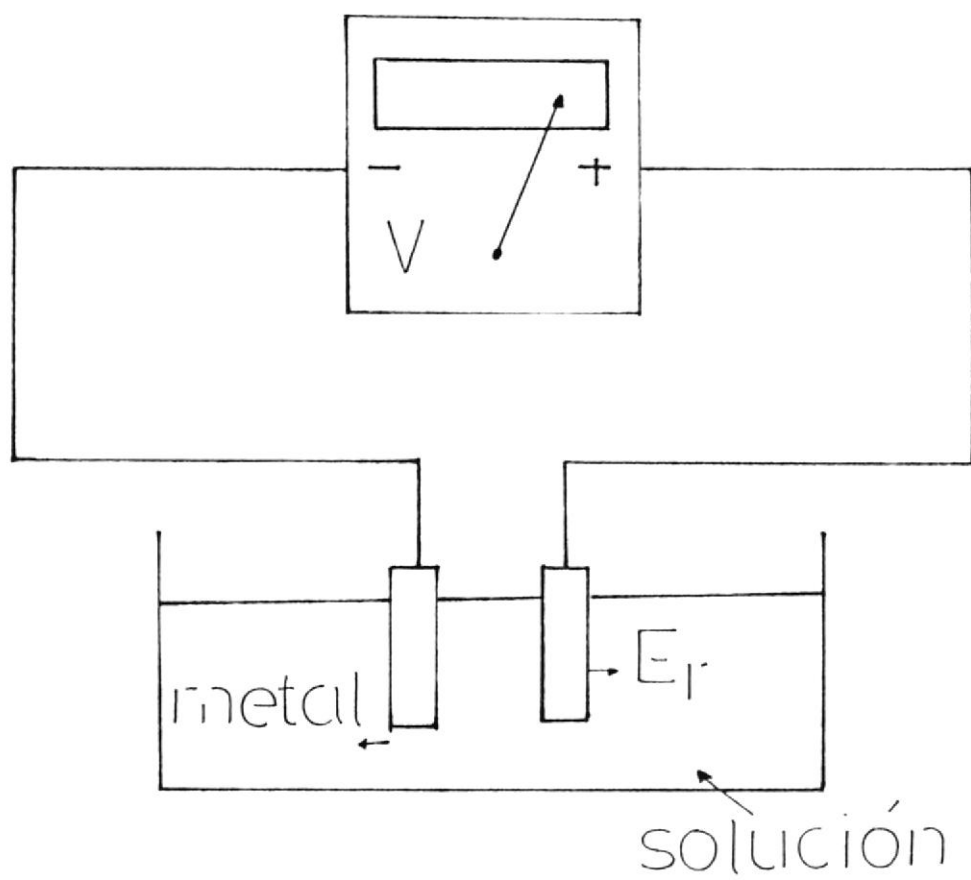


Fig. 1.- Sistema de medición de potencial

produce un potencial diferente al potencial estándar, denominado potencial de Equilibrio (Eq), y fue Nerst quien relacionó estos dos potenciales mediante la ecuación:

$$E_a = E^\circ + \frac{2.3RT}{Z.F} \log \frac{(oxd)}{(red)} \quad (ec.1)$$

Donde:

Z: número de electrones transferidos en la reacción.

oxd: actividad de las especies oxidadas.

red: actividad de las especies reducidas.

Cuando dos metales de diferente potencial son acoplados y sometidos a un medio electrolítico, se producirá un intercambio de energía, en la cual el metal que posea el potencial más electronegativo entregará energía al otro a fin de producir un equilibrio dinámico de dicho sistema. este potencial de equilibrio dinámico es denominado potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ).

A objeto que el potencial de corrosión se encuentre por encima del potencial de equilibrio para cualquier metal en particular, este potencial individual de equilibrio del agente catódico debe ser más electropositivo que el potencial de corrosión.

Para el estudio de este fenómeno de corrosión es necesario conocer la importancia de la termodinámica y

la cinética electroquímica, la primera nos indica si una reacción puede ocurrir o no a determinadas condiciones de pH, potencial del electrodo, concentración, actividad y presión a una temperatura dada, pero no nos dice nada acerca de la velocidad con que una reacción ocurrirá.

La segunda nos relaciona las corrientes de oxidación y reducción las cuales son medidas cuantitativas de la velocidad de la reacción que se producen en la interfase cuando se alcanza el equilibrio.

Además cabe indicar que al canje de electrones entre el metal y la solución en condiciones de equilibrio se le denomina corriente de intercambio o de equilibrio ( $i_0$ ).

Cualquier desviación de las condiciones de equilibrio desplazará el potencial del electrodo y las velocidades de las reacciones anódicas y catódicas, para producir un flujo neto de electrones diferente de cero, cuyo valor indicará el valor neto de la velocidad de reacción.

El cambio de potencial es el sobrepotencial ( $N$ ) y se define como la diferencia entre el nuevo potencial y el potencial de equilibrio.

$$N = E - E_{eq} \quad (ec.3)$$

Donde:

N: Sobre-potencial [mV]

Si el sobrepotencial es mayor que cero, habrá oxidación, si el sobrepotencial es menor que cero habrá reducción.

La corriente total de disolución del metal,  $I_a$  y la corriente de reducción,  $I_c$  sobre el metal que se corroe son de la misma magnitud pero de sentido opuesto.

Esto significa que la velocidad de corrosión viene dada directamente por la velocidad de disolución del metal y la intensidad de la corriente de corrosión  $I_{corr}$  es igual a la corriente de disolución del metal.

Mediante la utilización de la  $I_{corr}$  y de la ley de Faraday, se puede determinar la velocidad corrosión de dicho metal.

## 1.2 CURVAS DE POLARIZACION.

Algunas reacciones químicas que tienden a alcanzar el equilibrio a una velocidad más baja que la inicial, la acción de la corrosión igualmente tiende a bajar como resultado de los efectos de los productos de las reacciones anódicas y catódicas.

La reacción catódica y con ella todas las reacciones de corrosión podrían disminuir si el hidrógeno por la reacción catódica no fuera removido por la evolución como gas o por alguna reacción que envuelva al oxígeno.

Es posible medir este efecto en términos de potencial del metal sobre el cual esta ocurriendo la reacción. Es decir, si el potencial de la superficie de un metal más noble, el cátodo, pudiese ser medido antes de fluir corriente galvánica por él e inmediatamente después de que la corriente haya dejado de fluir, se encontrará que el potencial medido a cambiado a un valor menos noble, esto es  $N < 0$ .

De igual forma, sobre la superficie anódica se observa que el potencial cambia pero en sentido contrario, aumentando a un valor más noble,  $N > 0$ .

Este fenómeno de variación en los potenciales de los electrodos cuando se hace circular corriente por los mismos se conoce con el nombre de polarización de los metales.

La polarización es una gran ayuda para hacer estudios experimentales de cinética electroquímica:

- Establecer relaciones de intensidad de corriente, potencial o curvas de polarización .

- Graficar variaciones de corriente al aplicar sobrepotenciales positivos o negativos, estos gráficos son denominados curvas de polarización.

En el año de 1929 Ulick Evans presentó por primera vez una gráfica lineal de potencial contra la densidad de corriente, en ese diagrama se presentaba tanto la curva anódica como la catódica, y la intersección de ellas determinaba la corriente de corrosión(2).

La Fig. No 2 muestra las curvas de polarización anódica y catódica para una reacción electroquímica de un electrodo de hierro, desarrolladas en un diagrama de Evans, en donde  $i_a$  e  $i_c$  representan las densidades de corriente anódica y catódica respectivamente, debido a que es el mismo electrodo por consiguiente el área es igual.

Se puede observar que la intersección de las curvas anódica y catódica determinan tanto el potencial de corrosión como la corriente de corrosión.

La polarización de un metal se la puede obtener controlando algunos parámetros, en la actualidad existen tres diferentes tipos de polarización o medios por las cuales las reacciones electroquímicas son retardadas: polarización por activación, por

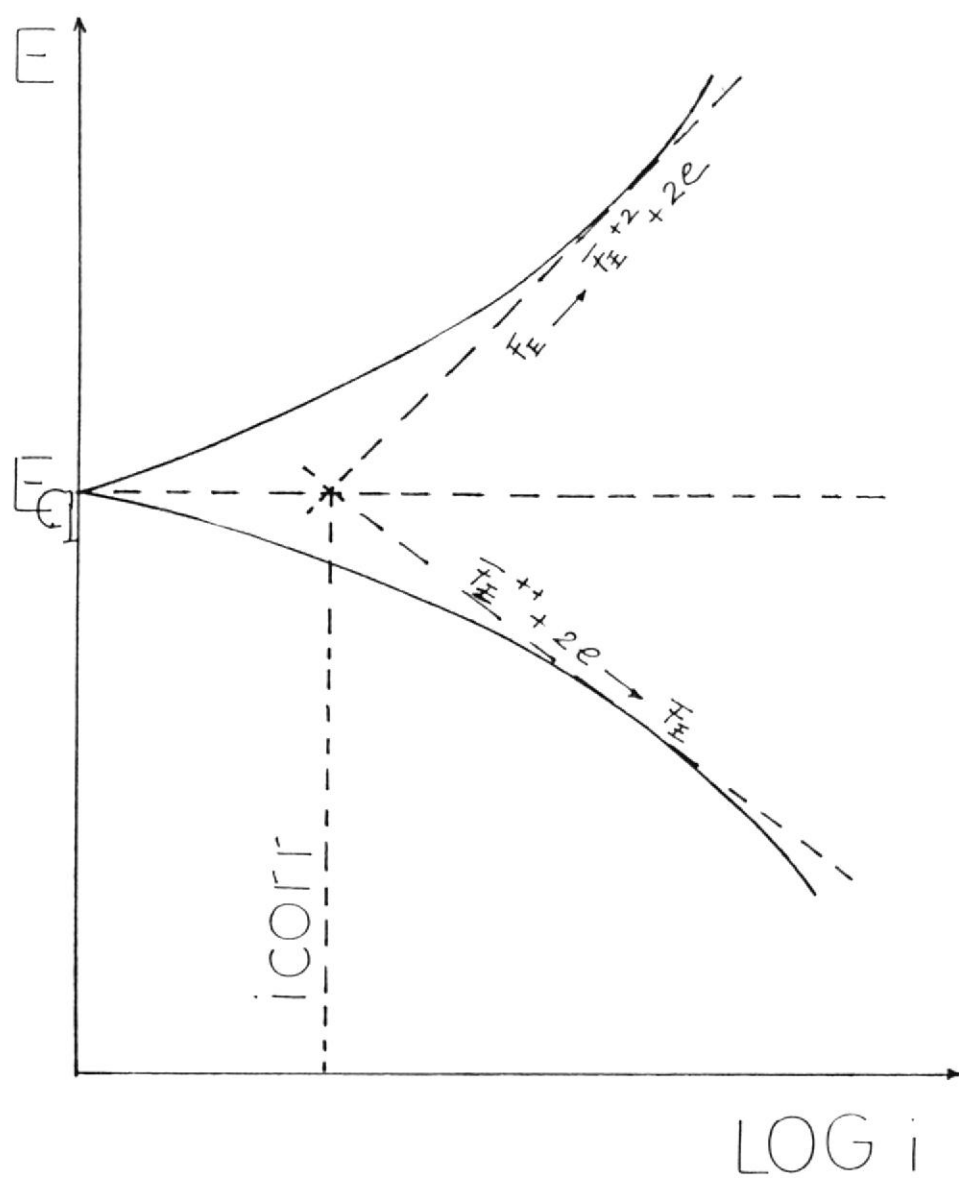


Fig. 2.- Curvas de polarización para un electrodo de hierro.

concentración y por polarización óhmica o de resistencia.

### 1.2.1 Polarización por activación

Este término es utilizado para indicar los factores retardantes, que son inherentes a la misma reacción. Si nosotros consideramos la evolución de hidrógeno (Ver Fig. No 3) como resultado de la corrosión de Zn en HCl desaireado, las reacciones de este proceso serán:

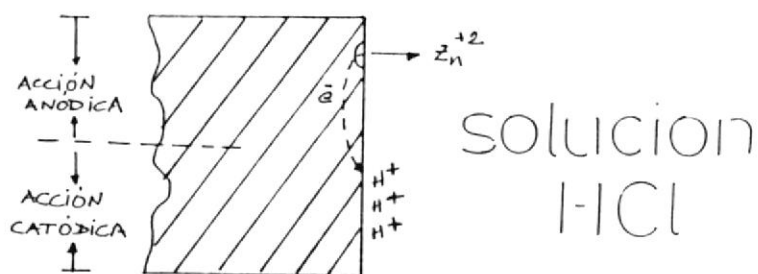


Fig. 3.- Corrosión de Zinc en ácido clorhídrico.

La velocidad a la cual los iones  $\text{H}^+$  son reducidos a gas hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) es función de la velocidad de transferencia de electrones al ión hidrógeno en la superficie metálica.

Hay una velocidad inherente para esta reacción la cual depende de la naturaleza del metal, concentración de los iones hidrógeno y la temperatura del sistema.

La capacidad de los metales de transferir electrones a los iones hidrógeno es diferente para cada uno y por esa razón las velocidades de evolución del hidrógeno sobre las superficies metálicas son diferentes.

El sobrepotencial que corresponde a esta polarización se denomina sobrepotencial de transferencia de carga ( $N_{tc}$ ).

#### 1.2.2 Polarización por concentración

Esta polarización se refiere al retardo de una reacción electroquímica como resultado de los cambios de concentración en la solución adyacente a la superficie metálica.

En la Fig. No 4 podemos observar el efecto de polarización por concentración en el diagrama de Evans, en la cual se tiene en cuenta el sobrepotencial de transferencia de carga y el de concentración en la curva de polarización

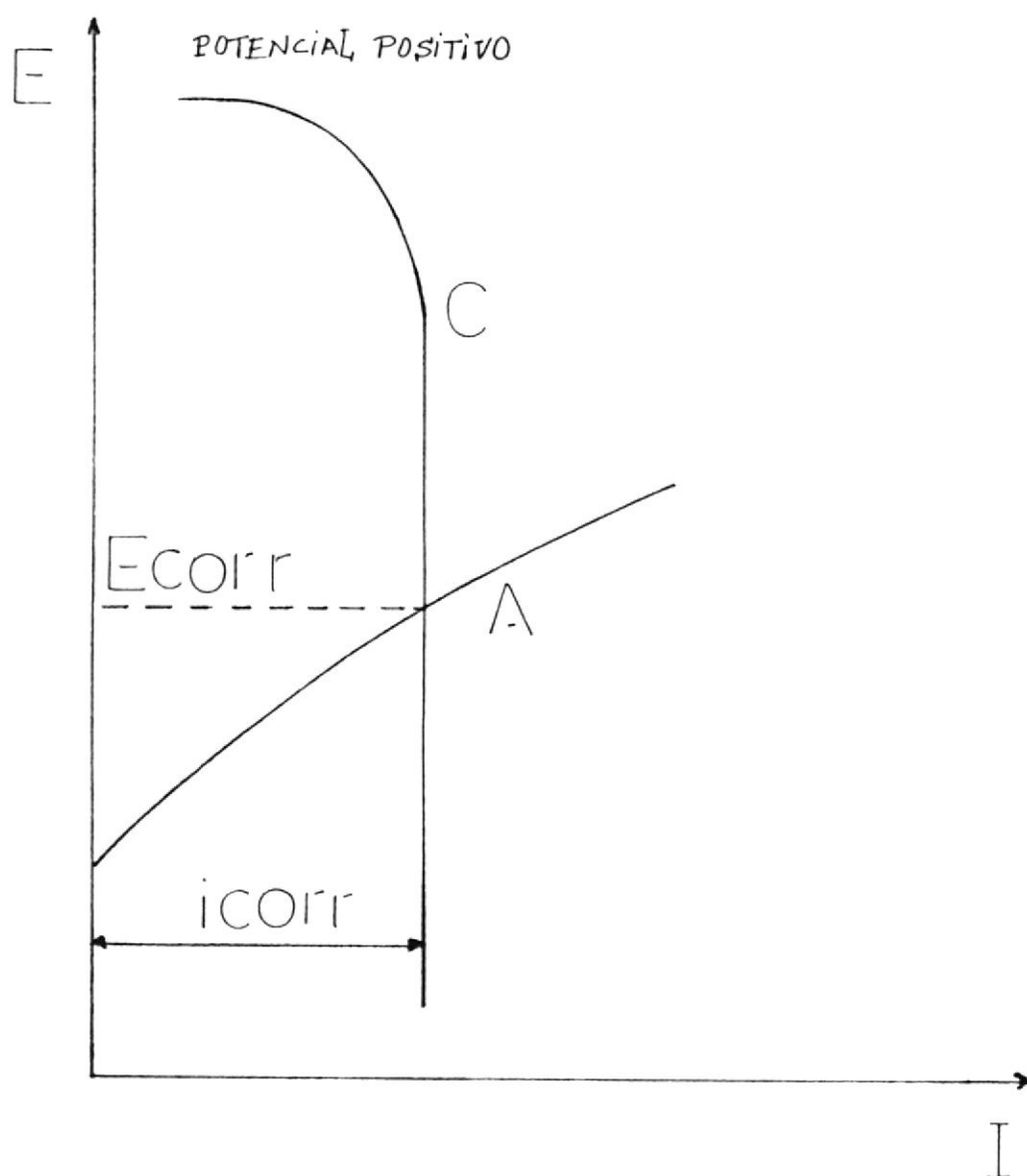


Fig. 4.- Polarización por concentración.

catódica.

Si la corrosión es controlada por polarización por concentración, cualquier cambio en la difusión de las especies activas incrementará la velocidad de corrosión. Es por esto que la agitación tiende a incrementar la velocidad de corrosión del metal.

El sobrepotencial que acompaña a la polarización por concentración se denomina sobrepotencial de concentración ( N° ).

### 1.2.3 Polarización óhmica o de resistencia

Cuando una corriente fluye por una celda electroquímica una porción del voltaje de la celda se gasta en vencer la resistencia óhmica de la solución, esta desviación del potencial se denomina polarización óhmica y corresponde a un sobrepotencial óhmico ( N ).

En la Fig No 5 podemos observar la forma que tiene el diagrama de Evans cuando se presenta en la solución una caída de potencial debido a la resistencia apreciable de la celda de corrosión.

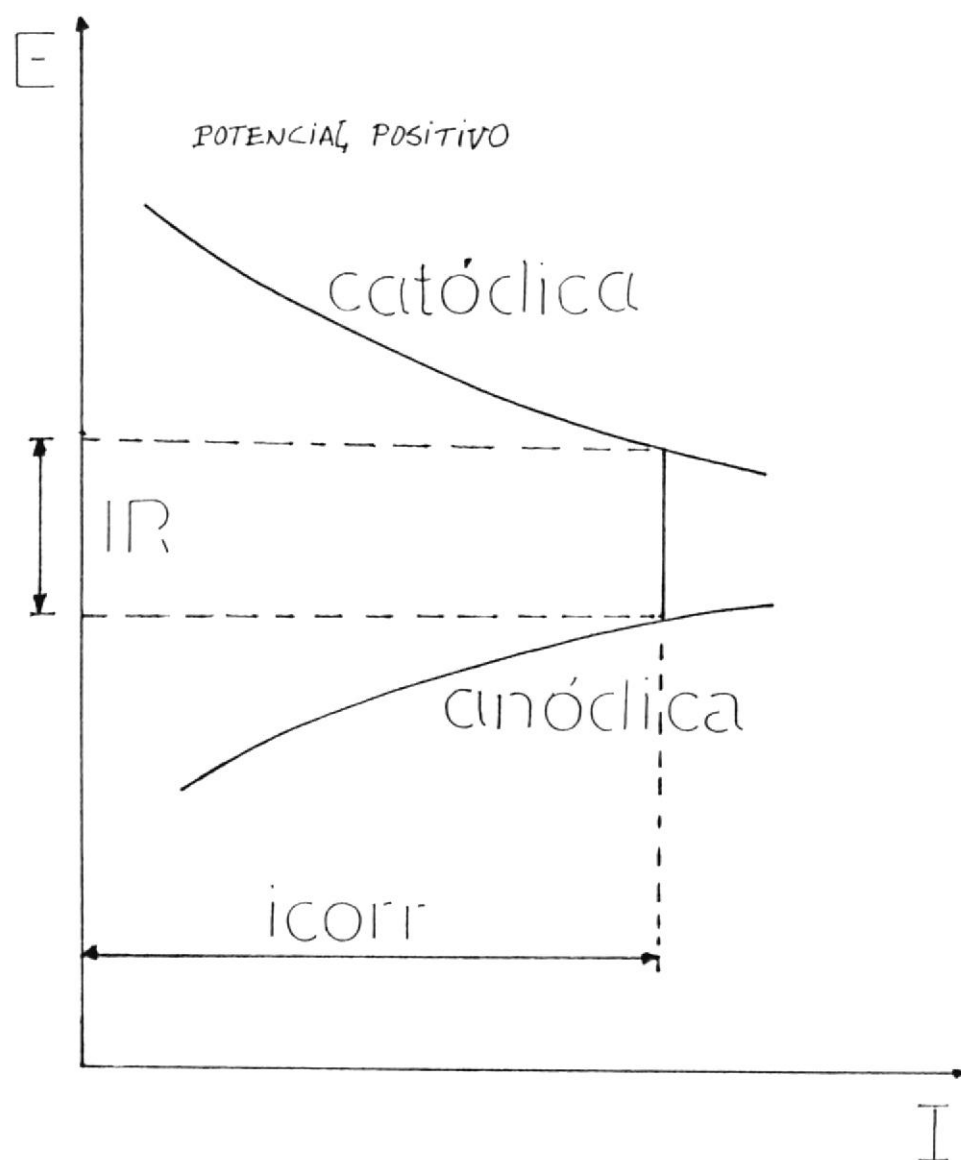


Fig. 5.- Polarización por caída óhmica.

Este potencial puede localizarse en películas de óxido que cubren el electrodo o en el electrolito.

Los precipitados, gases o impurezas son fuentes adicionales de resistencia.

### 1.3 COMPORTAMIENTO ANODICO DE METALES PASIVABLES.

Cuando un material o una aleación experimenta pérdida de reactividad química bajo ciertas condiciones específicas ambientales se dice que se ha pasivado.

Metales tales como cromo, hierro, níquel, titanio y aleaciones que contienen estos elementos, llegan a ser esencialmente inertes y actúan como si fueran metales nobles.

Aunque el fenómeno de pasividad ha sido estudiado por más de 100 años, la naturaleza exacta o causa de estos efectos todavía no es completamente entendida. Está acordado, sin embargo que estos efectos son debidos a la formación de una película sobre la superficie que actúa como una barrera de protección(4).

Lo que no se conoce con exactitud es la naturaleza o composición de esta película sobre la superficie, se

piensa que es una película o una capa delgada de óxido que aísla al metal del electrolito.

Esta película se estima que tiene un espesor de 30 amstrons y contiene una considerable cantidad de agua.

En la Fig No 6 se observa el comportamiento típico de un metal pasivo.

El metal inicialmente es activo, la velocidad de oxidación se incrementa al aumentar el potencial anódicamente: esta es la zona 1-2 del gráfico.

A potenciales más nobles se observa que la corriente de disolución disminuye bruscamente (zona 2-3) y aparece la zona pasiva, poco a poco la película pasivante irá aumentando de espesor con una marcada disminución de la corriente (zona 3-4), en esa zona la corrosión es despreciable.

En determinadas soluciones cuando uno llega a un determinado potencial, la película pasivante puede romperse, esto se ocurre en forma localizada y produce un aumento en la disolución del metal (zona 5-6), este fenómeno es conocido como Pitting.

El potencial que define el inicio del picado o ruptura



localizada de la película, se denomina potencial de picado ( $E_P$ ).

También es posible que cuando la película pasivante este formada por elementos que puedan oxidarse a una valencia mayor y dar productos solubles, se note también un aumento de la corriente (zona 4-7) acompañado por disolución del metal.

Este fenómeno es conocido como transpasividad y lo presentan elementos tales como el Cr o el Mn así como aleaciones que contengan estos elementos.

Una de las características importantes de un metal pasivo es la posición de su densidad de corriente anódica máxima, llamada densidad de corriente anódica crítica, el potencial correspondiente a esta densidad de corriente se denomina potencial de pasivación primario ( $E_{PP}$ ).

La mínima cantidad de corriente por área necesaria para pasivar un metal se denomina densidad de corriente mínima de pasivación ( $i_P$ ).

#### 1.4 TECNICAS ELECTROQUIMICAS.

Cuando un material metálico es sumergido en un medio

corrosivo tiene un potencial característico en ausencia de influencias externas, que se conoce como potencial en circuito abierto.

Si a este potencial en circuito abierto se le impone un potencial y se registra la intensidad de corriente que se obtiene para dicho potencial aplicado, se puede establecer una relación gráfica, a esto se denomina curva de polarización.

A causa de la electroneutralidad de la materia, los procesos de oxidación y reducción se compensan:

$$i_a = i_c = i_{corr} \quad (ec.3)$$

pero no se aprecia ninguna corriente porque al ser de distinto signo se anulan y la  $i_{corr}$  no se puede medir directamente.

Cuando se rompe este equilibrio la intensidad total que se aprecia instrumentalmente será:

$$i_t = i_a + i_c = i_{corr} \left[ \exp\left(\frac{\alpha n F N}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\beta n F N}{RT}\right) \right] \quad (ec.4)$$

Donde:

T: temperatura absoluta

- R: constante universal de los gases  
 $\alpha$ : coeficiente de transferencia  
 $\beta$ : uno menos el coeficiente de transferencia  
 N: sobrepotencial

Si la reacción del electrodo es irreversible y la polarización es alta ( $N > 0.03$  V) la velocidad de la reacción catódica se vuelve despreciable,  $i_a \gg i_c$ .

Por lo tanto la ec.4 puede simplificarse a:

$$N = \frac{-2.3 RT \log i_{corr}}{\alpha z F} + \frac{2.3 RT \log i_a}{\alpha z F} \quad (ec.5)$$

de donde se obtiene la expresión de Tafel:

$$N = a + b \log i \quad (ec.6)$$

En la Fig. No 7 podemos observar que la  $i_{corr}$  la podemos obtener simplemente extrapolando cualquiera de las rectas de Tafel hasta el potencial de corrosión(3).

Para obtener esta  $i_{corr}$  es posible aplicar una diversidad de métodos, los cuales ofrecen bondades y limitaciones los unos con respecto a los otros.

Se ha analizado cuatro técnicas diferentes: la técnica potencioestática, la potenciodinámica, la galvanostática y la de polarización lineal.

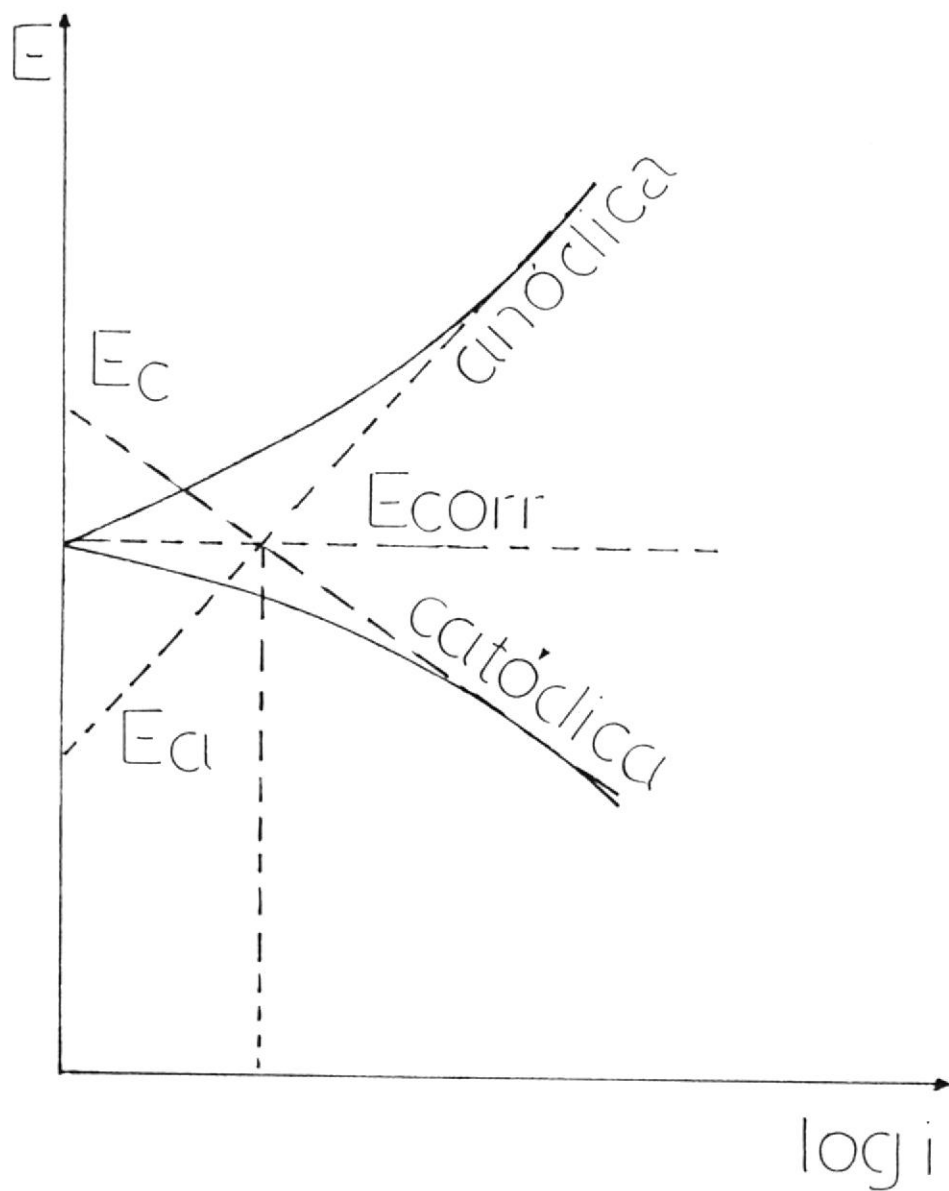


Fig. 7.- Corriente de corrosión a partir de las pendientes de Tafel.

