



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

**Evaluación de la corrosión en agua de mar de
materiales metálicos mediante técnicas
electroquímicas.**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTORADO EN INGENIERIA Y CIENCIAS APLICADAS CON OPCION
TERMINAL EN: TECNOLOGIA DE MATERIALES**

M.C. DIEGO MENDOZA MORALES

ASESOR: DRA. CECILIA CUEVAS ARTEAGA

CUERNAVACA, MORELOS

OCTUBRE, 2018

Evaluación de la corrosión en agua de mar de materiales metálicos mediante técnicas electroquímicas.

COMITÉ DE TESIS

Dr. José Gonzalo González Rodríguez

Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (UAEM)

Dr. Arturo Molina Ocampo

Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (UAEM)

Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín

Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (UAEM)

Dr. Rosenberg Javier Romero Domínguez.

Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (UAEM)

Dra. Maura Casales Diaz

Instituto de Ciencias Físicas (UNAM)

Dra. María Guadalupe Valladares Cisneros

Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería (UAEM)

Dra. Cecilia Cuevas Arteaga

Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (UAEM)



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS
Jefatura de Posgrado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas

Cuernavaca, Morelos., a 06 de marzo de 2018.

DR. JOSÉ ALFREDO HERNÁNDEZ PÉREZ
COORDINADOR DE POSGRADO EN
INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
P R E S E N T E

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada **"Evaluación de la corrosión en agua de mar de materiales metálicos mediante técnicas electroquímicas"** que presenta el alumno **Diego Mendoza Morales**, para obtener el título de **DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS** con opción terminal en **TECNOLOGÍA DE LOS MATERIALES**.
Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
Dr. José Gonzalo González Rodríguez	Aprobado	
Dr. Arturo Molina Ocampo	Aprobado	
Dr. Rosenberg Javier Romero Domínguez	Aprobado	
Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín	Aprobado	
Dra. María Guadalupe Valladares Cisneros (FCQeI)	Aprobado	
Dra. Maura Casales Díaz (ICF)	Aprobado	
Dra. Cecilia Cuevas Arteaga (Asesor)	Aprobado	

PLAZO PARA LA REVISIÓN 20 DÍAS HÁBILES (A PARTIR DE LA FECHA DE RECEPCIÓN DEL DOCUMENTO)

NOTA. POR CUESTION DE REGLAMENTACIÓN LE SOLICITAMOS NO EXCEDER EL PLAZO SEÑALADO, DE LO CONTRARIO LE AGRADECEREMOS SU ATENCIÓN Y NUESTRA INVITACIÓN SERÁ CANCELADA.

RESUMEN.

Actualmente el material estructural más usado en aplicaciones marinas son los aceros al carbono, lo anterior debido a su bajo costo de adquisición, su disponibilidad casi inmediata y sus buenas propiedades mecánicas. Algunas de estas aplicaciones incluyen la construcción de plataformas marítimas, barcos, muelles, plantas de desalinización, etc. Sin embargo los aceros al carbono presentan muy mala resistencia a la corrosión y esto provoca todo tipo de accidentes y pérdidas económicas graves a nivel mundial.

En este trabajo se explora el uso de aleaciones que pueden ser usadas en sustitución de los aceros al carbono en aplicaciones marinas, pudiéndose de esta manera reducir los accidentes y pérdidas económicas relacionadas con la corrosión. Específicamente fue evaluada la resistencia a la corrosión de 4 aleaciones en agua de mar sintética: acero al carbono A-36, acero inoxidable 304, Incoloy 800 y Monel 400. Usando para lo anterior dos temperaturas de estudio: 25 °C y 40 °C.

Otro objetivo del presente trabajo fue el uso y comparación de distintas técnicas electroquímicas como las curvas de polarización, la resistencia a la polarización lineal, el ruido electroquímico y la espectroscopia de impedancia electroquímica. Las aleaciones usadas presentaron buena resistencia a la corrosión por picadura, la única excepción a este comportamiento fue el acero al carbono A-36. El Incoloy 800 fue el metal más resistente a la corrosión y el que soporto mejor el incremento de temperatura, mientras que el metal menos resistente a la corrosión fue el acero al carbono A-36. Con la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica se pudo observar de manera más clara, la evolución de las capas de productos de corrosión que recubrían a las aleaciones.

ABSTRACT.

Currently, the most used structural materials in marine applications are carbon steels, due to their low cost, their almost immediate availability and their good mechanical properties. Some of these applications include the construction of maritime platforms, ships, docks, desalination plants etc. However, carbon steels have very poor resistance to corrosion causing all types of accidents and serious economic losses worldwide.

This thesis explores the use of alloys that can be used to replace carbon steels in marine applications, thus reducing accidents and economic losses related to corrosion. Specifically the corrosion resistance of four alloys in synthetic seawater was evaluated. The four alloys were carbon steel A-36, stainless steel 304, Incoloy 800 and Monel 400. The corrosion study was made exploring two temperatures: 25 ° C and 40 ° C.

Another objective of this work was the use and comparison of different electrochemical techniques such as polarization curves, linear polarization resistance, electrochemical noise and electrochemical impedance spectroscopy. The alloys showed good resistance to pitting corrosion, the only exception to this behavior was carbon steel A-36. Incoloy 800 was the most corrosion-resistant metal and the one that best supported the temperature increase, while the less corrosion-resistant metal was carbon steel A36. The electrochemical impedance spectroscopy technique showed in clearer way the evolution of the corrosion products that covered the alloys.

AGRADECIMIENTOS

Gracias al CONACYT por apoyarme durante 4 años con una beca de doctorado para realizar mis estudios.

Gracias a mi asesor de tesis la Dra. Cecilia Cuevas Arteaga por su apoyo académico y moral a lo largo del doctorado.

Gracias a cada uno de mis maestros y sinodales por sus correcciones y recomendaciones plasmadas en esta tesis.

Gracias a mi madre la Sra. Amalia Mendoza Morales, por su apoyo a lo largo de todos estos años de formación.

Gracias al personal que labora en el CIICAP por los servicios administrativos, académicos y técnicos de los cuales hice uso.

Gracias a todas aquellas personas que me aprecian de verdad sin esperar nada a cambio.

ÍNDICE GENERAL.

Lista de Tablas	1
Lista de Figuras	3
1. Antecedentes	11
1.1 Introducción	11
1.1.1 La industria del gas y el petróleo.	11
1.1.2 La industria de la construcción naval	14
1.1.3 Las plantas de desalinización	15
1.2 Justificación	17
1.3 Hipótesis	20
1.4 Objetivos	21
1.5 Objetivos específicos	21
2. Marco teórico.	23
2.1. Corrosión y electroquímica.	23
2.2. Corrosión Uniforme contra Corrosión Localizada.	25
2.3. Polarización electroquímica.	27
2.4. La ecuación de Butler-Volmer.	27
2.5. La teoría del potencial mixto.	29
2.6. La relación de Tafel	31
2.7. El método de la resistencia a la polarización	34
2.8. <u>El Ruido Electroquímico (RE).</u>	35
2.8.1. El arreglo experimental usado en el RE.	35
2.8.2. La influencia del área en las medidas de RE.	37
2.8.3. La toma de datos en el RE.	40
2.8.4. Cálculo de la resistencia de ruido y del índice de localización.	43

2.8.5. Cálculo de la densidad espectral de potencia y de la resistencia de ruido espectral.	45
2.9. <u>Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE).</u>	49
2.9.1. El Circuito de Randles	52
2.9.2. El elemento de fase constante (CPE)	54
2.9.3. La conversión de un CPE en una capacitancia efectiva.	57
2.9.4. La relación entre la resistencia a la polarización y la EIE.	60
2.10. <u>Composición y propiedades de las aleaciones usadas</u>	63
2.10.1. El acero al carbono A-36	63
2.10.2. El acero inoxidable 304 (SS304)	64
2.10.3. El Incoloy 800	65
2.10.4. El Monel 400	66
3. Desarrollo Experimental.	68
3.1. Preparación del agua de mar sintética de acuerdo a la ASTM D 1141-98.	68
3.2. Preparación de las muestras.	70
3.3. Experimentos hechos en agua de mar.	71
4. Resultados experimentales y discusión.	76
4.1. <u>Resultados y discusión del Acero A-36.</u>	76
4.1.1. Caracterización morfológica del acero A-36 en el MEB.	76
4.1.2. Evolución del Potencial a Circuito Abierto (PCA) para el Acero A-36.	79
4.1.3. Curvas de Polarización para el Acero A-36.	80
4.1.4. Evolución de la Resistencia a la Polarización Lineal (Rp) para el Acero A-36.	81
4.1.5. Resultados de las pruebas de Ruido Electroquímico para el Acero A-36.	82
4.1.6. Resultados de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica para el Acero A-36.	93

4.1.7. Una comparación de técnicas electroquímicas para el acero A-36.	112
4.2. <u>Resultados y discusión del Acero Inoxidable 304.</u>	115
4.2.1. Caracterización morfológica del SS-304 en el MEB	115
4.2.2. Evolución del Potencial a Circuito Abierto (PCA) para el SS-304.	118
4.2.3. Curvas de polarización para el SS-304.	119
4.2.4. Evolución de la Resistencia a la Polarización Lineal (Rp) para el SS-304.	120
4.2.5. Resultados de las pruebas de Ruido Electroquímico para el SS-304.	122
4.2.6. Resultados de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica para el SS-304.	129
4.2.7. Una comparación de técnicas electroquímicas para el SS-304.	146
4.3. <u>Resultados y discusión del Incoloy 800.</u>	149
4.3.1. Caracterización morfológica del Incoloy 800 en el MEB	149
4.3.2. Evolución del Potencial a Circuito Abierto (PCA) para el Incoloy 800.	151
4.3.3. Curvas de polarización para el Incoloy 800.	153
4.3.4. Evolución de la Resistencia a la Polarización Lineal (Rp) para el Incoloy 800.	154
4.3.5. Resultados de las pruebas de Ruido Electroquímico para el Incoloy 800.	156
4.3.6. Resultados de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica para el Incoloy 800.	162
4.3.7. Una comparación de técnicas electroquímicas para el Incoloy 800.	177
4.4. <u>Resultados y discusión del Monel 400.</u>	179
4.4.1. Caracterización morfológica del Monel 400 en el MEB	179

4.4.2. Evolución del Potencial a Circuito Abierto (PCA) para el Monel 400.	181
4.4.3. Curvas de polarización para el Monel 400.	183
4.4.4. Evolución de la Resistencia a la Polarización Lineal (Rp) para el Monel 400.	184
4.4.5. Resultados de las pruebas de Ruido Electroquímico para el Monel 400.	186
4.4.6. Resultados de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica para el Monel 400.	193
4.4.7. Una comparación de técnicas electroquímicas para el Monel 400.	211
4.5. <u>Comparación entre las 4 aleaciones.</u>	213
4.5.1. Curvas de Polarización para las 4 aleaciones.	213
4.5.2. Mediciones de Resistencia a la Polarización para las 4 aleaciones.	215
4.5.3. Mediciones de Ruido Electroquímico para las 4 aleaciones.	217
4.5.4. Mediciones de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica para las 4 aleaciones.	222
4.5.5. Cómo convertir un CPE en una capacitancia efectiva	227
5. Conclusiones finales y recomendaciones	228
Referencias.	232
Productos de la Tesis	247

LISTA DE TABLAS.

Número de Tabla	Descripción de la Tabla	Página
Tabla 1	Propiedades Mecánicas de los aceros usados en aplicaciones marinas	15
Tabla 2	Variación de la temperatura del Golfo de México con la profundidad	19
Tabla 3	Tipo de corrosión de acuerdo al Índice de Localización	44
Tabla 4	Elementos eléctricos comunes	51
Tabla 5	Composición química (% en peso) del Acero A-36	63
Tabla 6	Propiedades mecánicas del Acero A-36	63
Tabla 7	Composición química (% en peso) del SS 304	64
Tabla 8	Propiedades mecánicas del SS 304	64
Tabla 9	Composición química (% en peso) del Incoloy 800	65
Tabla 10	Propiedades mecánicas del Incoloy 800	66
Tabla 11	Composición química (% en peso) del Monel 400	67
Tabla 12	Propiedades mecánicas del Monel 400	67
Tabla 13	Salas necesarias para preparar la primera solución.	68
Tabla 14	Salas necesarias para preparar la segunda solución.	68
Tabla 15	Composición del agua de mar sintética.	69
Tabla 16	Capacitancias promedio para el acero A-36.	106
Tabla 17	Espesores promedio de las capacitancias para el acero A-36.	111
Tabla 18	Capacitancias promedio para el SS-304.	141
Tabla 19	Espesores promedio de las capacitancias para el SS-304.	145
Tabla 20	Capacitancias promedio para el Incoloy 800.	173
Tabla 21	Espesores promedio de las capacitancias para el Incoloy 800.	176
Tabla 22	Capacitancias promedio para el Monel 400.	207
Tabla 23	Espesores promedio de las capacitancias para el Monel 400.	211
Tabla 24	Datos obtenidos de las curvas de polarización: velocidades de corrosión (I_{corr}) y potenciales de corrosión (E_{corr}).	214
Tabla 25	Resistencias a la polarización promedio para las 4 aleaciones en estudio.	216

Número de Tabla	Descripción de la Tabla	Página
Tabla 26	Resistencias de ruido promedio para las 4 aleaciones en estudio.	220
Tabla 27	Resistencias de ruido espectral promedio para las 4 aleaciones en estudio.	221
Tabla 28	R2 y R3 promedio para las 4 aleaciones a ambas temperaturas.	223
Tabla 29	Valores de $R_{p, EIE}$ promedio para las 4 aleaciones a ambas temperaturas.	226

LISTA DE FIGURAS

Numero de Figura	Descripción de la Figura	Pagina
Figura 1	Vista principal de una plataforma marina en sus diferentes secciones.	18
Figura 2	Esquema del proceso de corrosión.	23
Figura 3	Ejemplo de corrosión localizada	26
Figura 4	El método de extrapolación de Tafel.	33
Figura 5	Configuraciones experimentales usadas en la medición de ruido electroquímico	36
Figura 6	Respuesta a un potencial sinusoidal en un sistema lineal	49
Figura 7	Circuito eléctrico y su correspondiente diagrama de Nyquist	50
Figura 8	Circuito de Randles.	52
Figura 9	Diagrama de Nyquist correspondiente a la Figura 8	52
Figura 10	Gráfico de Bode de $ Z $ vs. f , correspondiente a la Figura 8	53
Figura 11	Gráfico de Bode de ϕ vs. f , correspondiente a la Figura 8	54
Figura 12	Diagramas de Nyquist para un CPE solitario y para un CPE en paralelo con una resistencia	55
Figura 13	Diagramas de Nyquist obtenidos al variar n , el circuito es un CPE en paralelo con una resistencia.	56
Figura 14	Representación esquemática de una distribución superficial de constantes de tiempo	59
Figura 15	Representación esquemática de una distribución normal de las constantes de tiempo, resultando en un CPE.	59
Figura 16	Elaboración del Agua de mar de acuerdo a la norma ASTM D 1141-98	70
Figura 17	Muestras recién cortadas.	70
Figura 18	Muestras encapsuladas de las 4 aleaciones.	71
Figura 19	Celda de 3 electrodos usada en la técnica de ruido electroquímico	72
Figura 20	Celda electroquímica de 3 electrodos usada en las Curvas de Polarización	73
Figura 21	Experimento en progreso mantenido a 40 °C.	74

Numero de Figura	Descripción de la Figura	Pagina
Figura 22	Microscopio de barrido, LEO modelo 1450 VP.	75
Figura 23	Micrografías con productos de corrosión de muestras de Acero A-36 expuestas en agua de mar sintética durante 10 días y su correspondiente análisis semi-cuantitativo	77
Figura 24	Micrografías sin productos de corrosión de muestras de Acero A-36 expuestas en agua de mar sintética durante 10 días.	78
Figura 25	Evolución del PCA para el Acero A-36 en agua de mar.	79
Figura 26	Curvas de polarización para el Acero A-36 en agua de mar	80
Figura 27	Evolución de los valores de R_p para el Acero A-36 en agua de mar.	82
Figura 28	Registros de ruido a temperatura ambiente para el acero A-36 en agua de mar.	83
Figura 29	Registros de ruido a 40 °C para el acero A-36 en agua de mar	84
Figura 30	Evolución de E_{coup} e I_{coup} a temperatura ambiente para el acero A-36 en agua de mar.	86
Figura 31	Evolución de E_{coup} e I_{coup} a 40 °C para el acero A-36 en agua de mar.	87
Figura 32	Procedimiento para obtener $R_{sn}(f)$ en el acero A-36.	88
Figura 33	Evolución de la resistencia de ruido " R_n " para el acero A-36 en agua de mar.	89
Figura 34	Evolución de la resistencia de ruido espectral " R_{sn}^0 " para el acero A-36 en agua de mar.	90
Figura 35	Evolución del índice de localización "IL" para el acero A-36 en agua de mar.	92
Figura 36	Circuito equivalente usado para el acero A-36	93
Figura 37	Circuito equivalente con una impedancia de Warburg de borde poroso.	95
Figura 38	Diagramas de Nyquist a temperatura ambiente para el acero A-36 en agua de mar	96
Figura 39	Diagramas de Bode a temperatura ambiente para el acero A-36 en agua de mar.	97
Figura 40	Diagramas de Nyquist a 40 °C para el acero A-36 en agua de mar.	98

Numero de Figura	Descripción de la Figura	Pagina
Figura 41	Diagramas de Bode a 40 °C para el acero A-36 en agua de mar.	99
Figura 42	Evolución de la resistencia de la solución para el acero A-36 en agua de mar.	101
Figura 43	Evolución de R1 para el acero A-36 en agua de mar.	102
Figura 44	Evolución de R2 para el acero A-36 en agua de mar.	103
Figura 45	Evolución de C1 para el acero A-36 en agua de mar.	104
Figura 46	Evolución de C2 para el acero A-36 en agua de mar.	105
Figura 47	Evolución de n1 y n2 a ambas temperaturas para el acero A-36 en agua de mar	107
Figura 48	Evolución del espesor de C1 para el acero A-36 en agua de mar.	109
Figura 49	Evolución del espesor de C2 para el acero A-36 en agua de mar.	110
Figura 50	Representación esquemática de una molécula de agua	111
Figura 51	Evolución de R_p , R_p , EIE y R_n a temperatura ambiente para el acero A-36 en agua de mar.	113
Figura 52	Evolución de R_p , R_p , EIE y R_n a 40 °C para el acero A-36 en agua de mar.	113
Figura 53	Micrografías con productos de corrosión de muestras de SS-304 expuestas en agua de mar sintética durante 10 días y su correspondiente análisis semi-cuantitativo.	116
Figura 54	Micrografías sin productos de corrosión de muestras de SS-304 expuestas en agua de mar sintética durante 10 días. a) Temperatura ambiente, b) Temperatura 40 °C.	117
Figura 55	Evolución del PCA para el SS-304 en agua de mar sintética.	118
Figura 56	Curvas de polarización para el SS-304 en agua de mar.	119
Figura 57	Evolución de los valores de R_p para el SS-304 en agua de mar.	121
Figura 58	Registros de ruido a temperatura ambiente para el SS-304.	123
Figura 59	Registros de ruido a 40 °C para el SS-304.	124

Numero de Figura	Descripción de la Figura	Pagina
Figura 60	Evolución de E_{coup} e I_{coup} a temperatura ambiente para el SS-304 en agua de mar.	125
Figura 61	Evolución de E_{coup} e I_{coup} a 40 °C para el SS-304 en agua de mar.	126
Figura 62	Evolución de la resistencia de ruido " R_n " para el SS-304 en agua de mar.	127
Figura 63	Evolución de la resistencia de ruido espectral " R_{sn}^0 " para el SS-304 en agua de mar.	127
Figura 64	Evolución del índice de localización "IL" para el acero SS-304 en agua de mar.	128
Figura 65	Representación esquemática de los dos modelos de óxido y sus correspondientes circuitos equivalentes	130
Figura 66	Diagramas de Bode y Nyquist a temperatura ambiente para el SS-304 en agua de mar.	132
Figura 67	Diagramas de Bode y Nyquist a 40 °C para el SS-304 en agua de mar.	133
Figura 68	Evolución de la resistencia de la solución para el SS-304 en agua de mar.	135
Figura 69	Evolución de R_1 para el SS-304 en agua de mar.	136
Figura 70	Evolución de R_2 para el SS-304 en agua de mar.	137
Figura 71	Evolución de C_1 para el SS-304 en agua de mar.	139
Figura 72	Evolución de C_2 para el SS-304 en agua de mar.	140
Figura 73	Evolución de n_1 y n_2 a ambas temperaturas para el SS-304.	142
Figura 74	Evolución del espesor de C_1 en el SS-304.	143
Figura 75	Evolución del espesor de C_2 en el SS-304.	144
Figura 76	Evolución de R_p , $R_{p, EIE}$ y R_n a temperatura ambiente para el SS-304 en agua de mar.	147
Figura 77	Evolución de R_p , $R_{p, EIE}$ y R_n a 40 °C para el SS-304 en agua de mar.	147
Figura 78	Micrografías con productos de corrosión de muestras de Incoloy 800 expuestas en agua de mar sintética y su correspondiente análisis semi-cuantitativo.	150
Figura 79	Micrografías sin productos de corrosión de muestras de Incoloy 800 expuestas en agua de mar sintética.	151

Numero de Figura	Descripción de la Figura	Pagina
Figura 80	Evolución del PCA para el Incoloy 800 en agua de mar.	152
Figura 81	Curvas de polarización para el Incoloy 800 en agua de mar.	153
Figura 82	Evolución de los valores de R_p para el Incoloy 800 en agua de mar.	155
Figura 83	Registros de ruido a temperatura ambiente para el Incoloy 800.	157
Figura 84	Registros de ruido a 40 °C para el Incoloy 800	158
Figura 85	Evolución de E_{coup} e I_{coup} a temperatura ambiente para el Incoloy 800 en agua de mar.	159
Figura 86	Evolución de E_{coup} e I_{coup} a 40 °C para el Incoloy 800 en agua de mar.	159
Figura 87	Evolución de la resistencia de ruido " R_n " para el Incoloy 800 en agua de mar.	161
Figura 88	Evolución de la resistencia de ruido espectral " R_{sn}^0 " para el Incoloy 800 en agua de mar.	161
Figura 89	Evolución del índice de localización "IL" para el Incoloy 800.	162
Figura 90	Diagramas de Bode y Nyquist a temperatura ambiente para el Incoloy 800 en agua de mar.	164
Figura 91	Diagramas de Bode y Nyquist a 40 °C para el Incoloy 800 en agua de mar.	165
Figura 92	Evolución de la resistencia de la solución para el Incoloy 800 en agua de mar.	167
Figura 93	Evolución de R_1 para el Incoloy 800 en agua de mar.	167
Figura 94	Evolución de R_2 para el Incoloy 800 en agua de mar.	169
Figura 95	Evolución de C_1 para el Incoloy 800 en agua de mar.	171
Figura 96	Evolución de C_2 para el Incoloy 800 en agua de mar.	172
Figura 97	Evolución de n_1 y n_2 a ambas temperaturas para el Incoloy 800.	173
Figura 98	Evolución del espesor de C_1 en el Incoloy 800.	174
Figura 99	Evolución del espesor de C_2 en el Incoloy 800.	175
Figura 100	Evolución de R_p , R_p , EIE y R_n a temperatura ambiente para el Incoloy 800 en agua de mar.	177
Figura 101	Evolución de R_p , R_p , EIE y R_n a 40 °C para el Incoloy 800 en agua de mar.	178