#### 1.4.1 Técnica Potenciostática.

Para realizar una curva utilizando la técnica potenciostática se deben aplicar sobrepotenciales constantes y medir la respectiva corriente luego de que esta haya alcanzado un valor estacionario(1).

En algunos intervalos de potencial alcanzar una corriente estacionaria requiere de esperas relativamente cortas, del orden de los minutos, mientras que en las zonas de pasivación la corriente estacionaria suele alcanzarse sólo después de una larga espera.

Es por esta razón que la ASTM ha establecido a través de la norma ASTM G5 (5) variaciones de potencial en escalones de igual valor (50 mv) y se espera siempre el mismo tiempo (5 minutos) antes de leer la corriente.

Es conveniente efectuar barridos de hasta 300 mv por encima y por debajo del potencial de corrosión, para obtener las curvas.

Una vez obtenidas las curvas de polarización anódica y catódica y extrapolada las pendientes

$$W = I.t.M / Z.F \quad (\text{ec.7})$$

Donde:

W/t : velocidad de corrosión en (g/seg).

I: corriente en amperios

M: peso molecular

Z: número de electrones que intervienen en la reacción.

Es conveniente expresar la velocidad de corrosión en MPY (milésimas de pulgada por año), las cuales nos indican la pérdida de espesor del material.

Dividiendo la ec.7 por el área del electrodo (A) en cm<sup>2</sup> y por su densidad (d) en gramos/cm<sup>3</sup> obtenemos:

$$V_{\text{corr}} (\text{cm/seg}) = I .M / Z.d.F.A. \quad (\text{ec.8})$$

Convirtiendo los segundos en años, los centímetros a milésimas de pulgada, y expresando el término I/A en microamperios por cm<sup>2</sup> la ec.8 queda:

$$V_{\text{corr}} (\text{mpy}) = 0.13 i_{\text{corr}} .M / Z.d \quad (\text{ec.9})$$

Es posible obtener un diagrama I vs E utilizando esta técnica(2), la cual consiste en aplicar una corriente constante y medir el valor de

#### 1.4.2 Técnica Galvanostática

Además es recomendable desaeerar la solución a fin de que el exceso de oxígeno en la solución no afecte las lecturas en las zonas pasivas.

Otra forma con la cual se reduce mas esta caída óhmica es midiendo el potencial en un punto muy cercano a la superficie del electrodo, esto puede lograrse utilizando un capilar de Inghin.

También es importante tener en cuenta que si se trabaja con un medio electrolítico altamente resistivo es necesario compensar el potencial debido a la caída óhmica producida, es por esta razón que los potencióstatos incluyen entre sus partes un equipo potenciométrico.

En la Fig. Nos podemos observar una curva típica realizada mediante la técnica potencioestática.

Esta ecuación es usada para calcular la velocidad de corrosión directamente(4).

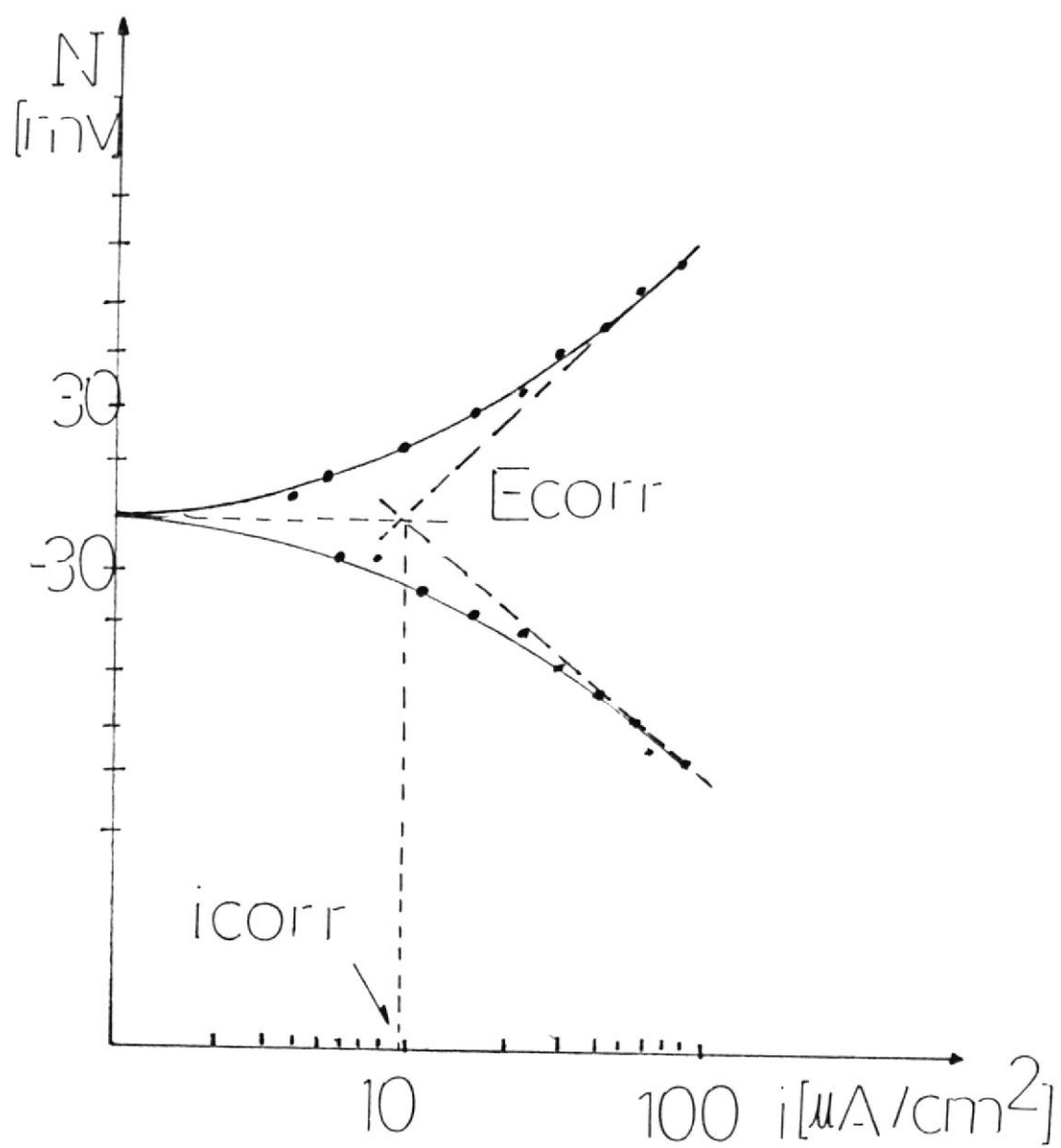


Fig. 8.- Curva de polarización obtenida mediante la técnica potencioestática.

potencial una vez alcanzado el equilibrio.

En la Fig. No9 podemos observar una curva de polarización efectuada utilizando la técnica galvanostática, como vemos es practicamente parecida a las curvas obtenidas mediante la técnica potencioestática.

El procedimiento matemático para obtener la velocidad de corrosión es exactamente el mismo que el aplicado en la técnica potencioestática.

Al igual que la técnica potencioestática este método tiene dificultades en su aplicación cuando se producen cambios bruscos en la curva  $i$  vs  $E$  tal como ocurre durante la pasivación de los metales.

#### 1.4.3 Técnica Potenciodinámica

Para realizar curvas de este tipo deben realizarse a potencial controlado, pero a diferencia del método potencioestático el potencial es variado a una velocidad constante y registrado simultáneamente con la variación de la corriente.

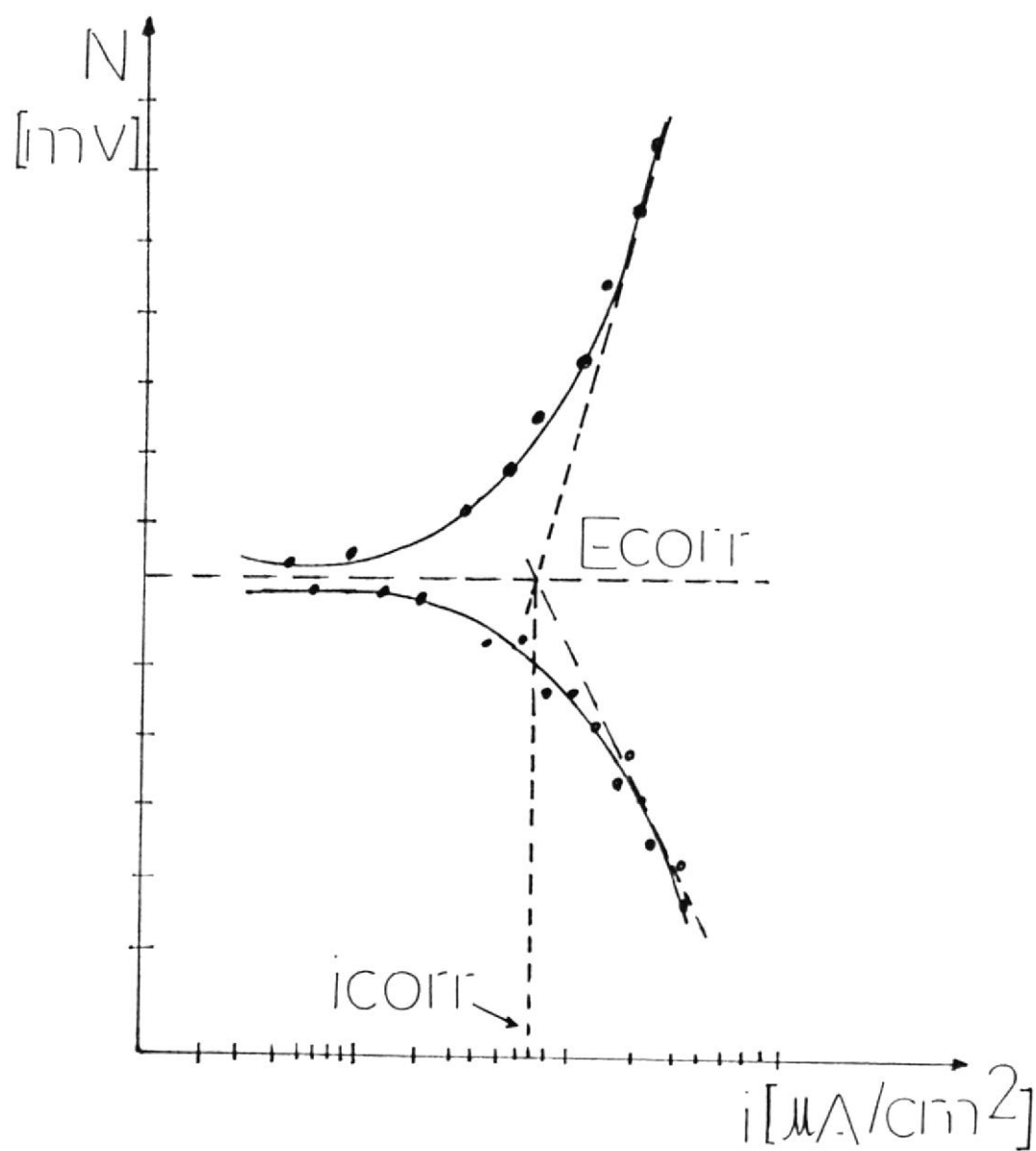


Fig. 9.- Curva de polarización obtenida mediante la técnica galvanostática.

La variación de potencial es siempre lineal con respecto al tiempo, y el potencial de barrido establecido según la norma ASTM G5 debe ser 0.6 V/hora.

Esta técnica nos proporciona información sobre :

- La capacidad de pasivación del material
- La región de potencial bajo el cual el material permanece constante.
- La velocidad de corrosión en la región pasiva.
- Aunque también puede ayudar a evaluar inhibidores, recubrimientos etc.

Dicha información es obtenida mediante el análisis de los diagramas de polarización.

En la figura Fig. No10 se esquematizan tres posibles casos teóricos de curvas de polarización anódicas, sobre las cuales se han superpuesto curvas catódicas.

Estas curvas son teóricas, debido a que no es posible obtener una curva catódica a potenciales más positivos que al potencial de corrosión, al igual que para una curva anódica no es posible obtenerla a potenciales menores que al de corrosión.

En la gráfica A se observa como la curva

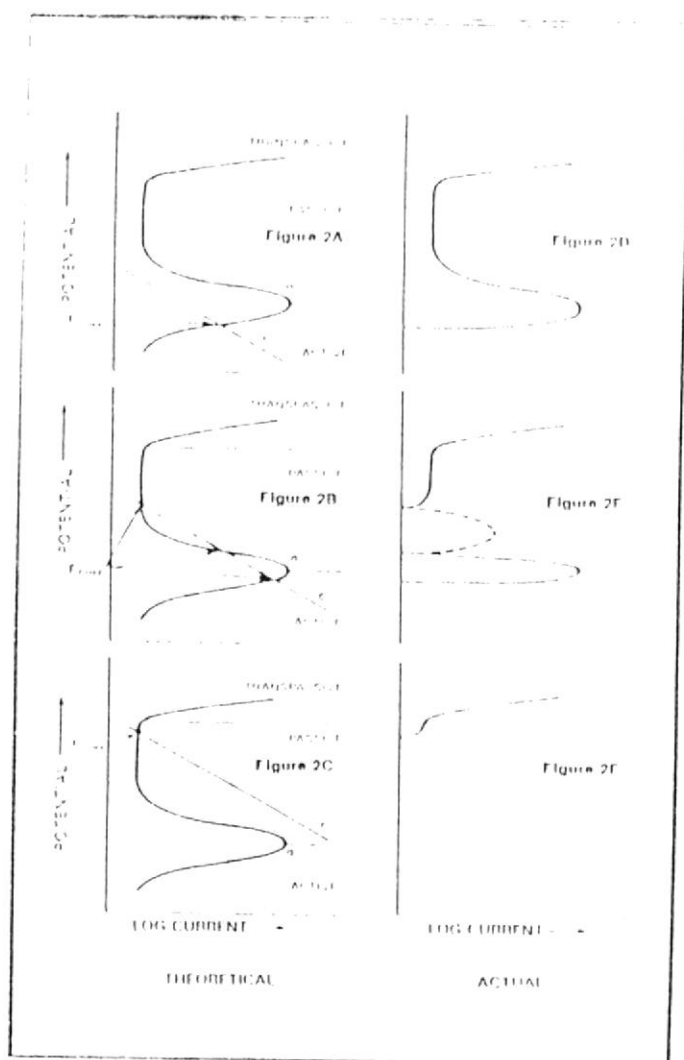


Fig. 10. Posibles casos teóricos de curvas de polarización anódicas.

catódica interseca a la anódica en la región activa lo que indica que dicho material se corroera libremente, aunque puede pasivarse bajo otras condiciones experimentales (aplicación de inhibidores).

Otro caso posible es cuando la curva catódica interseca a la anódica en la región activa y en la pasiva, tal como se observa en la gráfica B, esta es la situación más indeseable debido a que no se sabe si el material se corroerá o se pasivará, es decir no se sabe si actúa como cátodo o ánodo.

El último caso posible es aquel en la cual la curva catódica interseca a la anódica en la zona pasiva, tal como lo indica la gráfica C, esto significa que el material se pasivará espontáneamente.

Las gráficas D,E y F son las correspondientes curvas experimentales de las gráficas A B y C.

Para obtener un diagrama DCC, Morris y Scaberry han creado un método potenciodinámico el cual se realiza a una alta velocidad de barrido (50 V/hora).

Las curvas de polarización desarrolladas a esta rápida velocidad de exploración (rapid scan) se combinan para producir un DCC.

El procedimiento para este método es:

- Fijar valores de potencial inicial y final por encima y por debajo del potencial de corrosión.
  
- Iniciar la curva catódica a una alta velocidad de barrido, esta limpieza catódica se realiza para activar el metal y limpiar la probeta de oxígeno para que con la subsiguiente polarización anódica pueda estudiarse como la corrosión progresa a medida que se aumenta el potencial en la dirección positiva.
  
- Después de realizada la curva anódica 1, la dirección del barrido se reversa y se registran los potenciales y corrientes hasta el punto de iniciación (curva anódica y catódica 2).
  
- Posteriormente el potencióstato se apaga a fin de que se registre el potencial de corrosión.
  
- Al igual que a los métodos donde se aplica

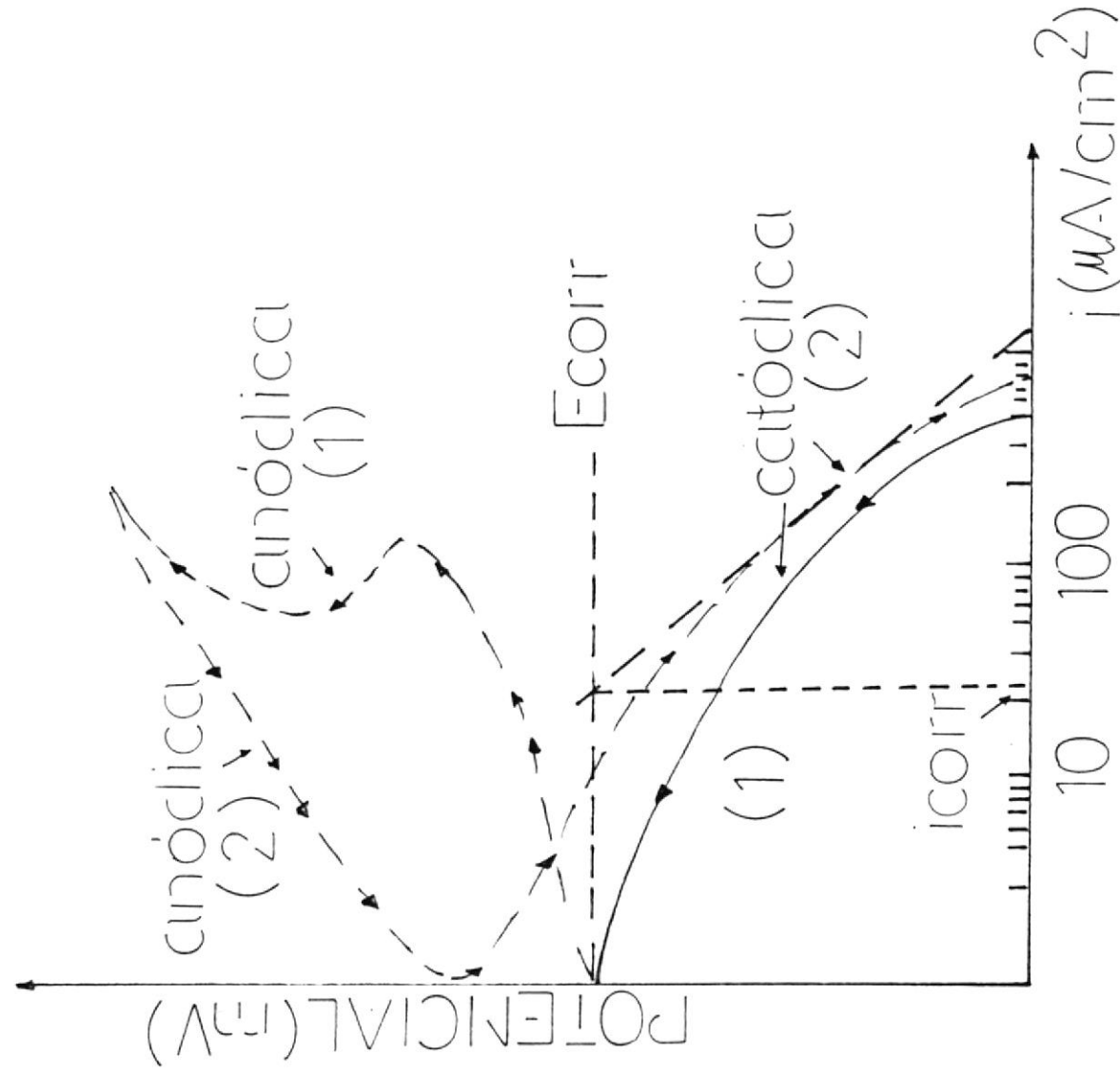


Fig. 11.- Curva de polarización obtenida mediante la técnica potenciodinámica.

extrapolación de las pendientes de Tafel, la velocidad de corrosión se obtiene por la intersección de la porción lineal de la segunda curva catódica con la línea horizontal correspondiente al potencial de corrosión, dicho procedimiento puede ser observado en la Fig. No.11 en el que se esquematiza el comportamiento a la corrosión para una aleación activa-pasiva.

#### 1.4.4 Técnica de polarización lineal

Se ha demostrado que para pequeños potenciales aproximadamente 25 mV por encima y debajo del potencial de corrosión hay una relación lineal entre el cambio de voltaje aplicado y la corriente.

Para efectuar esta técnica se aplican pequeñas variaciones de potencial en forma lineal con el seleccionador de razón de barrido (scan rate) cercanas a 0.2 mV/seg.

En la Fig. No.12 podemos observar una curva realizada mediante este método en la cual la corriente de corrosión es relacionada con la pendiente del gráfico (4) mediante la ecuación:

$$\Delta E/\Delta I = b_a \cdot b_c / 2.3 (i_{corr}) (b_a + b_c) \quad (ec.10)$$

Donde:

$\Delta E/\Delta I$ : resistencia de polarización (V/microamp)

$b_a, b_c$ : coeficientes de Tafel anódico y catódico,  
(V/decadas de corriente).

$i_{corr}$ : corriente de corrosión (microamperios)

De acuerdo a la ley de ohm:

$$E = I \cdot R \quad (ec.11)$$

por lo tanto podemos concluir:

$$\Delta E/\Delta I = R_p \quad (ec.12)$$

Donde  $R_p$  es la resistencia de polarización.

Despejando  $i_{corr}$  de la ec. 10 y reemplazandola en la ec. 9 obtenemos y además:

$$V_{corr} = K_1 \cdot K_2 / R_p \quad (ec.13)$$

Donde:

$$K_1 = 0.13 \cdot M / Z \cdot d$$

$$K_2 = b_a \cdot b_c / 2.3 (b_a + b_c)$$

Para determinar los coeficientes de Tafel es necesario ayudarse de un gráfico de Tafel en escala semilogarítmica(1).

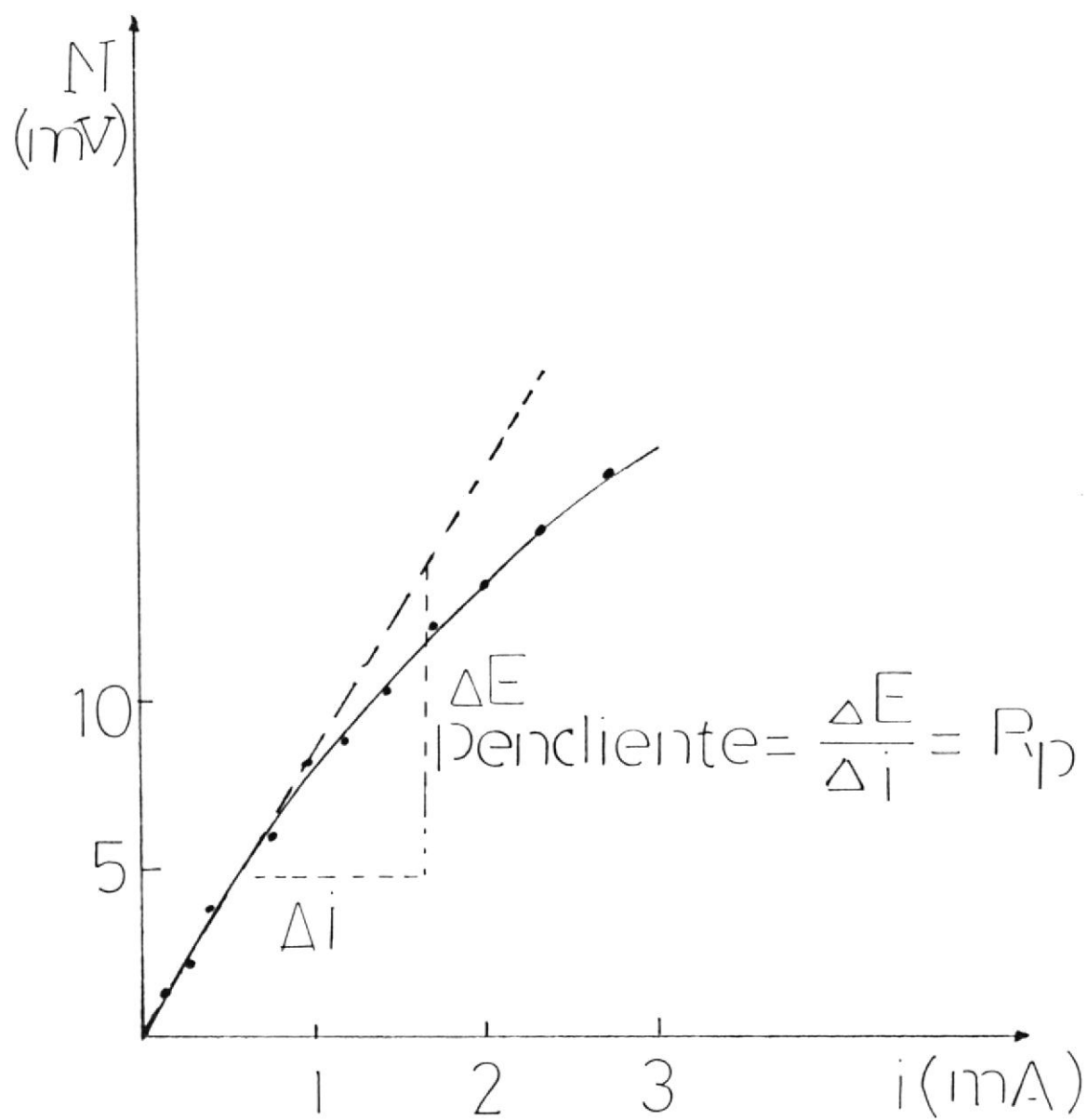


Fig. 12.- Curva de polarización obtenida mediante la técnica de polarización lineal.

## CAPITULO II

### OBTENCION DE LAS CURVAS DE POLARIZACION

#### 2.1 MECANISMO DE OPERACION DEL POTENCIO/GALVANOSTATO.

Un potencioestado es un circuito especial diseñado para mantener a una probeta a un potencial constante, sin que este sea afectado por la corriente que circula por la celda.

En la Fig. No13 podemos apreciar un potencioestado, el cual opera de la siguiente forma:

- El potencial deseado se fija mediante el circuito potenciométrico (4).
- El potencioestado mantiene fijo el potencial del espécimen (1), medido respecto al electrodo de referencia (2).
- El potencial deseado se fija mediante el circuito potenciométrico (4).
- Si la probeta sufre algún cambio en su potencial, la diferencia respecto al potencial fijado (4) será detectada por (5).
- Esta diferencia de potencial es preamplificada en (6)

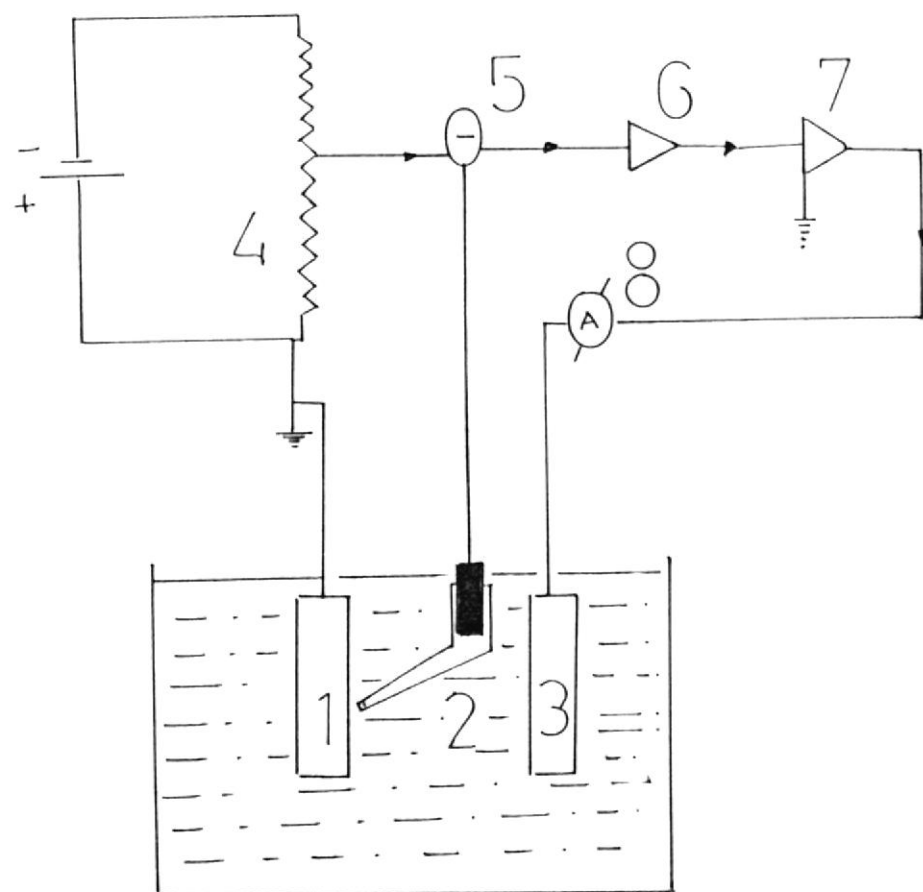


Fig. 13.- Mecanismo de operación de un potencióstato.

- e introducida al amplificador de potencia (7).
- Este último envía una corriente de signo adecuado que circulará entre el contraelectrodo (3) y la probeta (1), llevando a esta última a su potencial inicial.
  - Con el amperímetro (8) se mide la corriente necesaria para mantener el potencial constante y su variación con el tiempo.

Cabe indicar que una característica importante del potencióstato es su velocidad de respuesta, en general se logra que desde la detección de una diferencia de potencial en (5) , hasta su compensación se tarde no más de un microsegundo.