Numero de Figura	Descripción de la Figura	Pagina
Figura 102	Micrografías con productos de corrosión de muestras de Monel 400 en agua de mar sintética y su correspondiente análisis semi-cuantitativo.	180
Figura 103	Micrografías sin productos de corrosión de muestras de Monel 400 en agua de mar sintética.	181
Figura 104	Evolución del PCA para el Monel 400 en agua de mar.	182
Figura 105	Curvas de polarización para el Monel 400 en agua de mar.	183
Figura 106	Evolución de los valores de R_p para el Monel 400 en agua de mar.	185
Figura 107	Registros de ruido a temperatura ambiente para el Monel 400	187
Figura 108	Registros de ruido a 40 °C para el Monel 400	188
Figura 109	Evolución de E_{coup} e I_{coup} a temperatura ambiente para el Monel 400 en agua de mar.	189
Figura 110	Evolución de E_{coup} e I_{coup} a 40 °C para el Monel 400 en agua de mar.	190
Figura 111	Evolución de la resistencia de ruido " R_n " para el Monel 400 en agua de mar.	191
Figura 112	Evolución de la resistencia de ruido espectral " R_{sn}^0 " para el Monel 400 en agua de mar.	192
Figura 113	Evolución del índice de localización "IL" para el Monel 400.	193
Figura 114	Circuito equivalente usado para el Monel 400.	194
Figura 115	Diagramas de Bode y Nyquist a temperatura ambiente para el Monel 400 en agua de mar	195
Figura 116	Diagramas de Bode y Nyquist a 40 °C para el Monel 400 en agua de mar.	196
Figura 117	Evolución de la resistencia de la solución para el Monel 400 en agua de mar.	199
Figura 118	Evolución de R_1 y R_2 para el Monel 400 en agua de mar.	202
Figura 119	Evolución de R_3 para el Monel 400 en agua de mar.	204

Numero de Figura	Descripción de la Figura	Pagina
Figura 120	Evolución de C1 para el Monel 400 a T ambiente.	205
Figura 121	Evolución de C2 para el Monel 400	205
Figura 122	Evolución de C3 para el Monel 400	206
Figura 123	Evolución de n1 a temperatura ambiente y de n2 y n3 a ambas temperaturas para el Monel 400	208
Figura 124	Evolución del espesor de C1 a temperatura ambiente para el Monel 400.	208
Figura 125	Evolución del espesor de C2 en el Monel 400.	209
Figura 126	Evolución del espesor de C3 en el Monel 400.	210
Figura 127	Evolución de R_p , R_p , EIE y R_n a temperatura ambiente para el Monel 400 en agua de mar.	212
Figura 128	Evolución de R_p , R_p , EIE y R_n a 40 °C para el Monel 400 en agua de mar.	212
Figura 129	Curvas de Polarización de las 4 aleaciones a Temperatura Ambiente.	213
Figura 130	Curvas de Polarización de las 4 aleaciones a 40 °C.	214
Figura 131	Evolución de los valores de R_p para las 4 aleaciones a Temperatura Ambiente.	215
Figura 132	Evolución de los valores de R_p para las 4 aleaciones a 40 °C	216
Figura 133	Evolución de E_{coup} para las 4 aleaciones.	217
Figura 134	Evolución de I_{coup} para las 4 aleaciones	218
Figura 135	Evolución de R_n para las 4 aleaciones a temperatura ambiente.	219
Figura 136	Evolución de R_n para las 4 aleaciones a 40 °C.	219
Figura 137	Evolución de " R_{sn}^0 " para las 4 aleaciones a temperatura ambiente.	220
Figura 138	Evolución de " R_{sn}^0 " para las 4 aleaciones a 40 °C.	221

Numero de Figura	Descripción de la Figura	Pagina
Figura 139	Evolución de R2 y R3 para las 4 aleaciones a Temperatura ambiente	223
Figura 140	Evolución de R2 y R3 para las 4 aleaciones a 40 °C.	223
Figura 141	Evolución de $R_{p, EIE}$ para las 4 aleaciones a temperatura ambiente.	225
Figura 142	Evolución de $R_{p, EIE}$ para las 4 aleaciones a 40 °C.	225

1. ANTECEDENTES

1.1. Introducción.

El agua de mar cubre más del 70% de la superficie de la tierra y es considerada el electrolito natural más abundante, la mayor parte de los materiales metálicos expuestos al agua de mar son destruidos debido a la corrosión [1]. Para muchos materiales de ingeniería, el agua de mar es considerado el más corrosivo de los electrolitos naturales. Los parámetros más importantes que determinan la corrosividad del agua de mar son el contenido de oxígeno disuelto, la temperatura, la velocidad de flujo, la salinidad y el pH. Otros factores que determinan la corrosividad son la actividad biológica (bio-depositos) y la zona ambiental de exposición [2].

La corrosión es un tema de gran importancia económica, la organización para la corrosión a nivel mundial (World Corrosion Organization) estima que el costo anual de la corrosión en el mundo es de aproximadamente 2.4 billones de dólares americanos, lo que equivale el 3% del producto interno bruto mundial (PIB mundial) [3]. Los costos económicos de todas las formas de corrosión en economías avanzadas como la de Estados Unidos se estimó recientemente en aproximadamente el 4% del producto nacional bruto (PNB) [4].

A continuación se resume la situación actual de tres industrias sumamente importantes para la economía mundial, estas industrias son mencionadas, ya que hacen un uso extensivo de los metales en el agua de mar y sufren por tanto de los efectos adversos de la corrosión.

1.1.1 La industria del gas y el petróleo.

La exploración científica y la explotación del fondo marino se están llevando a cabo de una manera acelerada [2], consecuentemente ha habido un rápido progreso en el desarrollo de equipo para la investigación oceánica a grandes profundidades y en general para actividades bajo el mar. Las empresas del petróleo y el gas han construido un gran número de plataformas en altamar, ductos, barcos, contenedores bajo el agua y otras estructuras en la costa. Sin embargo la viabilidad de estas estructuras no está bien entendida [5]. Estas estructuras marinas son normalmente construidas de acero y tienen una alta ocurrencia de incidentes críticos debidos a la corrosión [6].

La degradación de los metales por la corrosión, resulta en la pérdida de las propiedades mecánicas de la estructura, la degradación del material conduce a la pérdida de material y en ocasiones a la temida falla final [7]. El costo ambiental de la corrosión también puede ser alto, de acuerdo a las estadísticas de fuga de hidrocarburos en mar abierto 2002-2003 [8], un total de 2313 fugas de hidrocarburos fueron detectadas en mar abierto durante un periodo de 9 años y medio, las causas más comunes fueron fallas mecánicas debido a la corrosión y otros tipos de degradación [8].

De todos los tipos de corrosión, la corrosión por picadura es la más común y nociva forma de corrosión en las estructuras marinas y en mar abierto, la mayoría de las fallas por picadura en las estructuras en mar abierto son causadas por cloruros [4]. Las picaduras ocurren cuando las medidas protectoras como los recubrimientos de pintura, el galvanizado o la protección catódica son poco efectivos [9], la historia muestra que la corrosión por picadura es una causa común de falla estructural en el sector marino y en mar abierto, la razón de esto que el agua de mar es un medio muy corrosivo y que las estructuras son fabricadas generalmente con aceros aleados, lo cuales favorecen la corrosión por picadura [9].

Los efectos de la corrosión por picadura pueden ser catastróficos, como se ha reportado por varios incidentes en el sector del gas y el petróleo. En Marzo de 1965 un ducto de gas natural explotó en Luisiana, matando 17 personas, incluyendo 9 niños, el calor de la explosión fue muy intenso, 6 carros y 3 camiones fueron derretidos y los restos de 5 casas fueron repartidos sobre un área extensa [6].

En Julio de 1968, hubo una fuga masiva de gas condensado en la plataforma marina "Piper Alpha", esta fuga se debió a la corrosión por picaduras y causó una gran explosión acompañada de grandes flamas, la escala del desastre fue enorme, matando 167 personas que se encontraban en la plataforma, este incidente se considera el mayor desastre del mundo en la industria de extracción de petróleo tanto en el número de muertos como en su coste económico y de confianza empresarial en la propia industria petrolera [6].

En Abril de 1992, una explosión en las alcantarillas de Guadalajara, México mató a 215 personas, se dañaron 1600 edificios y 1500 personas resultaron heridas, Roberge et al. describió este incidente como uno de los más catastróficos accidentes resultado de una sola picadura [10]. Un ejemplo más reciente de falla relacionada con la corrosión por picadura se dio en Noruega, en el campo de petrolífero ULA, ubicado en la sección sur del mar del norte, en Septiembre de 2012 se fugaron un estimado de 125 barriles de petróleo y 1600 kg de gas debido a una picadura en una válvula, a pesar de que no hubo personas lastimadas, la producción tuvo que pararse durante 67 días [6].

De manera similar, en Diciembre de 2012, un ducto enterrado controlado por la compañía "Columbia Gas Transmission" de medio metro de diámetro que llevaba gas natural a altas presiones, sufrió una ruptura provocada por la corrosión por picaduras, no hubo muertes que lamentar, sin embargo varias casas resultaron dañadas y aproximadamente 2 millones de metros cúbicos

de gas natural se perdieron o quemaron, el costo total del incidente fue de aproximadamente 9 millones de dólares [11].

1.1.2 La industria de la construcción naval.

La protección de los metales de la corrosión es un tema que afecta a todas las áreas de la economía mundial. Las estadísticas muestran que el 90% de las fallas en los barcos se deben a la corrosión [12]. Los efectos de la corrosión son diversos, en primer lugar se tienen pérdidas irreversibles de metal (el acero en agua de mar tiene una pérdida de metal de aproximadamente 0.3 mm/año bajo condiciones de corrosión uniforme) [13]. Sin embargo las principales pérdidas económicas se deben a causas indirectas relacionadas con la corrosión –incremento en la masa de metal usada en las estructuras para aumentar la resistencia a la corrosión, incremento en las horas de trabajo relacionadas con la construcción o manufactura de un navío, reducción del desempeño de los navíos en operación, reparaciones seguidas y costosas, etc. [14]

La diversidad de buques y de condiciones de operación crea dificultades en el diseño y uso de métodos y herramientas para la protección de la corrosión, la forma más efectiva de prevenir la corrosión en los buques es usando varios métodos de protección [14]. El acero estructural ha sido el material más usado en la industria de la construcción de barcos en los últimos 150 años, debido a sus excelentes propiedades mecánicas y los bajos costos de manufactura. Debido a la creciente demanda por construir barcos cada vez más grandes, los diseñadores han tenido que buscar materiales alternativos para reducir el peso de los barcos [15].

El aluminio y sus aleaciones son vistos como materiales prometedores que en el futuro podrían sustituir al acero en la construcción de barcos, debido a su alta resistencia a la corrosión y al ahorro en el peso. La densidad del aluminio es casi tres veces más baja que la densidad del acero (2.73 g/cm^3 del aluminio contra 7.85 g/cm^3 del acero) [15]. Los aceros estructurales usados en la construcción de barcos están generalmente representados por aceros al carbono de resistencia normal y por aceros de baja aleación de alta resistencia (aceros HSLA) [15]. Las propiedades mecánicas mínimas que requieren estos aceros para ser usados en la construcción de barcos son mostradas en la Tabla 1 [16].

	Esfuerzo de Cedencia (min)	Esfuerzo ultimo de Tensión (min)	Elongación (min)
	Mpa	Mpa	(%)
Aceros al carbono	235	400-490	22
Aceros HSLA	315	470-590	22
	355	490-620	21

Tabla 1. Propiedades Mecánicas de los aceros usados en aplicaciones marinas

El más popular y más ampliamente usado acero estructural en la construcción de barcos es el acero A-36 (de acuerdo a su designación ASTM) con un esfuerzo de cedencia de 250 MPa, las propiedades mecánicas e incluso la resistencia a la corrosión de este tipo de acero al carbono pueden ser mejoradas agregando pequeñas cantidades de manganeso, vanadio o cromo [15]. Sin embargo estas propiedades mecánicas mínimas quedan rebasadas cuando los niveles de resistencia son críticos, como sucede con los cascos y superestructuras de acorazados, portaaviones, submarinos, etc. En estos casos es usada una familia especial de aceros HSLA: HY-80, Hy-100 y HY-130 con esfuerzos de cedencia de 550 MPa, 690 MPa y 900 MPa respectivamente [15].

1.1.3 Las plantas de desalinización.

Debido a la seria escasez de agua dulce en muchas áreas del mundo, la desalinización es usada para convertir el agua de mar en agua dulce [17]. Distintas tecnologías son usadas en los procesos de desalinización como son la destilación multiefecto a baja temperatura (LT-MED), la destilación flash multietapa y la osmosis inversa [18-21]. La destilación multiefecto a baja temperatura es uno de los procesos de desalinización más eficientes, que normalmente opera a bajas temperaturas ($<75\text{ }^{\circ}\text{C}$) [22].

El acero inoxidable 316 L es el más usado comúnmente, debido a su buena resistencia a la corrosión en las cámaras de evaporación de las plantas de destilación multiefecto [23, 24]. Sin embargo, la salmuera o el agua salada pueden evaporarse y dejar depósitos de sales precipitadas en las cámaras de evaporación, esto último acelera la corrosión de estos aceros [22].

Al mismo tiempo, para mejorar la eficiencia térmica y reducir costos, hay una necesidad cada vez más grande de mayores temperaturas de destilación y de usar salmueras cada vez más concentradas [25, 26]. Por lo tanto, la investigación se centra cada vez más en el ataque agresivo de los cloruros sobre los componentes hechos de acero inoxidable. La eficiencia de las plantas de desalinización es vital para su sostenibilidad, la elección adecuada de los materiales es vital para controlar los costos iniciales y de mantenimiento de una planta de desalinización. En los años sesenta y principios de los setenta del anterior siglo, se usaron aleaciones no ferrosas en los ductos de las plantas de desalinización [27], algunas de estas aleaciones fueron el cobre-níquel 70/30, el cobre-níquel 90-10, el almirantazgo y el latón de aluminio [28].

Estos materiales fueron usados en las plantas de desalinización debido a su capacidad para inhibir la incrustación de flora y fauna marina (Biofouling), así como también por sus buenas propiedades para el intercambio de calor. Sin embargo, las aleaciones de cobre son susceptibles a la corrosión cuando son

expuestas a agua contaminada o a agua que se mueve a altas velocidades [29], la combinación de estos dos factores puede conducir a una falla catastrófica. Debido a las deficiencias en las aleaciones base cobre se tuvieron que buscar otras alternativas, actualmente los aceros inoxidable son los materiales más ampliamente usados en las plantas de la desalinización y su uso sigue en aumento.

El material ideal para ser usado en las plantas de desalinización es el titanio porque sufre poca o nada de corrosión en el agua salada, sin embargo este material es mucho más caro que los aceros inoxidable [30]. Hay algunos avances para mejorar la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable, distintos aceros austeníticos y ferríticos altamente aleados están siendo probados en comparación con el titanio. Los aceros inoxidable son normalmente aleados con cromo, níquel, molibdeno y nitrógeno para mejorar su resistencia a la corrosión [31]. Para estrechar la selección de los materiales a usar, el diseñador debe estar consciente de todos los tipos de corrosión a los que un material estará sujeto en una planta de desalinización.

1.2 Justificación.

Desde un punto de vista basado en la corrosión marina, La Que dividió el ambiente marino en 5 zonas distintas, nombradas de la siguiente manera: subsuelo marino, zona de inmersión continua, zona de marea, zona de salpicadura y zona atmosférica [32]. El comportamiento a la corrosión de los metales y las aleaciones difiere de una zona a otra, un metal que funciona bien en una zona, puede no funcionar bien en otra. Después de 5 años de pruebas continuas, se encontró que en general la velocidad de corrosión es mucho más alta en la zona de salpicadura que en la zona atmosférica y la de inmersión continua [33], esto último se debe a que la zona de salpicadura combina dos

elementos necesarios para la corrosión: suministro continuo de oxígeno y un electrolito conductor (el agua de mar).

La Figura 1 muestra un dibujo de las partes que componen una plataforma marina típica del Golfo de México, el tipo de acero usado en cada parte de la plataforma depende del componente que se desee construir (pedestales, diagonales, canutos, etc.) [34]. El acero al carbono es un material que se ocupa comúnmente en las plataformas marinas debido a su bajo costo económico y a sus buenas propiedades mecánicas, sin embargo la mala resistencia a la corrosión de este tipo de aceros, termina haciendo necesario el uso de algún método de protección en contra de la corrosión (inhibidores, recubrimientos, protección catódica, etc.) [34].

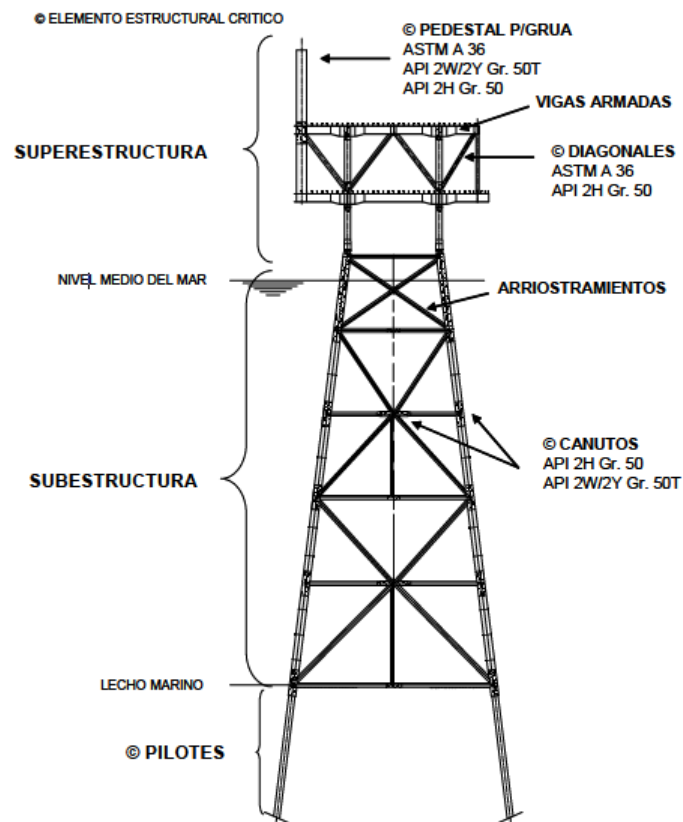


Figura 1. Vista principal de una plataforma marina en sus diferentes secciones.

El resultado de lo anterior es que el costo de usar aceros al carbono se incrementa considerablemente por las actividades de reparación y mantenimiento, entonces queda abierta la posibilidad de usar materiales más resistentes a la corrosión que pudieran tener un costo inicial más alto, pero que en cambio sus costos de reparación y mantenimiento fueran muy bajos. Esta tesis se centra en el estudio de aquellos materiales que podrían ser usados en lugar del acero al carbono en la zona de inmersión continua, es en esta zona donde se ubica la subestructura de las plataformas marinas.

La tabla siguiente muestra como varia la temperatura del Golfo de México con respecto a la profundidad, puede verse como de 0 a 30 m de profundidad se tiene que la temperatura promedio es igual a 24 °C, en la misma tabla se ve como la temperatura promedio baja de 24 °C a 22 °C en el intervalo de 30 m a 50 m [34]. Lo anterior es importante, ya que da una pauta para usar la temperatura superficial del golfo de México en los experimentos, ya que la variación de la temperatura con la profundidad es mínima.

Profundidad (m)	Temperatura Promedio (°C)
0	24
30	24
50	22
75	20
100	19
125	18
150	17
200	15
250	12
300	11
400	10
500	8
700	6
1000	4

Tabla 2. Variación de la temperatura del Golfo de México con la profundidad

Esta tesis evalúa la resistencia a la corrosión en agua de mar de 4 aleaciones distintas (acero al carbono A-36, acero inoxidable 304, Incoloy 800 y Monel 400). Se usaron en los experimentos 2 temperaturas de prueba distintas: 25 °C y 40 °C. La primera temperatura es cercana a la temperatura superficial promedio del golfo de México de acuerdo a la Tabla 2, mientras que la segunda temperatura permite apreciar la capacidad de estos 4 materiales para soportar incrementos de temperatura, ya que los incrementos de temperatura están normalmente relacionados con mayores velocidades de corrosión.

La composición química del agua de mar presenta una gran variación, prueba de lo anterior es que la composición en la costa no es la misma que en mar abierto, esto se debe principalmente a la contaminación humana. Se hace pues necesario el uso de algún estándar de referencia, el agua de mar usada en los experimentos de esta tesis fue elaborada de acuerdo a la norma internacional ASTM D 1141-98 (Standard Practice for the preparation of substitute ocean water) [35].

1.3 Hipótesis.

El acero inoxidable 304, el Incoloy 800 y el Monel 400 deberían presentar una mayor resistencia a la corrosión en agua de mar que el acero al carbono A-36, sin embargo no es evidente cuál de las tres primeras aleaciones sería la más resistente a la corrosión. Otro aspecto a considerar es la capacidad de estas 4 aleaciones para soportar los incrementos de temperatura, en este caso especial el incremento de temperatura es de 25 °C a 40 °C, este incremento de temperatura es poco, pero aun así se podrían ver efectos interesantes en el comportamiento de las aleaciones.

Es esperable que la aleación más resistente a los incrementos de temperatura sea el Incoloy 800, ya que esta aleación se usa normalmente en aplicaciones

de alta temperatura, mientras que la menos resistente sea el acero al carbono A-36, sin embargo estas suposiciones deben de ser probadas experimentalmente. Los productos de corrosión son también otro tema a investigar, ya que normalmente están bien especificados en la literatura los productos de corrosión esperables en los aceros, pero no sucede lo mismo con otro tipo de aleaciones.

1.4 Objetivo

Evaluar la resistencia a la corrosión de 4 aleaciones metálicas (Monel 400, Incoloy 800, Acero Inoxidable 304 y Acero al Carbono) en agua de mar sintética elaborada de acuerdo a la norma ASTM D 1141-98, usando para ello dos temperaturas distintas (temperatura ambiente y 40 °C) y 4 técnicas electroquímicas.

1.5 Objetivos específicos

- Evaluar la velocidad de corrosión de las 4 aleaciones en agua de mar a temperatura ambiente y 40 °C.
- Evaluar el efecto del aumento de temperatura en el proceso de corrosión de las 4 aleaciones en agua de mar, explicar por qué una aleación puede ser más susceptible a los cambios de temperatura que otra.
- Hacer una comparación entre los valores de velocidad de corrosión obtenidos con las diferentes técnicas electroquímicas, para un mismo material y temperatura.

- Evaluar la susceptibilidad a la corrosión localizada de los 4 materiales, usando para ello el índice de picadura y los transientes de voltaje y corriente.
- Analizar los datos del ruido electroquímico en el dominio de la frecuencia y en el dominio del tiempo, haciendo una comparación entre los dos análisis.
- Caracterizar los productos de corrosión presentes en las muestras, tratando de encontrar mecanismos de corrosión que llevan a su formación.

2. MARCO TEORICO

2.1 Corrosión y electroquímica.

Se entiende por corrosión el ataque destructivo de un metal por su reacción con el medio ambiente, debe notarse que la palabra corrosión se refiere específicamente a la degradación de los metales; otros materiales como los plásticos, el concreto, la madera y los cerámicos también pueden sufrir degradación en un medio ambiente, pero estrictamente hablando esta degradación no se considera corrosión [36,37]. La corrosión metálica puede describirse en primer término como una reacción de oxidación, semejante por tanto a cualquier oxidación química, por esto mismo, debe ser regida por las leyes de la física y la química.

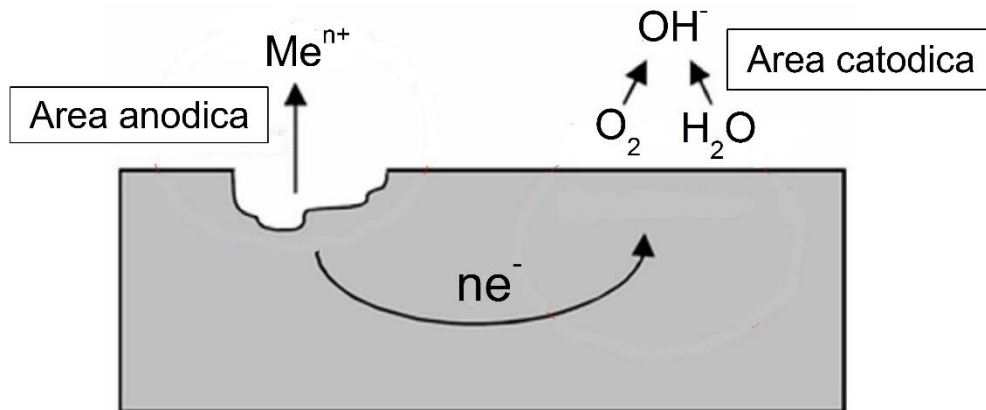


Figura 2. Esquema del proceso de corrosión.