Partes constitutivas del equipo potencióstático:

- 1) Especímen
- 2) Electrodo de referencia
- 3) Contra-electrodo inerte
- 4) Circuito de control de potencial
- 5) Detector de diferencias de potencial
- 6) Preamplificador
- 7) Amplificador de potencia
- 8) Amperímetro registrador

Por otro lado equipo experimental para trazar una curva galvanostática se ilustra en la Fig. No14, requiriéndose como única condición que la resistencia

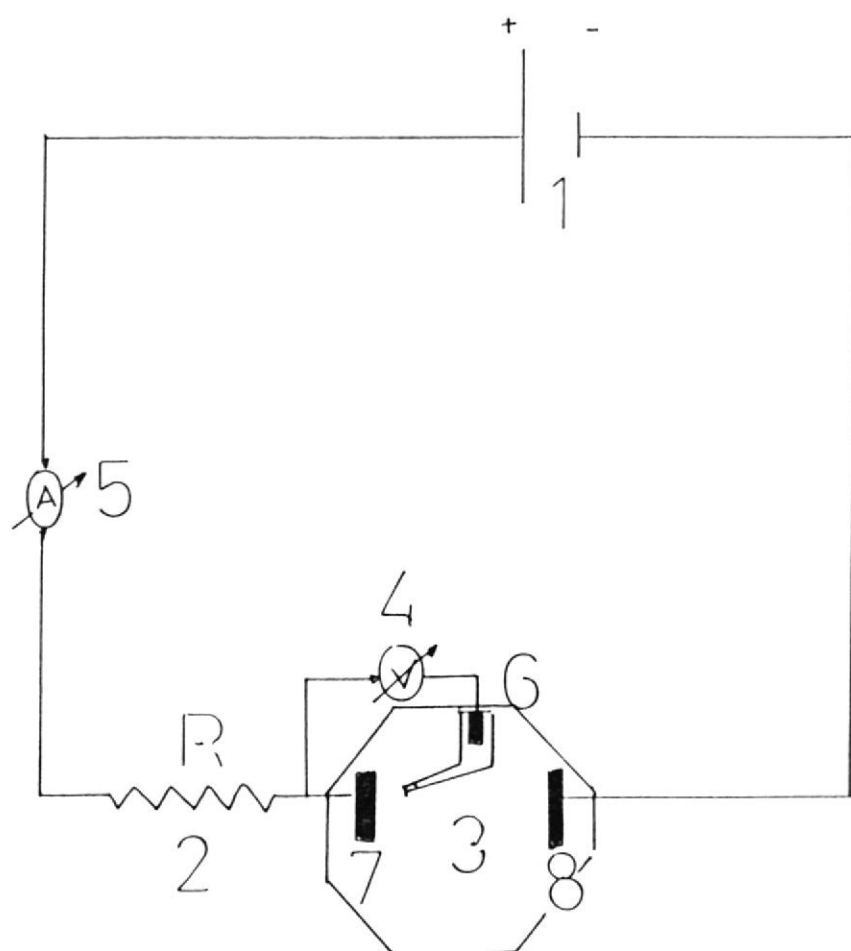


Fig. 14.- Mecanismo de operación de un galvanostato.

celda  $r$ , para poder mantener la corriente constante independientemente de los fenómenos que ocurran en la celda.

Es conveniente que el voltímetro que se utilice para medir el potencial sea de una gran impedancia de entrada, de otro modo la corriente que circula entre la probeta y el electrodo puede afectar las mediciones.

Partes constitutivas del equipo galvanostático:

- 1) Fuente de corriente continua
- 2) Resistencia externa  $R$
- 3) Resistencia interna  $r$
- 4) Voltímetro
- 5) Amperímetro
- 6) Electrodo de referencia
- 7) Electrodo de trabajo
- 8) Contra-electrodo inerte

## 2.2 MATERIALES Y MEDIOS ELECTROLITICOS EMPLEADOS.

Para poder efectuar las curvas de polarización se utilizó un POTENCIO/GALVANOSTATO, de la EG&G Princeton Applied Research Corporation Modelo 362-1, en el mismo se incluía su respectiva celda de corrosión modelo K0047 y un graficador ALLEN XY RECORDER.

Este Equipo Potencio/Galvanostato fue diseñado para realizar casi todo tipo de técnica electroquímica y aunque no ofrece un grado de automatización elevado o versatilidad, nos proporciona pruebas de mucha calidad.

Este modelo 362-1 puede trabajar a 1 Amp. y a 30 Voltios como potencioestado o galvanostato, y además puede aplicar rampas de voltaje o corriente a la celda electroquímica (técnica Potenciodinámica, polarización lineal etc.)

En la Fig. No15 podemos apreciar el modelo 362-1 el cual consta de:

- Potencial inicial(1) y Potencial final(1), con ellos nosotros podemos fijar los niveles de potencial requeridos.
- Un seleccionador de razón de barrido (2) , con el se generan voltajes o corrientes que varían con el tiempo en forma lineal.
- La pantalla indicadora (3), con la cual podemos observar el potencial o la corriente instantánea en la celda, dependiendo si el controlador (4) está en I o E
- Un pulsador (5) este activa la celda electroquímica.

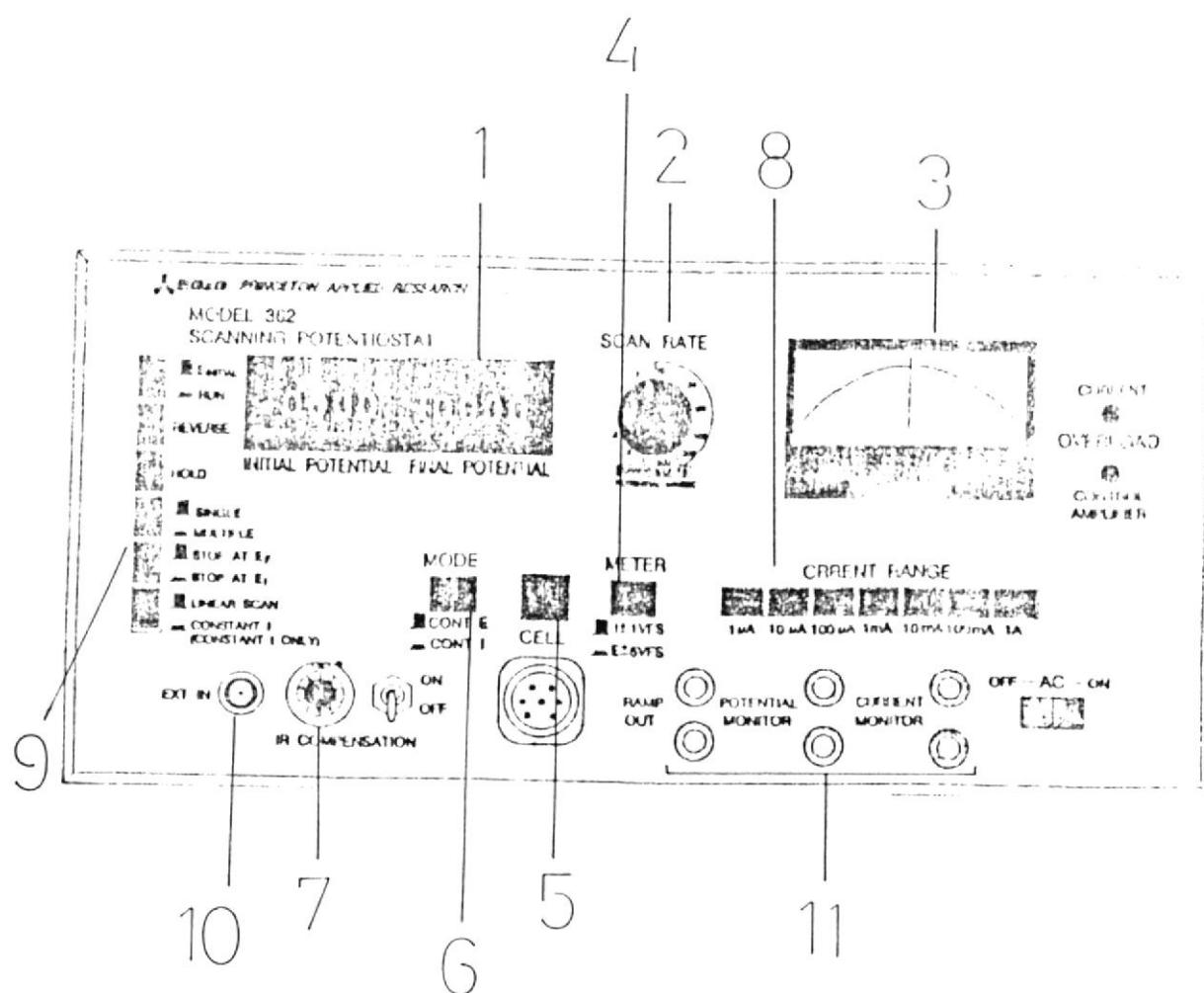


Fig. 15.- Potencio/Galvanostato modelo 362-1

- Un pulsador (6) con el cual se selecciona lo que se quiere controlar, la corriente o el voltaje.
- Un circuito de compensación IR (7) con su respectivo interruptor de encendido y apagado.
- Un banco de 7 botones para seleccionar rangos de corriente o fijar niveles de corriente según sea la técnica que se esté efectuando (8).
- Un banco de 6 botones (9) los cuales sirven para controlar las técnicas en las cuales la corriente o el voltaje varían con respecto al tiempo.
- Una entrada adicional de voltaje (10) para colocar cualquier fuente adicional.
- Los respectivos indicadores de potencial, corriente y sobrepotencial (11).
- Dos lámparas indicadoras, las cuales se encienden cuando la corriente en la celda excede dos veces el rango de corriente seleccionado (corriente sobrecarga) o cuando hay alguna mala conexión en el equipo (amplificador-control)
- Y finalmente el interruptor de encendido y apagado.

En la Fig. No16 podemos observar los elementos constitutivos de la celda de corrosión K0047 la misma que consta de:

- Un electrodo de referencia (12) de calomel saturado K0077
- Dos electrodos inertes de grafito (13) con sus

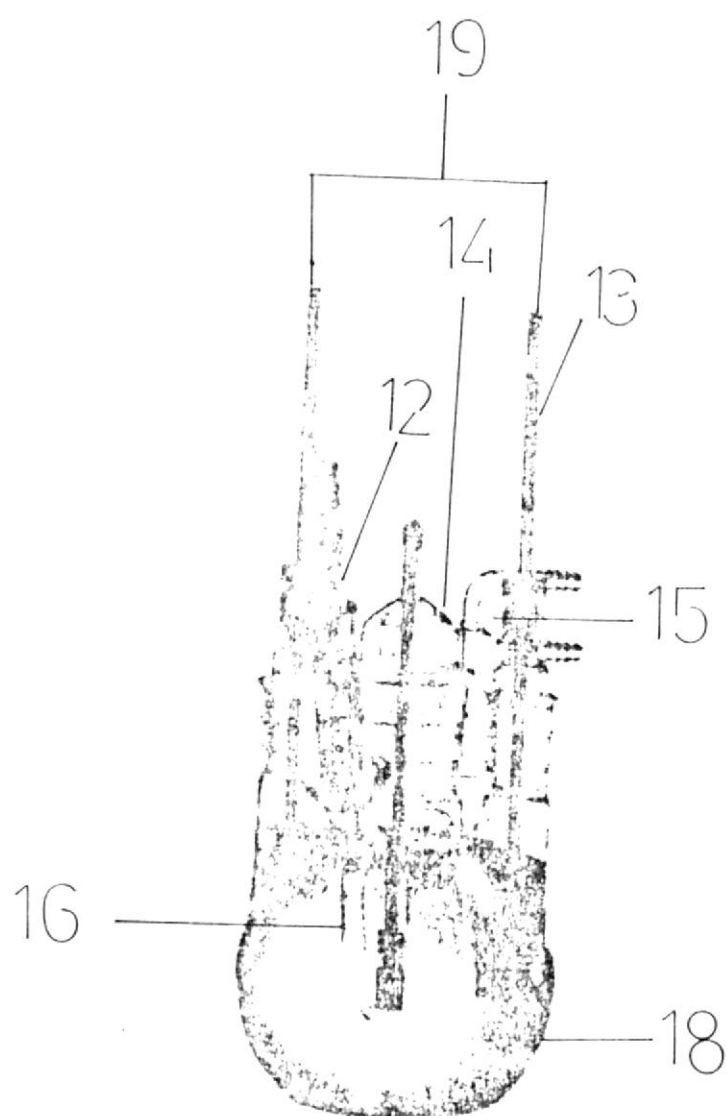


Fig. 16.- Celda Electroquímica modelo K0947

respectivos sostenedores.

- Un sostenedor de electrodos el cual sostiene al electrodo de trabajo o pieza a analizar (14) G0097.
- Un tubo para purga y ventilación de gases (15).
- Un capilar de Luggin (16) G0095.
- Un sostenedor de el capilar (17)
- Un envase de vidrio (18).
- El cable para interconexión de los electrodos de grafito (19).

En la Fig. No17 podemos apreciar el graficador 1000 el cual consta de:

- Seleccionadores de escala tanto para el eje x como el y (20).
- Un interruptor de encendido y apagado (21)
- Su respectivo chequeador de posición cero (22)
- Un posicionador por eje (23)
- Una plumilla con su brazo desplazable en 2 dimensiones (24).

En la Fig. No18 se muestra todo el sistema anteriormente mencionado.

Para realizar las pruebas se utilizó acero de construcción 1008 el cual fue cortado en pequeñas probetas cilindricas de 1 cm de diámetro por 1.27 de longitud lo que nos da un área aproximada de 5.56 cm<sup>2</sup>.

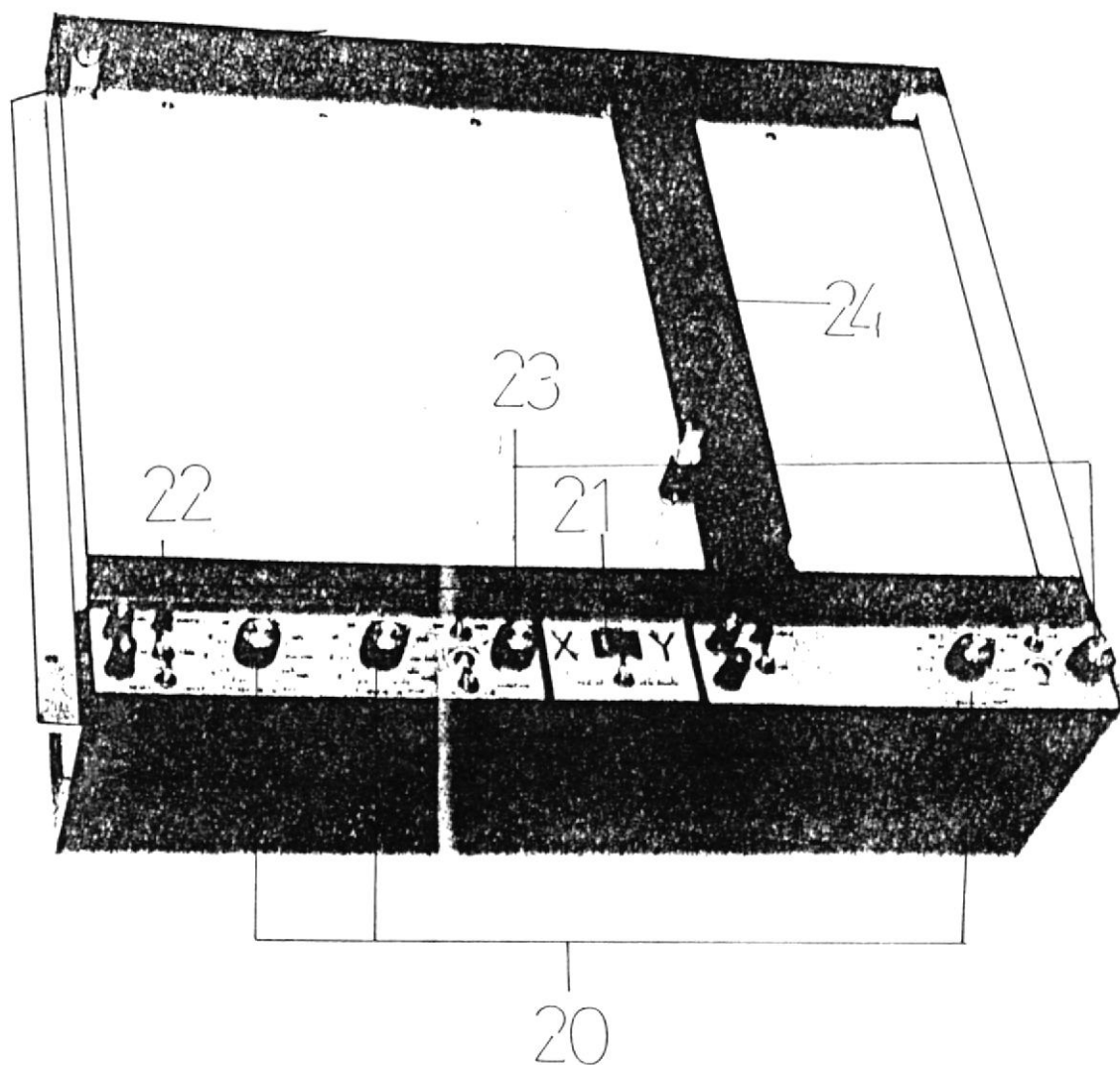


Fig. 17.- Graficador ALLEN 1000

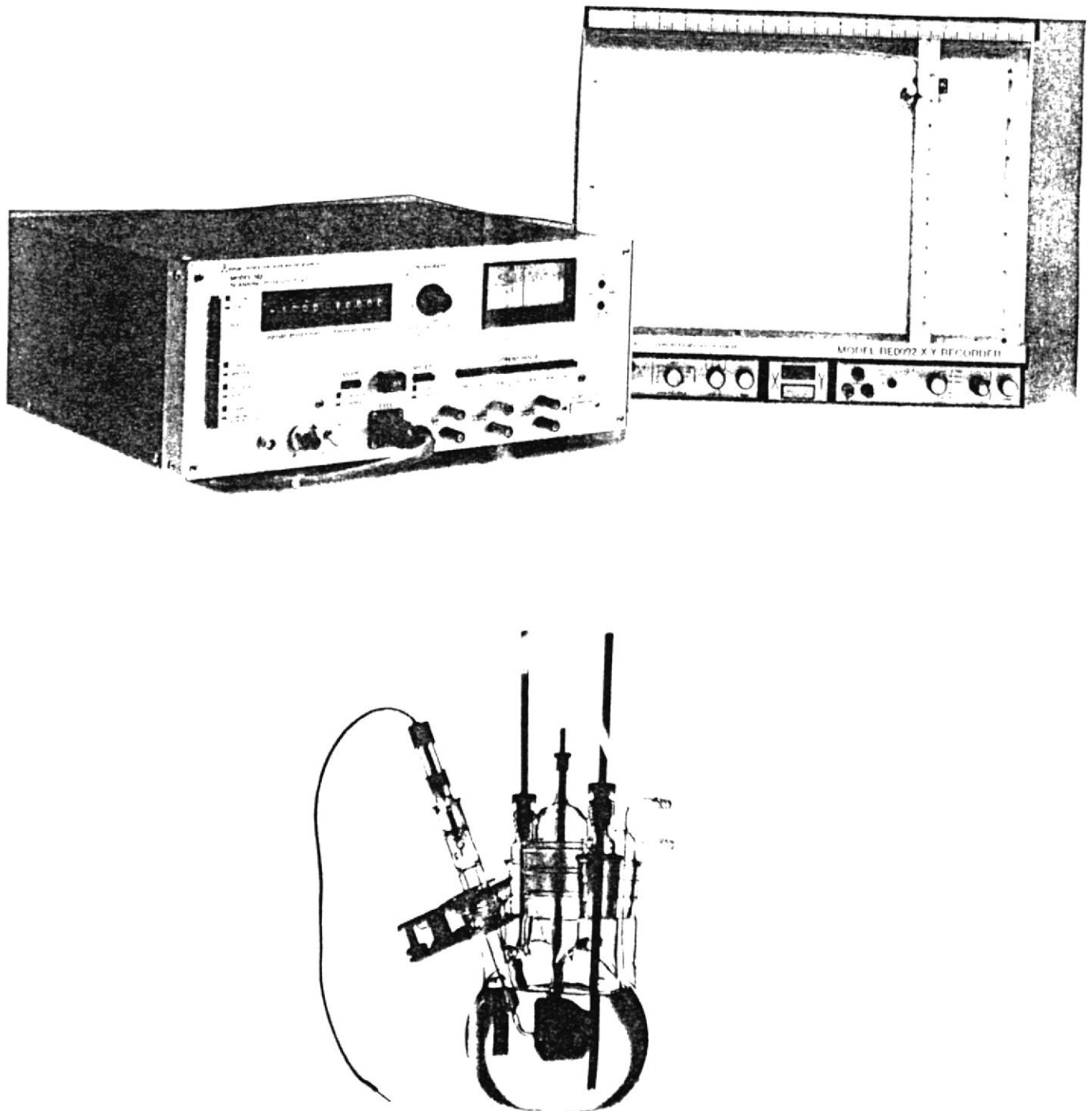


Fig. 18.- Equipo Electroquímico completo.

por probeta.

Se necesitaron también lijas 240 y 600 para remover todas las impurezas de la pieza metálica , luego un degrease en bencina hirviendo durante 5 minutos y finalmente inmersión en agua destilada.

También se utilizó un multímetro de alta impedancia, para que las lecturas tomadas tengan el menor error posible.

En cuanto al medio electrolítico se usó agua destilada y sal a diferentes concentraciones desde 1% hasta 15%.

Para las diferentes limpiezas de las probetas se necesitó alcohol y un secador.

Debido a la alta conductividad del electrolito utilizada no se utilizó el circuito de compensación.

### 2.3 METODO POTENCIOSTATICO.

Para obtener curvas de polarización utilizando el método potencioestático el procedimiento experimental a realizarse es:

1. Preparar la celda electroquímica siempre verificando que los electrodos esten inmersos en la solución, y

- que el electrodo de referencia este correctamente lleno.
2. Con el modelo 362-1 apagado y el pulsador de la celda apagado, se conecta el cable celda al conector del equipo y posteriormente el otro lado del cable celda compuesto por jarratos, a la celda electroquímica.
  3. Estos terminales del cable celda tienen diferentes colores el cable rojo se conecta a los electrodos de grafito, el cable verde al electrodo de trabajo o pieza a analizar y el cable blanco se conecta al electrodo de referencia.
  4. Una vez efectuado este procedimiento se enciende el equipo con el interruptor principal, con esto el equipo indica inmediatamente el potencial de equilibrio entre el electrodo de referencia y la pieza o probeta a analizar.
  5. Colocar el potencial inicial al valor destinado o deseado.
  6. Seleccionar el modo de control E con el respectivo pulsador (6).
  7. Seleccionar el rango de corriente adecuado, generalmente se coloca el valor máximo 1 amperio, y luego se tantea hasta obtener un rango de corriente apropiado.
  8. Es necesario indicar que el tanteo del rango de corriente se le realiza una vez que el pulsador (6)

- de la celda es encendido.
9. Colocar el pulsador (5) en modo E. para que una vez que se encienda el circuito haya una verificación inmediata del potencial controlado de la celda.
  10. Habiendo verificado un valor correcto de potencial controlado seleccione el medidor I de tal forma que pueda observar los valores de corriente mientras se está tanteando el rango de corriente adecuado con el banco de botones (8).
  11. Una vez ejecutados estos pasos encienda el pulsador de la celda.
  12. Incrementar los potenciales de 50mv en 50mv cada 10 minutos y tomar la respectiva lectura de corriente para cada incremento (según norma ASTM G5).

### 2.3.1 Variables a controlar

En el método potencioestático se deben efectuar incrementos de potencial o sobrepotenciales de 50 milivoltios por encima y debajo del potencial de corrosión y se debe tomar la correspondiente lectura de corriente para cada incremento de potencial después de 5 o 10 minutos de efectuado el mismo.

Es necesario esperar este tiempo para efectuar la lectura de corriente debido a que esta no se

estabiliza inmediatamente.

Estos valores de corrientes y potencial deben de ser registrados simultáneamente para poder obtener la curva respectiva.

Las pruebas se realizaron a una temperatura ambiente de 25 grados centígrados, y para cada prueba se varió la concentración de sal de la solución, cabe indicar que cada prueba incluye la determinación de las curvas anódica y catódica de la probeta metálica.

No hubo agitación en el electrolito.

### 2.3.2 Curvas obtenidas

Fueron efectuadas 6 curvas de polarización, a las concentraciones de 1.5%, 3.5% , 5% , 7% , 10% , y 15% de ClNa y los valores y curvas obtenidos así como su respectiva densidad de corriente de corrosión se detallan a continuación:

TABLA I  
 TECNICA POTENCIOSTATICA  
 CONCENTRACION 1.5%

Voltaje mV	Corriente $\mu\text{A}$	Densidad $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
-400	57.76	10.39
-420	55.6	10
-450	53.48	9.62
-470	53.09	9.55
-500	45.87	8.25
-520	39.8	7.16
-550	33.26	6
-570	23.074	4.15
600	0.05	0.11
630	24.3	4.34
650	-34.8	6.25
-680	-42.3	7.6
-700	-47.1	8.47
-730	-51.2	9.2
-750	-53.2	9.26
-780	-55.3	9.94
-800	-57.4	10.32
-830	-60.4	10.88
-850	-67.1	12.46
880	-70	12.58
-900	-76.1	13.66
-930	-79	14.2

TABLA II  
 TECNICA POTENCIOSTATICA  
 CONCENTRACION 3.5%

Voltaje mV	Corriente $\mu$ A	Densidad $\mu$ A/cm <sup>2</sup>
300	152.6	27.44
-320	142.5	25.66
-350	117.3	21.09
-370	108.2	19.46
-400	91.3	16.42
-420	86.2	15.5
-450	77.1	13.86
-470	67.3	12.1
-500	49	8.81
-520	31	5.57
-650	0.08	0.44
-780	-34	6.11
-800	-50.2	8.99
-830	-70	12.58
-850	-78.2	14.02
-880	-88.3	15.82
-900	-95.1	17.08
-930	-110.6	19.78
-950	-120	21.53
-980	-150.1	26.97
-1000	-156.9	28.34
-1030	-167.2	30.4

TABLA III  
 TECNICA POTENCIOSTATICA  
 CONCENTRACION 5%

Voltaje mV	Corriente uA	Densidad uA/cm <sup>2</sup>
-350	67.3	12.08
-370	65	11.69
-400	63.5	11.42
-420	63	11.33
-450	60.2	10.82
-470	56.7	10.19
-500	49	8.812
-520	45	8.09
-550	32	5.75
-600	0.07	0.4
-650	-38	6.83
-680	-47	8.45
-700	-51.2	9.2
-730	-58.3	10.48
-750	-61.2	11
-780	-64.1	11.509
-800	-65	11.69
-830	-66.3	11.92
-850	-67.2	12.08
-880	-69.14	12.42
-900	-70.2	12.62
-930	-75	13.489

TABLA IV  
 TÉCNICA POTENCIOSTÁTICA  
 CONCENTRACION 75%

Voltaje mV	Corriente $\mu\text{A}$	Densidad $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
-350	74.2	13.34
-370	71.3	12.52
-400	69.2	12.44
-420	67.3	12.1
-450	59.3	10.66
-470	49.9	8.97
-500	27.3	4.91
-520	8.2	1.47
-600	0.16	0.028
-680	-10	1.79
-700	-29	5.21
-730	-52.3	9.35
-750	61	10.87
-780	-70.2	12.58
-800	-71	12.76
-830	-72.2	12.94
-850	-75	13.48
-880	-80.3	14.38
-900	-85	15.28
-930	-93.1	16.72
-950	-99	17.8



EC

TABLA V  
 TÉCNICA POTENCIOSTÁTICA  
 CONCENTRACION 10%

Voltaje	Corriente	Densidad
mV	$\mu\text{A}$	$\mu\text{A}/\text{cm}^2$
-400	90.3	16.24
-420	86.1	15.48
-450	72.1	12.96
-470	69.1	12.42
-500	65.2	11.72
-520	54.3	9.76
-550	41.2	7.41
-570	32	5.75
-600	5	0.89
-650	0.16	0.02
-700	-7.1	1.25
-730	-35.3	6.29
-750	-46	8.28
-780	-56.2	10.07
-800	-66.9	12.03
-830	-70.2	12.58
-850	-74.5	13.39
-880	-90	16.16
-900	-100	17.98
-930	-130.2	23.37
-950	-135.3	24.27
-980	-145.2	27.2

TABLA VI  
 TECNICA POTENCIOSTATICA  
 CONCENTRACION 15%

Voltaje mV	Corriente $\mu\text{A}$	Densidad $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
-350	50.2	9.02
-370	48.4	8.7
-400	47.3	8.5
-420	46.2	8.3
-450	41.4	7.44
-470	40.6	7.3
-500	31.2	5.61
-520	15.2	2.73
-600	0.16	0.028
-680	19.2	3.452
-700	-33.5	6.02
-730	-42.3	7.6
-750	-44.2	7.94
-780	-47.4	8.52
-800	-48.3	8.68
-830	-49.6	8.9
-850	-50.4	9.06
-880	-56	10.07
-900	-57	10.25
-930	-62.2	11.27
-950	-66.4	11.94