La corrosión a temperatura ambiente de estructuras metálicas es un proceso electroquímico en el cual tiene lugar un flujo de iones y electrones, en una celda electroquímica se tiene que el ánodo suministra los electrones y el cátodo los acepta, la corrosión del metal tiene lugar en el ánodo, ya que los electrones son producidos por los átomos metálicos que se transforman en

cationes metálicas de acuerdo a la siguiente reacción: $Me \rightarrow Me^{n+} + ne^{-}$, a su vez el flujo de iones (cationes y aniones) se lleva a cabo en el electrolito (Figura 2). La corrosión electroquímica tiene lugar dentro de una celda de corrosión la cual consta de cuatro partes, si una de las cuatro partes falla o no está presente, es más que suficiente para inhibir la formación de la celda y detener el proceso de corrosión, estas partes son [38]:

- a) Ánodo: Cede electrones hacia el circuito y se corroe, en él se da la reacción de oxidación.
- b) Cátodo: Recibe electrones del circuito y esto lo protege de la corrosión, en él se da la reacción de reducción.
- c) Electrolito: Está en contacto con el ánodo y el cátodo, debe ser conductor para cerrar el circuito.
- d) Conexión o camino metálico: El ánodo y el cátodo deben estar conectados eléctricamente, para permitir el flujo de electrones del ánodo al cátodo.

En la mayoría de los casos el electrolito será la humedad del medio ambiente [39], para que esta humedad este presente es necesaria una temperatura adecuada que permita la existencia de agua líquida. Temperaturas muy altas o muy bajas inhiben por tanto la corrosión electroquímica, pero no impiden la existencia de otros tipos de corrosión, como la corrosión química (sin celda electroquímica), la cual puede suceder a temperaturas altas donde no hay presencia de agua líquida; en este caso se pueden formar carburos, nitruros y sulfuros metálicos, los cuales no se forman normalmente a temperatura ambiente [40].

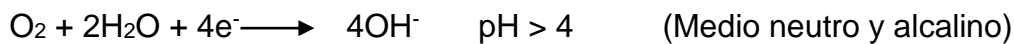
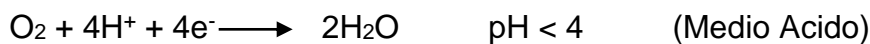
En la superficie de un metal corroyéndose en la presencia de un electrolito como el agua se encuentran al mismo tiempo miles de celdas de corrosión microscópicas con sus respectivos ánodos y cátodos, las reacciones de

oxidación y reducción más comunes que se presentan en los procesos de corrosión libre se muestran a continuación [41]:

Ánodo (Oxidación)



Cátodo (Reducción)



2.2 Corrosión Uniforme contra Corrosión Localizada.

En la corrosión uniforme, el metal es atacado más o menos uniformemente sobre su superficie, no hay regiones sobre el metal que sean atacadas preferencialmente, y la pieza de metal es adelgazada por el proceso de corrosión hasta que eventualmente la pieza falla y deja de ser útil. Ejemplos de este tipo de corrosión incluyen la corrosión del Zinc en ácido hidroclicórico o la corrosión atmosférica del acero en ambientes agresivos al aire libre. En este caso existen muchos ánodos y cátodos localizados sobre la superficie del metal, pero la posición de estos ánodos y cátodos cambia constantemente con el tiempo y el efecto neto al transcurrir el tiempo es una corrosión uniforme [42].

En la corrosión localizada, también existen ánodos y cátodos en la superficie metálica, pero sus posiciones sobre la superficie se mantienen fijas, por lo

tanto la corrosión solo se da en determinadas porciones del metal y las demás porciones permanecen sin corroer. Las tres formas más comunes de corrosión localizada son la corrosión por picadura (pitting corrosion), la corrosión por rendija (crevice corrosion) y la corrosión bajo tensión (stress corrosion cracking) [42]. En la corrosión por picadura el metal es atacado en ciertos lugares donde anteriormente existía una capa de óxido protector, la cual se rompió o dañó localmente, usualmente las especies químicas que producen este daño a la capa protectora son los iones cloruro Cl^- . En la corrosión por rendija, la degradación metálica se concentra más en espacios estrechos donde no puede entrar el oxígeno. En la corrosión bajo tensión, la acción combinada de un estrés aplicado con un ambiente corrosivo causa la iniciación y propagación de grietas en el metal. De las dos formas de corrosión, la más nociva es la localizada y es por eso que a veces los datos obtenidos con las técnicas electroquímicas no son adecuados para calcular la vida útil de una pieza de metal en un ambiente de trabajo real fuera del laboratorio. El oxígeno es por naturaleza un agente oxidante que tiende a aceptar electrones para reducirse, por tanto las zonas en la superficie metálica con alta concentración de oxígeno tienden a ser cátodos, mientras que las zonas con poca concentración de oxígeno tienden a ser ánodos. La Figura 3 muestra una gota de agua salada sobre una superficie metálica, los extremos de la gota tienen disponible mucho oxígeno atmosférico, y ahí es donde se encuentra el cátodo de la celda. El centro de la gota sufre de una deficiencia de oxígeno y ahí es donde se forma el ánodo de la celda y el material se corroe [41].

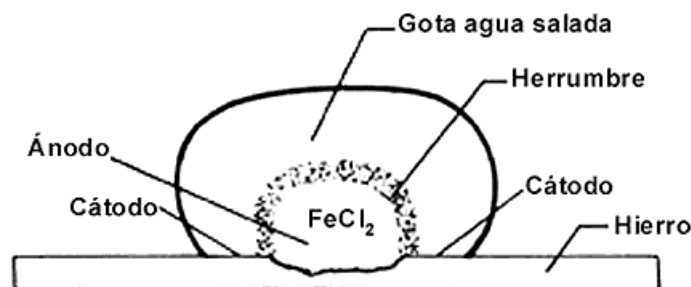


Figura 3. Ejemplo de corrosión localizada

2.3 Polarización electroquímica.

La polarización electroquímica es el desplazamiento de un potencial de reposo hacia otro valor de potencial por medio de un flujo de corriente eléctrica, a este cambio de potencial se le llama sobrepotencial (η) y se define como:

$$\eta = E_{\text{aplicado}} - E_{\text{reposo}} \quad (1)$$

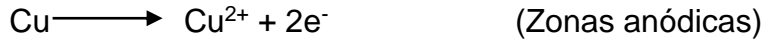
En un ánodo el valor del sobrepotencial será siempre positivo, mientras que en un cátodo será siempre negativo, en términos sencillos una curva de polarización es aquella que muestra la relación existente entre el potencial aplicado y el flujo de corriente eléctrica.

Sobre la superficie de un metal corroyéndose se llevan a cabo reacciones catódicas y anódicas, estas reacciones son consumadas a través de varias etapas, la etapa más lenta determinará la velocidad global de todo el proceso de corrosión, pudiendo ubicarse ésta en el cátodo o en el ánodo. Hay control por activación cuando la etapa más lenta del proceso corresponde a la transferencia de carga (de electrones) que se da en la interface metal-electrólito, cuando la etapa más lenta corresponde a un proceso difusivo, se tiene que hay control por difusión [41,43], la situación intermedia se conoce como control mixto, un ejemplo de proceso difusivo es el viaje que tienen que llevar a cabo los iones desde la solución a la interface metal-electrólito.

2.4 La ecuación de Butler-Volmer.

Esta ecuación es válida cuando las reacciones que se dan en la interface metal-electrolito están controladas por transferencia de carga, un buen ejemplo es una barra de cobre introducida en una solución de sus propios

iones y purgada de oxígeno. Esta barra no sufrirá de corrosión, pero en la superficie del cobre existirán simultáneamente zonas anódicas y catódicas de tamaño microscópico, en las cuales se llevaran a cabo las siguientes reacciones parciales [41]:



El hecho de que el cobre no se disuelva, se debe a que la cantidad de átomos de Cu que son oxidados, es igual a la cantidad de iones Cu^{2+} que son reducidos, en electroquímica a este flujo de electrones que son generados en la reacción de oxidación y debe ser igual al flujo de electrones que son consumidos en la reacción de reducción, se le llama densidad de corriente de intercambio (i_0) [41,44]. Debe decirse que la diferencia entre una corriente que denotaremos con la letra “I” y una densidad de corriente que denotaremos con la letra “i”, está en que la densidad de corriente es igual a la corriente dividida entre el área de la muestra: $i = I/A$.

El potencial en el cual sucede la densidad de corriente de intercambio (i_0), se le conoce como el potencial de equilibrio ($E_{\text{equilibrio}}$) y puede ser determinado mediante la ecuación de Nernst, en este caso el sobrepotencial estaría definido con respecto al potencial de equilibrio y por tanto se tiene que $\eta = E_{\text{aplicado}} - E_{\text{equilibrio}}$. Para un metal sumergido en una solución de sus propios iones y en la ausencia de elementos oxidantes, es posible expresar la relación entre el sobrepotencial aplicado (η) y la densidad de corriente neta (i_{neto}) mediante la ecuación de Butler-Volmer [41,44]:

$$i_{\text{neto}} = i_{\text{anódico}} - |i_{\text{catódico}}| = i_0 \left\{ \exp\left[\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right] - \exp\left[-\frac{(1-\alpha) z F \eta}{RT}\right] \right\} \quad (2)$$

i_0 = Densidad de corriente de intercambio

α = Una constante entre 0 y 1, para propósitos prácticos se le da a esta constante un valor de 0.5

z = Número de electrones que son transferidos en la semireacción.

F = Constante de Faraday igual a 96485.33289 C/mol.

η = Sobrepotencial electroquímico.

R = Constante de los gases ideales igual a 8.314472 J/mol*K

T = Temperatura en Kelvin o absoluta.

Cuando el sobrepotencial se iguala a cero ($\eta=0$) en esta ecuación, la densidad de corriente neta es igual a cero ($i_{neto}=0$), sin embargo a nivel microscópico hay un equilibrio dinámico y las velocidades de oxidación y reducción son iguales a la densidad de corriente de intercambio ($i_{anódico} = |i_{catódico}| = i_0$).

Cuando el sobrepotencial es mayor a cero ($\eta>0$), el sistema en su totalidad se comporta como un ánodo, mientras que si el sobrepotencial es menor a cero ($\eta<0$), el sistema entero se comporta como un cátodo. Por convención en la ciencia de la corrosión se tiene que las corrientes anódicas son positivas y las catódicas son negativas. La ecuación de Butler-Volmer puede usarse en otras sustancias que no sean metales, como puede ser el caso de hidrógeno gaseoso burbujeando en una solución de sus propios iones.

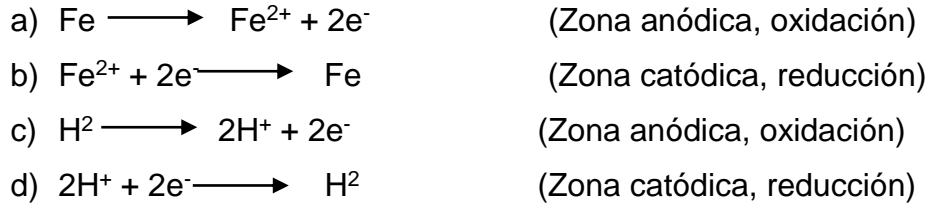
2.5 La teoría del potencial mixto.

La teoría del potencial mixto se usa para predecir la velocidad de corrosión de metales y aleaciones en un determinado ambiente y sus dos principales postulados son [45]:

- a) En la interface metal-electrolito se presentan por lo menos dos reacciones parciales anódicas y dos reacciones parciales catódicas.

b) No puede haber acumulación de cargas en el electrodo.

Un ejemplo podría ser una barra de hierro (Fe) sumergida en una solución de ácido clorhídrico (HCl). En la interface metal/electrolito de este sistema se forman infinitud de zonas anódicas y catódicas, en las cuales se desarrollan las siguientes reacciones parciales:



El que la barra se corroa dentro de la solución, se debe a que la cantidad de átomos de Fe que son oxidados es muy superior a la cantidad de iones Fe^{2+} que son reducidos, simultáneamente sucede que la cantidad de iones H^+ que son reducidos, es muy superior a la cantidad de moléculas H_2 que son oxidadas. Según esta teoría la densidad de corriente neta para la barra de hierro (Fe) sumergida en la solución de ácido clorhídrico (HCl), se daría por la siguiente ecuación:

$$i_{neto} = i_{Fe,neto} + i_{H,neto} = (i_{Fe,anódico} - |i_{Fe,catódico}|) + (i_{H,anódico} - |i_{H,catódico}|) \quad (3)$$

La densidad de corriente neta para el hierro ($i_{Fe,neto}$) y la densidad de corriente neta para el hidrógeno ($i_{H_2,neto}$), pueden ser representadas por medio de dos ecuaciones de Butler-Volmer independientes la una de la otra:

$$i_{Fe,neto} = i_{Fe,anódico} - |i_{Fe,catódico}| = i_{Fe,0} \left\{ \exp\left[\frac{\alpha_{Fe} z_{Fe} F \eta_{Fe}}{RT}\right] - \exp\left[-\frac{(1-\alpha_{Fe}) z_{Fe} F \eta_{Fe}}{RT}\right] \right\} \quad (4)$$

$$i_{H,neto} = i_{H,anódico} - |i_{H,catódico}| = i_{H,0} \left\{ \exp \left[\frac{\alpha_H z_H F \eta_H}{RT} \right] - \exp \left[- \frac{(1 - \alpha_H) z_H F \eta_H}{RT} \right] \right\}$$

(5)

Donde se tiene que: $\eta_{Fe} = E_{aplicado} - E_{Fe,equilibrio}$ y $\eta_H = E_{aplicado} - E_{H,equilibrio}$, en este caso $E_{Fe,equilibrio}$ y $E_{H,equilibrio}$ son los potenciales de equilibrio del hierro y del hidrógeno respectivamente, los cuales pueden ser determinados por la ecuación de Nernst. El potencial de corrosión ($E_{corrosión}$) o potencial mixto (E_{mixto}), es aquel potencial al cual los electrones generados por la oxidación del hierro son iguales a los electrones consumidos por la reducción del hidrógeno ($i_{Fe,neto} = -i_{H,neto}$), este potencial es más positivo que el potencial de equilibrio del hierro y más negativo que el potencial de equilibrio del hidrógeno, y es el potencial natural que medimos en el laboratorio sin aplicar ninguna corriente externa con algún equipo.

2.6 La relación de Tafel.

En el caso de estructuras corroyéndose, el sobrepotencial nunca está dado con respecto al potencial de equilibrio de alguna sustancia (ej. $E_{Fe,equilibrio}$), más bien el sobrepotencial está dado con respecto al potencial de corrosión ($E_{corrosión}$) del sistema, entonces de aquí en adelante el sobrepotencial se definirá como:

$$\eta = E_{aplicado} - E_{corrosión} \quad (6)$$

Es posible escribir la ecuación 3 para que solo dependa del sobrepotencial tal como está definido en la ecuación 6, ya que $i_{Fe,catódico}$ y $i_{H,anódico}$ son despreciables y pueden ser ignorados, en este caso se obtendrá la siguiente ecuación:

$$i_{neto} = i_{corrosión} \left(\exp \left[\frac{\alpha_{Fe} z_{Fe} F \eta}{RT} \right] - \exp \left[- \frac{(1 - \alpha_H) z_H F \eta}{RT} \right] \right) \quad (7)$$

En el caso de un metal sumergido en agua de mar, la reacción de reducción que se da mayormente es la de oxígeno y no la de hidrógeno, entonces una expresión más general de la anterior ecuación es la siguiente:

$$i_{neto} = i_{corrosión} \left(\exp \left[\frac{\alpha_a z_a F \eta}{RT} \right] - \exp \left[- \frac{(1 - \alpha_c) z_c F \eta}{RT} \right] \right) \quad (8)$$

Cuando se tiene que $\eta > 50$ mV, entonces de la ecuación 8 puede obtenerse la parte anódica de la Relación de Tafel, ya que el segundo término de la ecuación 8 tiende a cero [46]:

$$\eta = - \frac{2.3RT}{\alpha_a z_a F} \log i_{corrosión} + \frac{2.3RT}{\alpha_a z_a F} \log i_{neto} = a + b_a \log i_{neto} \quad (9)$$

Mientras que si $\eta < -50$ mV, entonces de la ecuación 8 es posible obtener la parte catódica de la relación de Tafel, ya que el primer término de la ecuación 8 tiende a cero [46]:

$$\eta = \frac{2.3RT}{(1 - \alpha_c) z_c F} \log i_{corrosión} - \frac{2.3RT}{(1 - \alpha_c) z_c F} \log |i_{neto}| = c - b_c \log |i_{neto}| \quad (10)$$

A la constante b_a se le conoce como la pendiente de Tafel anódica y a la constante b_c como la pendiente de Tafel catódica, como las relaciones de Tafel se deducen a partir de la ecuación de Butler-Volmer, entonces son aplicables principalmente cuando hay control por activación y no son tan confiables en aplicaciones cuando el control es mixto o por difusión. A la región de la curva E-log[i] en la cual es posible aplicar las relaciones de Tafel se le conoce como zona de Tafel, dicha zona es fácilmente identificable ya que la curva E-log[i] se transforma en una línea recta casi perfecta, condición que no sucede fuera de la zona de Tafel.

Con las ecuaciones 9 y 10 es posible calcular la velocidad de corrosión usando el método de extrapolación de Tafel, este método se basa en extrapolar la región lineal de la curva E-log[i] hasta que se alcanza el valor del potencial de corrosión, la densidad de corriente correspondiente a dicho punto de cruce será igual a la velocidad de corrosión, tal como se ilustra en la figura 4 [47]. El método de extrapolación de Tafel tiene el inconveniente principal de que en muchas curvas de polarización nunca se llega a observar la zona o región de Tafel, aun así muchas veces se aplica el método usando una polarización mínima de 50 mV [46].

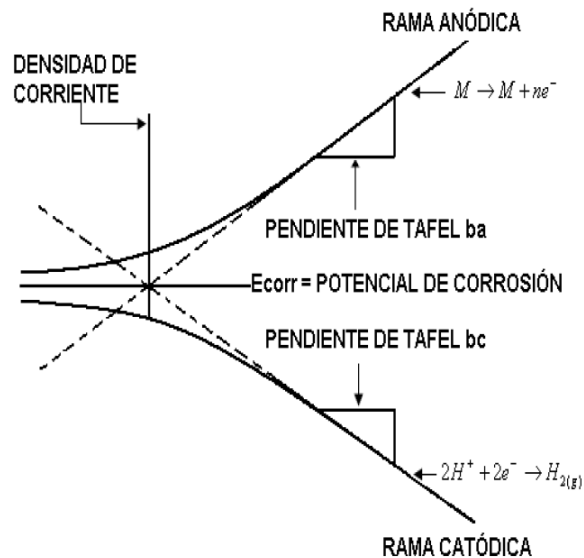


Figura 4. El método de extrapolación de Tafel.

2.7 El método de la resistencia a la polarización

Para polarizaciones catódicas o anódicas no mayores a 10 mV con respecto al potencial de corrosión ($|\eta| \leq 10mV$), es frecuentemente observado que la densidad de corriente aplicada y el potencial de la estructura guardan una relación lineal [48-50]:

$$\frac{d\eta}{di} \approx R_p \quad (11)$$

A la constante R_p se le conoce como la resistencia a la polarización y tiene unidades de resistencia por área ($\text{ohm} \times \text{cm}^2$), si se usa en la derivada anterior la corriente en vez de la densidad de corriente, entonces las unidades de R_p serán ohm, en este caso lo que debe de hacer es multiplicar el resultado por el área de la muestra y obtendrá la R_p en $\text{ohm} \cdot \text{cm}^2$.

Se puede definir a R_p como la pendiente de la curva E-i cuando el sobrepotencial es igual a cero. Stearn y Geary simplificaron las ecuaciones fundamentales que describen la cinética de una reacción controlada por transferencia de carga para el caso de sobrepotenciales pequeños, encontrando la siguiente relación matemática [48-50]:

$$i_{\text{corrosión}} = \left(\frac{1}{2.3 \cdot R_p} \right) \left(\frac{b_a \cdot b_c}{b_a + b_c} \right) \quad (12)$$

En donde se tiene que R_p es la resistencia a la polarización, b_a y b_c son las pendientes de Tafel anódicas y catódicas respectivamente, en teoría conociendo las pendientes de Tafel y la resistencia a la polarización, es posible determinar en cualquier momento la velocidad de corrosión. Este método puede ser usado aún suponiendo que no se conozcan las pendientes de Tafel, en este caso pueden usarse estimados razonables del valor de estas

pendientes, los cuales pueden encontrarse en la literatura, o en su defecto una buena aproximación es que $b_a = b_c = 100mV$, el método de la resistencia a la polarización es usado a veces en lugar del método de extrapolación de Tafel y tiene dos ventajas:

- a) Se necesita polarizar poco la muestra, lo cual ahorra tiempo y facilita el tratamiento de datos.
- b) No es destructivo para la muestra y puede ser reutilizada, a diferencia del método de extrapolación de Tafel

Este método al igual que el método de extrapolación de Tafel, empieza a presentar problemas cuando se presenta un proceso de control mixto o por difusión.

2.8 El Ruido Electroquímico (RE).

2.8.1 El arreglo experimental usado en el RE.

El ruido electroquímico es la técnica que estudia las fluctuaciones de las señales de potencial (E) y de corriente (I) que se generan cuando un metal se corroe en un medio corrosivo, desde un punto de vista experimental. Existen tres configuraciones básicas mediante las cuales se pueden obtener señales de E y de I. Estas configuraciones se han esquematizado en la figura 5, en esta figura se tiene que ET, ET1 y ET2 son los electrodos de trabajo, preparados a partir de las muestras de la aleación que se desea estudiar, por otra parte, ER es el electrodo de referencia y CE es el contra electrodo, también llamado electrodo auxiliar [51-54].

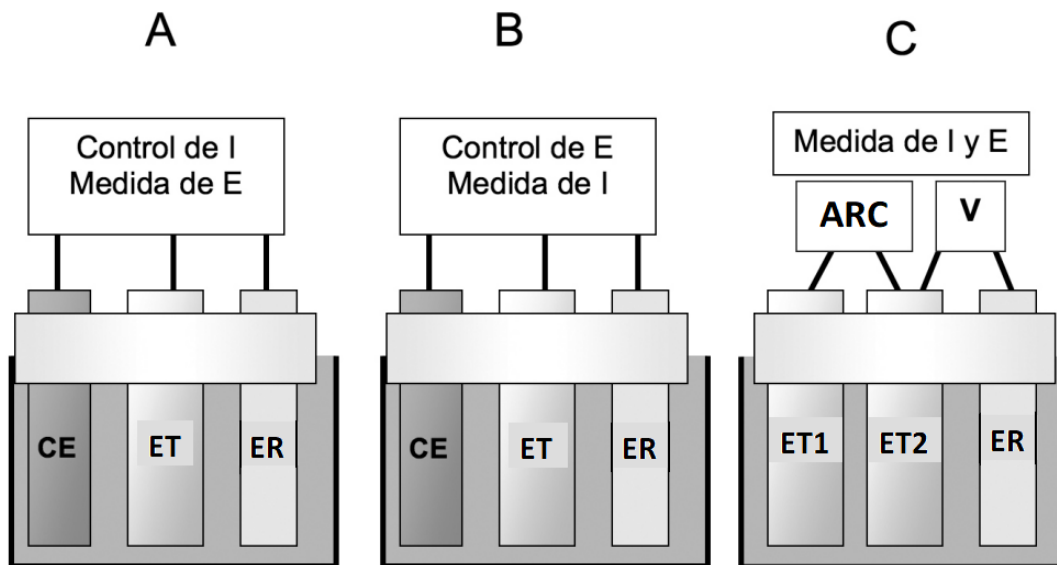


Figura 5. Configuraciones experimentales usadas en la medición de ruido electroquímico: A) Medida de E con control de I, B) Medida de I con control de E, C) Medida simultánea de E y I.

La configuración descrita en la figura 5.a permite obtener el ruido de potencial en muestras polarizadas galvanostáticamente, para ello, se impone una corriente constante sobre la muestra y se registra la respuesta en potencial del sistema. En la configuración de la figura 5.b se registra solamente el ruido de corriente, en este caso la muestra es polarizada potencioestáticamente, lo anterior es equivalente a aplicar un potencial constante sobre la muestra y registrar la respuesta en corriente del sistema. Las configuraciones de las figuras 5.a y 5.b son poco utilizadas en los estudios de ruido electroquímico, por un lado no permiten la medida simultánea del ruido de corriente y de potencial, y por otro lado provocan cambios respecto a los procesos de corrosión espontáneos del sistema estudiado [51-54].

La configuración de la Figura 5.c es la más empleada en los estudios de Ruido Electroquímico, ya que permite registrar simultáneamente el ruido de corriente y el de potencial, además esta configuración presenta la gran ventaja de no perturbar externamente el sistema, por lo que se puede afirmar que las señales de ruido obtenidas se deben a la corrosión espontánea del sistema corrosivo

[51-54]. A nivel orientativo, se puede comentar que las señales de potencial y corriente obtenidas con esta configuración, suelen presentar amplitudes del orden de 10^{-3} V y 10^{-6} A respectivamente, sin embargo amplitudes de corriente más bajas son posibles si la impedancia del sistema es alta [51].

Con la configuración de la figura 5.c, la señal de corriente que se registra corresponde a la corriente que pasa entre los dos electrodos de trabajo, mientras que el ruido de potencial es la diferencia de potencial entre uno de los electrodos de trabajo y el electrodo de referencia. Para medir la corriente se usa un amperímetro de resistencia cero (ARC), este equipo permite medir la corriente, manteniendo una diferencia de potencial despreciable entre los dos electrodos de trabajo, en algunos trabajos se recomienda que el ARC mantenga una diferencia de potencial menor de $1\mu\text{V}$ entre los dos electrodos, lo anterior es equivalente a crear un corto circuito entre los electrodos de trabajo [51].

Por otro lado el electrodo de referencia empleado para la medida del potencial, puede ser un electrodo de referencia real o un electrodo de la misma naturaleza que los electrodos ET1 y ET2, las mediciones de potencial tienen menos errores cuando se utiliza un electrodo de referencia real, como los electrodos comerciales de calomelanos o de cloruro de plata (Ag/AgCl).

2.8.2 La influencia del área en las medidas de RE.

En las medidas electroquímicas tradicionales, el potencial de corrosión suele ser independiente del área de las muestras, mientras que la corriente medida es proporcional al área, normalmente se habla de potenciales de corrosión y de densidades de corriente de corrosión sin tener en cuenta el área de las muestras. Sin embargo, la influencia del área en el ruido electroquímico de corriente y de potencial no sigue este patrón, ya que depende del proceso

corrosivo que genera el ruido. En la mayoría de las medidas de ruido electroquímico se suelen emplear electrodos con un área relativamente pequeña, en torno a 1 cm^2 , esto se debe a que los electrodos pequeños permiten detectar más fácilmente las fluctuaciones en las señales, sobre todo las de ruido de corriente.

Si los electrodos son pequeños, en el momento en el que se produce un evento anódico en un electrodo, la mitad de la carga asociada a este evento permanecerá en el electrodo donde se genera, mientras que la otra mitad de la carga partirá hacia el otro electrodo de trabajo, de esta manera la carga que pasa al otro electrodo se puede registrar con el ARC. Si los electrodos son grandes, éstos pueden acomodar mejor un exceso instantáneo de carga, disminuyendo la corriente que pasa entre ellos y medida por el ARC. Por otro lado, los electrodos de trabajo no deben ser demasiado pequeños, ya que se debe asegurar que los fenómenos de corrosión observados en los electrodos sean representativos del sistema de estudio. Por ejemplo, si se emplean electrodos pequeños para estudiar la corrosión localizada de grandes estructuras, es probable que la estructura sufra una corrosión localizada más severa que la detectada por los electrodos, ya que la probabilidad de encontrar picaduras profundas se incrementa al aumentar el área del metal expuesta al electrolito.

La influencia exacta del área en las medidas de I y E se puede predecir para los dos casos límite que se presentan a continuación:

- a) El ruido de corriente se produce por un gran número de fuentes de corriente independientes entre sí, estas fuentes de corriente independientes se ubican en la superficie del electrodo, en este caso las fuentes de ruido son independientes las unas de las otras, por lo que el ruido de corriente generado en varias regiones del mismo electrodo simplemente se suma, como consecuencia la varianza del ruido de

corriente (I_{SD}^2) será proporcional al área, la desviación estándar del ruido de corriente (I_{SD}) será entonces proporcional a la raíz cuadrada del área. Se puede considerar que el ruido de potencial resulta de la aplicación del ruido de corriente a la impedancia metal-solución, por lo tanto el ruido de potencial se puede calcular multiplicando la desviación estándar del ruido de corriente por la resistencia a la polarización de los electrodos ($V_{SD} = R_p I_{SD}$), sin embargo el valor de R_p dado en ohm y no en ohm*cm², es inversamente proporcional al área de los electrodos. Como consecuencia de lo anterior, la desviación estándar del ruido de potencial (V_{SD}) será proporcional a $1/\sqrt{\text{Área}}$ [51, 52].

- b) Las fuentes de ruido de distintas zonas sobre el electrodo están correlacionadas, ello implica que si en una zona del electrodo la corriente de ruido generada es igual a I , es probable que en otra zona tal vez la corriente generada sea igual a $3I$, en este caso las fuentes de corriente no son independientes entre sí y se dice que están correlacionadas. Esta condición es bastante improbable, aunque no es imposible, debe de decirse que en este caso la correlación se da entre las zonas internas de cada electrodo y no se da entre zonas pertenecientes a distintos electrodos (recuerde que son dos electrodos de trabajo). En este caso, la desviación estándar de la corriente será proporcional al área, si se asume de nuevo que el ruido de potencial se produce por la acción del ruido de corriente sobre la resistencia a la polarización (R_p), entonces la desviación estándar del potencial será independiente del área [51, 52].

Normalmente, la influencia real del área se sitúa en casos intermedios entre a) y b). Para un caso general, la amplitud del ruido de corriente es proporcional al Área elevada a n , donde n toma un valor entre 0.5 y 1. Por su parte, si se asume que el ruido de potencial es producido por la acción del ruido de corriente sobre R_p , se puede deducir entonces que la desviación estándar del

ruido de potencial es proporcional al área elevada a $n-1$, en la mayoría de los estudios realizados en el laboratorio se han obtenido valores de n próximos a 0.5. De todas las consideraciones expuestas, se deduce que no es apropiado normalizar los datos de ruido electroquímico de corriente mediante la división de la amplitud de la corriente entre el área de exposición. De la misma forma, tampoco es apropiado presentar datos de ruido de potencial sin indicar el área de las muestras, por lo tanto se recomienda presentar los datos de ruido de corriente y de potencial tal y como son registrados, asegurándose de mencionar el área de exposición usada en las medidas

2.8.3 La toma de datos en el RE.

Las medidas de ruido electroquímico se pueden registrar utilizando equipos analógicos, pero estos equipos presentan dos grandes limitaciones: la baja fiabilidad con la que se registran las señales analógicas y la falta de flexibilidad para el posterior análisis de los datos. Estas dos limitaciones asociadas a los métodos analógicos junto con los bajos costes del análisis digital, hacen que en la actualidad la mayor parte de las medidas electroquímicas se realicen empleando tecnología digital.

El muestreo es el proceso mediante el cual se toman datos de una señal analógica continua para generar una serie de datos discretos, la serie discreta que se genera estará formada por un número finito de valores tomados en periodos de tiempo específicos, el proceso de muestreo se realiza generalmente en intervalos de tiempo regulares, para que el espaciado entre los puntos tomados sea constante. La conversión de una señal continua (analógica) en una señal discreta (digital) tiene como resultado neto una pérdida de información, ya que la información contenida en una señal continua es infinita porque contiene infinitas frecuencias, mientras que la información

contenida en una señal discreta es finita porque solo incluye algunas frecuencias.

Una de las limitaciones más importantes que introduce la etapa de muestreo, está relacionada con el intervalo de frecuencias que puede ser representado en el dominio espectral, una señal de ruido se puede representar en el dominio de las frecuencias asumiendo que dicha señal está formada por una suma de señales sinusoidales de distinta frecuencia. Cuando la señal de ruido es continua, el número de señales sinusoidales que contiene es infinito (infinitas frecuencias), pero cuando la señal es discreta, se tiene que el número de frecuencias que contiene es finito. La frecuencia máxima de una señal discreta viene determinada por la frecuencia de muestreo ($f_m = 1/\Delta t$), esta frecuencia máxima es conocida también como límite de Nyquist o frecuencia de Nyquist ($f_{Nyquist}$), la frecuencia de Nyquist es la mitad de la frecuencia de muestreo: $f_{Nyquist} = f_m/2 = 1/2\Delta t$, siendo Δt el tiempo entre dos puntos consecutivos de la señal de ruido [51-54].

Cuando se transforma la señal continua en discreta, las frecuencias superiores a la frecuencia de Nyquist no desaparecen totalmente, sino que pueden reaparecer como falsas señales de baja frecuencia, esto quiere decir que en el registro digital pueden aparecer componentes de baja frecuencia que no son reales. Este fenómeno se conoce como aliasing. La palabra aliasing viene de la palabra alias que significa falso nombre, el aliasing puede conducir a una sobreestimación de la amplitud de las señales, obteniéndose valores más altos de desviación estándar. El aliasing sólo aparece cuando la señal analógica original presenta frecuencias mayores que la frecuencia de Nyquist, un muestreo perfecto sólo se consigue cuando la señal analógica contiene exclusivamente componentes de frecuencias iguales o menores que la frecuencia de Nyquist, un requisito fundamental para evitar el aliasing es que la frecuencia de muestreo sea lo suficientemente alta, se recomiendan frecuencias de muestreo de por lo menos 1 Hz.

Los registros de ruido tienen una duración finita, propiedad que limita la menor frecuencia que puede ser registrada, la frecuencia mínima de una señal discreta (f_{\min}) es igual a $1/(\text{duración total del registro})$ o $1/(M\Delta t)$, donde M es el número total de puntos en el registro y Δt es el periodo entre dos puntos consecutivos. Por otro lado la duración de los registros de ruido también determina la resolución con la que se pueden distinguir frecuencias consecutivas. Esta resolución entre frecuencias consecutivas es igual a $1/(M\Delta t)$, lo anterior significa que a una frecuencia f le seguirá la frecuencia $f+1/(M\Delta t)$, y a esta última a su vez le seguirá la frecuencia $f+2/(M\Delta t)$, y así sucesivamente hasta llegar a la frecuencia máxima que es la de Nyquist. Así pues tenemos que la frecuencia mínima (f_{\min}) y la distancia entre dos frecuencias adyacentes (Δf) son ambas igual a $1/(M\Delta t)$ [51-54].

El ruido electroquímico se registra normalmente en la zona de bajas frecuencias, generalmente en el rango de frecuencias comprendido esta entre 10^{-3} Hz y 1 Hz. La frecuencia de muestreo es un factor limitante en los estudios de ruido, ya que muchos potencióstatos tienen problemas si es muy alta, sin embargo la duración total de los registros de ruido no constituye un factor limitante, lo anterior implica que f_{Nyquist} no puede ser alto y que f_{\min} puede ser muy bajo. Es aconsejable que el número total de puntos en el registro de ruido (M) sea potencia de 2, ya que es un requisito indispensable si se pretende procesar los datos mediante la transformada rápida de Fourier (FFT), algunos valores de M normalmente usados son $2^9 = 512$, $2^{10} = 1024$ y $2^{11} = 2048$, con un Δt igual a 1 s o 0.5 s.

El potencial de corrosión de los sistemas metal-disolución suele variar a lo largo del tiempo, especialmente en las primeras horas de exposición, este cambio continuo en los valores de potencial y/o corriente se conoce como tendencia de corriente directa o deriva [55-58]. Desde un punto de vista estadístico, la deriva es la variación gradual a lo largo del tiempo del valor medio de la corriente y/o del potencial. Los registros de ruido con deriva se

caracterizan por presentar una componente de frecuencia menor que la frecuencia mínima ($1/M\Delta t$). Una consecuencia de la aparición de la deriva en las señales es que éstas no son estacionarias, esto puede hacer que se produzcan errores de interpretación cuando se apliquen los procedimientos de análisis. La mejor manera de eliminar la deriva es ajustar una línea recta al registro de ruido, usando para ello el método de los mínimos cuadrados, después de hacer lo anterior se debe sustraer esta línea recta a los datos de ruido y así se obtendrá un registro de ruido sin deriva [55-58].

2.8.4 Cálculo de la resistencia de ruido y del índice de localización.

Un valor normalmente obtenido en los registros de ruido es la resistencia de ruido (R_n), este valor es igual a la desviación estándar del voltaje entre la desviación estándar de la corriente ($R_n = V_{SD}/I_{SD}$) [56]. De lo discutido anteriormente se deduce que R_n y R_p son comparables e incluso deberían de ser lo mismo, sin embargo lo anterior no es así ya que la impedancia metal-solución tiene dos componentes: un componente resistivo y un componente capacitivo. La impedancia del componente resistivo es constante en el intervalo de frecuencias e igual a R_p , sin embargo la impedancia del componente capacitivo varía con la frecuencia en una relación inversamente proporcional, así pues el rango de frecuencias incluido en R_n no es el mismo que el rango incluido en R_p y ello provoca diferencias entre estas dos cantidades, R_n abarca frecuencias en el intervalo ($f_{min}, f_{Nyquist}$), a su vez R_p es el valor de la impedancia cuando la frecuencia tiende a cero [59].

El Índice de Localización (IL) o Índice de Picadura (IP), es un índice que sirve para determinar si el proceso de corrosión es uniforme o localizado, se calcula dividiendo la desviación estándar de la corriente entre la media cuadrática de

la corriente (Ecuación 13). Un valor de IL debajo de 0.01 indica corrosión uniforme, mientras que un valor arriba de 0.1 indica corrosión localizada, un valor entre 0.01 y 0.1 indicaría por tanto corrosión mixta [60, 61].

$$IL = \frac{I_{SD}}{I_{RMS}} = \frac{I_{SD}}{\sqrt{\frac{1}{N} \sum_{k=1}^N (I[k])^2}} \quad (13)$$

Cuando los dos electrodos de trabajo tienen una cinética de corrosión idéntica, ello provoca que el promedio del registro de ruido de corriente sea igual a cero ($\bar{I} = 0$), en esta situación se tiene que $I_{SD} = I_{RMS}$ y que por tanto el IL sea igual a 1, sin que lo anterior implique que haya corrosión localizada en uno de los dos electrodos, tal deducción matemática ha hecho que algunos investigadores cuestionen el uso del IL como un criterio fiable a la hora de predecir la corrosión localizada [55, 62]. Anteriormente se dijo que la deriva debe ser eliminada de los registros de ruido mediante una línea recta, pues debe de puntualizarse que el IL solo se puede calcular antes de quitar la deriva, ya que si este valor se calcula después de haber quitado la deriva, se va a tener que el IL va a ser siempre igual a 1.

Rango de valores del IL	Tipo de corrosión esperada
0.001 < PI < 0.01	Corrosión Uniforme
0.01 < PI < 0.1	Corrosión Mixta
0.1 < PI < 1.0	Corrosión Localizada

Tabla 3. Tipo de corrosión de acuerdo al Índice de Localización

2.8.5 Cálculo de la densidad espectral de potencia y de la resistencia de ruido espectral.

Como se había dicho anteriormente, un registro de ruido se puede ver como la suma de señales sinusoidales de distinta frecuencia, una onda seno cuya amplitud es igual a A va a tener una varianza igual a $A^2/2$, si nuestro registro de ruido está conformado por $M/2$ señales sinusoidales, cada una de ellas con su correspondiente amplitud (A_1, A_2, A_3, \dots), entonces la varianza total del registro de ruido será igual a $A_1^2/2 + A_2^2/2 + A_3^2/2 + \dots$ [63], lo anterior implica que se puede descomponer la varianza de una señal en las frecuencias que la componen, tal descomposición de la varianza es lo que nos muestra un espectro de potencia. Sin embargo, en corrosión se usa la densidad espectral de potencia (PSD) que es la potencia por unidad de frecuencia, supongamos que en el intervalo (0.002 Hz, 0.003 Hz) se tiene una potencia de 2 V^2 , entonces la densidad espectral de potencia en ese intervalo va a ser igual a $2 \text{ V}^2/0.001 \text{ Hz} = 2000 \text{ V}^2/\text{Hz}$, por tanto la integral (o el área bajo la curva) de la PSD sobre el intervalo ($f_{min}, f_{Nyquist}$) nos debe dar como resultado la varianza del registro de ruido [52, 64].

Imaginemos una señal digital de ruido digital " $x(n\Delta t)$ ", en donde n es un número entero que va desde 0 hasta $M-1$, entonces se tendrá que la fórmula para calcular la transformada de Fourier discreta " $X_T(m\Delta f)$ " va a ser la siguiente [64, 65]:

$$\begin{aligned}
 X_T(m\Delta f) &= \sum_{n=0}^{M-1} x(n\Delta t) * \{\exp[-2\pi j(m\Delta f)(n\Delta t)]\} * \Delta t \\
 &= \sum_{n=0}^{M-1} x(n\Delta t) * \{\exp[-2\pi jmn/M]\} * \Delta t \quad (14)
 \end{aligned}$$

Δf es igual a $1/M\Delta t$ tal como se había mencionado anteriormente, m es un número entero que va desde 1 hasta $M/2$ y j es la unidad imaginaria ($\sqrt{-1}$). La fórmula para calcular la densidad espectral de potencia " $\Psi_X(m\Delta f)$ " a partir de la transformada de Fourier discreta " $X_T(m\Delta f)$ " es la siguiente [64, 65]:

$$\begin{aligned}\Psi_X(m\Delta f) &= \frac{2}{T} |X_T(m\Delta f)|^2 \\ &= \frac{2\Delta t}{M} \left| \sum_{n=0}^{M-1} x(n\Delta t) * \exp[-2\pi jmn/M] \right|^2\end{aligned}\quad (15)$$

Donde tenemos que T es el tiempo total del registro y es igual a $M\Delta t$. En ocasiones la PSD es mejorada promediando varias PSDs, si se tienen N PSDs correspondientes a N registros de ruido digital, entonces la PSD mejorada o promediada será igual a [65]:

$$\Psi_X(m\Delta f) = \frac{1}{N} \frac{2}{T} \sum_{i=1}^N |X_{T,i}(m\Delta f)|^2 \quad (16)$$

La ventaja de este procedimiento es que la gráfica de PSD se suaviza y ya no presenta picos o dobleces tan bruscos, la desventaja es que el valor de N debe de ser alto para que se empiece a ver una suavización efectiva y lo anterior es improductivo y tedioso en la mayoría de los casos. Si se quiere una PSD suavizada, ésta es calculada normalmente usando el método de máxima entropía (MEM), aquí los picos y dobleces bruscos desaparecen pero a costa de eliminar información del espectro e incluso de inventar información que no existe, ya que el MEM puede dar valores hipotéticos de PSD por debajo de f_{min} , estos valores son lógicamente solo un invento matemático y no tienen por qué corresponder con la realidad [66].

En este trabajo para calcular las PSDs se usó un programa gratuito desarrollado por F. Huet, dicho programa puede ser descargado de la red y

usa la fórmula 15 [67]. La realidad es que las fórmulas usadas para calcular $\Psi_X(m\Delta f)$ y $X_T(m\Delta f)$ varían un poco de acuerdo al programa que se utilice y es aquí donde el criterio del investigador interviene en la decisión de cuál opción usar. Por ejemplo, el software para graficar “Origin” usa la siguiente fórmula para calcular el PSD:

$$\Psi_{X,Origin}(m\Delta f) = \frac{2}{M^2} \left| \sum_{n=0}^{M-1} x(n\Delta t) * \exp[-2\pi jmn/M] \right|^2 \quad (17)$$

La Fórmula 17 es muy parecida a la 15 y sin embargo no son iguales, los valores obtenidos con las fórmulas 15 y 17 están alejados en tres órdenes de magnitud. Una primera consideración es que el área bajo la curva del PSD en el intervalo $(f_{min}, f_{Nyquist})$ debe ser igual a la varianza de la señal, solo la fórmula 15 cumple con tal requisito, mientras que la fórmula 17 falla en cumplir tal deber. Una segunda consideración tiene que ver con las unidades, las unidades de la fórmula 15 son $V^2/Hz=V^2s$ o $A^2/Hz=A^2s$, mientras que las unidades de la fórmula 17 son V^2 o A^2 . La tercera y última consideración tiene que ver con la relación entre las dos fórmulas, si divide la Formula 17 entre $\Delta f = 1/M\Delta t$ va a obtener la fórmula 15, lo anterior implica que los datos obtenidos con Origin son la potencia sin tomar en cuenta que esta potencia está distribuida en un pequeño intervalo de tamaño Δf . Las tres consideraciones anteriores llevan a la conclusión de que la fórmula 15 es la mejor opción.

Como se dijo anteriormente, la impedancia de la interface metal-electrolito no es constante en el intervalo de frecuencias, hay dos maneras de calcular esta impedancia. La primera manera implica usar el método de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE), dicho método se discutirá en la siguiente sección. La segunda manera implica dividir la PSD del Voltaje “ $\Psi_V(f)$ ” entre la PSD de la corriente “ $\Psi_I(f)$ ”, y después obtener la raíz cuadrada de la anterior división tal como se muestra en la fórmula 18 [68, 69]. Para distinguir entre

estas dos impedancias que en teoría son la misma, se le dará el nombre de respuesta de ruido espectral “ $R_{sn}(f)$ ” a la impedancia obtenida con la fórmula 18, mientras que a la otra impedancia simplemente se le designara como “ $Z(f)$ ” [52, 70, 71].

$$R_{sn}(f) = \sqrt{\frac{\Psi_V(f)}{\Psi_I(f)}} \quad (18)$$

El límite de baja frecuencia de $R_{sn}(f)$ se le conoce como la resistencia de ruido espectral R_{sn}^0 , la fórmula 19 ilustra lo anterior [72, 73]. Para obtener R_{sn}^0 se acostumbra promediar los 5 o 10 puntos del espectro que se encuentran a más baja frecuencia, para el hierro en varios ambientes corrosivos se ha observado una buena concordancia entre R_n , R_p y R_{sn}^0 . En teoría la concordancia entre R_p y R_{sn}^0 debería ser mejor que la que hay entre R_n y R_p , ya que R_p y R_{sn}^0 son el límite de baja frecuencia de la impedancia, mientras que R_n es una suma de frecuencias en el intervalo $(f_{min}, f_{Nyquist})$ [59].

$$R_{sn}^0 = \lim_{f \rightarrow 0} R_{sn}(f) \quad (19)$$

Si denotamos el promedio del registro de ruido como \bar{x} , entonces vemos que $\Psi_{X,origin}(0) = 2\bar{x}^2$, así pues el evaluar Ψ_X o $\Psi_{X,origin}$ en $f = 0$ no nos da información extra que no podamos obtener de \bar{x} , es por eso que no es necesario calcular $\Psi_X(0)$ o $\Psi_{X,origin}(0)$. Cuando los dos electrodos tienen una cinética de corrosión idéntica se tiene que $\bar{I} = 0$ y $\Psi_I(0) = 0$, así pues $\Psi_I(0) \neq 0$ solo indica que uno de los electrodos es más anódico o catódico que el otro.

Cuando las fuentes de corriente dentro del electrodo son independientes, se va a tener que $\Psi_V(f)$ será inversamente proporcional al área y que a su vez $\Psi_I(f)$ será proporcional al área. Cuando las fuentes de corriente son dependientes, en este caso $\Psi_V(f)$ no varía con el área, pero $\Psi_I(f)$ presentará variación y será proporcional al cuadrado del área [52]. Independientemente

que las fuentes de corriente estén correlacionadas o no, se va a tener que $R_{sn}(f)$ será inversamente proporcional al área, así pues es necesario multiplicar R_n y R_{sn}^0 por el área de la muestra para normalizar los datos obtenidos y poder compararlos con R_p . Al hacer lo anterior se tendrá que las unidades de impedancia serán $\text{ohm} \cdot \text{cm}^2$.

2.9 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE).

En el método EIE, la impedancia electroquímica es medida al aplicar un sobrepotencial alterno (CA), a una celda electroquímica y medir la respectiva respuesta en corriente. Supongamos que aplicamos una excitación de potencial sinusoidal al electrodo, la respuesta a este potencial será una señal de corriente alterna. La impedancia electroquímica es normalmente medida usando una pequeña señal de excitación ($|\eta| < 15 \text{ mV}$), esto se hace para que la respuesta de la celda sea pseudo lineal. En un sistema lineal o pseudo lineal, la respuesta de corriente a un potencial sinusoidal será una senoide de la misma frecuencia, pero movida en la fase [74-75].