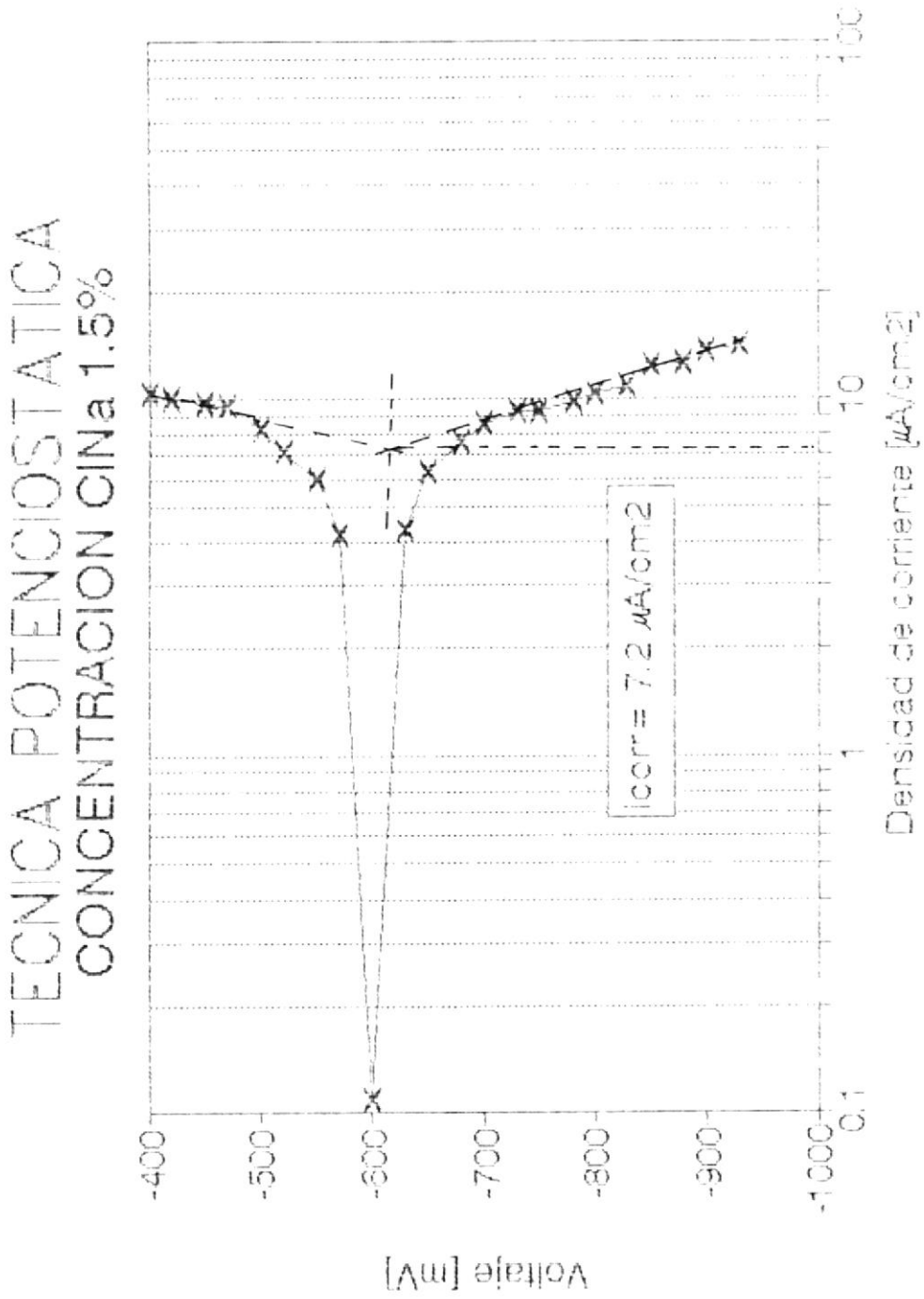


Fig. 19.- Técnica Potenciostática (1.5% ClNa)

TECNICA POTENCIOSTATICA  
CONCENTRACION CINA 3.5%

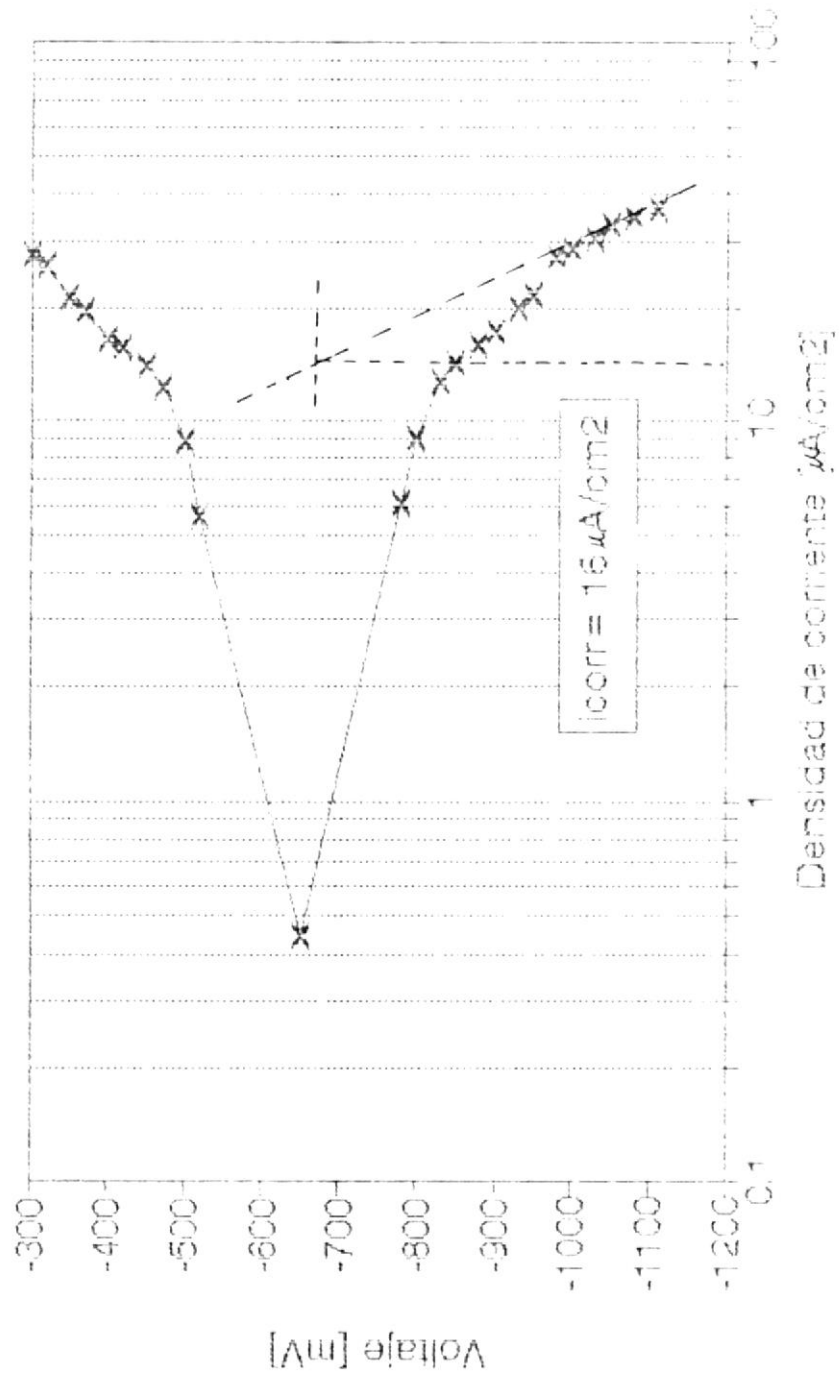
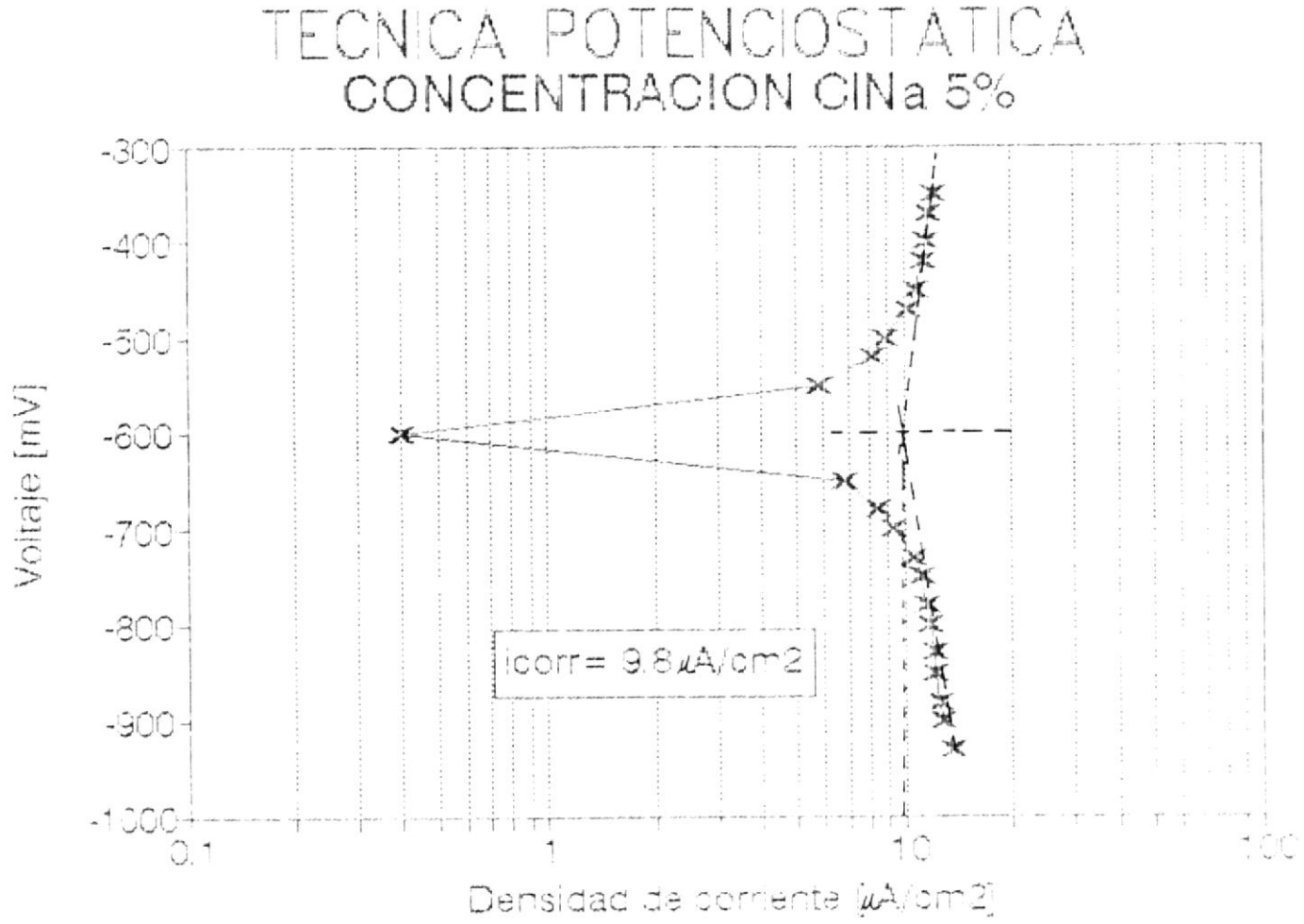


Fig. 30.- Técnica Potenciostática (3.5% CINA)

Fig. 21.- Técnica Potenciostática (5% ClNa)



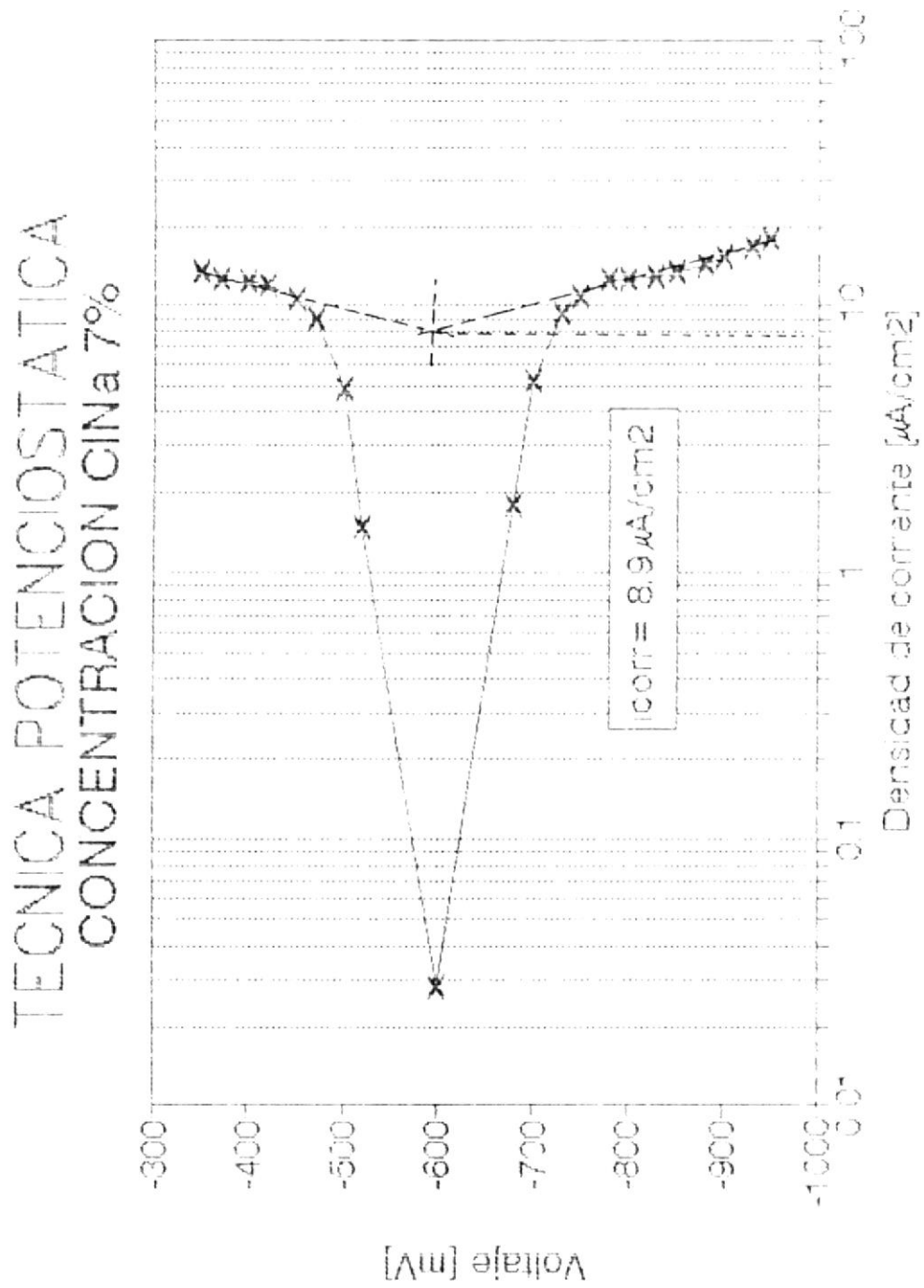


Fig. 22.- Técnica Potenciostática (7% CINA)

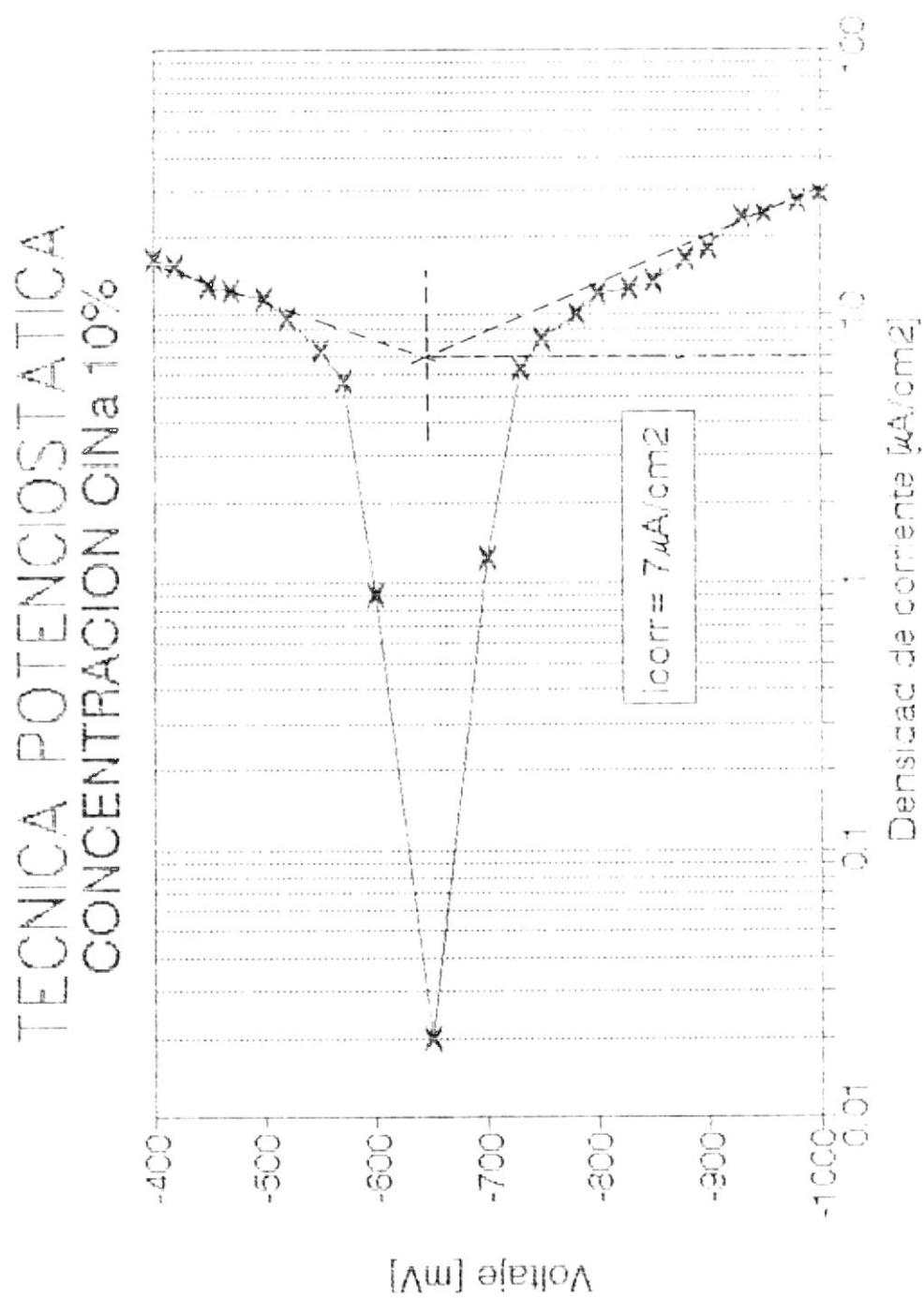


Fig. 23.- Técnica Potenciostática (10% CINA)

TECNICA POTENCIOSTATICA  
CONCENTRACION ClNa 15%

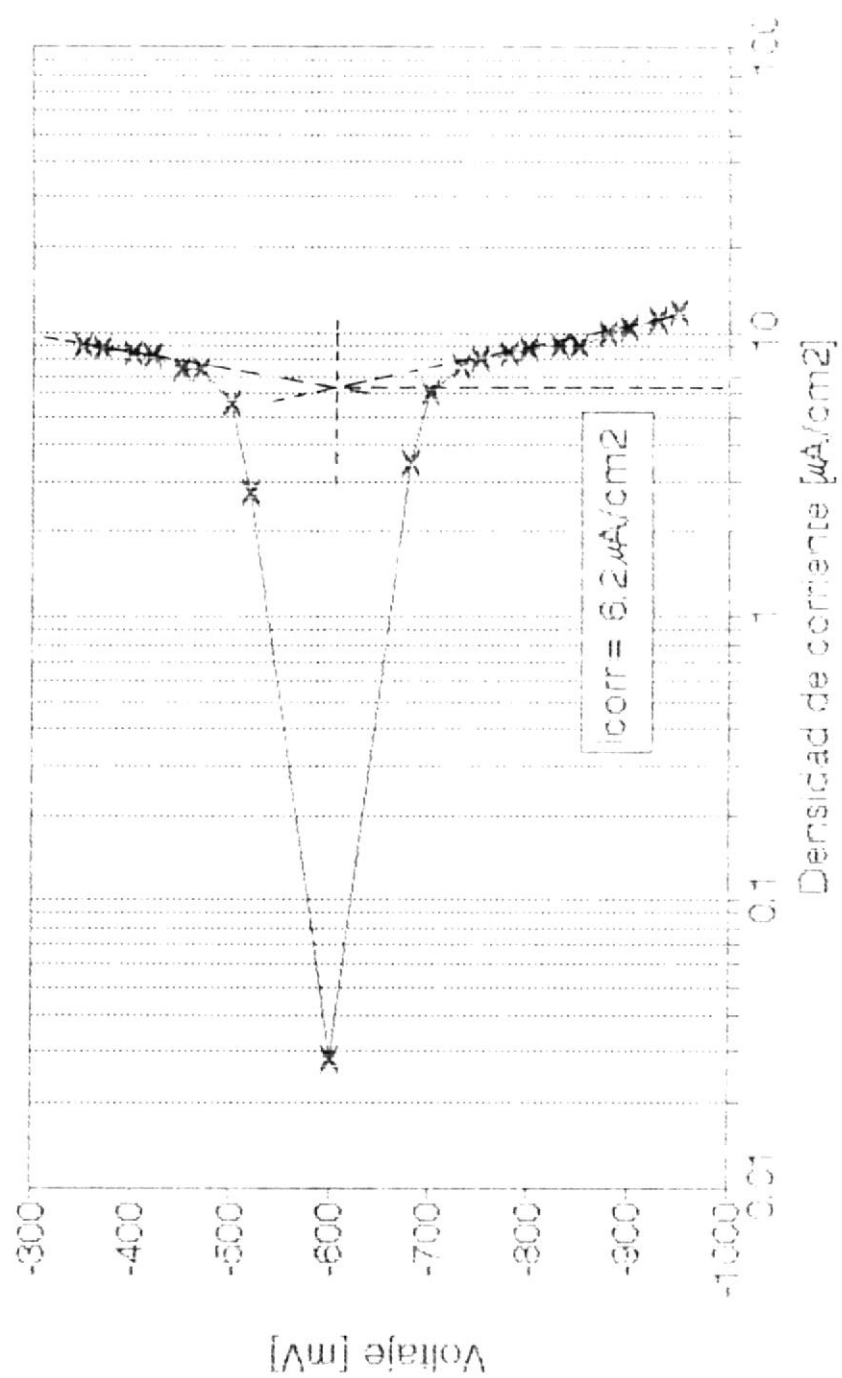


Fig. 24.- Técnica Potenciostática (15% ClNa)

## 2.4 METODO GALVANOSTATICO

El procedimiento experimental para realizar una curva de polarización aplicando el método galvanostático es parecido al del método potencioestático con la diferencia de que la variable dependiente es el voltaje, y la independiente es la corriente.

Es decir que se aplica un valor de corriente y después de determinado tiempo se mide el voltaje obtenido, repitiendo este procedimiento hasta que se obtengan valores de voltaje correspondiente a un barrido anódico y catódico aceptable, en otras palabras obtener potenciales de 300 mv por encima y debajo del potencial de corrosión.

Para poder aplicar un valor de corriente, cualquiera sea este es necesario cambiar el pulsador de modo E y ponerlo en modo I, de esta manera se controlará la corriente y así el valor de corriente aplicado será igual al valor de corriente seleccionado por los rangos multiplicado por el valor de potencial inicial puesto.

El circuito IR de compensación debe estar siempre apagado.

### 2.4.1 Variables a controlar

Para obtener curvas de polarización aplicando el método galvanostático se deben efectuar incrementos de corriente hasta que se logre obtener valores de potencial 300 mv por encima y debajo del potencial de corrosión para que se logre un barrido anódico y catódico aceptable.

Una vez fijada la corriente se debe tomar lecturas cuando el potencial se haya estabilizado, y repetir este proceso hasta lograr un barrido adecuado, además se deben registrar los valores de corriente y potencial respectivo para poder determinar las curvas de polarización.

Al igual que en el método potencioestático se trabajó a temperatura ambiente, no hubo agitación en el electrolito y para cada una de las pruebas la concentración se varió.

El circuito de compensación permaneció apagado.

#### 2.4.2 Curvas obtenidas

Al igual que en el método potencioestático se realizaron curvas a las mismas concentraciones allí indicadas, y sus respectivos gráficos.

valores de corriente y voltaje así como su densidad de corriente de corrosión son los siguientes:

TABLA VII  
 TECNICA GALVANOSTATICA  
 CONCENTRACION 1.5%

Corriente uA	Voltaje mV	Densidad uA/cm <sup>2</sup>
60	-403	10.79
55	-418.2	9.89
50	-460.1	8.99
45	-492.2	8.09
40	-516.3	7.19
35	-542.2	6.29
25	-562	4.49
0.1	-647	0.44
-25	-632	4.5
-35	-651.3	6.29
-40	-676.1	7.19
-45	-712.1	8.02
-50	-731	8.99
-55	-779	9.89
60	-832.2	10.79
-65	-862.1	11.68
-70	-880	12.58
-75	-892	13.48
-80	-916	14.38

TABLA VIII  
 TECNICA GALVANOSTATICA  
 CONCENTRACION 3.5%

Corriente uA	Voltaje mV	Densidad uA/cm <sup>2</sup>
160	-261	28.77
155	-273.2	27.5
150	-296.4	26.87
145	-316.3	26.07
120	-351.3	21.58
110	-372.1	19.78
90	-396.47	16.18
85	-416.2	15.28
75	-438.2	13.48
70	-462.5	12.58
50	-501	8.99
30	-522.3	5.39
5	-649.2	0.86
-35	-782	6.29
-50	-800	8.98
-70	-831.1	12.59
-80	-846.2	14.38
-90	-872.5	16.18
-95	-901.3	17.08
-110	-928.2	19.78
-120	950	21.28
-150	-982.3	26.97

TABLA IX  
 TECNICA GALVANOSTATICA  
 CONCENTRACION 5%

Corriente uA	Voltaje mV	Densidad uA/cm <sup>2</sup>
70	-346	12.18
65	-370	11.68
60	-452.1	10.79
55	-466.4	9.89
50	-502.3	8.99
45	-520	8.09
30	-532	5.39
5	-592	0.89
-40	-653	7.19
-45	-683	8.1
50	-704	9
-55	-725.3	9.87
-60	-746.1	10.78
-65	-802.5	11.67
-70	-900	12.57
-75	-931.2	13.45
-80	-960.3	14.42

TABLA X  
TECNICA GALVANOSTATICA  
CONCENTRACION 7%

Corriente uA	Voltaje mV	Densidad uA/cm <sup>2</sup>
75	-348.3	13.48
70	-368.2	12.58
65	-416	11.68
60	-452	10.79
50	-471.3	8.99
30	-492.5	5.39
10	-525	1.79
5	-593	0.89
-10	-672	1.6
-30	-710	5.41
-50	-725	9
-60	-746	10.71
-70	-801.3	12.4
-75	-850.2	13.2
-80	-881	14.5
-85	-900	16.2
-95	-927.2	17.4
-100	-954	17.8
-115	-976.3	20.61
-120	-997.2	21.52



TABLA XI  
 TECNICA GALVANOSTATICA  
 CONCENTRACION 10%

Corriente uA	Voltaje mV	Densidad uA/cm <sup>2</sup>
90	-402	15.18
85	-416.2	15.28
75	-438.1	13.43
70	-471.2	12.58
65	-498.1	11.68
55	-515.1	9.89
40	-546.1	7.19
30	-568.1	5.39
5	-600	0.89
-5	672.3	6.29
-35	-731	8.1
-45	-742	9.56
-55	-775	11.65
-65	-792	12.52
-70	-825	13.5
-75	-852	16.4
-90	-880	17.89
-100	-900	23.35
-130	-931	24.27
-135	-951	26
-145	-982.4	27.89
-160	-992.2	28.77

TABLA XII  
 TÉCNICA GALVANOSTÁTICA  
 CONCENTRACION 15%

Corriente uA	Voltaje mV	Densidad uA/cm <sup>2</sup>
50	-349.3	8.99
48	-369.2	8.63
47	-400.3	8.45
46	-417.2	8.27
41	-449.3	7.34
40	-462.5	7.19
30	-496.2	5.39
15	-516.3	2.69
5	-596	0.89
-20	-682.3	3.56
-35	-716	6.3
-40	-733.4	7.2
-45	-746.2	8.1
-47	-779.1	8.6
-48	-796.2	8.75
-49	-825	8.81
-50	-849	8.99
-55	-881	9.85
-60	-927.1	10.72
-65	-942.5	11.7

TECNICA GALVANOSTATICA  
 CONCENTRACION CINA 1.5%

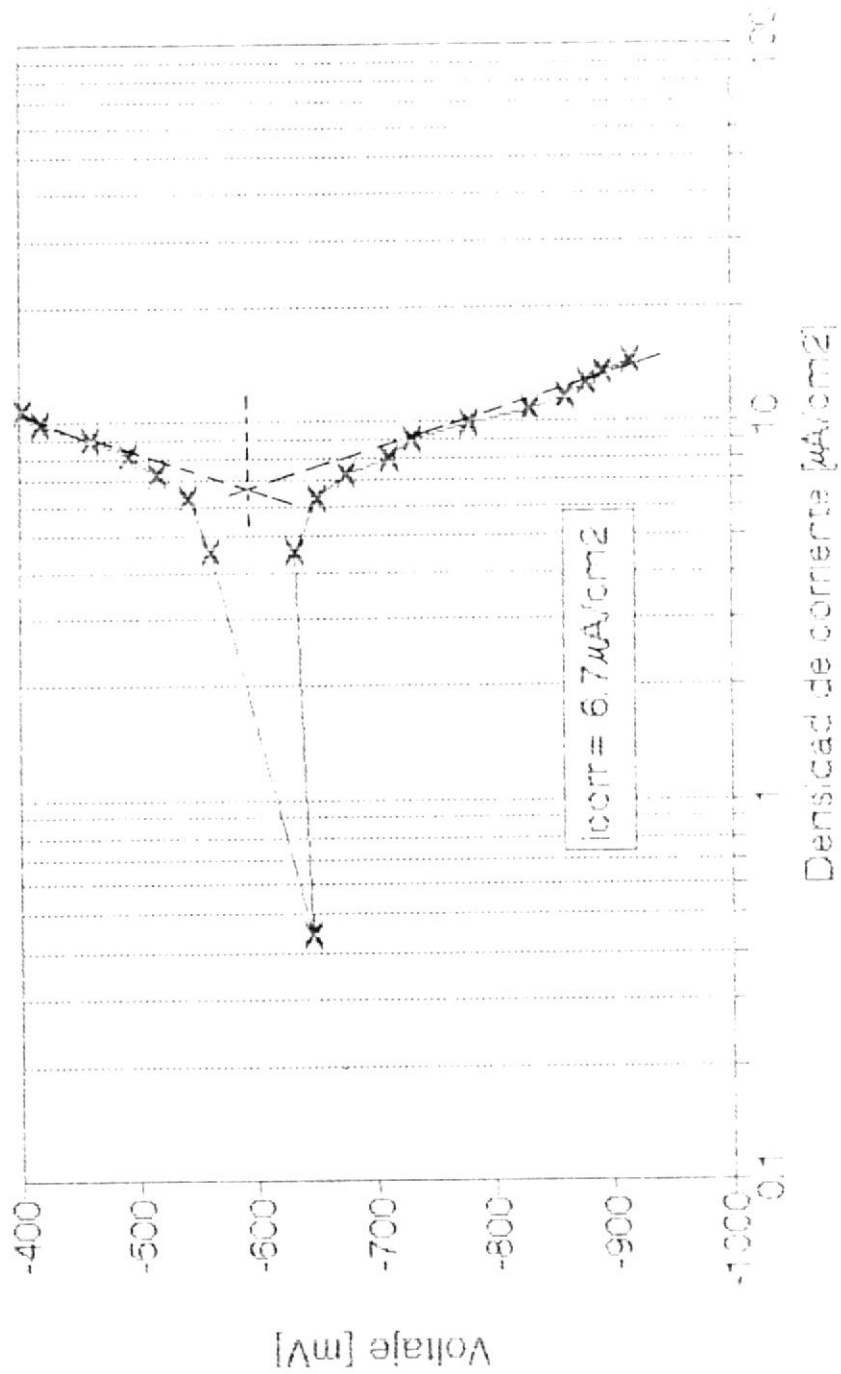


Fig. 25.- Técnica Galvanostática (1.5% CINA)