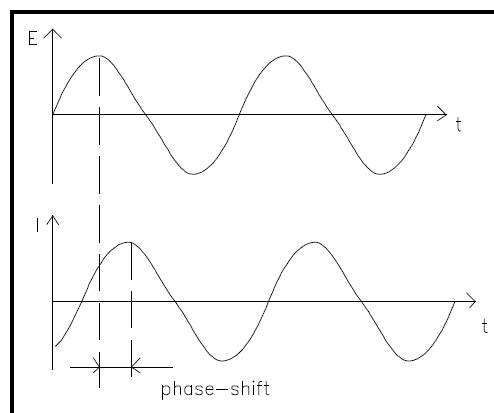


Figura 6. Respuesta a un potencial sinusoidal en un sistema lineal

La señal de sobrepotencial aplicado viene dada por la formula $\eta(t) = \eta_0 \exp(j\omega t) = \eta_0(\cos(\omega t) + j\text{sen}(\omega t))$ y la señal de corriente que se obtiene como respuesta viene dada por $I(t) = I_0 \exp(j(\omega t - \phi)) = I_0(\cos(\omega t - \phi) + j\text{sen}(\omega t - \phi))$. En las anteriores fórmulas, j es la unidad imaginaria, ω es la frecuencia radial ($\omega=2\pi f$), ϕ es la diferencia de fase, η_0 e I_0 son las amplitudes de la señal de voltaje y corriente respectivamente. Solo las componente reales de $\eta(t)$ e $I(t)$ tienen un significado físico, las componentes imaginarias de $\eta(t)$ e $I(t)$ solo son añadidas para trabajar con algebra en lugar de complicadas ecuaciones diferenciales [63].

La impedancia “Z” es un número complejo y se calcula usando la siguiente fórmula [74-75]:

$$Z = \frac{\eta(t)}{I(t)} = Z_0 \exp(j\phi) = Z_0(\cos\phi + j\text{sen}\phi) \quad (20)$$

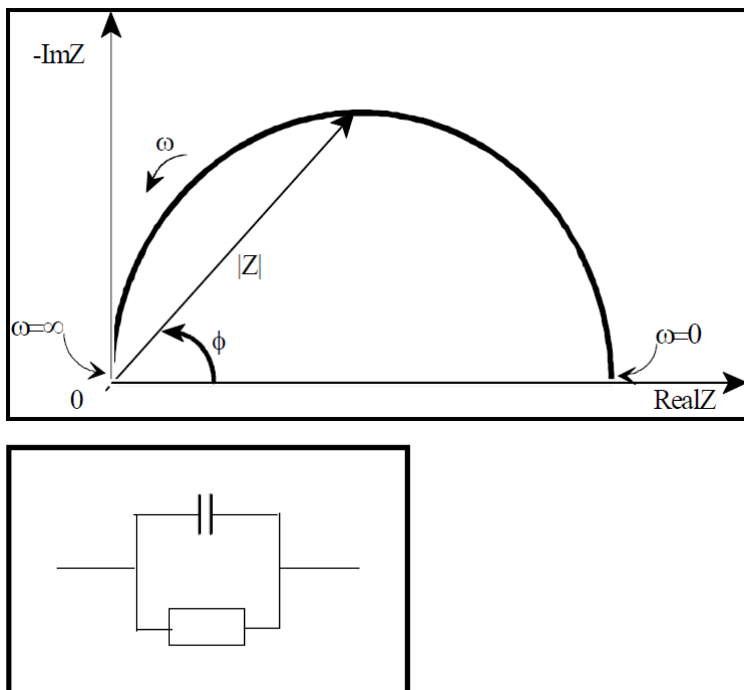


Figura 7. Circuito eléctrico y su correspondiente diagrama de Nyquist

La impedancia de un sistema varía de acuerdo a la frecuencia aplicada “ $Z(\omega)$ ”, las formas comunes de graficar los datos de impedancia son mediante graficas de Nyquist y Bode. En los diagramas de Nyquist el eje Y muestra la parte imaginaria de la impedancia multiplicada por -1, mientras que el eje X muestra la parte real de la impedancia. En los diagramas de Bode el eje X muestra el logaritmo de la frecuencia ($\log(f)$ o $\log(\omega)$), mientras que el eje Y muestra el logaritmo de la impedancia ($\log|Z|$) o el ángulo de fase ϕ [74-75].

La impedancia electroquímica es comúnmente analizada ajustando los datos obtenidos por el potencióstato a un circuito eléctrico equivalente. La mayoría de los elementos de circuito usados en el modelado son elementos comunes como resistores, capacitores e inductores (Tabla 4), aunque a veces se necesita incluir elementos de circuito más complejos. Para que este ajuste sea útil, los elementos de circuito usados deben estar basados en la electroquímica del sistema, no se deben agregar elementos que no tienen una base física real en alguna propiedad del sistema. Como un ejemplo, la mayoría de los modelos contienen un resistor que modela la resistencia de la solución.

Componente	Corriente vs. Voltaje	Impedancia
Resistencia	$E = RI$	$Z = R$
Inductor	$E = L di/dt$	$Z = j\omega L$
Capacitor	$I = C dE/dt$	$Z = 1/j\omega c$

Tabla 4. Elementos eléctricos comunes

En una resistencia la corriente y el voltaje están en fase, eso significa que $\phi = 0$. En una capacitancia la corriente adelanta al voltaje en 90° porque $\phi = -90^\circ$. En un inductor la corriente se retrasa al voltaje en 90° porque $\phi = 90^\circ$. Se define la admitancia como el inverso de la impedancia, la admitancia es también un número complejo [74-75].

2.9.1 El Circuito de Randles

El circuito de Randles es uno de los modelos más simples y comunes usados en corrosión. La Figura 8 muestra un circuito de Randles. Este circuito consta de la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) en paralelo con un capacitor de doble capa (C_{dl}) y estos dos a su vez están en serie con la resistencia de la solución (R_s) [74-75]. La R_{ct} obtenida mediante este método tiene la ventaja de no estar aumentada por la R_s , ya que este método separa la R_s y la R_{ct} en dos cantidades bien definidas.

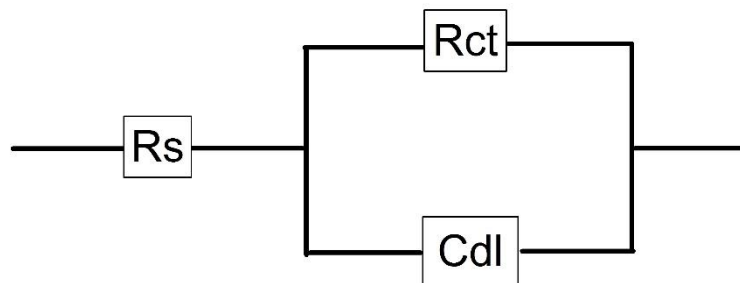


Figura 8. Circuito de Randles.

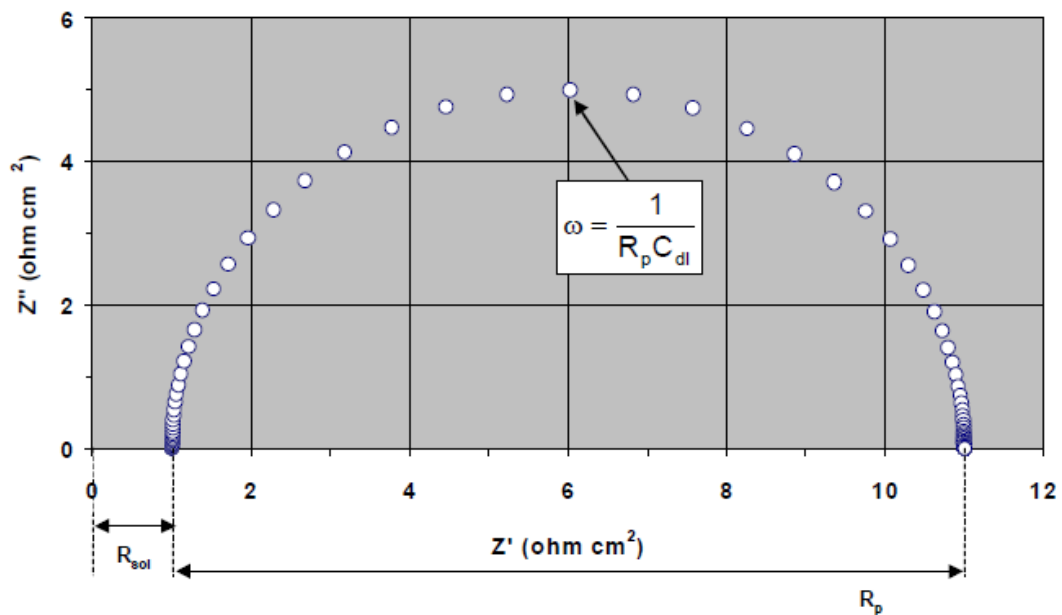


Figura 9. Diagrama de Nyquist correspondiente a la Figura 8

La Figura 9 muestra el diagrama de Nyquist correspondiente a la Figura 8. En este diagrama tenemos que $R_s = 1 \text{ ohm}$, $R_{ct} = 10 \text{ ohm}$ y $C_{dl} = .0001 \text{ F}$ [44]. El rango de frecuencias usadas va de los .01 Hz a los 100,000 Hz. A frecuencias altas tenemos que la capacitancia se comporta como un corto circuito y ello implica que $Z = R_s$, mientras que a frecuencias bajas tenemos que la capacitancia se comporta como un circuito abierto y ello implica que $Z = R_s + R_{ct}$. En la Figura 9 hay un valor de ω para el cual la componente imaginaria de la impedancia alcanza un máximo, la formula (21) expresa lo anterior y al aplicarla da un valor de $f_{max} = 159.15 \text{ Hz}$ [44, 76].

$$\omega_{max} = 2\pi f_{max} = \frac{1}{R_{ct}C_{dl}} \quad (21)$$

Las Figuras 10 y 11 muestran los diagramas de Bode correspondientes a la Figura 8 [44].

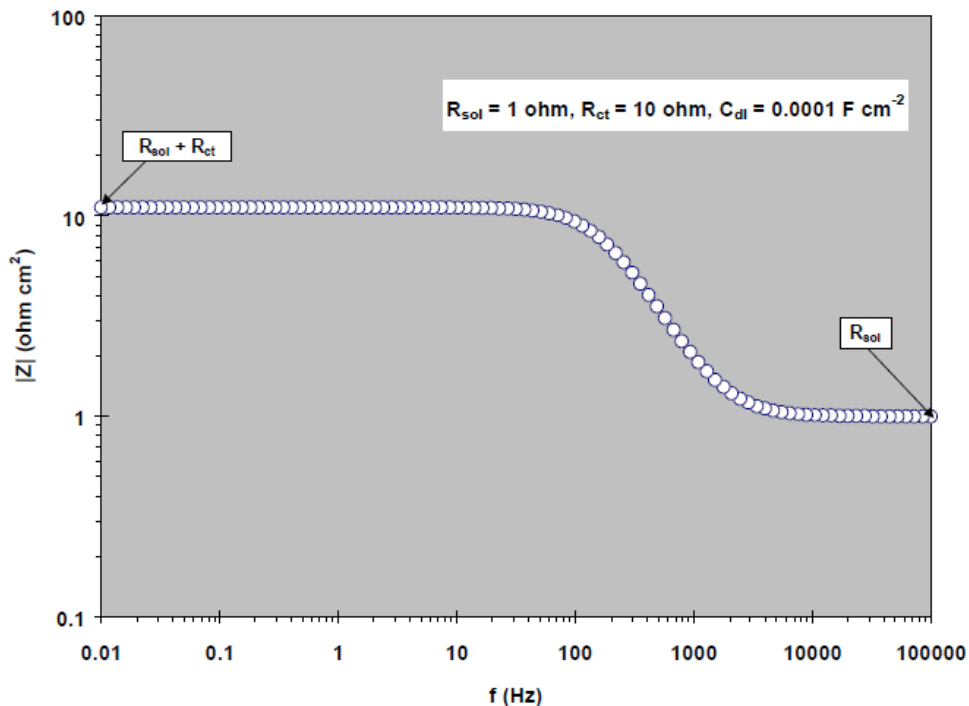


Figura 10. Gráfico de Bode de $|Z|$ vs. f , correspondiente a la Figura 8

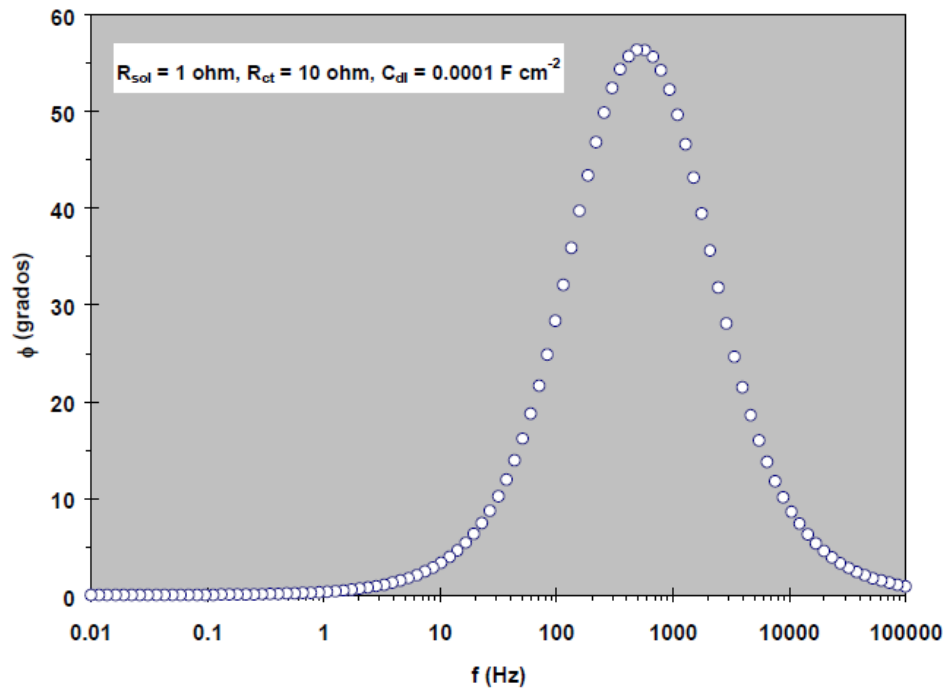


Figura 11. Gráfico de Bode de ϕ vs. f , correspondiente a la Figura 8

2.9.2 El elemento de fase constante (CPE)

El elemento de fase constante es un elemento de circuito que fue descubierto (o inventado) al observar la respuesta de sistemas electroquímicos reales. En idioma inglés este elemento de circuito es conocido como “constant phase element” o CPE por sus siglas en inglés. En algunos sistemas, el diagrama de Nyquist debería de ser un semicírculo con el centro en el eje de las X. Sin embargo, el diagrama observado es el arco de un círculo con el centro debajo del eje de las X, esto da la impresión de ser un semicírculo más achatado o alargado de lo normal. Matemáticamente un CPE viene dado por [77-80]:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \quad (22)$$

Cuando $n = 0$, entonces el CPE se comporta como una resistencia en la cual $R = 1/Q$. Cuando $n = 1$, entonces el CPE se comporta como un capacitor en el cual $Q = C$. Cuando $n = -1$, entonces el CPE se comporta como una inductancia en la cual $L = 1/Q$. Cuando $n = 0.5$, entonces el CPE se comporta como una impedancia de Warburg en la cual $\sigma = 1/(\sqrt{2} Q)$. El diagrama de Nyquist para un CPE solitario es simplemente una línea recta que forma un ángulo de $n * 90^\circ$ con respecto a la horizontal, vea la Figura 12 en la cual Q es un CPE. Si ponemos el CPE en paralelo con una resistencia entonces el diagrama de Nyquist es el arco de un círculo cuyo diámetro forma un ángulo de $(1-n)*90^\circ$ debajo de la horizontal, vea la Figura 12 en la cual Q es un CPE y R es una resistencia [75, 81].

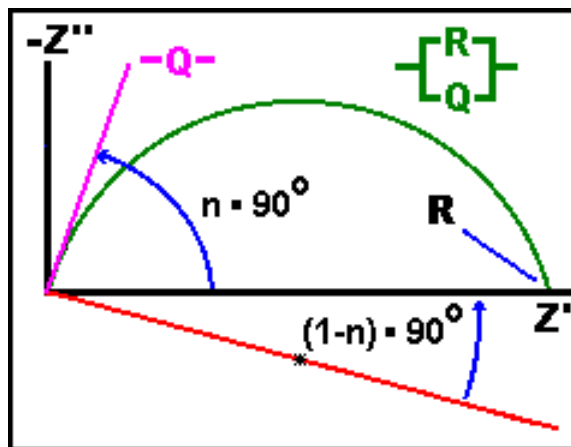


Figura 12. Diagramas de Nyquist para un CPE solitario y para un CPE en paralelo con una resistencia

El CPE se ideó por la presencia de arcos de círculo en vez de semicírculos en los diagramas de Nyquist, lo anterior sucede si el CPE está en paralelo con una resistencia. Valores de n más pequeños nos darán semicírculos en apariencia más achatados o alargados de lo normal, lo anterior puede verse claramente en la Figura 13 [44]. Una consideración práctica es que si $n > 0.8$, entonces el CPE puede ser considerado un capacitor, en caso contrario está a debate la naturaleza del elemento encontrado.

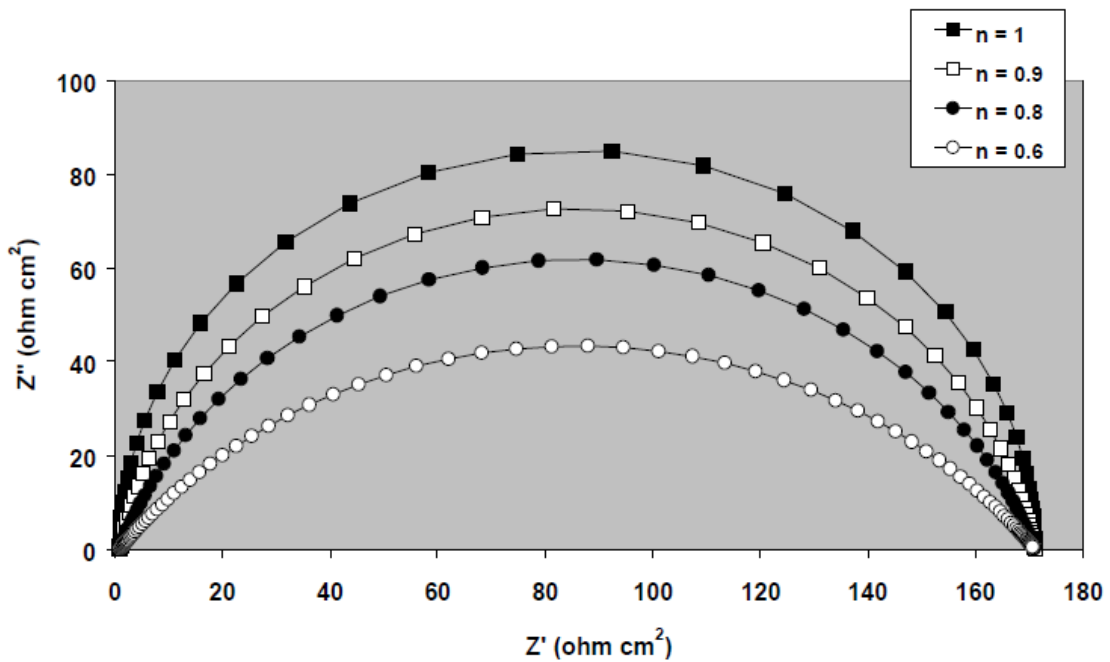


Figura 13. Diagramas de Nyquist obtenidos al variar n , el circuito es un CPE en paralelo con una resistencia.

No se ha podido definir con certeza que significa el valor de n , sin embargo hay varias explicaciones que a continuación se dan [75, 81]:

- a) Rugosidad superficial. Es la explicación más común para el valor de n , la dimensión fractal de una superficie (D) puede tomar valores de 2 a 3. Una $D = 2$ corresponde a una superficie totalmente lisa, mientras que una $D = 3$ corresponde a una superficie que llena las tres dimensiones (algo parecido a un cubo poroso). Según este punto de vista tenemos que $n = 1/(D - 1)$, entonces para una superficie lisa tenemos que $D = 2$ y por tanto $n = 1$, mientras que para una superficie altamente irregular tendríamos que $D = 3$ y por tanto $n = 0.5$.
- b) Distribución de las velocidades de reacción. Otra explicación es que las velocidades de reacción en una superficie no son homogéneas, habiendo sitios más activos que otros. Lo anterior se debe a que nuestro metal está compuesto por varios granos o cristales microscópicos, cada

uno de los cuales tiene una orientación cristalográfica distinta con respecto a la solución.

- c) Distribuciones de corriente no uniformes. Idealmente esperamos que la densidad de corriente en nuestro electrodo sea uniforme y normal a la superficie, sin embargo la densidad de corriente puede no ser uniforme y ni siquiera ser normal a la superficie, lo cual puede dar valores de n más pequeños que 1.

2.9.3 La conversión de un CPE en una capacitancia efectiva.

Es claro que el parámetro Q no puede representar la capacitancia real del sistema cuando $n < 1$, varios investigadores han explorado la relación entre los parámetros del CPE y la capacitancia efectiva. Usando una distribución superficial de constantes de tiempo, Brug et al. desarrollaron una relación entre la capacitancia efectiva y los parámetros del CPE para sistemas faradaicos [82]. Para una distribución normal de las constantes de tiempo, Hsu y Mansfeld propusieron una relación diferente en términos de Q , n y ω_{max} [83]; esta última es la frecuencia a la cual sucede que la parte imaginaria de la impedancia alcanza su magnitud máxima.

Las dos fórmulas dan diferentes resultados para la capacitancia efectiva, ambas fórmulas la de Brug y la de Hsu y Mansfeld han sido ampliamente usadas para extraer valores de capacitancia de los parámetros del CPE. Dos tipos de distribución en la constante de tiempo pueden ser visualizados: distribución superficial y distribución normal [84-86]. La primera es una variación de las propiedades a lo largo de la superficie del electrodo, dicha situación es presentada en la Figura 14.a, donde una distribución superficial de las constantes de tiempo en la presencia de una resistencia de la solución (R_s), resulta en un comportamiento distribuido de la constante de tiempo

expresado como una sumatoria de admitancias. En este caso la impedancia (o la admitancia) total del sistema puede ser expresada en términos de un CPE en paralelo con la resistencia de la capa pasiva (R), es muy interesante que en la ausencia de una resistencia de la solución (Figura 14.b), tengamos que esta distribución de las constantes de tiempo resulte en una capacitancia y no en un CPE [84-86].

Para esta distribución de constantes de tiempo, la fórmula que Brug desarrolló es la siguiente [82]:

$$C_{eff} = Q^{\frac{1}{n}} \left(\frac{1}{R_s} + \frac{1}{R} \right)^{(n-1)/n} \quad (23)$$

Sin embargo normalmente se tiene que $R \gg R_s$ y en este caso la ecuación 23 puede ser simplificada.

$$C_{eff} = Q^{\frac{1}{n}} R_s^{(1-n)/n} \quad (24)$$

En el caso de una distribución normal de las constantes de tiempo en la superficie del electrodo, la impedancia global del electrodo debe incluir contribuciones aditivas para cada parte de la capa pasiva, dicha situación es mostrada en la Figura 15, donde una distribución normal de constantes de tiempo puede ser expresada como una suma de impedancias [84-86]. En este caso la impedancia total del sistema también puede ser expresada como un CPE, sin embargo a diferencia del caso anterior, aquí tenemos que la aparición del CPE no necesita de la presencia de una resistencia de la solución para poder existir [84-86].

La siguiente ecuación es equivalente a la desarrollada por Hsu y Mansfeld en términos de w_{max} para una distribución normal de las constantes de tiempo [83]:

$$C_{eff} = Q^n R^{(1-n)/n} \quad (25)$$

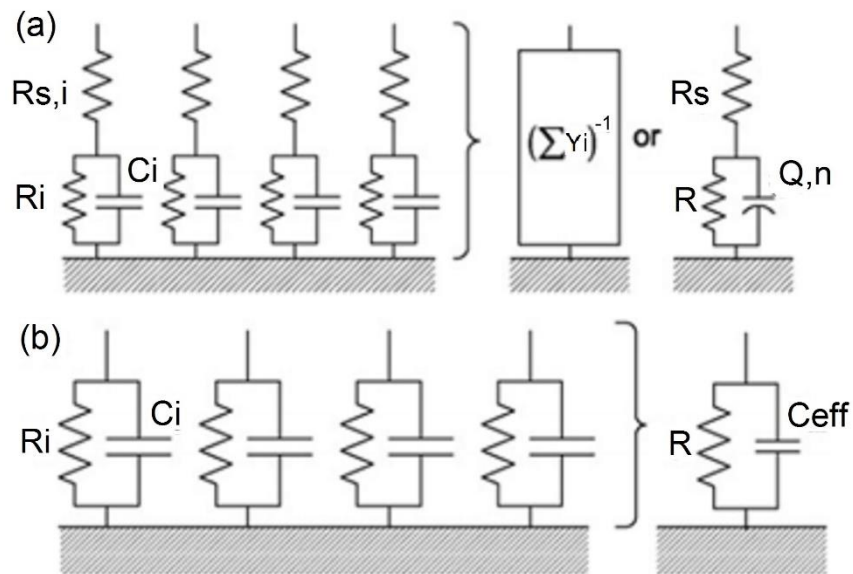


Figura 14. Representación esquemática de una distribución superficial de constantes de tiempo: a) distribución de las constantes de tiempo en la presencia de una resistencia a la solución que resulta en un CPE; b) distribución de las constantes de tiempo en la ausencia de una resistencia a la solución que resulta en un capacitor normal.

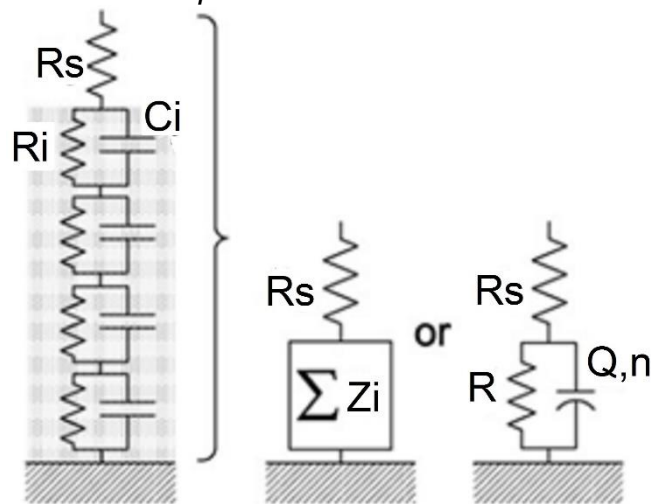


Figura 15. Representación esquemática de una distribución normal de las constantes de tiempo, resultando en un CPE.

La ecuación 25 es la misma que la ecuación 24, pero con una importante diferencia, en la ecuación 24 se usa la resistencia de la solución y aquí en

cambio se usa la resistencia de la capa pasiva, es lógico que los resultados sean diferentes y la aplicación de una u otra fórmula requiere un conocimiento a fondo de si la distribución de las constantes de tiempo es superficial o normal, lo cual muchas veces es difícil saber si la capa de productos de corrosión es nanométrica. Una vez obtenida la capacitancia efectiva en F/cm², se puede determinar el espesor de la capa pasiva usando la siguiente ecuación [87-90]:

$$\delta = \varepsilon\varepsilon_0/C_{eff} \quad (26)$$

En donde tenemos que δ es el espesor en cm de la capa pasiva, ε es la constante dieléctrica de la capa pasiva y $\varepsilon_0 = 8.8542 \times 10^{-14}$ F/cm es la permitividad eléctrica del vacío.

2.9.4 La relación entre la resistencia a la polarización y la EIE.

Hasta ahora hemos considerado que R_p es límite de la impedancia metal-electrolito cuando la frecuencia tiende a cero, sin embargo en muchas ocasiones sucede que el valor de R_p no coincide con este límite. R_p es obtenido haciendo un barrido de potencial de -10 a 10 mV con respecto al potencial de corrosión, con una velocidad de barrido de 1 mV/s, dicho barrido de potencial durará solo 20 s. Se ha encontrado a lo largo de los años que el valor de R_p depende de la velocidad de barrido en mV/s, la regla general es que velocidades de barrido altas dan valores de R_p bajos que se alejan del límite de baja frecuencia anteriormente mencionado.

Para distinguir entre la resistencia a la polarización obtenida con un barrido de potencial y la resistencia a la polarización obtenida al determinar el límite de baja frecuencia de la impedancia, denotaremos a la primera resistencia simplemente como R_p y a la segunda resistencia como $R_{p,EIS}$. R_p y $R_{p,EIS}$ solo

coincidirán o se acercaran si la velocidad de barrido esta debajo de una velocidad de barrido máxima “ S_{max} ” [91].

$$R_{p,EIS} = \lim_{f \rightarrow 0} Z(f) \quad (27)$$

El comportamiento de la impedancia metal-electrólito se puede modelar mediante un circuito equivalente. Este circuito equivalente estará compuesto de varios elementos de circuito como: resistencias, elementos de fase constante, impedancias de Warburg e incluso inductancias. Esta variedad de elementos de circuito provoca que a bajos sobrepotenciales ($|\eta| < 10 \text{ mV}$) no se tenga necesariamente que $R_{p,EIS} = d\eta/di$, ya que la anterior fórmula fue desarrollada para una situación ideal en la cual la interface metal-electrólito se comporta como un circuito equivalente muy sencillo que solo consta de una resistencia.

Si denotamos una señal alterna de sobrepotencial como $\eta = \eta_m e^{j2\pi ft}$, donde η_m es la amplitud de la señal y f es la frecuencia, entonces se tendrá que la velocidad de barrido instantánea será igual $(d\eta/dt) = j2\pi f \eta_m e^{j2\pi ft}$, la velocidad de barrido más alta que puede alcanzar esta señal es igual a $2\pi f \eta_m$, η_m es pequeña y sus valores andan entre 5 y 15 mV, lo anterior asegura que la respuesta del sistema sea lineal. Por tanto la velocidad de barrido máxima “ S_{max} ” se obtiene a partir de una frecuencia máxima “ f_{max} ” de acuerdo la ecuación 28 [91].

$$S_{max} = 2\pi \eta_m f_{max} \quad (28)$$

Lo incógnita de la ecuación 28 está en determinar f_{max} , la cual debe ser un valor de frecuencia tal que en una gráfica de $\log|Z|$ vs. $\log(f)$ se llegue a tener una línea recta horizontal casi perfecta, esta línea recta se alcanza cuando a baja frecuencia se tiene que Z es constante e igual a $R_{p,EIS}$. F. Mansfeld recomienda para el circuito de la figura 8 que f_{max} sea igual a la frecuencia de

punto de interrupción más baja “ f_{bp} ” (lower break-point frequency) dividida entre 10, la frecuencia de punto de interrupción es aquella frecuencia a la cual se tiene que el ángulo de fase es igual a 45° .

Para un circuito de Randles hay dos f_{bp} , una a alta frecuencia y otra a baja, F. Mansfeld recomienda tomar la f_{bp} de baja frecuencia, esta f_{bp} dividida entre 10 sería la f_{max} de la ecuación 28, la fórmula 29 muestra como calcular la f_{bp} de baja frecuencia para un circuito de Randles, en circuitos más complicados que el de Randles no hay unanimidad en cómo elegir f_{max} [91].

$$f_{bp} = \frac{1}{4\pi R_s C_{dl}} \left(1 - \frac{1}{R_{ct}} \sqrt{R_{ct}^2 - 4R_s R_{ct} - 4R_s^2} \right) \quad (29)$$

2.10 Composición y propiedades de las aleaciones usadas

Se pretende evaluar la resistencia a la corrosión en agua de mar de 4 aleaciones distintas, estas aleaciones son el acero al carbono A-36, el acero inoxidable 304, el Incoloy 800 y el Monel 400. Esta sección dará un panorama de la composición, propiedades y usos que se le han dado a cada uno de estos materiales a lo largo del tiempo.

2.10.1 El acero al carbono A-36.

El acero al carbono es un material de amplio uso en medio marino, a nivel mundial el Acero A-36 es uno de los aceros que más se usa en la construcción de barcos, pero también se usa en muchas otras aplicaciones que no tienen nada que ver con el medio marino, como es en la construcción de puentes y edificios [15]. Las siguientes dos tablas muestran la composición química y propiedades mecánicas del Acero A-36, este acero también puede tener Manganeso en su composición, dependiendo del espesor requerido [92].

	<i>Carbono, máx.</i>	<i>Fosforo, máx.</i>	<i>Sulfuro, máx.</i>	<i>Silicio, máx.</i>	<i>Cobre</i>	<i>Fierro</i>
<i>Acero A36</i>	0.26	0.04	0.05	0.4	0.2	Balance

Tabla 5. Composición química (% en peso) del Acero A-36

	<i>Resistencia a la Tensión (MPa)</i>	<i>Resistencia de Cedencia (MPa)</i>	<i>Elongación (%)</i>	<i>Dureza (HB)</i>
<i>Acero A36</i>	450 - 550	250	20 - 23	235

Tabla 6. Propiedades mecánicas del Acero A-36

La principal razón por la que se usa el acero al carbono en muchas aplicaciones estructurales es su bajo precio, sin embargo lo anterior es engañoso, porque si bien el costo inicial es bajo, la realidad es que los aceros

al carbono son muy poco resistentes a la corrosión y requieren de una protección adecuada que al final incrementa los costos significativamente.

2.10.2 El acero inoxidable 304 (SS 304).

Los aceros inoxidables son un tipo especial de aceros, que tienen como mínimo un 11 % de Cromo en su composición química, el cromo en contacto con el oxígeno forma una capa pasiva de óxido de cromo, esta capa pasiva ayuda a evitar la corrosión. El acero inoxidable elegido para esta tesis es el acero inoxidable 304 (SS 304), ya que este es el más versátil y más usado acero inoxidable a nivel mundial. El acero inoxidable 304 tiene una estructura austenítica con una red cúbica centrada en las caras, sus aplicaciones son muy variadas (equipos para procesar alimentos, fregaderos, contenedores químicos, intercambiadores de calor, etc.). La Tabla 7 muestra la composición química del acero inoxidable 304, a su vez la Tabla 8 muestra las propiedades mecánicas de dicho acero [93].

	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Fe
SS 304	0.08 máx.	2.00 máx.	0.04 máx.	0.03 máx.	0.75 máx.	18 a 20	8 a 11	≈ 68

Tabla 7. Composición química (% en peso) del SS 304

	Resistencia a la Tensión (MPa)	Resistencia de Cedencia (MPa)	Elongación (%)	Dureza (HB)
Acero 304	621	290	55	123

Tabla 8. Propiedades mecánicas del SS 304.

El Níquel y el Manganeso son adicionados a los aceros inoxidables para preservar la estructura austenítica a temperatura ambiente, el acero inoxidable 304L tiene menor contenido de Carbono que el acero inoxidable 304 y se usa para aplicaciones relacionadas con los procesos de soldadura. En general puede decirse que la presencia en los aceros inoxidables de Cobalto,

Molibdeno y Nitrógeno tiene una influencia benéfica en la resistencia a la corrosión por rendija y por picadura.

Para prevenir la corrosión por grietas y picaduras en los aceros inoxidable austeníticos, se necesita como mínimo un 6% de Molibdeno. El acero inoxidable 304 tiene una buena resistencia a la corrosión uniforme, sin embargo presenta corrosión localizada en la presencia de iones cloruro y condiciones de agua estancada, lo anterior ha limitado su aplicación cuando se necesita un contacto directo con el agua de mar. Para evitar la corrosión localizada se ha definido el Equivalente de Resistencia al Picado (PRE), se dice que un acero inoxidable debe tener un PRE mínimo de 38 para así evitar la corrosión por picaduras [94].

$$PRE = \% Cr + 3.2\% Mo + 16\% N. \quad (30)$$

2.10.3 El Incoloy 800.

El Incoloy 800 es una aleación austenítica con una red cubica centrada en las caras, que fue originalmente desarrollada como una alternativa menos costosa a la familia de aleaciones ricas en níquel, para su uso en condiciones severas a altas temperaturas. Esta aleación ha sido usada en intercambiadores de calor en Canadá y en plantas nucleares en Alemania [95]. El contenido de cromo y níquel en el Incoloy 800 promueve la formación de una capa protectora de óxidos, de hecho la composición química del Incoloy 800 da la impresión de estar a medio camino entre un acero inoxidable y una aleación de base níquel. La Tabla 9 muestra la composición química de la aleación Incoloy 800 que se usó en los experimentos de esta tesis [96].

	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>	<i>Cr</i>	<i>Si</i>	<i>C</i>	<i>Cu</i>	<i>Mn</i>	<i>Al</i>	<i>Ti</i>	<i>S</i>
<i>Incoloy 800</i>	42	32.5	21	1.0	0.1	0.75	1.5	0.6	0.6	0.01

Tabla 9. Composición química (% en peso) del Incoloy 800

El Incoloy 800 se usa normalmente en condición recocida y en medio de la matriz austenítica se encuentran una gran cantidad de precipitados como nitruros de titanio, carburos de titanio y carburos de cromo [97, 98]. La Tabla 10 especifica las propiedades mecánicas nominales del Incoloy 800 a temperatura ambiente [96].

	Resistencia a la Tensión (MPa)	Resistencia de Cedencia (MPa)	Elongación (%)	Dureza (HB)
Incoloy 800	621	345	40	165

Tabla 10. Propiedades mecánicas del Incoloy 800.

La densidad del Incoloy 800 es de 7.94 g/cm³, esta densidad es muy similar a la densidad del hierro (7.874 g/cm³) y por lo tanto también es similar a la densidad del acero al carbono, lo anterior convierte al Incoloy 800 en un posible sustituto del acero en las estructuras marinas. El Incoloy 800 ha mostrado muy buena resistencia a la corrosión en ambientes acuosos con altas concentraciones de ácido nítrico y ácidos orgánicos. En el caso de aleaciones base níquel se tiene que el Equivalente de Resistencia al Picado (PRE) viene dado por la siguiente fórmula [97]:

$$PRE = \% Cr + 1.5 (\%Mo + \%W + \%Nb). \quad (31)$$

2.10.4 El Monel 400.

El Monel 400 es una aleación que se encuentra en la forma de solución sólida a temperatura ambiente, esta aleación solo puede ser endurecida mediante el trabajo en frío, además de que tiene una gran resistencia mecánica y tenacidad sobre un amplio rango de temperaturas. El Monel 400 es resistente a la corrosión en muchos ambientes distintos, las principales aplicaciones de esta aleación son el medio marino y el procesamiento químico. Algunas aplicaciones comunes incluyen la fabricación de válvulas y bombas, accesorios y elementos de fijación marinos, componentes eléctricos y

electrónicos, equipos de procesamiento químico, tanques de gasolina y agua potable, etc. [96]

Como el níquel y el cobre son solubles en cualquier proporción, se tiene que el Monel 400 es una aleación de una sola fase, su celda unitaria es cubica centrada en las caras con un parámetro de red de 3.534 Å. Esta aleación exhibe resistencia a la corrosión en muchos ambientes reductores, es también más resistente a la corrosión en ambientes oxidantes que sus contrapartes con más contenido de cobre. El Monel 400 es ampliamente usado en el medio marino, exhibiendo una baja velocidad de corrosión en el agua de mar en movimiento, lamentablemente bajo condiciones de agua de mar estancada se puede presentar corrosión localizada [96].

El Monel 400 es resistente a la corrosión bajo tensión y al picado en agua fresca e industrial. Esta aleación exhibe una excepcional resistencia al ácido fluorhídrico en concentraciones diversas, hasta la temperatura de ebullición. El Monel 400 es tal vez una de las aleaciones más resistentes que se usan normalmente en aplicaciones de ingeniería, siendo también resistente al ácido sulfúrico y al clorhídrico. La Tabla 11 muestra la composición química de esta aleación, mientras que la Tabla 12 muestra las propiedades mecánicas nominales, dichos datos pueden variar dependiendo del fabricante [96].

	<i>Ni</i>	<i>Cu</i>	<i>C</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>S</i>	<i>Si</i>
<i>Monel 400</i>	63.0 min.	28.0 - 34.0	0.3 max.	2.0 max.	2.5 max.	0.024 max.	0.5 max.

Tabla 11. Composición química (% en peso) del Monel 400

	Resistencia a la Tensión (MPa)	Resistencia de Cedencia (MPa)	Elongación (%)	Dureza Rockwell B
<i>Chapa recocida</i>	482-586	207-310	45.0-35.0	65-80
<i>Chapa laminada en frio</i>	690-827	621-758	15.0-2.0	

Tabla 12. Propiedades mecánicas del Monel 400

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Preparación del agua de mar sintética de acuerdo a la ASTM D 1141-98.

El agua de mar puede variar en su composición a lo largo de un área pequeña y ello puede meter errores y conclusiones equivocadas, para evitar lo anterior se decidió usar agua de mar sintética en los experimentos, esta agua sintética fue elaborada de acuerdo a la norma ASTM D 1141-98 (Standard Practice for the preparation of substitute ocean water). El uso de esta norma implica primero elaborar dos soluciones madre, la primera solución se hace disolviendo las cantidades de la Tabla 13 en 7 litros de agua, mientras que la segunda solución se elabora disolviendo las cantidades de la Tabla 14 en 7 litros de agua [35].

MgCl ₂ ·6H ₂ O	3889.0 g
CaCl ₂ (anhidro)	405.6 g
SrCl ₂ ·6H ₂ O	14.8 g

Tabla 13. Sales necesarias para preparar la primera solución.

KCl	486.2 g
NaHCO ₃	140.7 g
KBr	70.4 g
H ₃ BO ₃	19.0 g
NaF	2.1 g

Tabla 14. Sales necesarias para preparar la segunda solución.

Para elaborar 10 l de agua de mar, se deben usar 245.34 g de Cloruro de Sodio, 40.94 g de Sulfato de Sodio Anhidro, 200 ml de la solución 1 y 100 ml de la solución número 2, al final del proceso se ajusta el pH hasta un valor de

8.2, solo unas cuantas mililitros de hidróxido de sodio con una normalidad de 0.1 son necesarios, la Tabla 15 muestra la composición del agua de mar obtenida mediante la norma ASTM D 1141-98 [35].

Sustancia	mg/L
Na	11030
K	397.7
Mg	1327.7
Ca	418.9
Sr	13.8
Cl	19835.7
F	1.4
Br	67.8
HCO ₃	146
SO ₄	2766
B(OH) ₃	27

Tabla 15. Composición del agua de mar sintética.

Para propósitos prácticos en el laboratorio solo se prepararon 75 ml de la solución 1 y de la solución 2, así como también solo se prepararon 2 litros de agua de mar sintética, para hacer lo anterior simplemente se ajustaron los valores dados por la norma para cantidades menores de solución, en la preparación se usó una balanza analítica de la marca OHAUS y un pH-metro modelo PH120 de la marca Conductronic, el medidor digital de pH tenía que calibrarse adecuadamente antes de ser usado y para ello se usaron dos soluciones buffer (soluciones reguladoras) de la marca J.T. Baker, con pH de 7.0 y 10.0 respectivamente. La Figura 16 muestra algunas fotos tomadas durante la elaboración del agua de mar sintética.



Figura 16. Elaboración del Agua de mar de acuerdo a la norma ASTM D 1141-98

3.2 Preparación de las muestras.

Primero se cortaron las muestras a usar en una cortadora de diamante marca LECO modelo 801-900, para las muestras de Acero Inoxidable 304 y Acero A-36 se obtuvieron paralelepípedos rectangulares con dimensiones de 3x10x10 mm, mientras que para las muestras de Monel 400 e Incoloy 800 se obtuvieron cilindros con un diámetro de 6.22 mm y un largo de 5 mm.



Figura 17. Muestras recién cortadas.

Las muestras cortadas fueron soldadas a alambres de Nicromel para luego ser encapsuladas en resina epóxica, para las muestras de acero A-36 y de SS-304 el área expuesta fue de 1 cm², mientras que para las muestras de Incoloy 800 y de Monel 400 el área expuesta fue de 0.3039 cm². La figura 18 expone 4 muestras encapsuladas que previamente habían sido sometidas a un barrido potenciodinámico.



Figura 18. Muestras encapsuladas de las 4 aleaciones.

En todos los casos antes de la inmersión en el agua de mar sintética, el área expuesta de las muestras encapsuladas fue lijada con una lija de grano 600, después de lo anterior las muestras fueron limpiadas en un baño ultrasónico de alcohol isopropílico durante 10 minutos, lo anterior se hizo con la ayuda de un limpiador ultrasónico BRANSON 2510, las muestras eran entonces secadas con un chorro de aire rápido y de ahí ya eran inmersas en el agua de mar para correr los experimentos.

3.3 Experimentos hechos en agua de mar.

Las 4 aleaciones (Acero A-36, SS 304, Incoloy 800, Monel 400) se evaluaron en el agua de mar sintética a dos temperaturas distintas: temperatura ambiente (~25 °C) y 40 °C. Lo anterior da como resultado 8 sistemas electroquímicos

distintos (4x2), en cada uno de estos sistemas se aplicaron las siguientes técnicas electroquímicas: curvas de polarización, resistencia a la polarización lineal, ruido electroquímico y espectroscopia de impedancia electroquímica.

En todos los experimentos el tiempo de inmersión en el agua de mar fue de 10 días y las mediciones se tomaron cada 6 horas, en cada experimento se tomaron mediciones desde el inicio hasta el final del mismo. La única excepción a lo anterior fueron las curvas de polarización, en este caso especial se hizo una sola medición al inicio de la inmersión en el agua de mar, lo anterior se debe a que las curvas de polarización son pruebas que destruyen la muestra y la dejan inutilizable para más experimentos.

Para hacer las pruebas de electroquímicas se usó un Interface 1000 (Potenciostato/Galvanostat/ZRA) de la marca Gamry Instruments y un electrodo de referencia Thermo Scientific Orion Cat. No. 900100, el electrodo de referencia usado reúne las características de potencial de un electrodo de calomel saturado con KCl. La Figura 19 muestra el arreglo electroquímico usado en las pruebas de ruido electroquímico, en este caso se usaron dos electrodos de trabajo idénticos, los electrodos de trabajo son las muestras encapsuladas de la sección 3.2.

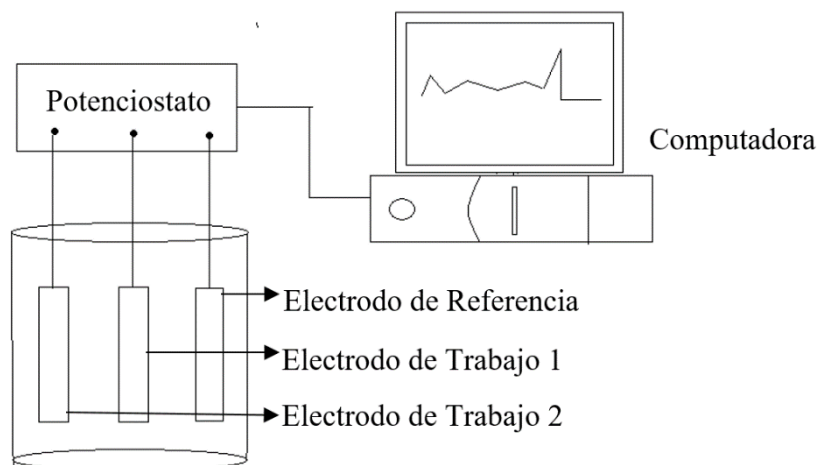


Figura 19. Celda de 3 electrodos usada en la técnica de ruido electroquímico.

El arreglo usado en las demás pruebas electroquímicas (curvas de polarización, resistencia a la polarización e impedancia electroquímica) fue muy parecido al usado en ruido electroquímico, con la única diferencia de que en vez de usar dos electrodos de trabajo idénticos, se usó un electrodo de trabajo y un contra electrodo (electrodo auxiliar) de platino. La Figura 20 muestra el arreglo electroquímico usado en estas pruebas.