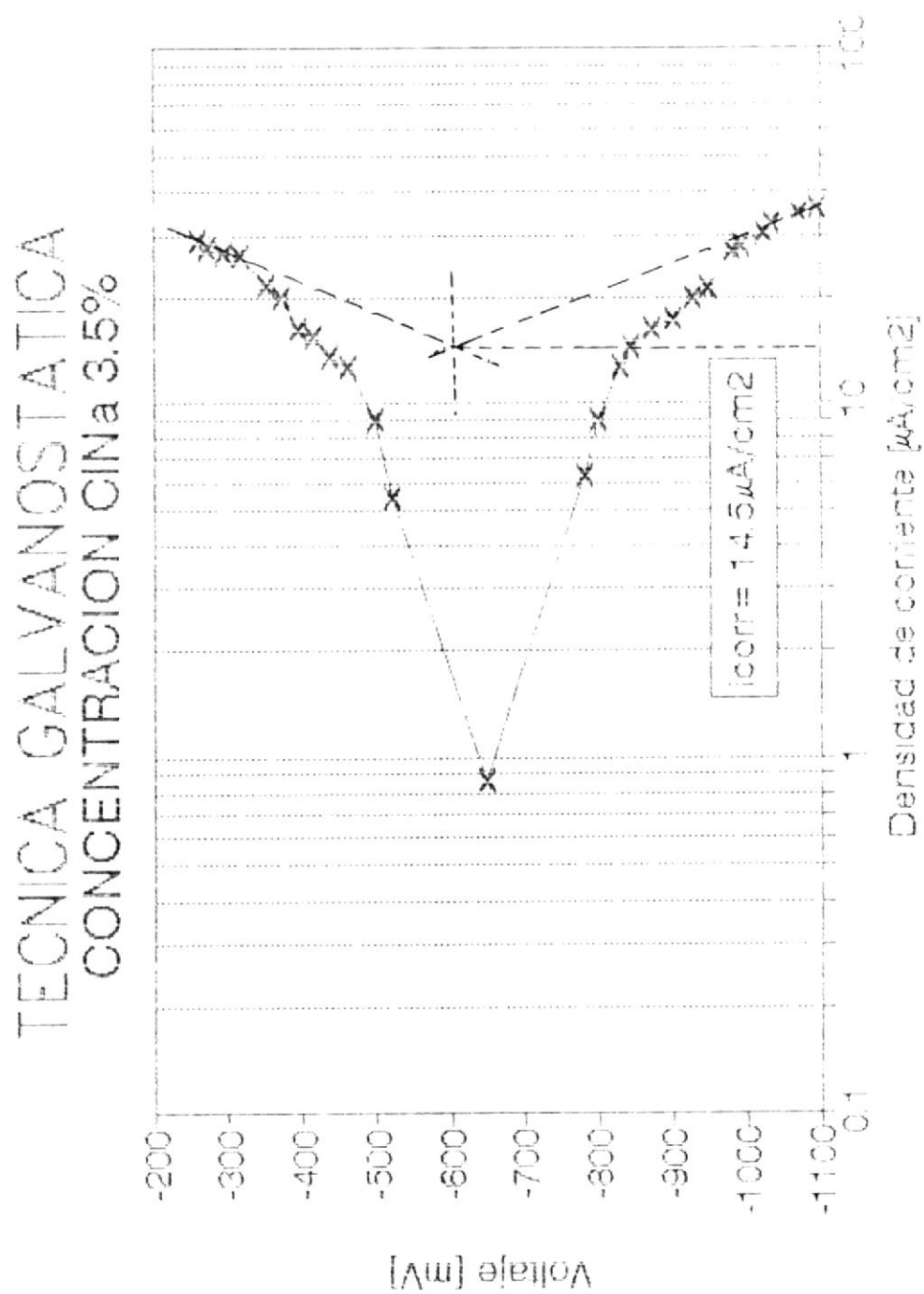


Fig. 26.- Técnica Galvanostática (3.5% CINA)

TECNICA GALVANOSTATICA  
CONCENTRACION CINA 5%

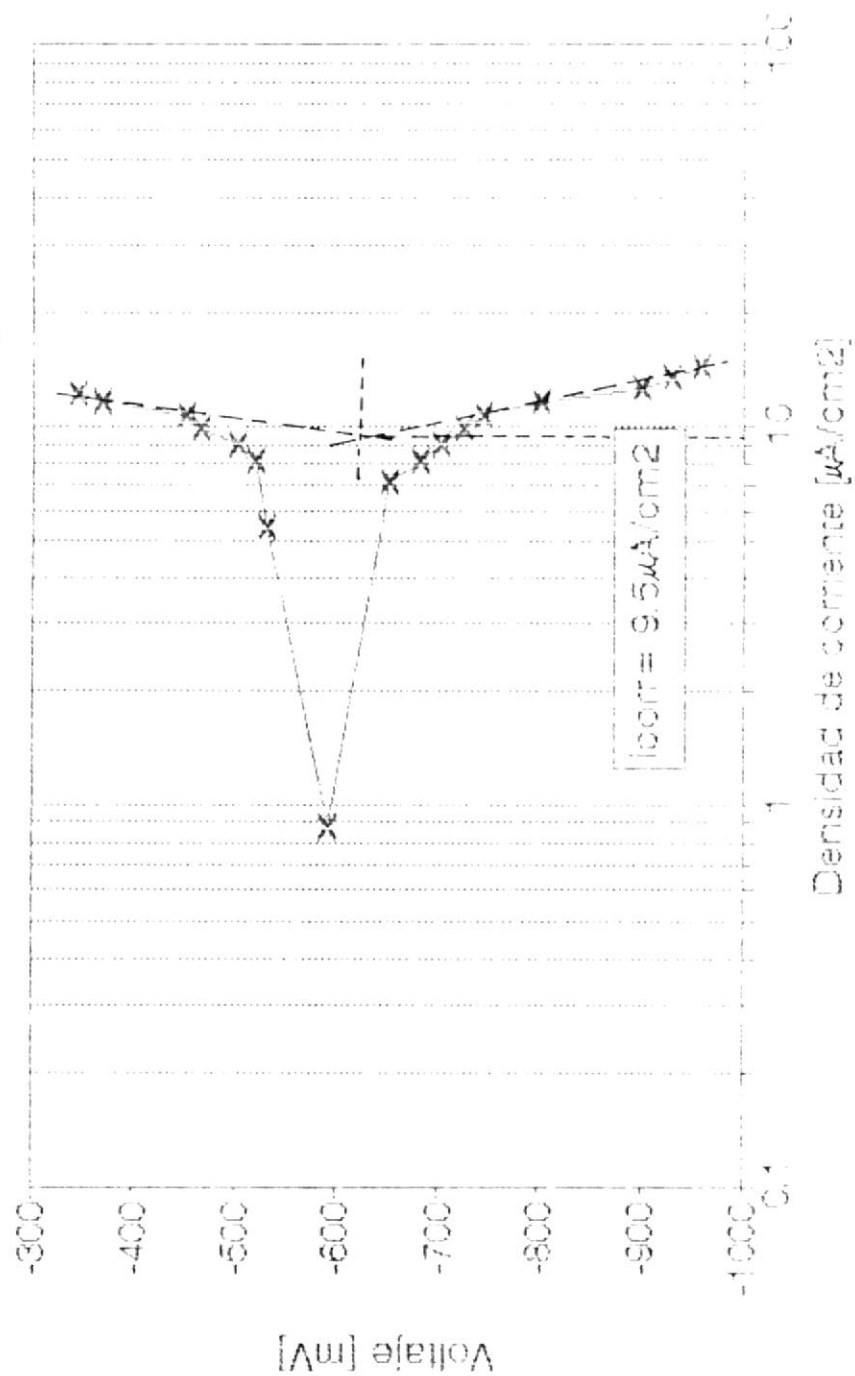


Fig. 27.- Técnica Galvanostática (b) (IIa)

# TECNICA GALVANOSTATICA CONCENTRACION CINA 7%

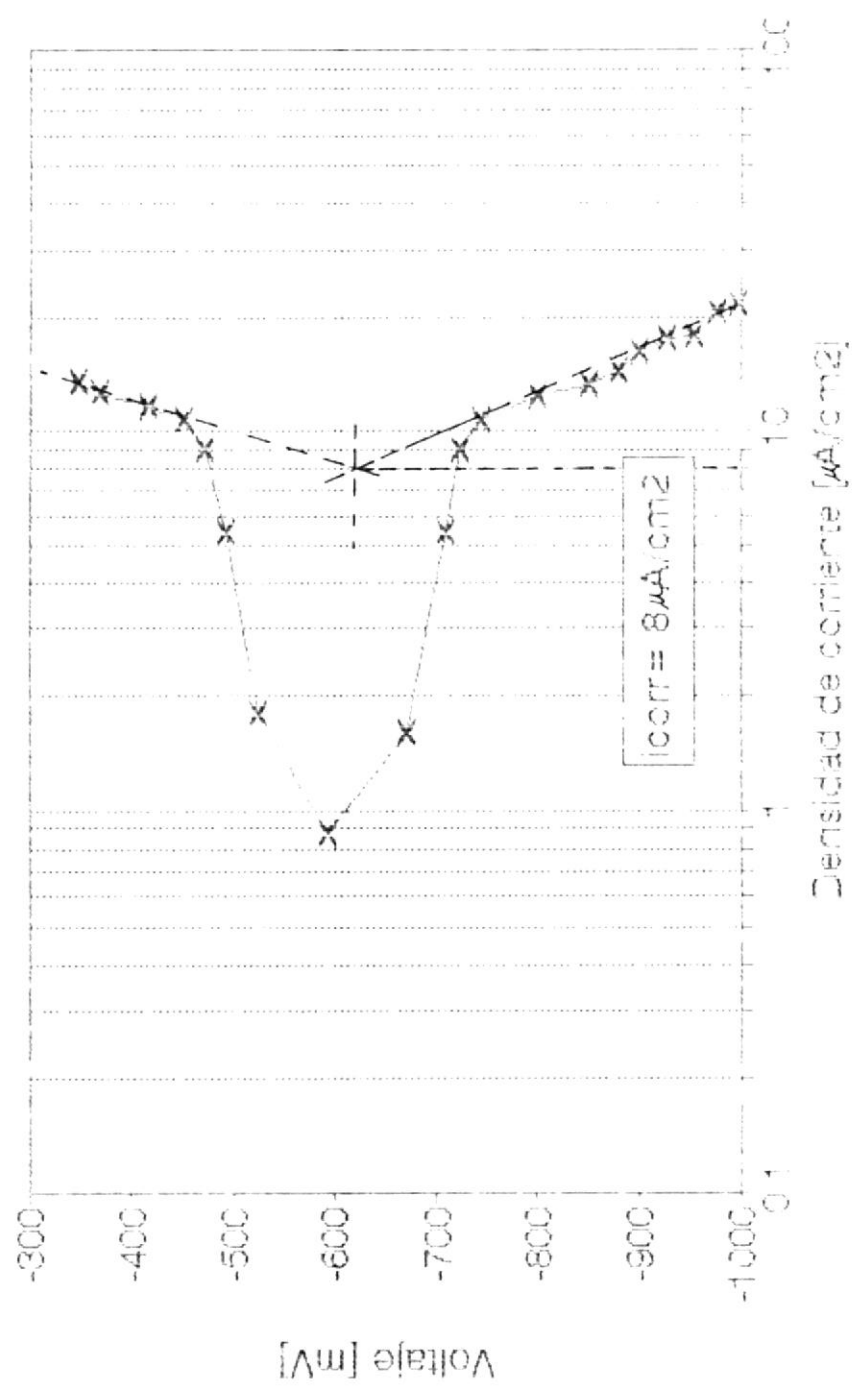


Fig. 23.- Técnica Galvanostática (7% CINA)

TECNICA GALVANOSTATICA  
CONCENTRACION CINA 10%

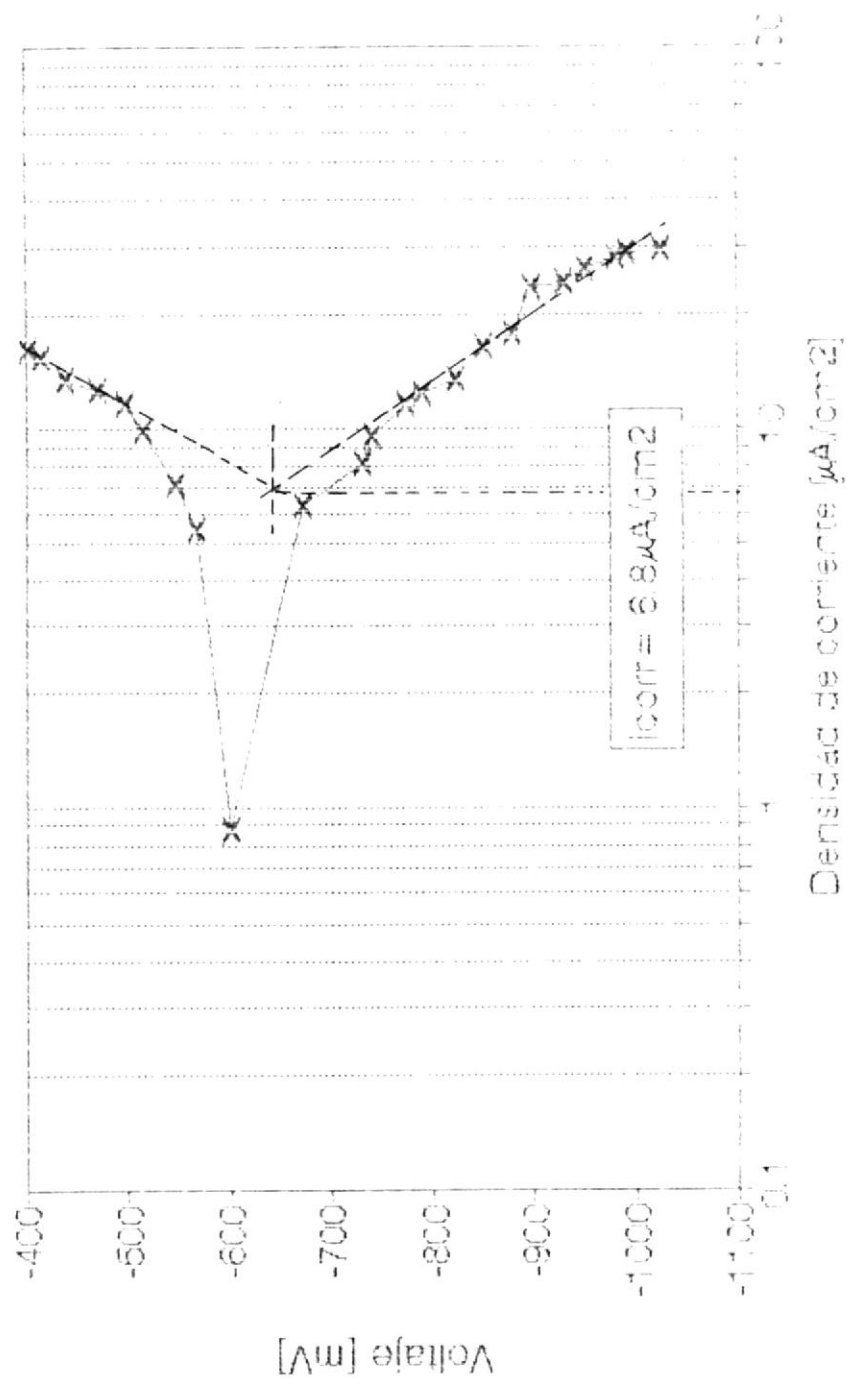


Fig. 29.- Técnica Galvanostática (10% CINA)

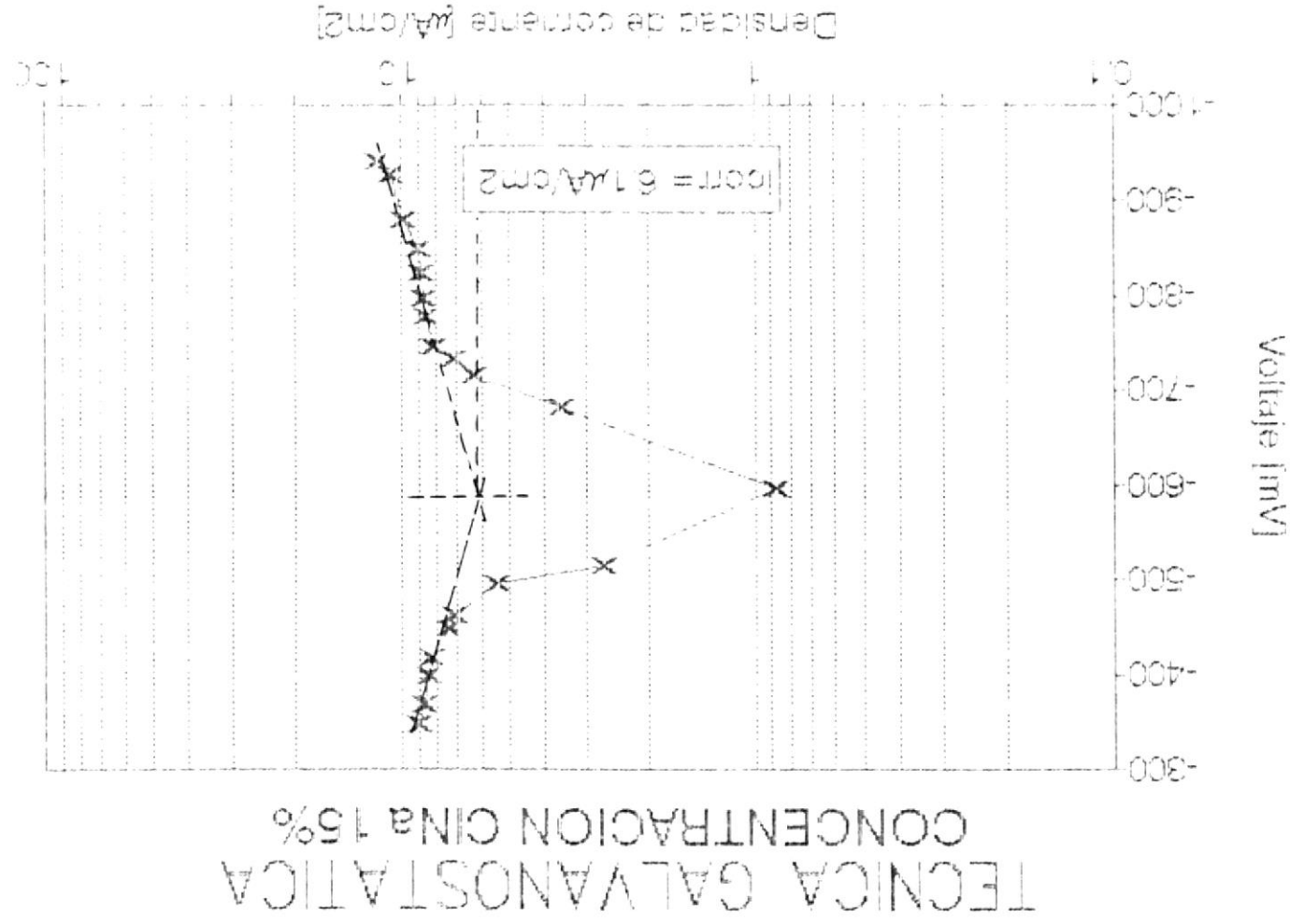


Fig. 30. - Técnica Galvanostática (15% CINA)

## 2.5 METODO POTENCIODINAMICO

Los tres primeros pasos experimentales para efectuar una curva de polarización aplicando este método son iguales a los del método potencioestático, así también como el control del voltaje o potencial hecho en modo E.

La diferencia fundamental radica en el manejo del banco de botones (9) los cuales sirven para controlar esta técnica.

Luego de esto se deben de fijar los respectivos valores de potencial inicial y de potencial final y verificar el modo de control.

Una vez fijado el modo de control en control E (6) se selecciona un rango de corriente adecuado con el banco de botones (8) y también se selecciona la razón de barrido requerida (2).

Del banco de botones (9) se aplasta:

- boton sostenedor (hold) impide que se inicie el barrido.
- el detenedor de barrido (stop AT Ef o Ei)

Una vez que el Potencioestato es conectado al graficador

se debe prender primero el graficador y efectuar los respectivos ajustes en la escala. Luego se debe prender el interruptor que activa el potencióstato y finalmente el pulsador que activa la celda.

Una vez realizado esto se debe presionar del banco (9) el pulsador de arranque (run) y liberar el botón sostenedor (hold) con lo cual se iniciará el proceso.

Después de que el barrido se a efectuado por completo, se debe aplastar del banco (6) el botón de reversa con el cual se obtendrá la curva real, luego se debe apagar el potencióstato para dejar el circuito abierto y que este marque el potencial de equilibrio.

La intersección de la segunda curva catódica con el potencial de equilibrio nos determinan la velocidad de corrosión.

#### 2.5.1 Variables a controlar

Para obtener curvas de polarización aplicando este método se deben aplicar potenciales de barrido iguales a 0.6 voltios/hora según la norma ASTM G5 o también potenciales de barrido de 50 mv/hora si aplicamos el método de Morris y Scarborough.

los valores de potencial y corriente son registrados directamente por el plotter 1000.

Al igual que las otras técnicas las pruebas fueron realizadas sin agitación a temperatura ambiente, y se varió la concentración de sal para cada una de las pruebas.

La velocidad de barrido empleada fue de 1 mV/seg. y el circuito de compensación estuvo apagado.

### 2.5.2 Curvas obtenidas

Al igual que en los otros métodos se obtuvieron gráficos a diferentes concentraciones desde 1.5% hasta 15% . aunque las curvas fueron obtenidas directamente del plotter 1000 hubo necesidad de interpolarlas para poderlas graficar en escala semilogaritmica y aplicar el procedimiento de extrapolación de Tafel para obtener su respectiva densidad de corrosión, debido a que el graficador no tenía dicha escala.

Los gráficos obtenidos del graficador se encuentran en el apéndice, los interpolados, las tablas y resultados se muestran a continuación:

TABLA XIII  
 TECNICA POTENCIODINAMICA  
 CONCENTRACION 1.5%

Voltaje mV	Corriente $\mu\text{A}$	Densidad $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
600	1	0.18
650	30	5.39
680	52	9.35
700	53.2	9.55
730	59.5	10.7
750	62.1	11.16
780	65.1	11.7
800	68.2	12.26
830	71.3	12.82
850	75.2	13.52
880	80.4	14.4
900	84.3	15.16

TABLA XIV  
 TECNICA POTENCIODINAMICA  
 CONCENTRACION 3.5%

Voltaje mV	Corriente $\mu\text{A}$	Densidad $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
-650	-2	0.36
-750	-18	3.23
-780	-38	6.83
800	52	9.35
-830	-75	13.48
-850	83	14.92
-880	-84	15.12
-900	-87.3	15.7
-930	-90.8	16.2
-950	-93.41	16.8

TABLA XV  
TECNICA POTENCIODINAMICA  
CONCENTRACION 5%

Voltaje mV	Corriente $\mu\text{A}$	Densidad $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
-650	-40	7.37
-700	-56	10
-750	-65	11.6
-780	-69	12.4
-800	-72	12.9
-850	-74	13.3
-880	-79	14.2
-900	-81	14.5
-930	-83	14.9
-950	-84	15.1

TABLA XVI  
TECNICA POTENCIODINAMICA  
CONCENTRACION 7%

Voltaje mV	Corriente $\mu\text{A}$	Densidad $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
-650	-2	0.35
-680	-11	1.97
-700	-26	4.67
-730	-49	8.81
-750	-60	10.79
-780	-71.3	12.82
-800	-72	12.94
-850	-76	13.66
-880	-81.2	14.6
-900	-86	15.46
-950	-96	17.26

TABLA XVII  
TECNICA POTENCIODINAMICA  
CONCENTRACION 10%

Voltaje mV	Corriente $\mu\text{A}$	Densidad $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
-650	-1	0.18
-680	-3	1.43
-700	-16.6	3
-750	-50	8.9
-780	-58	12.4
-800	78.9	14.2
-850	95.6	17.2
-880	108.4	19.5
-900	118.4	21.3
-930	-135	24.2
-950	-146	26.25

TABLA XVIII  
TECNICA POTENCIODINAMICA  
CONCENTRACION 15%

Voltaje mV	Corriente $\mu\text{A}$	Densidad $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
-650	-9	1.61
-680	22	3.95
-700	-35	6.29
-750	46	8.2
-780	-51	9.17
-800	-54	9.71
-830	-57	10.25
-850	-60	10.79
-880	-62	11.14
-900	-64	11.5
-930	-67	12.2
-950	-71	12.7

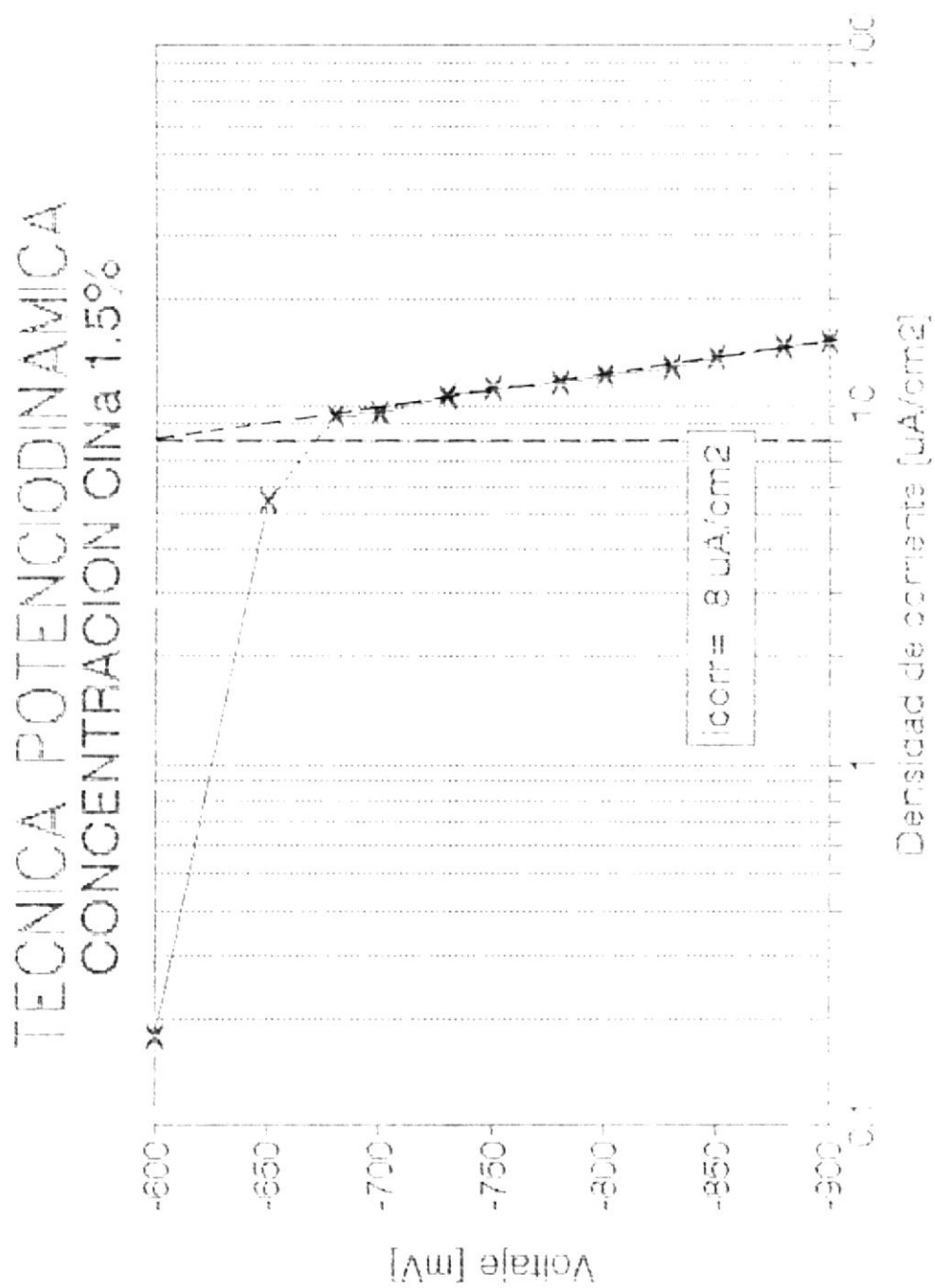


Fig. 31.- Técnica Potenciodinámica (interp 1.5% CINA)