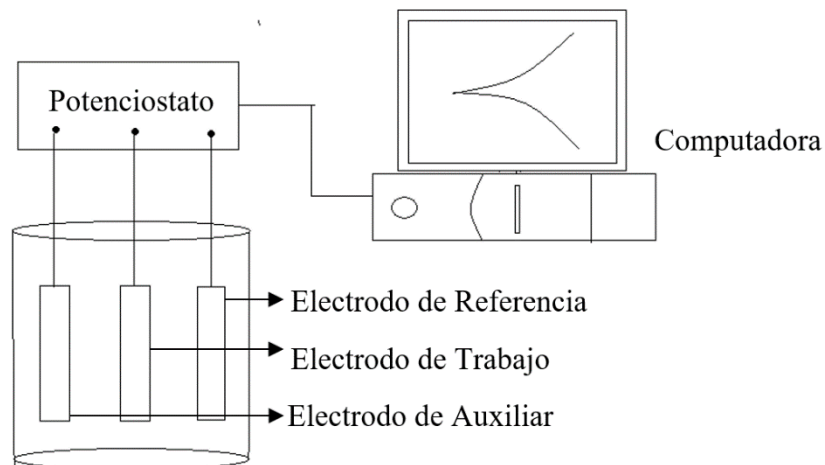


Figura 20. Celda electroquímica de 3 electrodos usada en las Curvas de Polarización

El Interface 1000 fue usado como amperímetro de resistencia cero (ARC) durante las pruebas de ruido electroquímico, lo anterior para medir simultáneamente el ruido en corriente y en potencial, las mediciones se tomaron cada 6 horas y cada medición tuvo una duración de 1024 s, la frecuencia de muestreo fue de 2 puntos/segundo, lo anterior implica que cada medición tuvo un total de 2048 puntos.

Las curvas de polarización fueron corridas con una velocidad de barrido de 1 mV/s, en un intervalo de polarización de -120 mV a 1500 mV, el tiempo de espera antes de realizar las curvas de polarización fue de 15 minutos. La resistencia a la polarización lineal fue medida usando una velocidad de barrido de 1 mV/s, en un intervalo de polarización de -10 mV a 10 mV. La Espectroscopia de Impedancia Electroquímica fue medida con una señal de

voltaje alterno cuya amplitud fue igual a 10 mV rms, en un intervalo de frecuencias que va desde 100,000 Hz a 0.01 Hz.

Como se mencionó anteriormente se tuvieron 8 sistemas electroquímicos y se planeaban realizar originalmente 16 experimentos distintos, los primeros 8 experimentos corresponderían a las curvas de polarización y los otros 8 experimentos serían las mediciones de ruido electroquímico, resistencia a la polarización e impedancia electroquímica.

Sin embargo el Interface 1000 debido a su diseño de fábrica, no puede medir simultáneamente ruido electroquímico y otras técnicas electroquímicas, así pues fue necesario realizar 24 experimentos distintos, los primeros 8 experimentos corresponderían a las curvas de polarización, los segundos 8 experimentos corresponderían a las pruebas de ruido electroquímico y los últimos 8 experimentos corresponderían a las pruebas de resistencia a la polarización lineal y espectroscopia de impedancia electroquímica. La figura 21 muestra un experimento en progreso en el que la temperatura es mantenida a 40 °C usando una parrilla de la marca Thermo Scientific Cimarec modelo SP131325.



Figura 21. Experimento en progreso mantenido a 40 °C.

Para realizar los experimentos de resistencia a la polarización lineal e impedancia electroquímica, se midió primero la resistencia a la polarización lineal y después de ello se dejaba reposar el sistema durante 15 minutos antes de hacer las mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica, lo anterior se hizo para permitirle a la muestras una completa despolarización, cada 6 horas se repitió la misma rutina de medición.

Al final de los experimentos las muestras fueron observadas y analizadas con la ayuda de un microscopio óptico (MO) y un microscopio electrónico de barrido (MEB), el microscopio óptico usado fue de la marca OLYMPUS GX71 con un analizador de imágenes integrado, a su vez el microscopio electrónico de barrido usado fue de la marca LEO modelo 1450 VP equipado con una analizador EDS (Espectrómetro de dispersión de energía) de rayos X, la figura 22 muestra el microscopio de barrido usado para analizar las muestras.



Figura 22. Microscopio de barrido, LEO modelo 1450 VP.

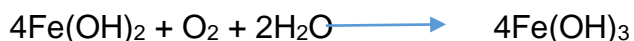
4. RESULTADOS Y DISCUSION.

4.1 Resultados y discusión del Acero A-36.

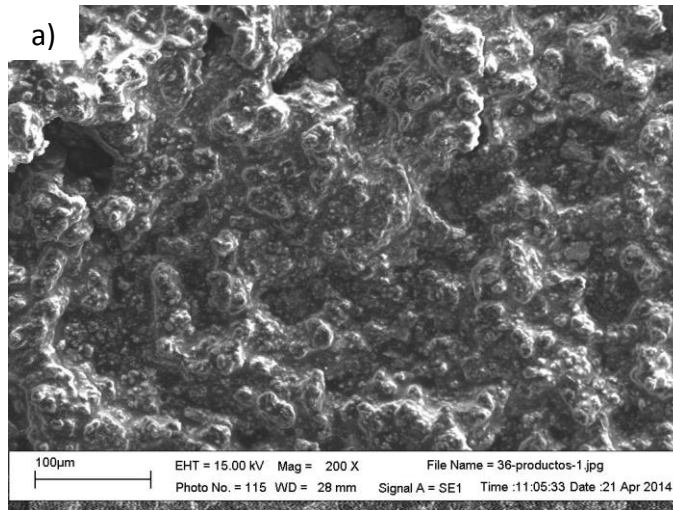
4.1.1 Caracterización morfológica del acero A-36 en el MEB.

La figura 23 muestra dos micrográficas obtenidas con el MEB, procedentes de muestras corroídas de acero A-36. La figura 23.a es a temperatura ambiente y la figura 23.b es a temperatura de 40 °C, a su vez los cuadros del lado derecho muestran los análisis químicos semi-cuantitativos hechos a estas muestras. La presencia de oxígeno en los análisis semi-cuantitativos indica la presencia de productos de corrosión hidratados en la superficie de la muestra, estos productos de corrosión son oxi-hidróxidos de hierro, las pequeñas cantidades de magnesio, cloro y azufre en los análisis semi-cuantitativos son debidas a que el agua de mar tiene estos elementos en su composición.

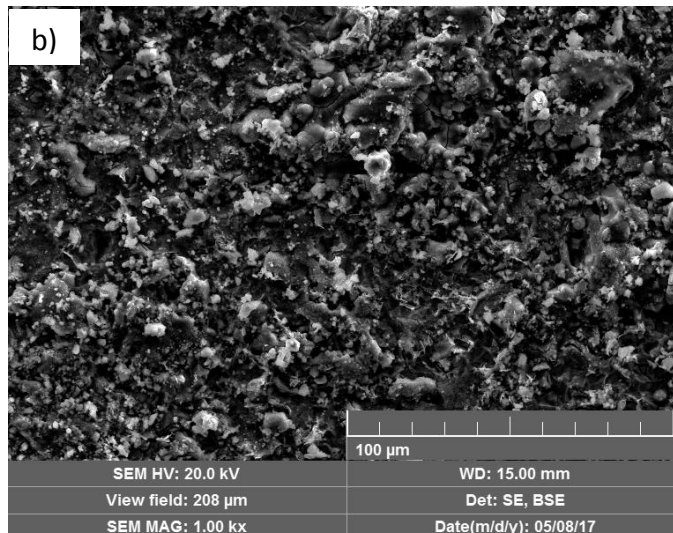
La reacción catódica fue la reducción de oxígeno y la reacción anódica fue la disolución del hierro, los iones Fe^{2+} y los iones OH^- se combinan para formar hidróxido de hierro (II), las reacciones se detallan a continuación [98].



El envejecimiento del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ provoca una deshidratación y se forma γ - FeOOH .



Elemento	% Peso
O	66.94
Mg	2.26
Fe	30.80
Suma	100



Elemento	% Peso
O	26.80
Mg	0.56
Fe	71.87
Azufre	0.40
Cloro	0.37
Suma	100

Figura 23. Micrografías con productos de corrosión de muestras de Acero A-36 expuestas en agua de mar sintética durante 10 días y su correspondiente análisis semi-cuantitativo. a) Temperatura ambiente, b) Temperatura 40 °C.

Se han hecho varias modelos para entender la composición y estructura de la capa de productos de corrosión que se forma sobre los aceros al carbono. Por ejemplo M. Cohen sugirió un modelo de óxido bicapa [99], de acuerdo a este modelo tendríamos una capa de óxido interna hecha de Fe_3O_4 , mientras que habría una capa externa hecha de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, aparte de lo anterior se tendría una tercera capa hecha de grupos hidroxilo, la cual es muy delgada en

comparación con las capas de óxido, un ejemplo de esto último es el aluminio, cuya capa de óxido tiene un espesor aproximado de 3.2 nm y su capa de grupos hidroxilo tiene un espesor aproximado de 0.72 nm [100-102]. En contraposición al modelo de óxido anhidro explicado anteriormente, existe otro modelo que implica que la capa de productos de corrosión contiene agua [100], la forma exacta de este contenido de agua no quedaría claro, las posibilidades incluyen H₂O, átomos de H o grupos OH.

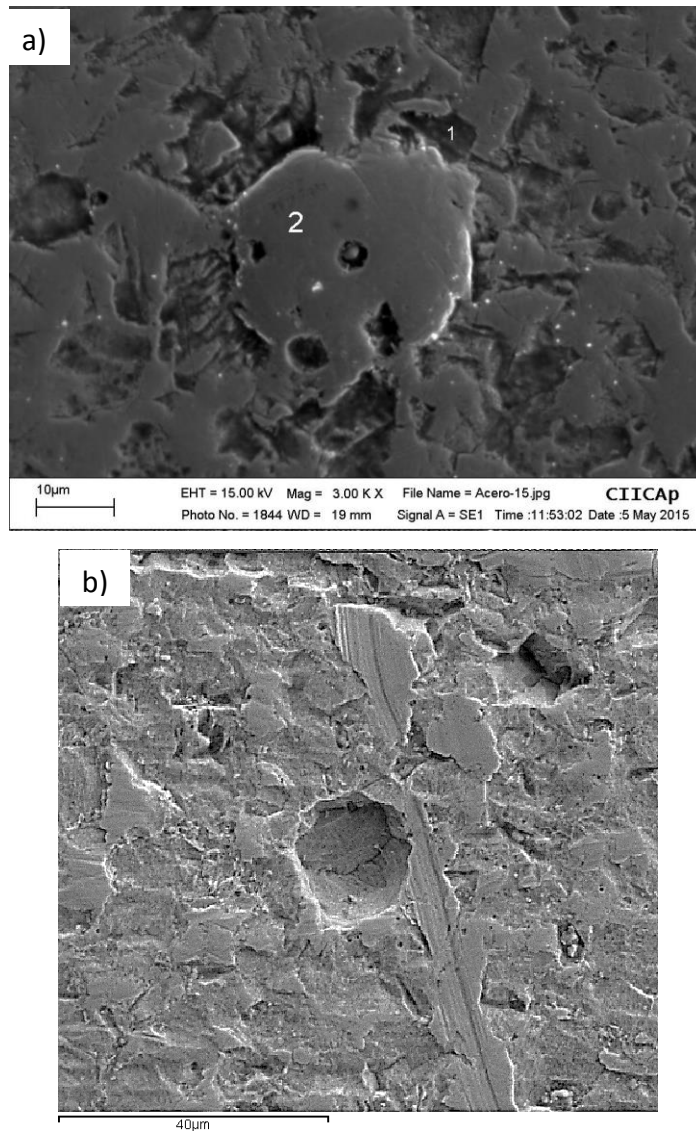


Figura 24. Micrográficas sin productos de corrosión de muestras de Acero A-36 expuestas en agua de mar sintética durante 10 días. a) Temperatura ambiente, b) Temperatura 40 °C.

En la Figura 23 llama la atención que la cantidad de oxígeno encontrada a 40 °C es menor que la encontrada a temperatura ambiente, también es interesante observar la ausencia de trazas de cloro y azufre a temperatura ambiente, lo anterior podría indicar un cambio en la composición de los productos de corrosión con el aumento de la temperatura. La figura 24 muestra dos micrografías de Acero A-36 que han sido limpiadas para eliminar los productos de corrosión, la figura 24.a es a temperatura ambiente y la figura 24.b es a temperatura de 40 °C. Se puede observar la presencia de picaduras a ambas temperaturas, claramente el agua de mar sintética fue un medio agresivo para el Acero A-36.

4.1.2 Evolución del Potencial a Circuito Abierto (PCA) para el Acero A-36.

La Figura 25 muestra la evolución del potencial a circuito abierto (PCA) durante los 10 días de inmersión en agua de mar para el Acero A-36 a las dos temperaturas en estudio.

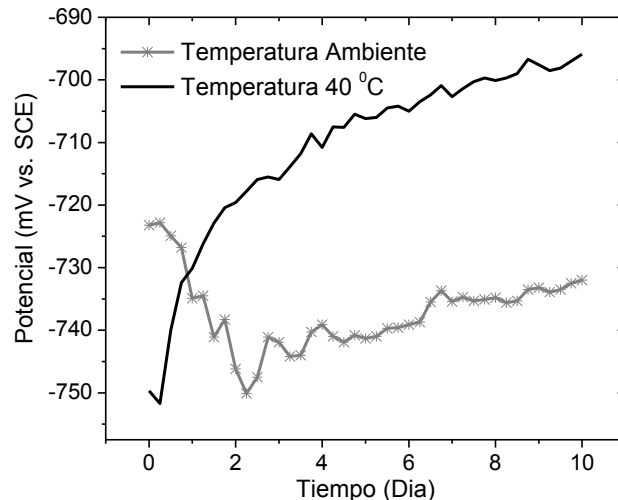


Figura 25. Evolución del PCA para el Acero A-36 en agua de mar.

Puede verse de la Figura 25 como el PCA se mantiene en un intervalo entre -755 y -690 mV vs. SCE. El PCA a temperatura ambiente tiende hacia valores más activos durante los dos primeros días de inmersión, para luego tender hacia valores más nobles en los 8 días restantes. El PCA a 40 °C tiene una clara tendencia ascendente con el tiempo, es más bajo que el PCA a temperatura ambiente durante el primer día de inmersión, sin embargo este comportamiento se invierte en los 9 días restantes.

4.1.3 Curvas de Polarización para el Acero A-36.

La figura 26 muestra las curvas de polarización para el Acero A-36 a las dos temperaturas en estudio, el potencial de corrosión a temperatura ambiente fue de -650 mV vs. SCE, mientras que el potencial de corrosión a 40 °C fue de -600 mV vs. SCE, habiendo una diferencia de 50 mV entre los dos potenciales. Se puede ver un comportamiento asintótico de las curvas a polarizaciones anódicas altas, este comportamiento asintótico se debe a afectos difusivos que impiden el rápido transporte de los iones Fe^{2+} desde la interface metal-electrolito hacia la solución.

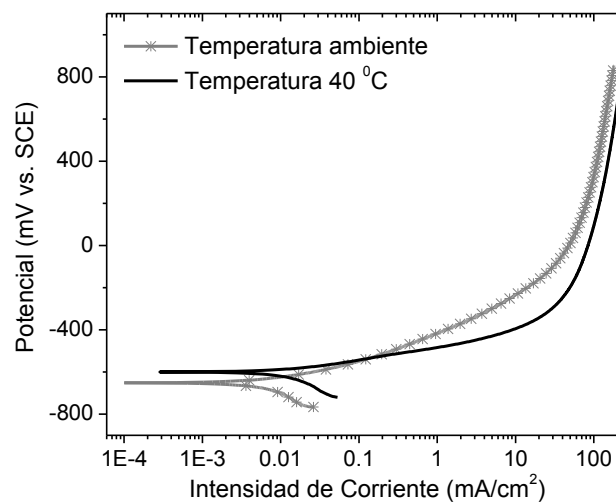


Figura 26. Curvas de polarización para el Acero A-36 en agua de mar

Se aplicó el método de extrapolación de Tafel para determinar la velocidad de corrosión (i_{corr}) y el valor de las pendientes de Tafel (b_a y b_c). A temperatura ambiente se obtuvo una i_{corr} de 5×10^{-3} mA/cm², el valor de la pendiente de Tafel anódica (b_a) fue de 75 mV/década, mientras que el valor de la pendiente de Tafel (b_c) catódica fue de 178 mV/década. A temperatura de 40 °C se obtuvo una i_{corr} de 1×10^{-2} mA/cm², mientras que las pendientes de Tafel en este caso fueron $b_a=56.67$ mV/década y $b_c=166.7$ mV/década.

Se puede ver como la velocidad de corrosión fue dos veces mayor a 40 °C que a temperatura ambiente, también se puede ver como b_a y b_c son un poco menores a 40 °C que a temperatura ambiente. Las pendientes de Tafel anódicas a ambas temperaturas fueron menores a 100 mV/década, lo cual es indicación de un mecanismo de corrosión controlado por transferencia de carga de acuerdo a la literatura [103].

4.1.4 Evolución de la Resistencia a la Polarización Lineal (R_p) para el Acero A-36.

La figura 27 muestra la evolución de la R_p a lo largo de los 10 días de inmersión para el acero A-36 a las dos temperaturas en estudio, la R_p promedio a temperatura ambiente fue de 2200 ohm*cm², mientras que la R_p promedio a 40 °C fue de 736 ohm*cm², viéndose en este caso que la R_p a temperatura ambiente es 3 veces mayor que la R_p a 40 °C, como R_p es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión, se tiene que los valores promedio de R_p son congruentes con los valores de i_{corr} calculados con las curvas de polarización.

Es visible de la Figura 27 que la R_p tiene una tendencia estable e incluso ascendente durante los primeros dos días de inmersión, sin embargo en los

días restantes se ve claramente una tendencia decreciente del valor de R_p a ambas temperaturas, lo anterior se puede explicar porque los productos de corrosión del acero al carbono A-36 no son protectores y en algunos casos incluso pueden acelerar la corrosión.

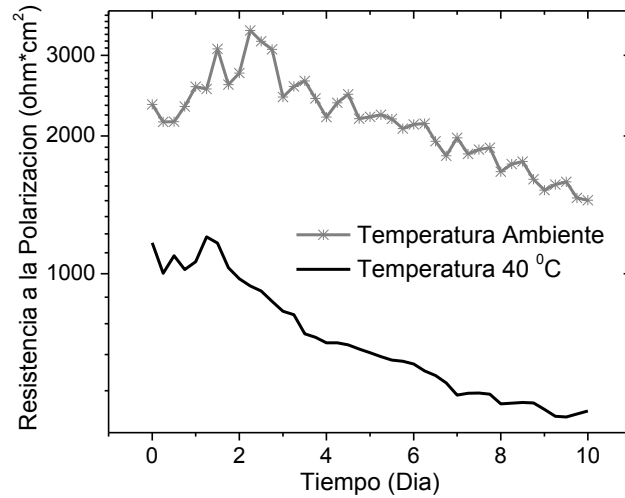


Figura 27. Evolución de los valores de R_p para el Acero A-36 en agua de mar.

4.1.5 Resultados de las pruebas de Ruido Electroquímico para el Acero A-36.

La Figura 28 muestra los registros de ruido correspondientes a los días 0, 5 y 10 de inmersión en el agua de mar para las muestras que se mantuvieron a temperatura ambiente; los 3 registros de arriba muestran los registros de ruido de corriente en nA y los 3 registros de abajo muestran los registros de ruido de voltaje en mV.

A su vez la figura 29 muestra la misma información que la figura 28, pero en este caso se muestran los datos de las muestras que se mantuvieron a 40 °C. Debe decirse que los datos del día 0 corresponden al momento mismo en que las muestras de acero A-36 son sumergidas por primera vez en el agua de mar, de ahí pasan diez días y las muestras son finalmente sacadas para ser analizadas en el microscopio.

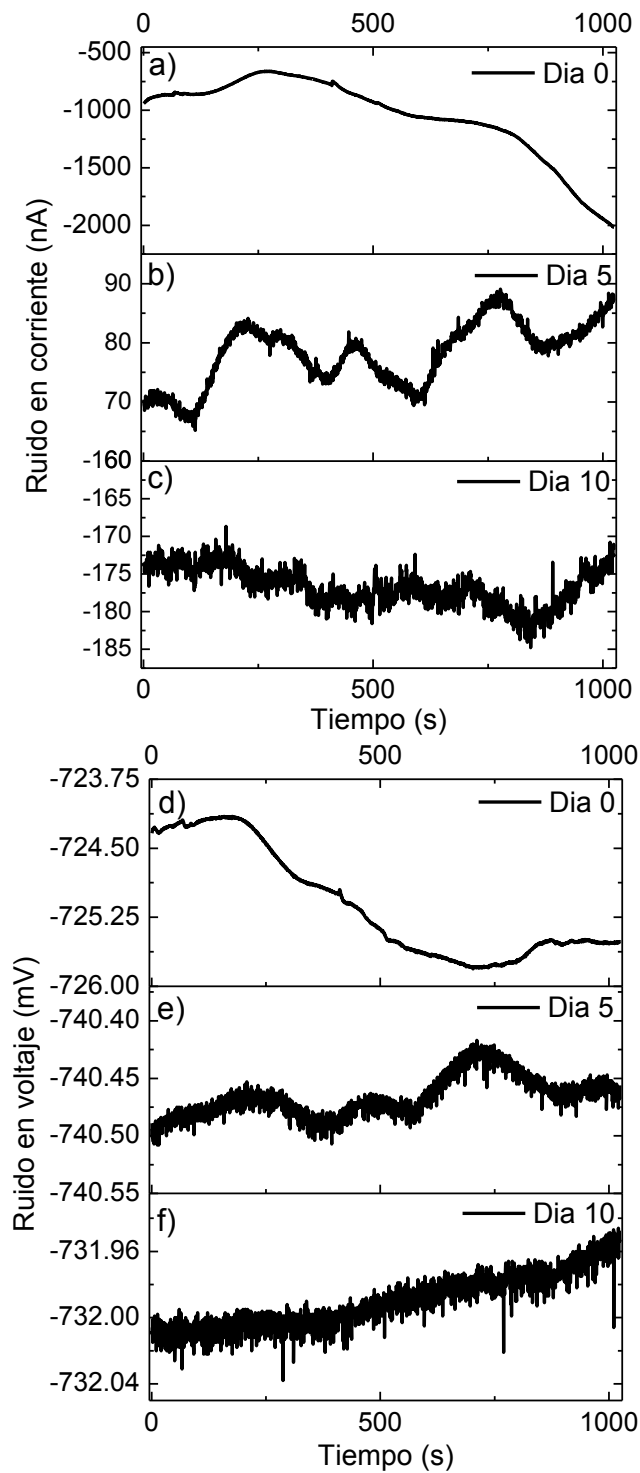


Figura 28. Registros de ruido a temperatura ambiente para el acero A-36 en agua de mar. a) ruido de corriente en el día 0, b) ruido de corriente en el día 5, c) ruido de corriente en el día 10, d) ruido de potencial en el día 0, e) ruido de potencial en el día 5, f) ruido de potencial en el día 10.