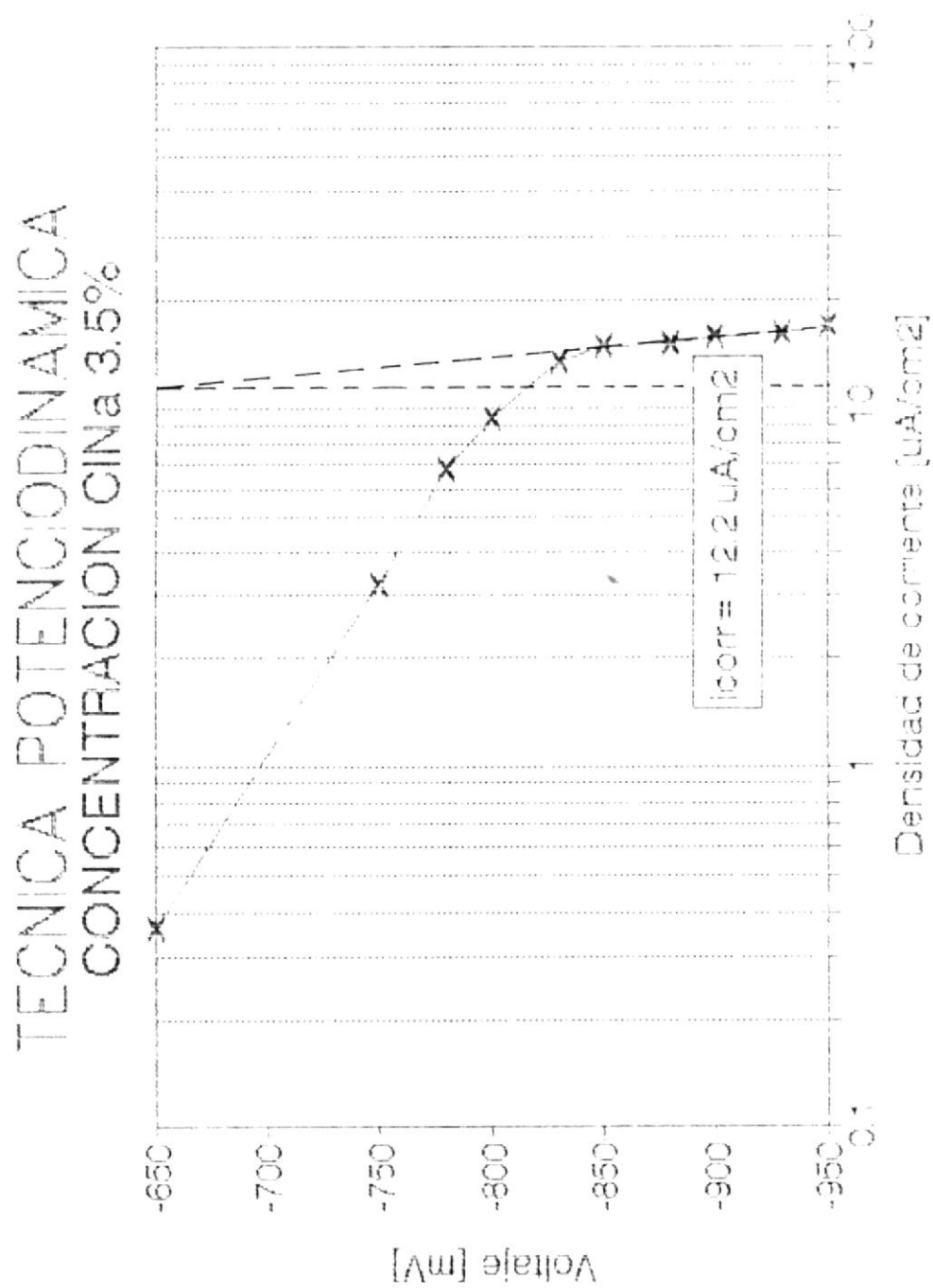


Fig. 33.- Técnica Potenciodinámica (interp 3.5% CINA)

# TECNICA POTENCIODINAMICA CONCENTRACION CINA 5%

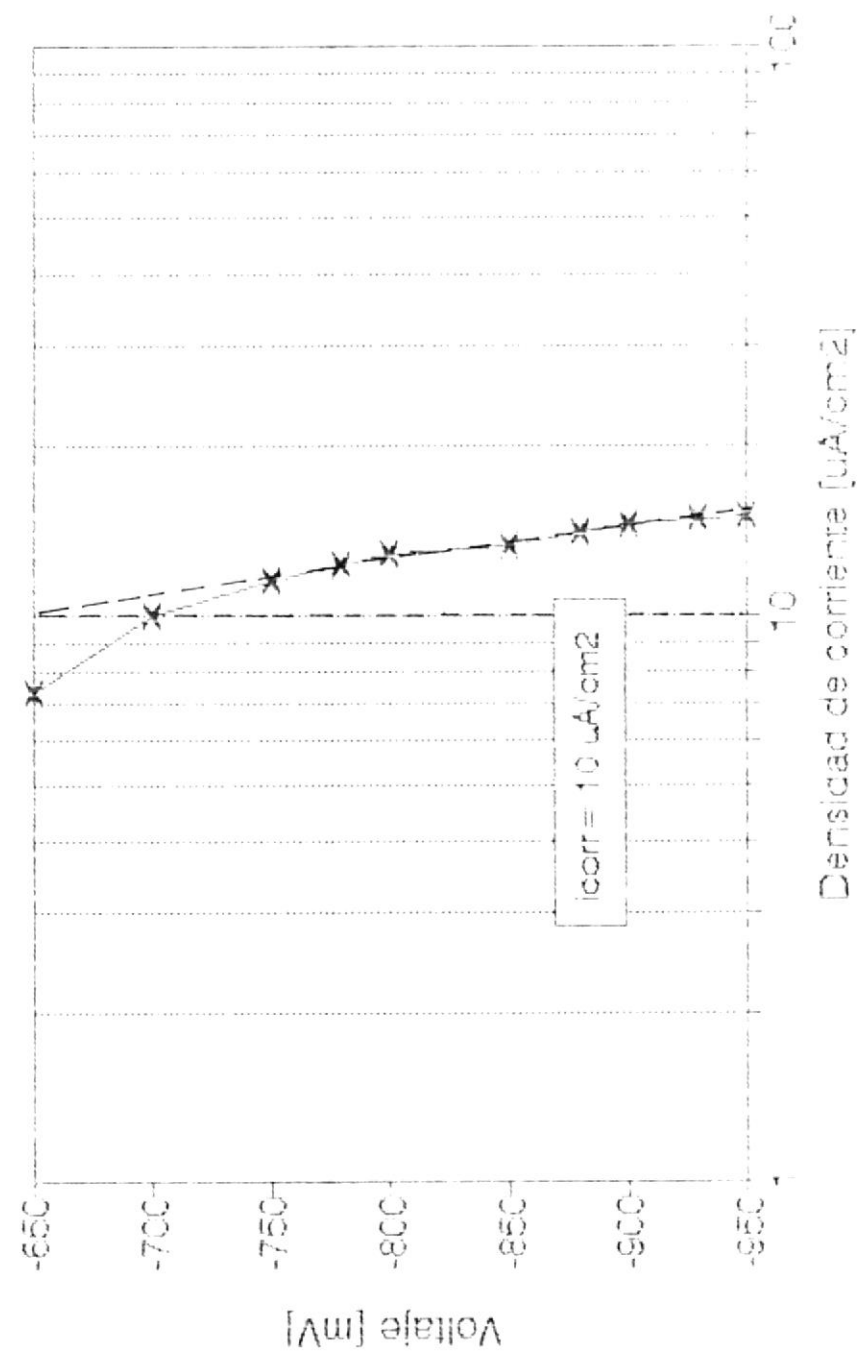


Fig. 33.- Técnica Potenciodinámica (interp 5% CINA)

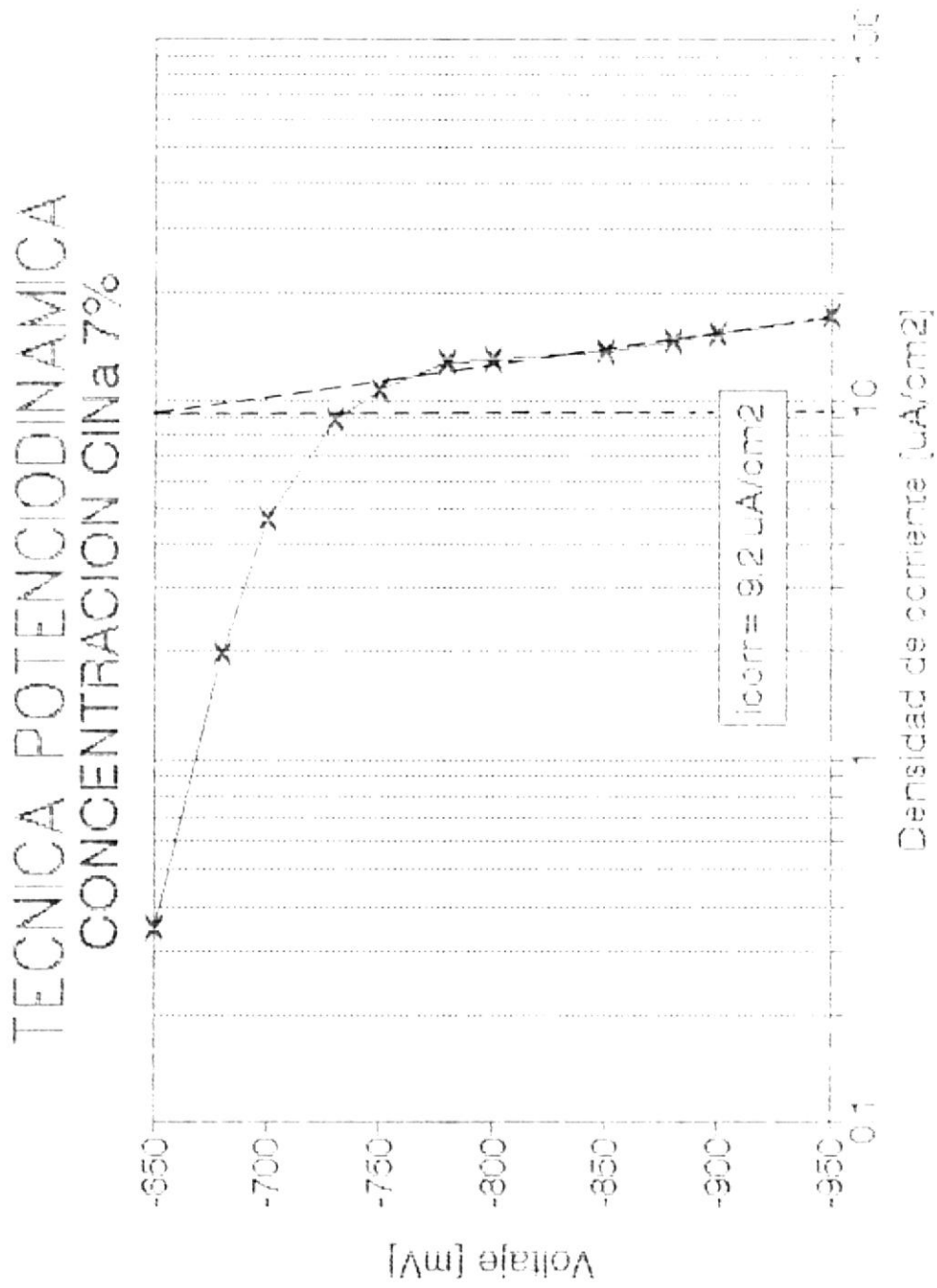


Fig. 34.- Técnica Potenciodinámica (interp 7% ClNa)

TECNICA POTENCIODINAMICA  
CONCENTRACION CINA 10%

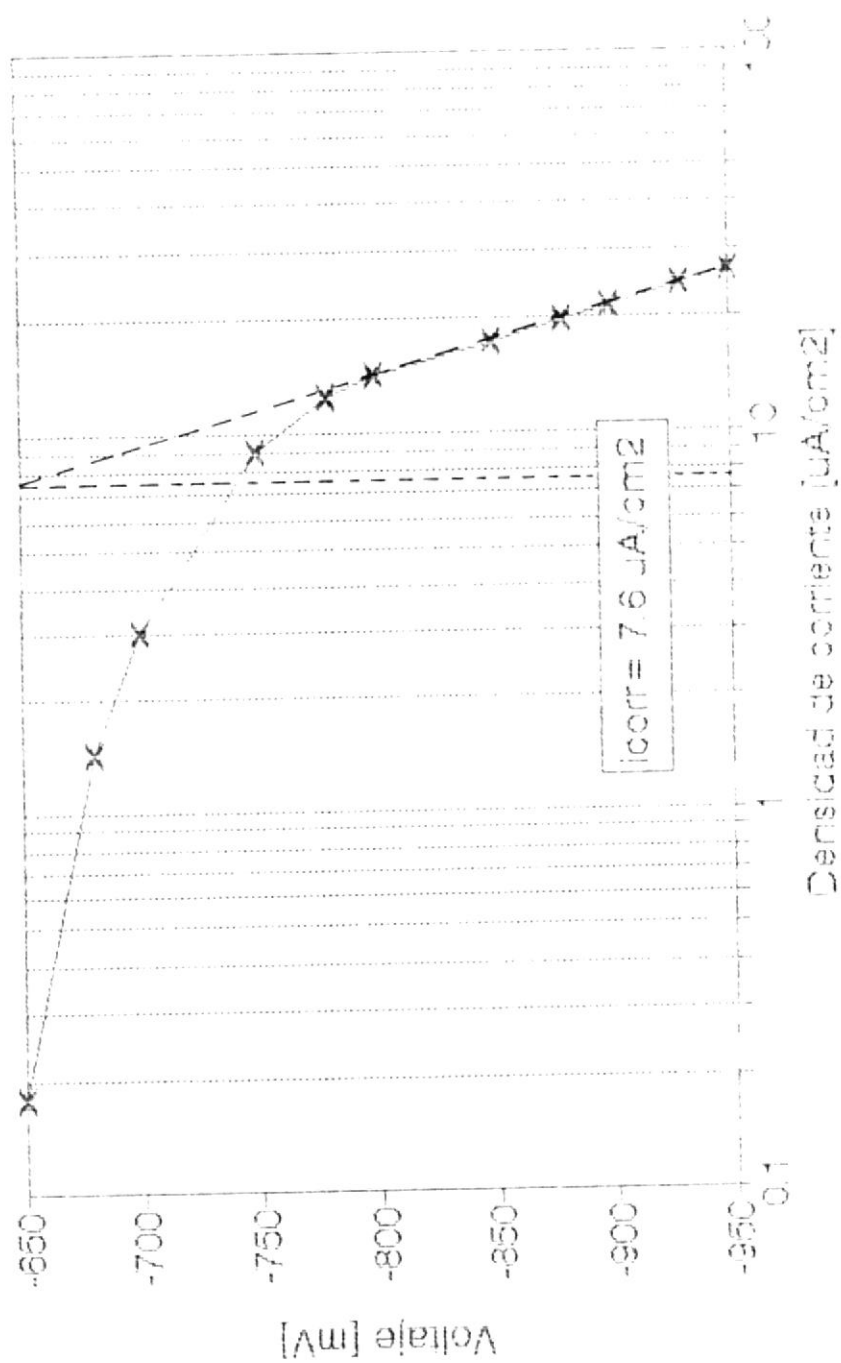


Fig. 35.- Técnica Potenciodinámica (interp 10% CINA)

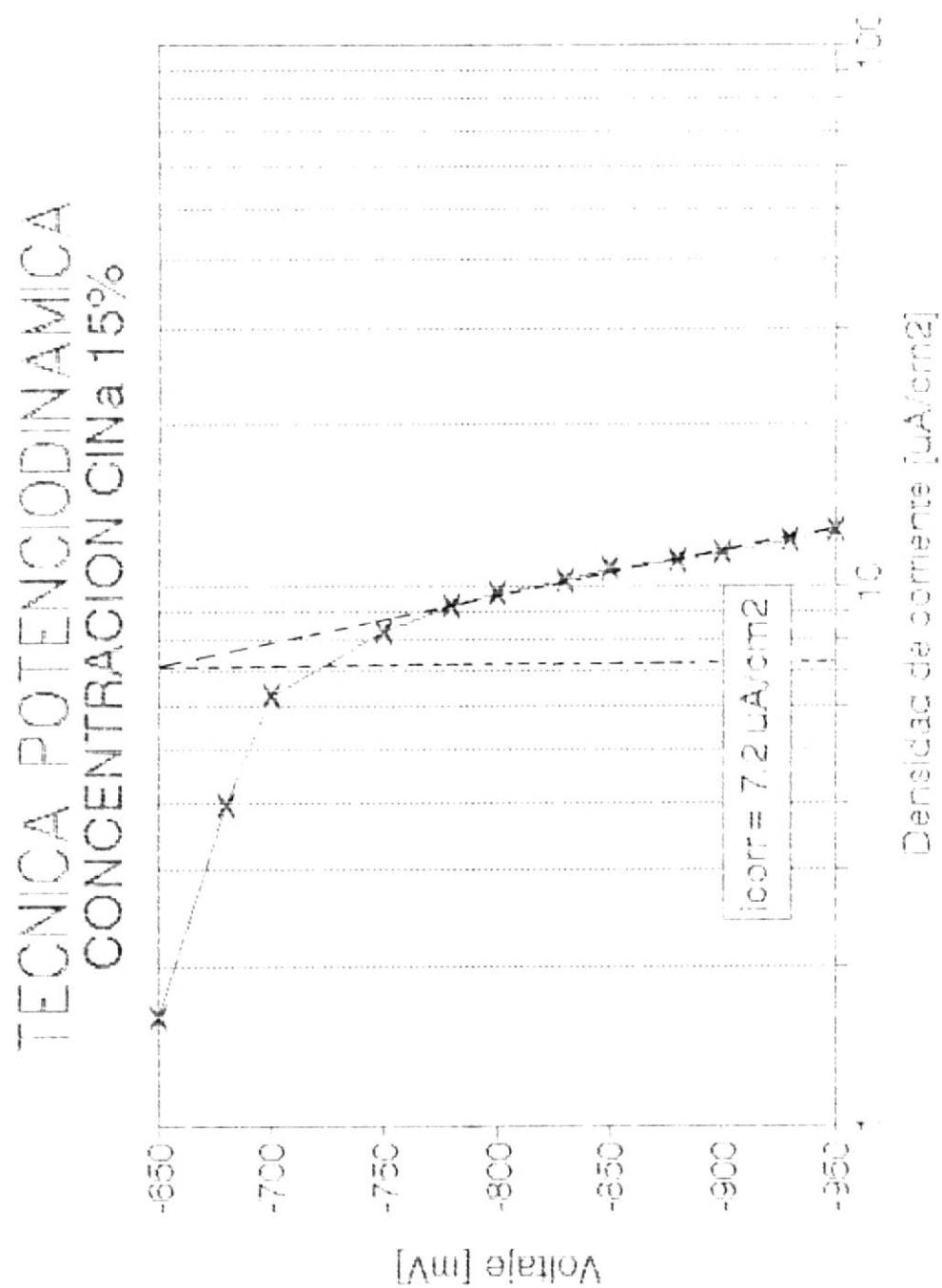


Fig. 36.- Técnica Potenciodinámica (interp 15% CINA)

## 2.6 METODO DE POLARIZACION LINEAL.

Al igual que el método potenciodinámico se debe aplicar una rampa de voltaje pero con una velocidad de barrido sumamente pequeña, aproximadamente 0.2 mv·seg.

Debido a que la variación de la corriente con respecto al voltaje debe ser lineal (resistencia de polarización), el potencial inicial y el potencial final con respecto al potencial de equilibrio no debe exceder los 25 milivoltios.

Una velocidad de barrido pequeña nos proporcionará mayor exactitud en nuestras curvas de polarización.

A diferencia del método potenciodinámico no se debe reversar el barrido, y una vez que este acabe se debe dar por terminada la prueba.

Este método requiere la ayuda de un gráfico de Tafel para poder determinar sus respectivos coeficientes anódicos y catódicos y así poder determinar la respectiva velocidad de corrosión.

### 2.6.1 Variables a controlar

Los parámetros a ser tomados en cuenta son la

velocidad de barrido es decir la variación de potencial con respecto al tiempo, cabe recordar que la velocidad de barrido debe de ser pequeña.

Los respectivos valores de potencial y corriente fueron graficados directamente.

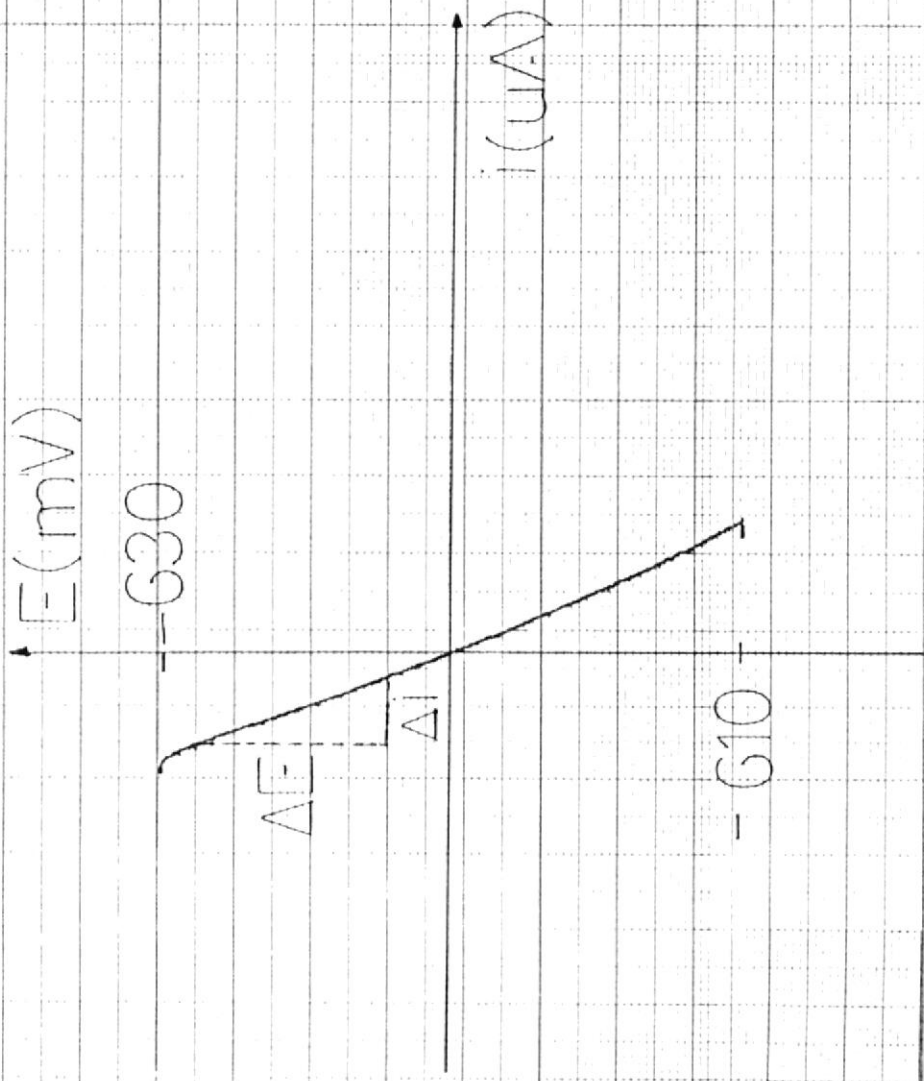
La temperatura se conservó constante, no hubo agitación en el electrolito, y al igual que en todas las otras técnicas se realizaron curvas a diferentes concentraciones de ClHa desde 1.5% hasta 15%.

#### 2.6.2 Curvas obtenidas

Para poder determinar el valor de la velocidad de corrosión necesitamos la ayuda de un gráfico de tafel el cual debe ser realizado en un graficador semilogaritmico, debido a la falta del mismo se asumieron para los coeficientes de tafel valores desde 0.05-0.08 Voltios/decada.

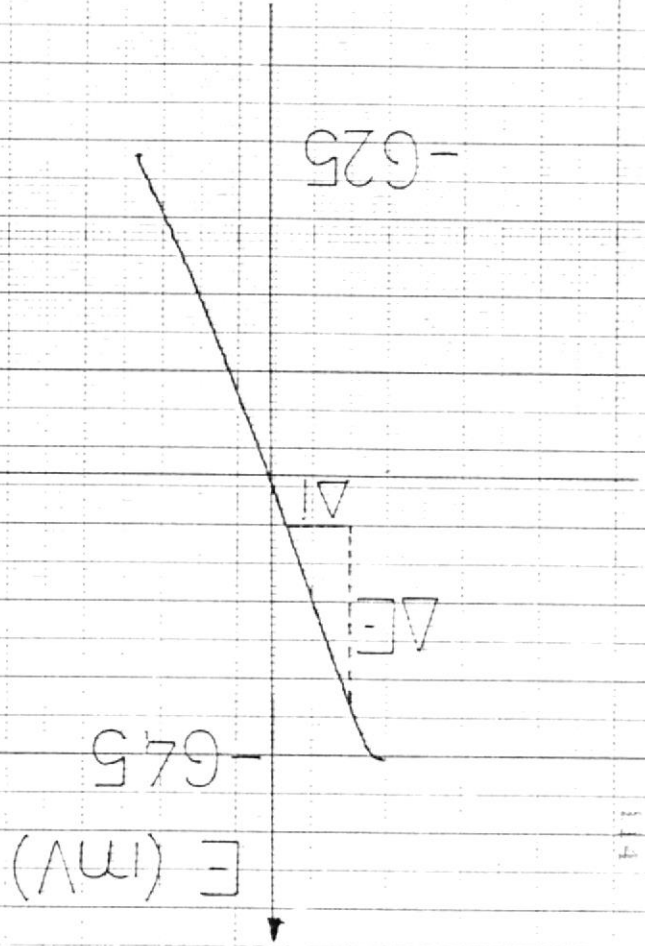
Dichos datos fueron tomados del libro de corrosión del Ing Gustavo Vila Casado.(1)

Los gráficos obtenidos mediante la aplicación de esta técnica son los siguientes:



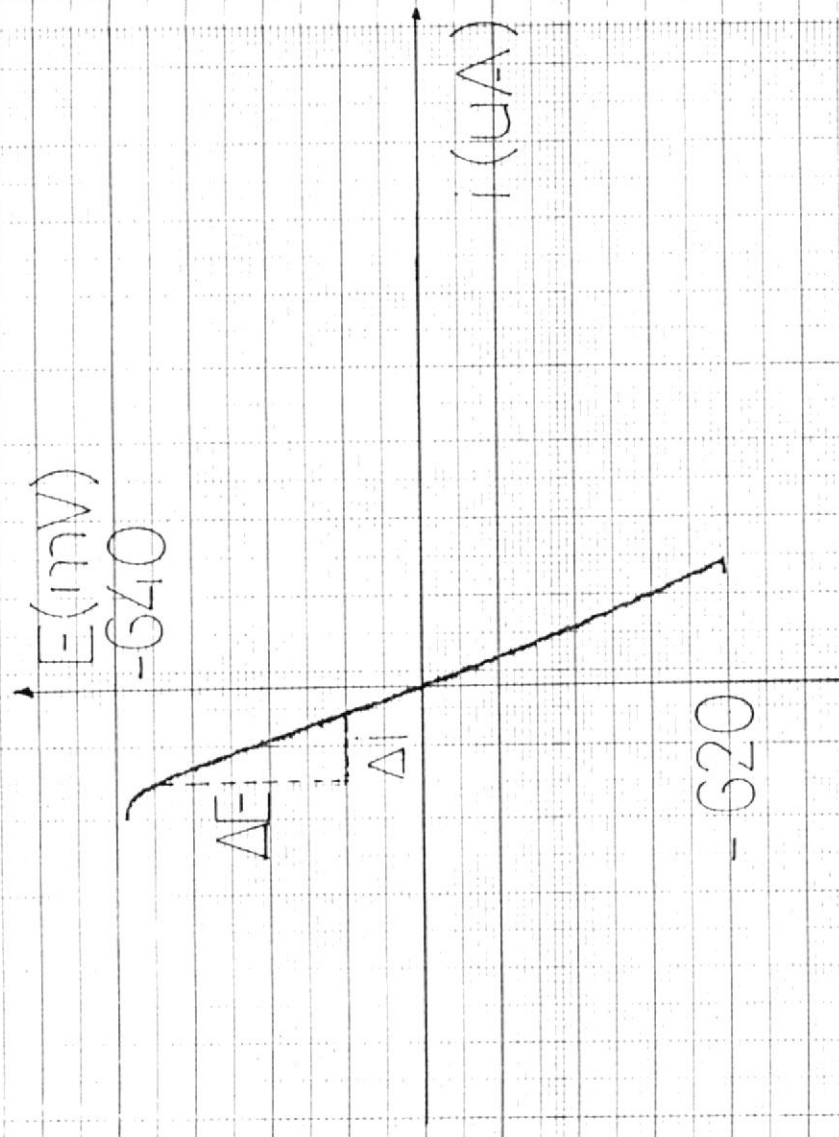
ESCALA(i) 1:25  
 (E) 1:25

Fig. 37. Técnica Polarización Lineal (1.5% ClNa)



ESCALA (!) 1:25  
 (E) 1:25

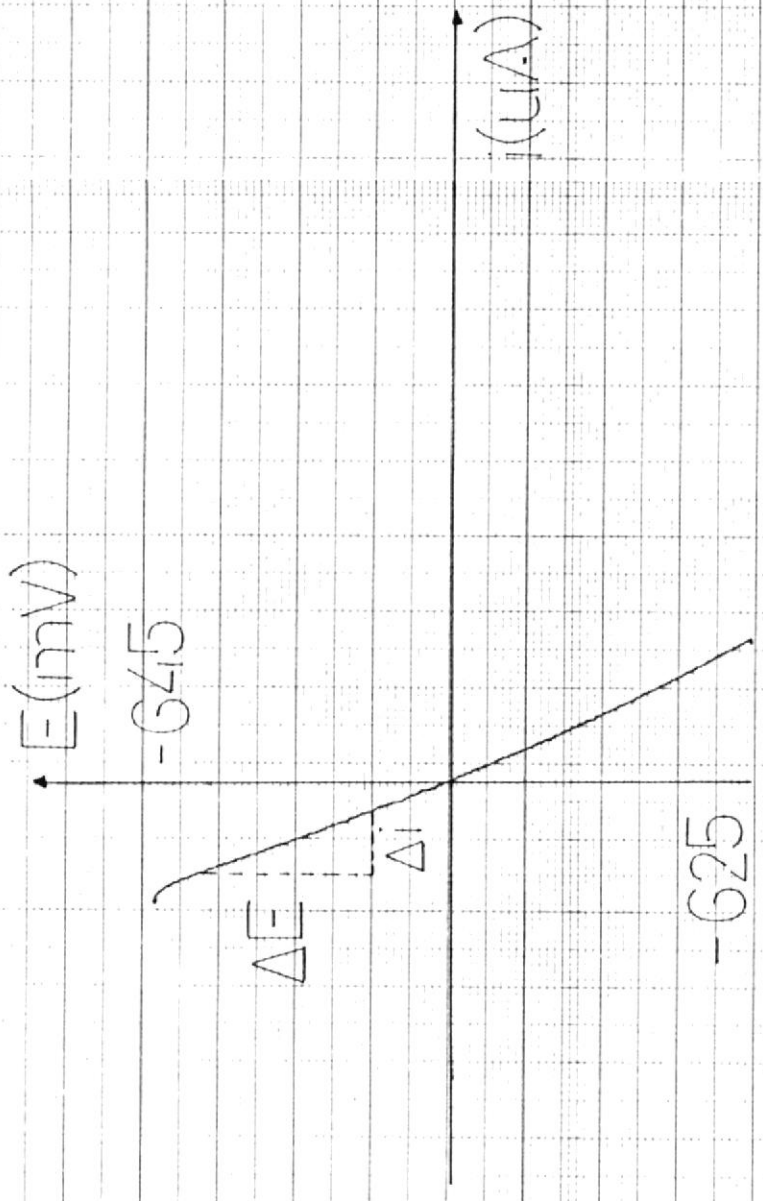
$E$  (mV) vs  $i$  (uA)  $\alpha$   $v_a$  25% Polarization Linear



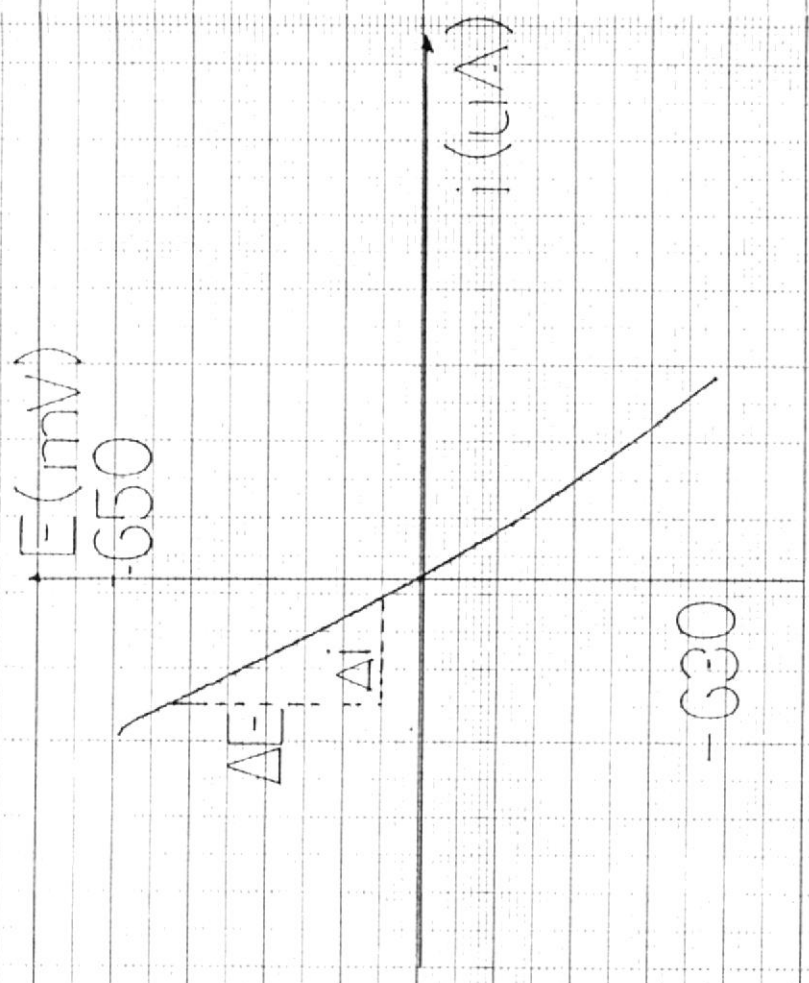
ESCALA (I) 1:25

(E) 1:2,5

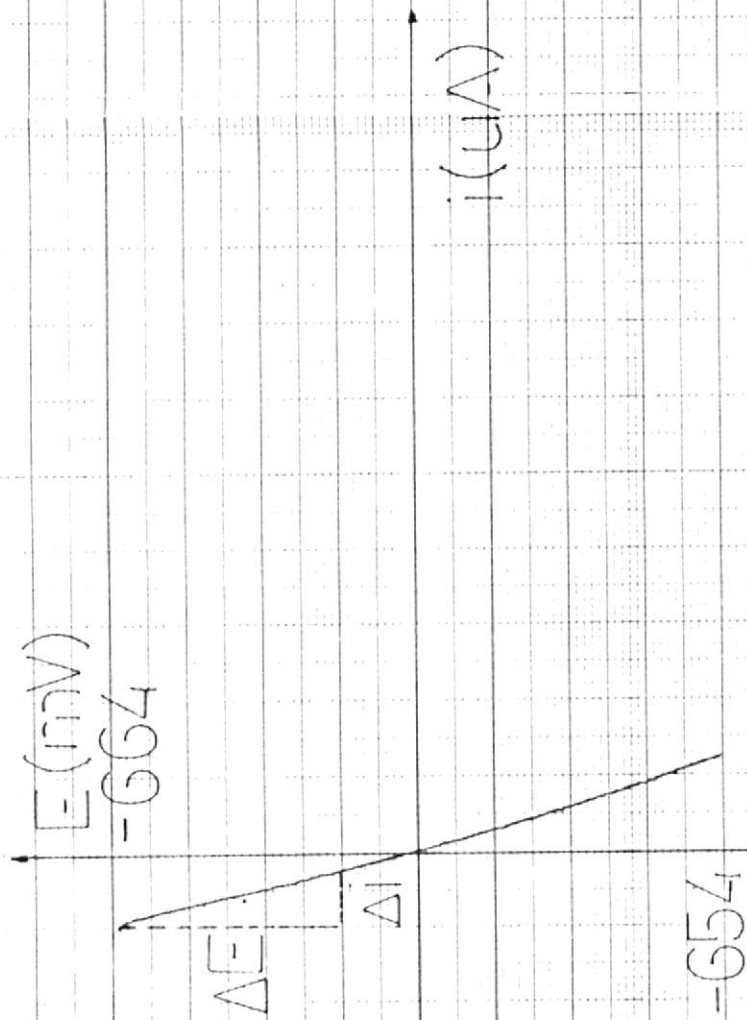




ESCALA(I) 1:25  
(E) 1:25



ESCALA(i) 1:25  
(E) 1:25



ESCALA (I) 1:25  
 (E) 1:25

## CAPITULO III

### DISCUSION DE RESULTADOS

#### 3.1 EVALUACION DE LA VELOCIDAD DE CORROSION EN EL MATERIAL EMPLEADO.

Para obtener la velocidad de corrosión de las probetas a las cuales se aplicó el método potencioestático se debe utilizar la ec.9 de la sección 1.4.1 en la cual se explica el procedimiento matemático.

Ejemplo de cálculo para la determinación de la velocidad de corrosión en las probetas que se aplicó el método potencioestático:

Material: acero estructural 1008

Densidad: 7.8 g/cm<sup>3</sup>

Concentración: 1.5% ClNa

Area: 5.56 cm<sup>2</sup>

$i_{corr}$ : 7.2  $\mu$ A/cm<sup>2</sup> (determinada mediante extrapolación de Tafel, ver Fig. No19)

Peso molecular: 55.8 g

Electrones transferidos: 2

Los otros resultados se muestran en la tabla XX .

$$V_{\text{corr}} = 3.09 \text{ MPY}$$

$$V_{\text{corr}} = 0.129 \times 6.7 \times 55.8 / 7.8 \times 2$$

$$i_{\text{corr}} = 6.7 \text{ uA/cm}^2 \text{ (ver FIG. No25)}$$

Concentración: 1.5%

el método galvanostático:

velocidad de corrosión en las probetas que se aplicó

Ejemplo de cálculo para la determinación de la

igualmente hacemos uso de la ec.9

a las cuales se les aplicó el método galvanostático

Para obtener la velocidad de corrosión en las probetas

Los demás resultados se muestran en la tabla XIX .

$$V_{\text{corr}} = 3.32 \text{ MPY}$$

$$V_{\text{corr}} = 0.129 \times 7.2 \times 55.8 / 7.8 \times 2$$

$$V_{\text{corr}} = 0.129 \times i_{\text{corr}} \times M / \rho \times 2$$

Al igual que en los dos métodos anteriores, para el método potenciodinámico también se usa la ec.9.

Ejemplo de cálculo para la obtención de la velocidad de corrosión en las probetas a las cuales se aplicó el método potenciodinámico:

Concentración: 1.5%

$i_{corr}$ : 8  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

$$V_{corr} = 0.129 \times 8 \times 55.8 \div 7.8 \times 2$$

$V_{corr} = 3.69 \text{ MPY}$
-------------------------------

Los demás resultados se muestran en la tabla XXI.

Por otro lado para el obtener la velocidad de corrosión en las probetas a las cuales se aplicó el método de polarización lineal además de ayudarnos de la ec.9, debemos utilizar también la ec. 10 para determinar la densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ), y de la ec.12 para determinar la resistencia de polarización.

Debemos recordar que el coeficiente de Tafel debió ser asumido como fue indicado anteriormente (sección 2.6.2) debido a que el graficador usado no era logarítmico.

Ejemplo de cálculo de la velocidad de corrosión en las probetas a las cuales se aplicó el método de polarización lineal:

Concentración: 7%

coeficientes de tafel ( $b_a, b_c$ ): 0.05 V/decada

$$R_p = \Delta E / \Delta I$$

$$R_p = 10 / 45$$

$$R_p = 0.22 \text{ ohmios}$$

$$I_{corr} = b_a \cdot b_c \cdot I / 2.3 \cdot (b_a + b_c) \cdot R$$

$$I_{corr} = 0.05 \times 0.05 \times 45 / 2.3 \times (0.05 + 0.05) \times 10$$

$$I_{corr} = 0.048 \text{ A}$$

$$i_{corr} = I_{corr} / \text{Area}$$

$$i_{corr} = 8.79 \text{ uA/cm}^2$$

$$V_{corr} = 0.129 \cdot i_{corr} \cdot M / d \cdot Z$$

$$V_{corr} = 0.129 \times 8.79 \times 55.8 / 7.8 \times 2$$

$V_{corr} = 4.05 \text{ MPY}$
-------------------------------

TABLA XIX  
 RESULTADOS DE TÉCNICA  
 POTENCIOSTÁTICA

Concentra	$i_{corr}$	$V_{corr}$
ClNa %	$\mu A/cm^2$	MPY
1.5	7.2	3.32
3.5	16.2	7.46
5	9.8	4.52
7	8.9	4.1
10	7	3.22
15	6.3	2.9

TABLA XX  
 RESULTADOS DE TÉCNICA  
 GALVANOSTÁTICA

Concentra	$i_{corr}$	$V_{corr}$
ClNa %	$\mu A/cm^2$	MPY
1.5	6.7	3.09
3.5	14.5	6.69
5	9.5	4.38
7	8	3.69
10	6.8	3.13
15	6.1	2.84

TABLA XXI  
 RESULTADOS DE TÉCNICA  
 POTENCIODINÁMICA

Concentra	$i_{corr}$	$V_{corr}$
ClNa %	$\mu\text{A}/\text{cm}^2$	MPY
1.5	8	3.69
3.5	12.2	5.62
5	10	4.6
7	9.2	4.2
10	7.6	3.5
15	7.2	3.2

TABLA XXII  
 RESULTADOS DE TÉCNICA  
 POLARIZACIÓN LINEAL

Concentra	$R_p$	$i_{corr}$	$V_{corr}$
ClNa %	ohmios	$\mu\text{A}/\text{cm}^2$	MPY
1.5	0.27	7.05	3.25
3.5	0.15	12	5.47
5	0.2	9.77	4.49
7	0.22	8.79	4.05
10	0.3	6.51	3
15	0.4	4.88	2.25

Los otros resultados se muestran en la tabla XXIII.

### 3.2 ANALISIS DE LOS DIAGRAMAS MPY vs CONCENTRACION DEL ELECTROLITO.

Antes de analizar los diagramas MPY vs CONCENTRACION del electrolito es necesario indicar que la corrosión en un medio acuoso, no solamente esta influenciada por el grado de salinidad de la misma, sino también por otros factores, tales como el PH de la solución, temperatura, esfuerzos residuales en el material, profundidad a la cual este expuesta el metal, la velocidad del fluido, la contaminación, incrustaciones biológicas, etc.

En nuestro estudio, se analizó la velocidad de corrosión y la variación de la misma en función de la concentración de ClNa en el electrolito, la cual fue determinada utilizando cuatro técnicas electroquímicas diferentes.

Al observar el gráfico MPY vs CONCENTRACION (Fig. No43) obtenido mediante el método potencioestático, podemos darnos cuenta que el valor máximo de velocidad de corrosión fue de 7.5 MPY el cual fue obtenido a una concentración del 3.5% ClNa, que es similar a la concentración que tiene el agua de mar, aunque no con

todos sus componentes.

El valor de velocidad de corrosión mínimo fue de 2.9 MPY y se obtuvo a una concentración del 15% de ClNa.

Para el gráfico MPY vs CONCENTRACION (Fig. No44) obtenido mediante el método galvanostático se observa que el máximo valor de corrosión obtenido fue 6.69 MPY y fue obtenido a una concentración del 3.5% ClNa y el mínimo valor fue de 2.8 MPY al 15%.

En los gráficos MPY vs CONCENTRACION (Fig. No45 y 46) practicamente podemos apreciar valores semejantes.

De esto podemos deducir que la velocidad de corrosión en un material es independiente de la técnica electroquímica que se utilice para determinarla.

Por otro lado si se comienza a incrementar la concentración a partir del 3.5% de ClNa la velocidad de corrosión empezará a disminuir, esto se debe a que la transportación iónica disminuye a medida que se satura la solución.

Por el contrario si la concentración es mas baja de 3.5% , la transportación iónica se vuelve insuficiente.

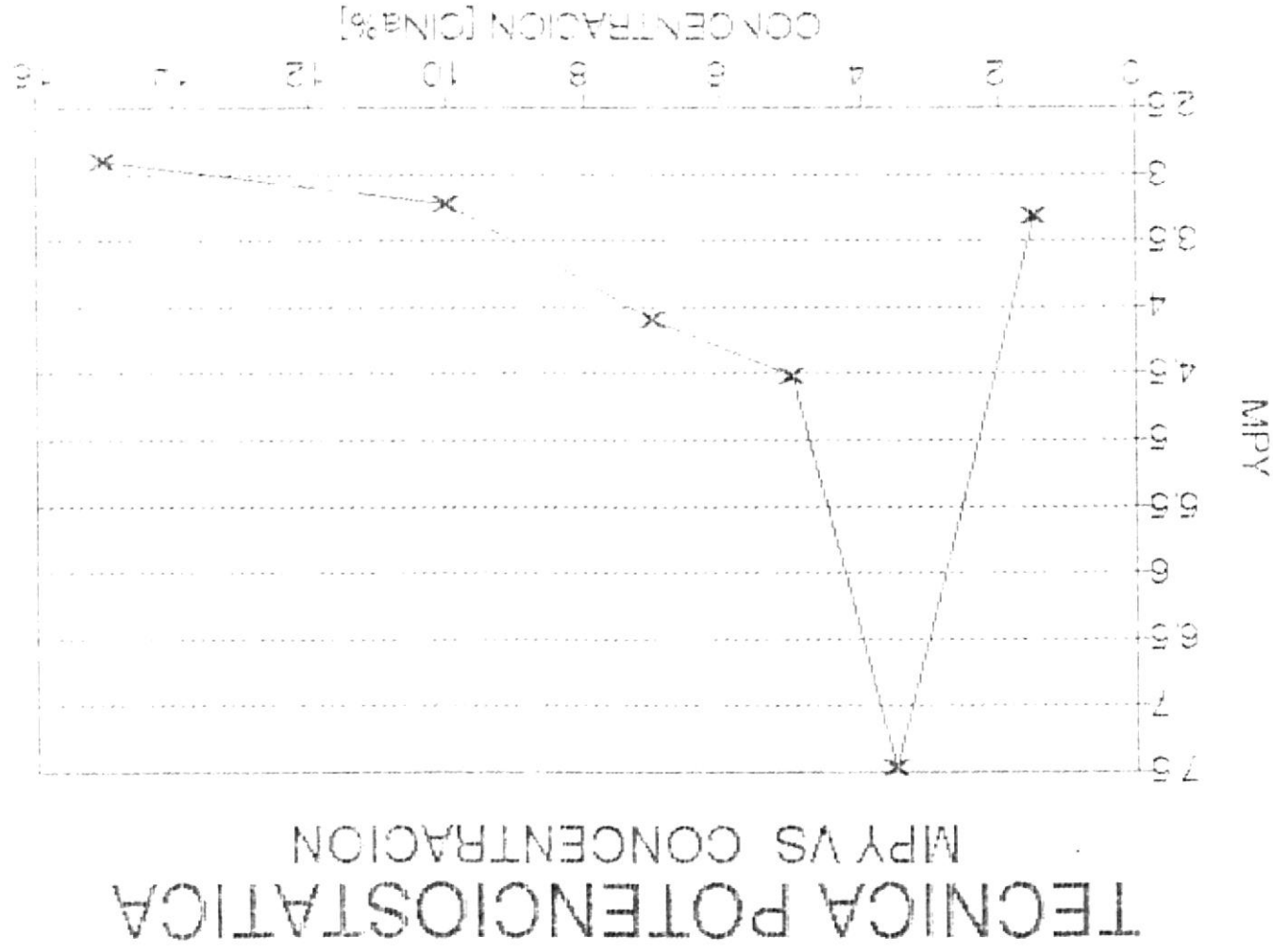


Fig. 43.- Diagrama MPY vs Concentración (Tec. Pot.)

# TECNICA GALVANOSTATICA

## MPY VS CONCENTRACION

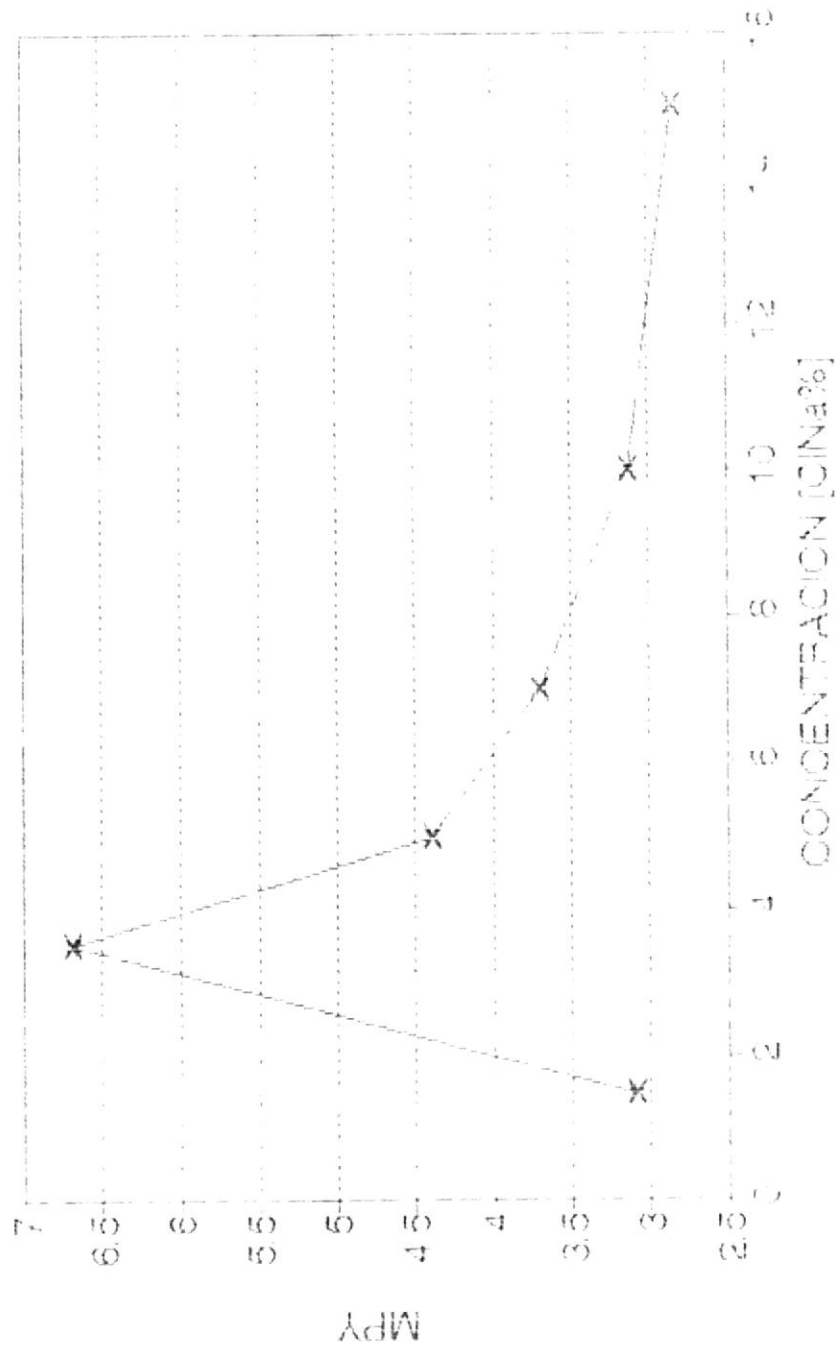


Fig. 4.- Diagrama MPY vs Concentración (Tec. Galv.)

# TECNICA POTENCIODINAMICA

## MPY VS CONCENTRACION

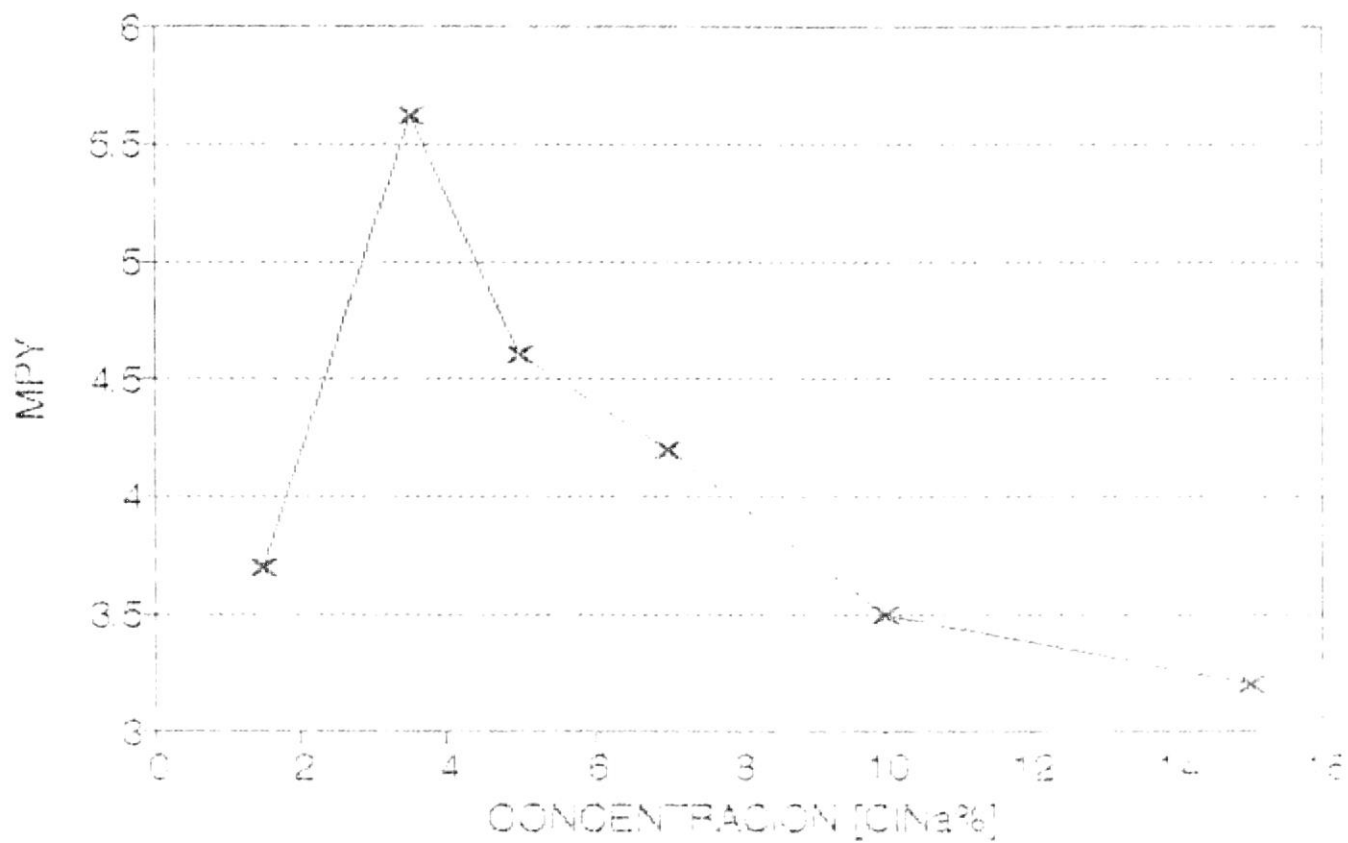


FIG. 45. - Diagrama MPY vs Concentration (Fee, Ford.)

# TECNICA POLARIZACION LINEAL MPY VS CONCENTRACION

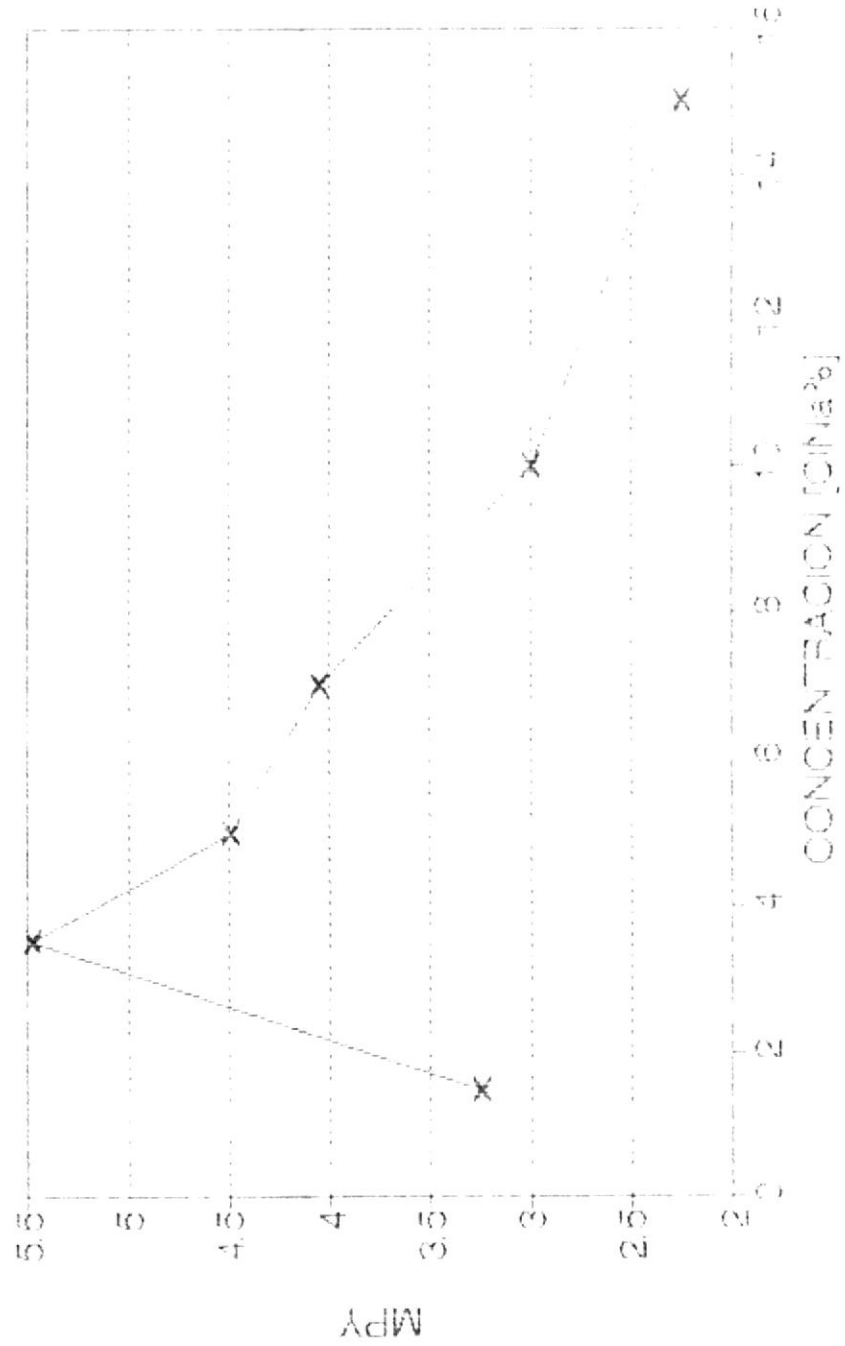


Fig. 46.- Diagrama MPY vs Concentración (Tec. lineal.)

### 3.3 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LAS TECNICAS USADAS.

La determinación de las velocidades de corrosión como densidades de corriente ofrece, a causa de lo elevado del número de Faraday, una sensibilidad muy elevada, pudiendo evaluarse con frecuencia ataques muy inferiores a los que en realidad podrían ocurrir.

Además los métodos electroquímicos nos permiten en cada caso conocer la velocidad instantánea de corrosión, puesto que se trata de métodos diferenciales, mientras que los procedimientos clásicos por pérdida o ganancia en peso son integrales, proporcionando sólo la velocidad media del ataque, relativa a un cierto espacio de tiempo.

Pero la ventaja principal reside en que mientras los métodos gravimétricos exigen largas y tediosas determinaciones con los materiales que exhiben elevadas resistencias a la corrosión, electroquímicamente se puede llegar a una estimación de la velocidad de ataque en tiempos muy cortos.

Por añadidura, la extremada sensibilidad permite reproducir las condiciones reales de servicio, pudiendo así exagerar la agresividad del medio, multiplicando la concentración del agente agresivo por varios órdenes de

magnitud, es decir controlando de una manera específica ciertos parámetros que podrían acelerar el proceso corrosivo.

Se mantiene así sin falsear el mecanismo del proceso de corrosión bajo estudio y todas las ventajas de los ensayos acelerados de corrosión clásicos, sin sufrir ninguno de sus inconvenientes.

Las principales limitaciones de los métodos electroquímicos de evaluación de la corrosión radican en que no miden la corrosión misma, sino que la estiman a través de sus manifestaciones, lo que exige la confirmación de su validez en cada caso, con medidas gravimétricas paralelas como ensayo previo a la adopción del método electroquímico.

El carácter aproximado y no exacto, si bien su fiabilidad supera las exigencias de la práctica, la inmensa mayoría de las veces y el hecho de que las corrientes estimadas como corrientes de corrosión puedan proceder también de otras reacciones redox distintas de la corrosión, lo que exige un mínimo de conocimientos de electroquímica para no cometer errores.

Específicamente hablando los métodos potencioestático y

galvanostático nos permiten determinar la velocidad de corrosión de cualquier material, en diferentes medios electrolíticos de una manera muy sencilla, pero con limitaciones para aquellos materiales que se pasivan en determinadas soluciones, debido a que los tiempos de espera para tomar las lecturas de corriente o potencial serían demasiado grandes.

Además estos métodos pueden ser utilizados también para evaluar inhibidores y recubrimientos.

Por otro lado el método potenciodinámico no sólo nos permite evaluar la velocidad de corrosión de un material en un medio de una manera muy rápida, sino también nos proporciona información sobre:

- la tendencia que tiene un material a pasivarse en un medio determinado
- el tipo de corrosión que puede sufrir ya sea uniforme, por picaduras etc.
- puede evaluar inhibidores y recubrimientos.

La única desventaja de este método es que requiere un circuito electrónico un poco más complejo que los métodos anteriores, para ser controlado.

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### CONCLUSIONES

- 1).- La velocidad de corrosión obtenida para cada material es independiente de la técnica electroquímica utilizada para determinarla, variando únicamente cuando la concentración de ClNa en la solución era cambiada.
- 2).- Se observó a partir de los diagramas MPY vs CONCENTRACION DE ClNa un valor máximo de velocidad de corrosión, aproximadamente a una concentración de 3.5% y también que al incrementarse la concentración a partir de dicho valor la velocidad de corrosión disminuía, esto se debe principalmente a la disminución de la transportación iónica a causa de la sobresaturación de la solución y la consecuente disminución de la solubilidad del oxígeno.
- 3).- La selección de un método electroquímico para evaluar el comportamiento a la corrosión depende exclusivamente de la información que se quiera obtener ya sea: tipo de corrosión, potencial de picado,

potencial de pasivación, potencial de protección, velocidad de corrosión, inhibidores, recubrimientos etc.

- 4).- Mediante el empleo de técnicas electroquímicas se puede evaluar el grado de corrosión que sufrirían materiales de diferentes tipos, que por cualquier razón deban estar acoplados en un medio electrolítico como por ejemplo el material de aporte y el metal base en un tanque de almacenamiento.
- 5).- Las técnicas potencioestáticas y galvanostáticas no deben aplicarse cuando se producen cambios bruscos en las curvas de polarización, tal es el caso de materiales que tienden a pasivarse en ciertas soluciones, debido al excesivo tiempo de espera que involucrarían para la estabilización de potencial y corriente antes de tomar la respectiva lectura.
- 6).- La técnica potenciodinámica, nos ofrece una información bastante completa sobre el comportamiento a la corrosión de cualquier combinación material-medio electrolítico convirtiéndose así en una de las técnicas más funcionales para estudios de corrosión.
- 7).- El método de polarización lineal es uno de los métodos electroquímicos más rápidos y eficientes cuando se

quiere determinar la velocidad de corrosión de un metal.

- 8).- La rapidez, precisión y la amplia información que ofrecen estas técnicas, constituyen una gran ventaja sobre las tradicionales técnicas de evaluación de la corrosión tales como el método gravimétrico, rociado salino etc.

#### RECOMENDACIONES

- 1).- Para obtener resultados confiables es necesario simular el medio (celda electroquímica) lo más cercano posible al medio real.
- 2).- Para medios electrolíticos de baja conductividad, es necesario utilizar el circuito potenciométrico de compensación para que las lecturas obtenidas sean correctas.
- 3).- Para obtener lecturas más exactas utilizar siempre el capilar de Luggin lo más cerca del material que se está analizando.
- 4).- No se debe utilizar el mismo medio electrolítico muchas veces.

- 5).- Desengrasar la probeta a analizar lo mejor posible, primero con lija 240 y luego con laurea hirviendo durante cinco minutos y no manipular la probeta con la mano.
- 6).- Una vez utilizados el capilar de luggin y el electrodo de calomel deben ser colocados en una solución similar a la que trabajaron, debido a que los cambios bruscos de medio electrolítico pueden ocasionar la ruptura de las puntas.
- 7).- Un estudio interesante sería evaluar el comportamiento a la corrosión de metales sometidos a diferentes temperaturas.
- 8).- Se recomienda a la ESPOL abrir una nueva línea de prestación de servicios orientados hacia el desarrollo tecnológico e industrial y crear nuevos campos de investigación para poder contrarrestar los graves efectos producidos por la corrosión.



## BIBLIOGRAFIA

- 1.- G.Vila. Corrosión, (Colombia, Facultad de Ingeniería Publicaciones,1990),pp 47-90.
- 2.- J.A.González. Teoría y Práctica de lucha contra la Corrosión. (Madrid, Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas,1984), pp 625-654.
- 3.- M.G.Fontana. Corrosion Engineering, (3ra Edición,New York, Mc Graw-Hill,1986), pp 378-381.
- 4.- P.A Research. Basics of Corrosion Measurements ,(USA, Princenton Applied Research, 1982), pp 2-12.
- 5.- Annual Book of ASTM Standards, part 10, G5 (Philadelphia Annual Book 1979).
- 6.- N.D.Greene. Predicting Behavior of Corrosion Resistant Alloy, ( New York, Mc Graw-Hill,1962),pp 13-136.
- 7.- M.Fourbaix. Lectures on Electrochemical Corrosion ,(New York, Plenum Press,1973),pp 252

8.- H.H. Uhlig, Corrosion and Corrosion Control, (2da edición, New York, 1971), pp 243-269.

## APENDICE

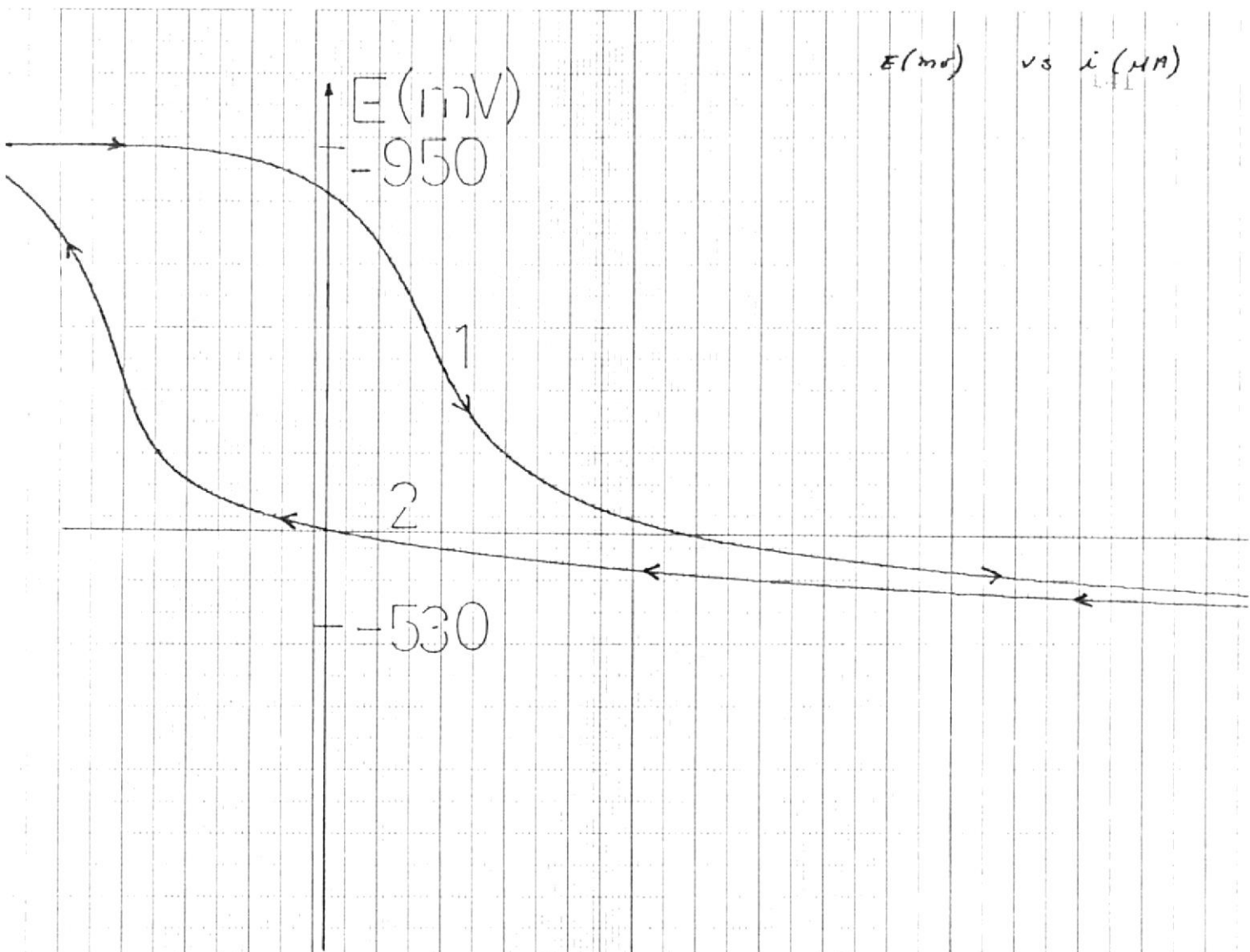


Fig. 47.- Técnica Potenciodinámica (graf. 1.5% ClNa)

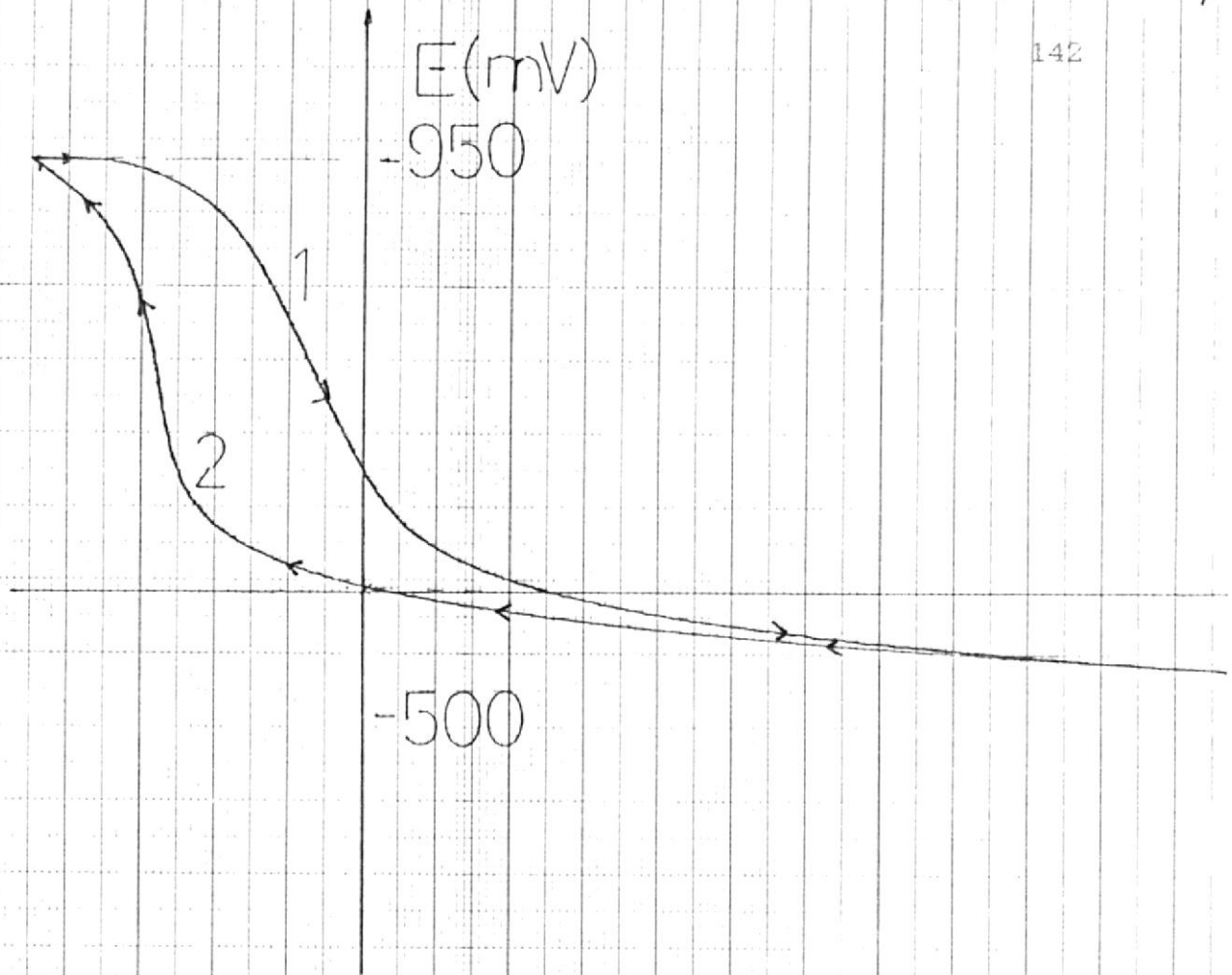


Fig. 48.- Técnica Potenciodinámica (graf. 3.5% ClNa)

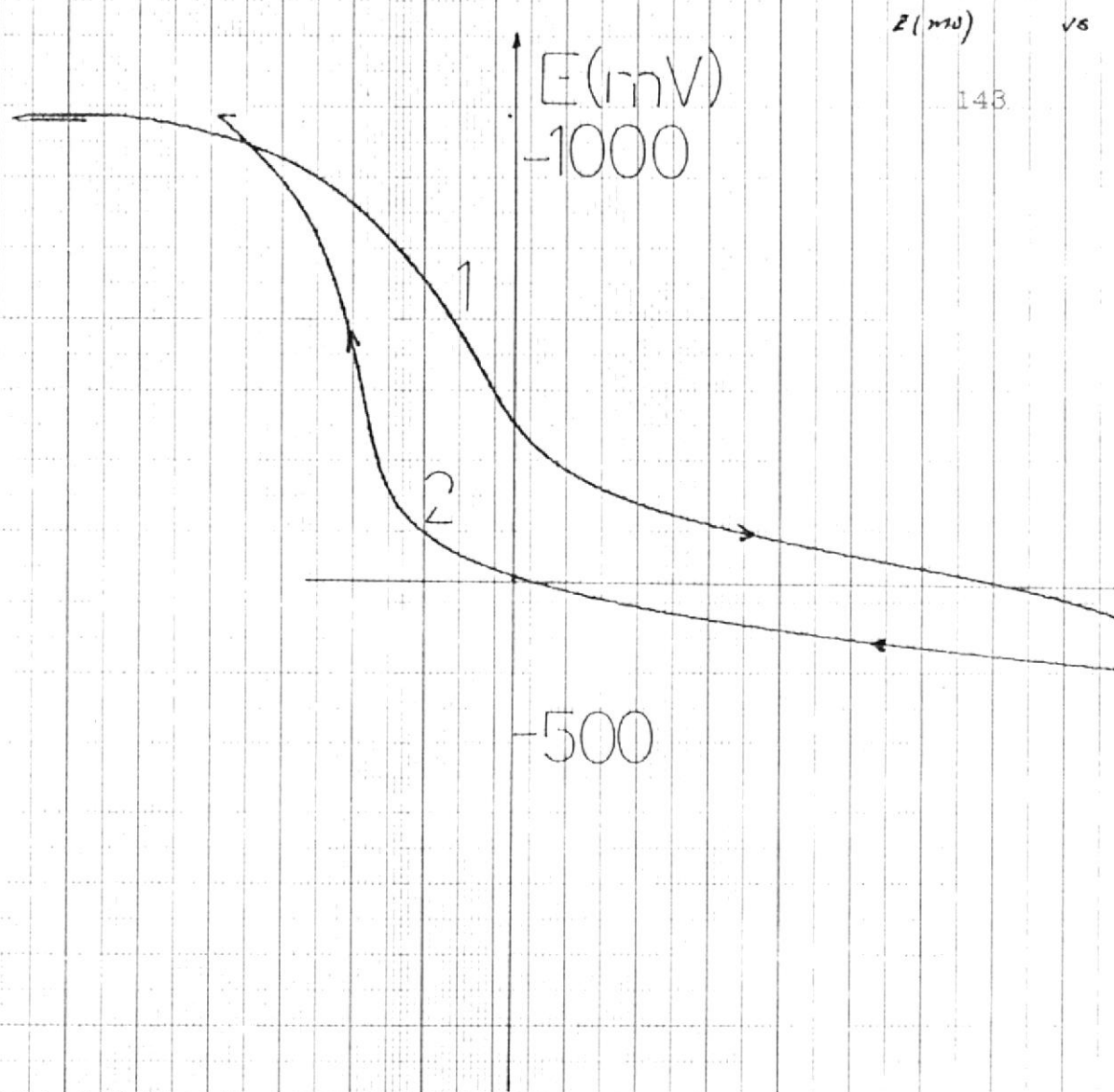


Fig. 49.- Técnica Potenciodinámica (graf. 5% ClNa)

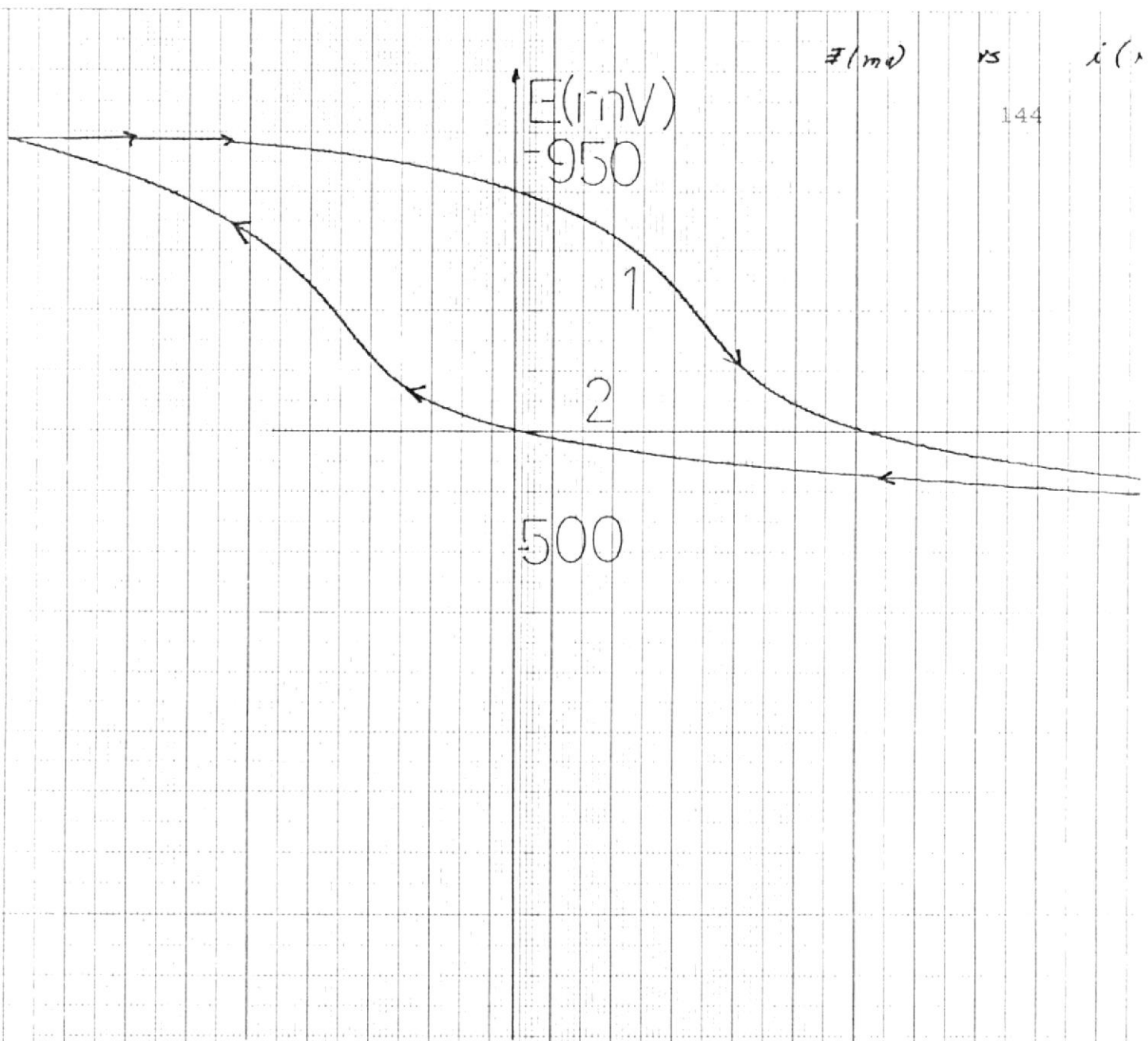


Fig. 50.- Técnica Potenciodinámica (graf. 7% ClNa)

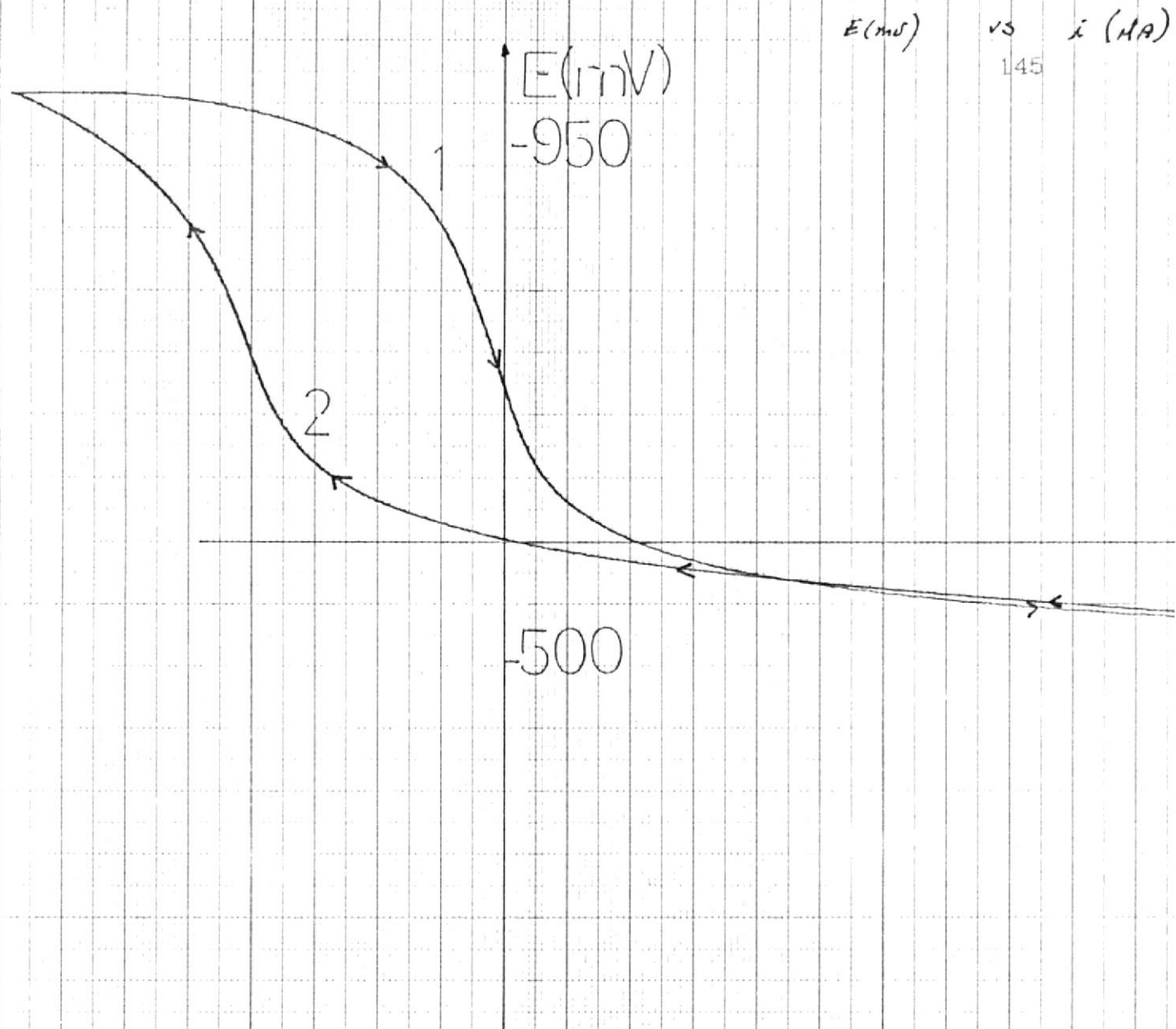


Fig. 51.- Técnica Potenciodinámica (graf. 10% ClNa)

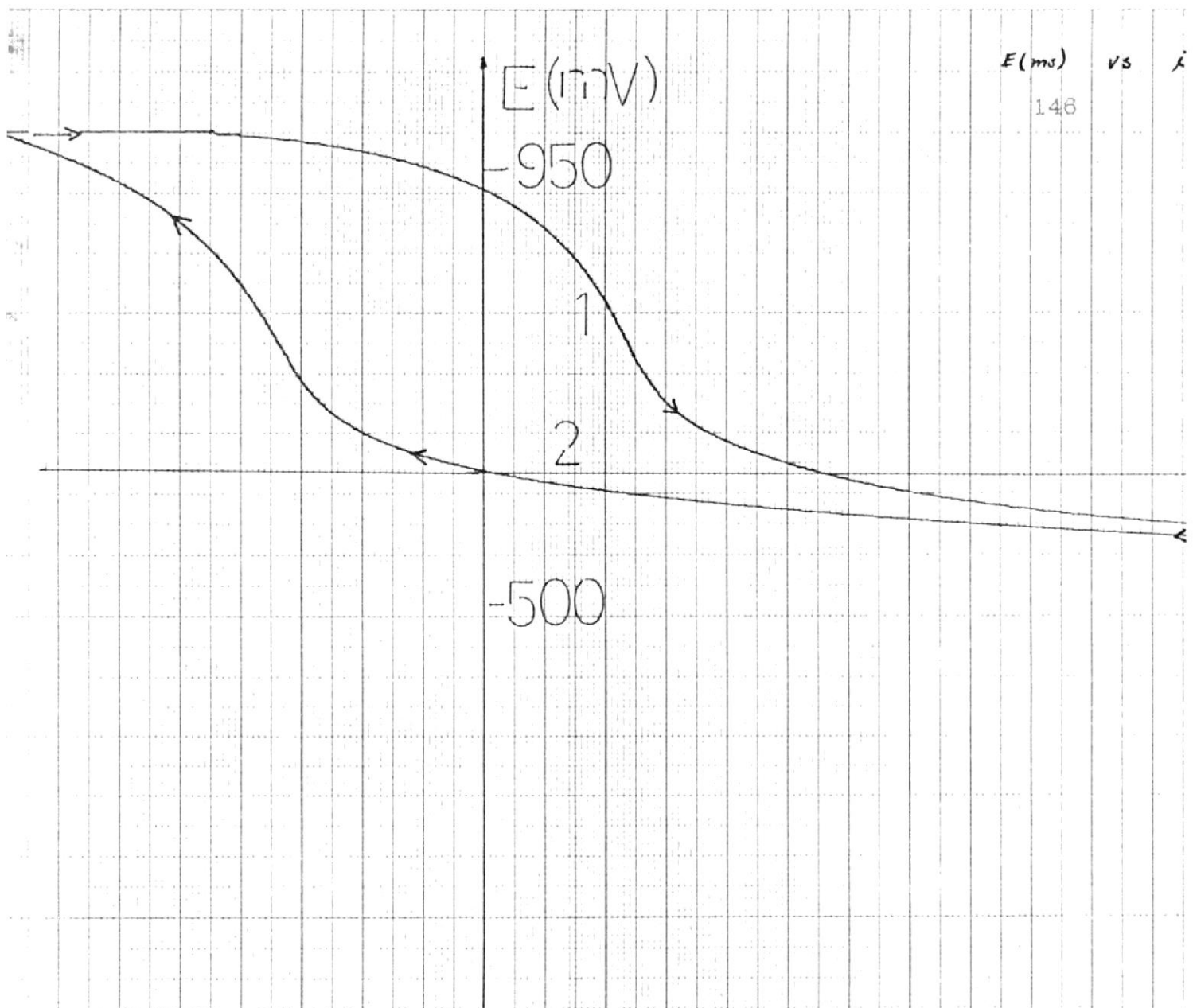


Fig. 52.- Técnica Potenciodinámica (graf. 15% ClNa)