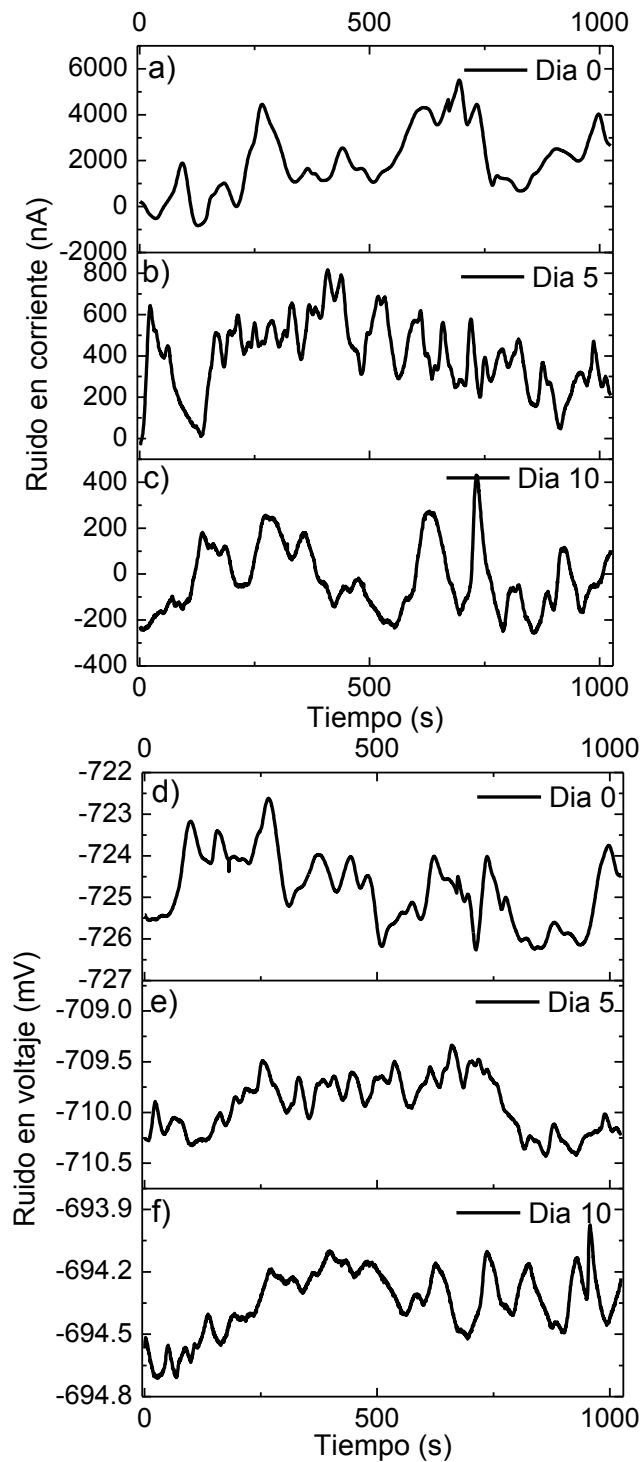


Figura 29. Registros de ruido a 40 °C para el acero A-36 en agua de mar. a) ruido de corriente en el día 0, b) ruido de corriente en el día 5, c) ruido de corriente en el día 10, d) ruido de potencial en el día 0, e) ruido de potencial en el día 5, f) ruido de potencial en el día 10.

Los registros de ruido de las figuras 28 y 29 no presentan transientes distinguibles que puedan indicar una o varias picaduras metaestables, de acuerdo a las micrografías del MEB se formaron muchas picaduras en distintos lugares de la muestra, pero estas estaban uniformemente distribuidas sobre la superficie y no hubo una región donde estas se acumularan, tampoco hubo picaduras que se distinguieran por su gran tamaño en comparación de otras, lo anterior concuerda con la falta de transientes distinguibles de gran amplitud en los registros de ruido.

Se puede ver como los registros de ruido a 40 °C parecen indicar una corrosión más localizada que los registros de ruido a temperatura ambiente, ya que los registros de ruido a 40 °C presentan picos y valles más distinguibles y numerosos que los registros de ruido a temperatura ambiente, de hecho en la figura 28.f no se ve ni un solo pico o valle y en cambio solo se ve una tendencia ascendente del ruido de voltaje.

También debe de decirse que la amplitud del ruido de corriente es mayor a 40°C que a temperatura ambiente, por ejemplo en la figura 29.a se tiene que el ruido en corriente se acerca casi a los 6000 nA, mientras que en la figura 28.a el ruido en corriente alcanza un máximo de 2000 nA, lo mismo se puede concluir si se observan los demás días y no solo el día 0. De acuerdo a la figura 28, el ruido en voltaje a temperatura ambiente se mantiene dentro de un intervalo entre los -740.55 y los -723.75 mV vs. SCE, en este caso los valores más positivos de potencial se presentan al inicio de la inmersión. De acuerdo a la figura 29, el ruido en voltaje a 40 °C adquiere valores más positivos conforme pasa el tiempo y en general se mantiene en un intervalo entre los -727 y los -693.9 mV vs. SCE.

Cuando se mide simultáneamente ruido de potencial y de corriente usando un ARC, se espera que los dos electrodos de trabajo tengan una cinética de corrosión idéntica y no haya un electrodo más anódico o catódico que el otro.

Sin embargo esto no es así y normalmente se tiene que las más mínimas diferencias en las microestructura de los electrodos pueden provocar que uno de ellos tenga un comportamiento netamente anódico o catódico con respecto al otro, es por ello necesario monitorear la evolución de dos nuevas variables con respecto al tiempo, estas variables son la corriente de acoplamiento (I_{coup}) y el potencial de acoplamiento (E_{coup}), así por ejemplo cuando tenemos un registro de ruido en corriente se va a tener que I_{coup} es simplemente la media aritmética de este registro, en el caso de un registro de ruido en voltaje se tiene que E_{coup} es la media aritmética de este registro [55].

La figura 30 muestra la evolución de E_{coup} e I_{coup} para las muestras expuestas a temperatura ambiente, a su vez la figura 31 muestra la misma información pero para las muestras expuestas a 40 °C. Puede verse como E_{coup} a ambas temperaturas tiene un fuerte comportamiento descendente durante el primer día de inmersión, para luego de ello tener un comportamiento ascendente en los restantes 9 días, a ambas temperaturas se tiene que E_{coup} inicia con un valor de aproximadamente -725 mV vs. SCE, sin embargo en el día 10 de inmersión hay una clara diferencia en los valores, ya que E_{coup} a 40 °C es claramente más positivo que E_{coup} a temperatura ambiente.

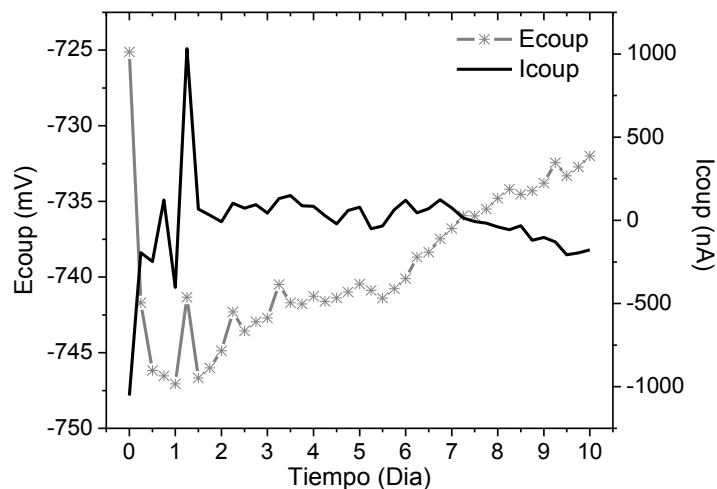


Figura 30. Evolución de E_{coup} e I_{coup} a temperatura ambiente para el acero A-36 en agua de mar.

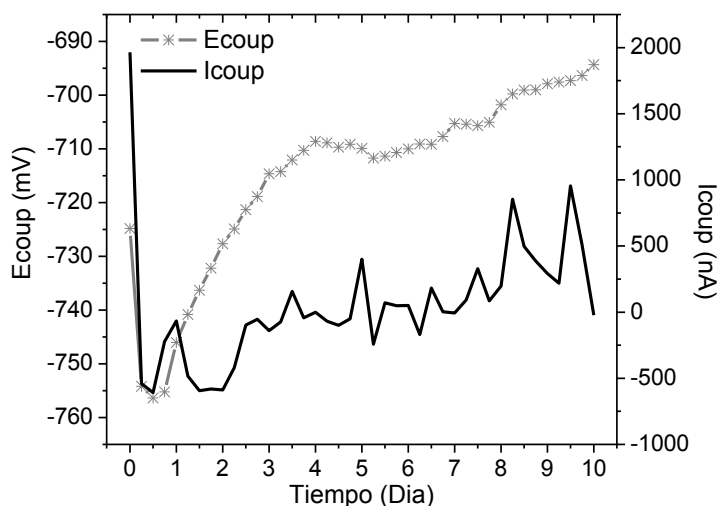


Figura 31. Evolución de E_{coupp} e I_{coupp} a 40 °C para el acero A-36 en agua de mar.

En los valores de I_{coupp} a ambas temperaturas se nota como los dos electrodos de trabajo no tuvieron una cinética de corrosión idéntica, con uno de los electrodos siendo más anódico o catódico que el otro. Sin embargo también se ve como I_{coupp} cambia de signo durante el curso de los 10 días, por ejemplo I_{coupp} a temperatura ambiente inicia con un valor de -1000 nA y luego de ello 1.25 días después alcanza un valor de 1000 nA, lo anterior implica que el electrodo de trabajo que originalmente se comportaba como cátodo en el día 0 no mantuvo esa naturaleza y con el tiempo se comportó como ánodo en algunos de los registros subsecuentes, algo parecido se puede decir de los datos a 40 °C donde también se ven cambios en el signo de I_{coupp} al transcurrir el tiempo.

El valor promedio de I_{coupp} a temperatura ambiente fue de -9.7 nA, mientras que el valor promedio de I_{coupp} a 40 °C fue de 51.7 nA, es claro de lo anterior que el aumento de la temperatura incrementó la cantidad de ruido en corriente que mide el ARC, también pareciera que a mayor temperatura es más difícil hacer que los dos electrodos tengan una cinética de corrosión idéntica e I_{coupp} sea igual a 0 nA.

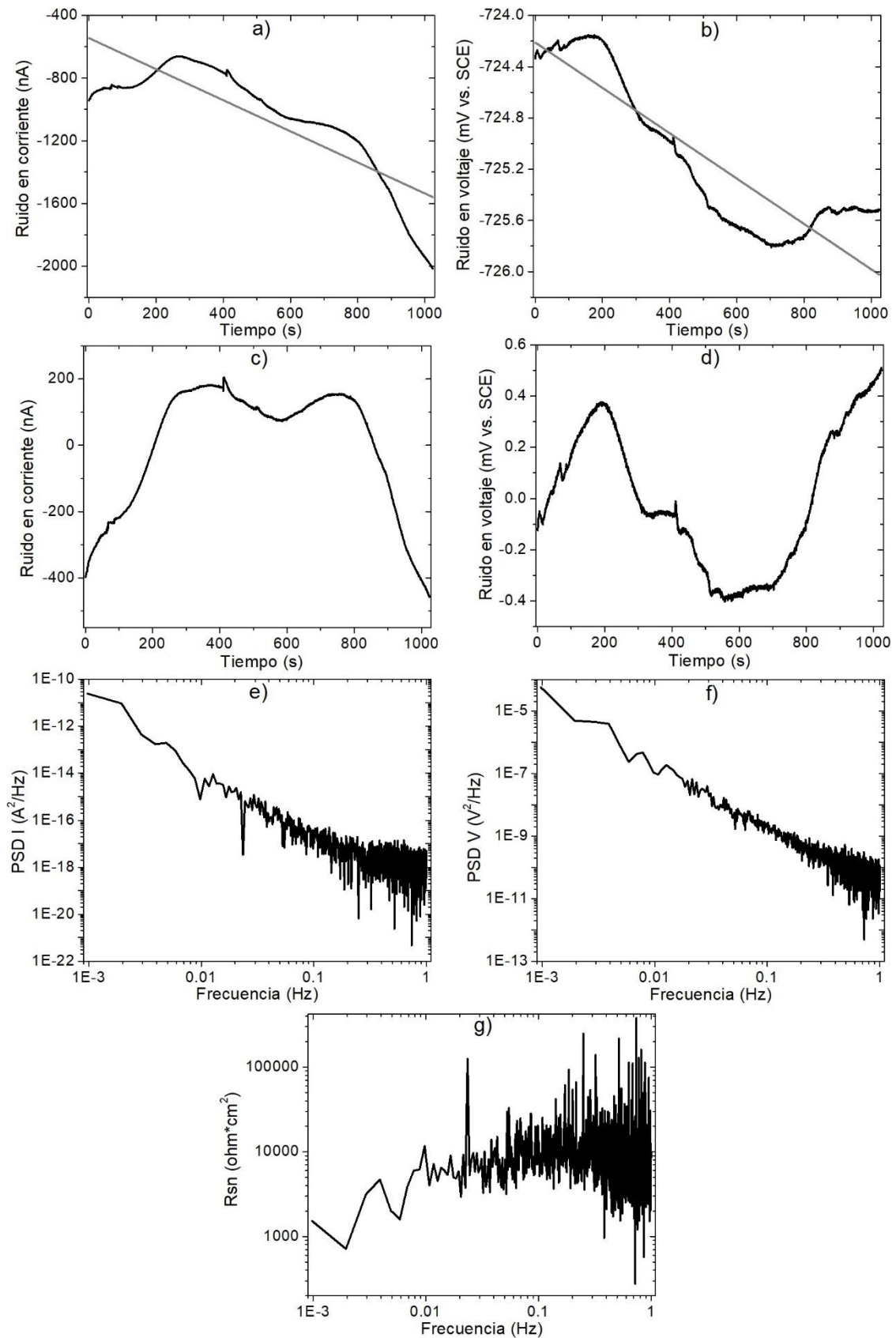


Figura 32. Procedimiento para obtener $R_{sn}(f)$ en el acero A-36. a) ruido en corriente, b) ruido en voltaje, c) ruido en corriente sin tendencia lineal, d) ruido en voltaje sin tendencia lineal, e) PSD del ruido en corriente, f) PSD del ruido en voltaje, g) respuesta de ruido espectral.

La figura 32 muestra el procedimiento paso por paso para obtener la respuesta de ruido espectral " $R_{sn}(f)$ " a partir de los registros de ruido originalmente obtenidos con el ARC. Las figuras 32.a y 32.b muestran los registros de ruido en corriente y voltaje respectivamente tomados en el día 0 para las muestras a temperatura ambiente.

En estas figuras se pueden ver dos líneas rectas de color gris, estas líneas rectas fueron obtenidas mediante el método de regresión lineal de los mínimos cuadrados. Las figuras 32.c y 32.d muestran los registros de ruido en corriente y voltaje respectivamente después de haberles quitado la tendencia lineal, usando para hacer esto las líneas rectas de color gris previamente mencionadas.

Con los registros de ruido sin tendencia lineal es posible usar la fórmula 15 y obtener las densidades espectrales de potencia de la corriente y del voltaje que se muestran respectivamente en las figuras 32.e y 32.f. Con las densidades espectrales de potencia se aplica la fórmula 18 para obtener la respuesta de ruido espectral " $R_{sn}(f)$ " que se muestra en la figura 32.g.

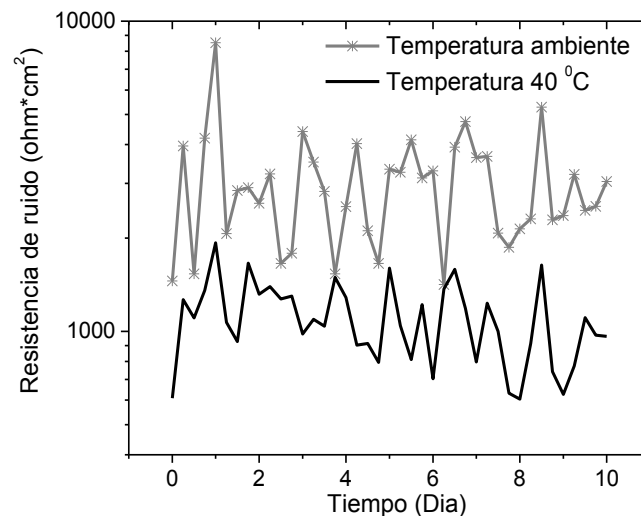


Figura 33. Evolución de la resistencia de ruido " R_n " para el acero A-36 en agua de mar.

La figura 33 muestra la evolución de la resistencia de ruido “ R_n ” a lo largo de los 10 días de inmersión para las dos temperaturas en estudio, a su vez la figura 34 muestra la evolución de la resistencia de ruido espectral “ R_{sn}^0 ” durante los 10 días de inmersión. La R_{sn}^0 fue obtenida usando la fórmula 19, se decidió obtener R_{sn}^0 como el promedio de los 5 puntos de $R_{sn}(f)$ localizados en la región de frecuencia más baja.

De las figuras 33 y 34 es claro que R_n y R_{sn}^0 son más altos a temperatura ambiente que a 40 °C, así por ejemplo el valor promedio de R_n a temperatura ambiente es de 3009 ohm*cm², mientras que el valor promedio de R_n a 40 °C es de 1102 ohm*cm², los valores promedio de R_n son un poco más altos que los valores promedio de R_p mencionados en la sección 4.1.4, sin embargo la conclusión interesante en ambos casos es que la velocidad de corrosión es aproximadamente 3 veces más alta a 40 °C que a temperatura ambiente, aun así hay una importante diferencia entre la figura 27 y la figura 33, esta diferencia tiene que ver con la falta de tendencia ascendente o descendente observada en la figura 33, mientras que en la figura 27 hay una clara tendencia descendente de los valores de R_p .

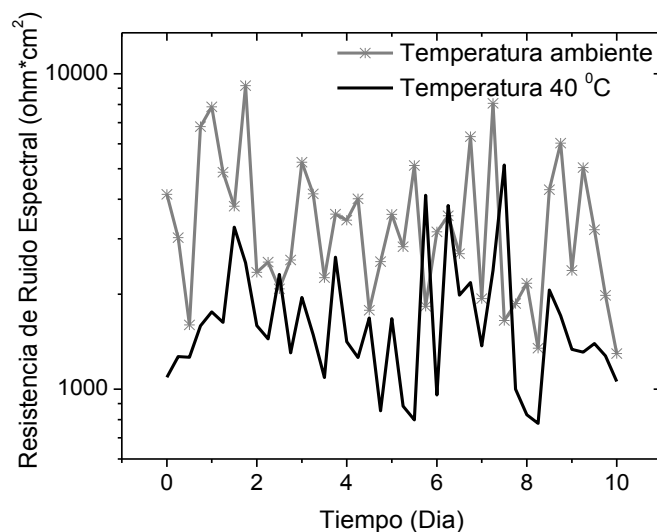


Figura 34. Evolución de la resistencia de ruido espectral “ R_{sn}^0 ” para el acero A-36 en agua de mar.

En la figura 34 se observa como en algunos momentos el valor de R_{sn}^0 es mayor a 40 °C que a temperatura ambiente, aun así es claro que en la mayor parte del tiempo R_{sn}^0 tiene valores más bajos a 40 °C, el valor promedio de R_{sn}^0 a temperatura ambiente es de 3614 ohm*cm² y el valor promedio de R_{sn}^0 a 40 °C es de 1742 ohm*cm², en este caso los datos de R_{sn}^0 indican que la velocidad de corrosión se incrementa al doble con la temperatura de 40 °C. En la figura 34 tampoco se observa una tendencia ascendente o descendente en los valores de R_{sn}^0 , lo anterior difiere mucho de la tendencia descendente de la figura 27, daría la impresión que el método de la resistencia a la polarización lineal es más capaz de medir en forma confiable la evolución de la velocidad de corrosión, y que por tanto es en general más aconsejable medir R_p que R_n o R_{sn}^0 .

Debe de decirse que los valores promedio de R_{sn}^0 son más altos que los valores promedio de R_n a una temperatura determinada, así por ejemplo tenemos que el valor promedio de R_{sn}^0 a 40 °C es de 1742 ohm*cm², mientras que el valor de R_n a esta misma temperatura es de 1102 ohm*cm². Lo anterior es esperable ya que R_n incluye la potencia total de un conjunto de frecuencias en el intervalo ($f_{min}, f_{Nyquist}$), mientras que R_{sn}^0 es un límite de baja frecuencia de la impedancia. Puede verse en la figura 10 como la magnitud de la impedancia alcanza un valor máximo a bajas frecuencias convirtiéndose en una línea recta horizontal, es precisamente este valor máximo el cual tratamos de obtener con R_{sn}^0 .

La figura 35 muestra la evolución del índice de localización "IL" para las dos temperaturas en estudio, puede verse como el IL es en general más alto a 40 °C que a temperatura ambiente, indicando lo anterior que hay más corrosión localizada al aumentar la temperatura. A 40 °C el valor de IL se mantuvo entre 0.1 y 1, indicando lo anterior que a esta temperatura se tiene una situación donde la corrosión fue en general localizada. A temperatura ambiente se tuvo un comportamiento distinto, los primeros 4 o 5 días de inmersión vemos como

el IL se mantuvo entre 0.1 y 1, indicando esto último una clara situación de corrosión localizada, sin embargo los últimos 5 o 6 días de inmersión se ve como el valor de IL se ubica a veces en un intervalo entre 0.01 y 0.1, indicando esto último una corrosión mixta.

Cuando el valor de I_{coup} es igual a cero se tiene una situación en la cual el índice de localización es igual a uno sin que exista corrosión localizada, es por lo anterior que el IL ha sido criticado como un índice poco confiable para determinar corrosión localizada, sin embargo como vimos anteriormente, al menos en este caso tenemos una situación en la cual el promedio de I_{coup} a 40 °C es mayor que el correspondiente promedio a temperatura ambiente, lo anterior hace suponer que los índices de localización mayores a 40 °C están indicando efectivamente una mayor corrosión localizada, lo anterior se vio confirmado por las micrografías del MEB.

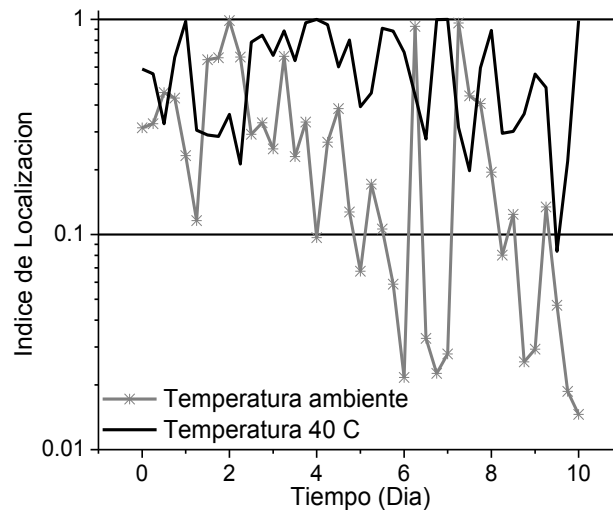


Figura 35. Evolución del índice de localización "IL" para el acero A-36 en agua de mar.

4.1.6 Resultados de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica para el Acero A-36.

Las curvas de impedancia obtenidas fueron ajustadas al circuito equivalente de la figura 36, usando para lo anterior el programa Gamry Echem Analyst [104]. El circuito equivalente de la figura 36 consta de una resistencia de la solución simbolizada con R_s , así como de otras dos resistencias (R_1 y R_2) y de dos elementos de fase constante (CPE_1 y CPE_2). El significado provisional que se le dará al circuito de la figura 36 es el siguiente, R_1 y CPE_1 corresponderán a una capa de óxidos e hidróxidos porosos que recubren el metal, mientras que R_2 y CPE_2 corresponderán a una resistencia a la transferencia de carga y una capacitancia de doble capa electroquímica respectivamente, R_2 y CPE_2 estarían pues relacionados directamente con el proceso de corrosión que sufre el metal.

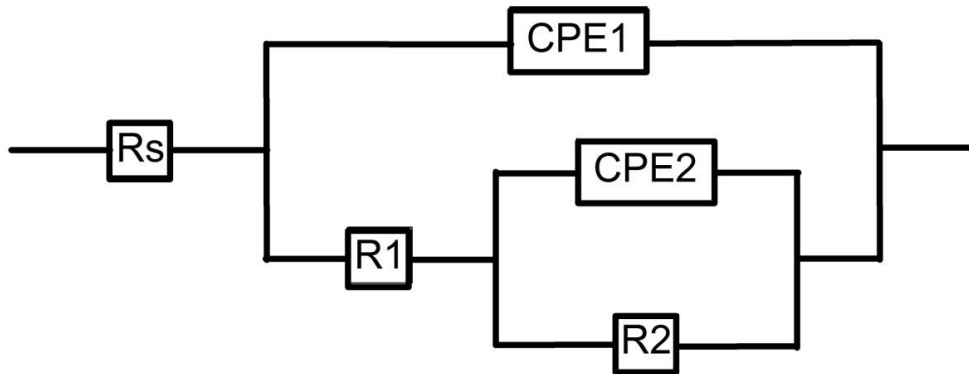


Figura 36. Circuito equivalente usado para el acero A-36

La impedancia “Z” del circuito equivalente de la figura 36 viene dada por la ecuación 32, en dicha ecuación tenemos que Q_1 y n_1 corresponden a CPE_1 , mientras que Q_2 y n_2 corresponden a CPE_2 , a su vez se tiene que j es la unidad imaginaria $\sqrt{-1}$, la impedancia es claramente un número complejo que está en función de la frecuencia angular “w”.

$$Z(w) = R_s + \frac{1}{Q_1(jw)^{n_1} + \frac{1}{R_1 + \frac{R_2}{1 + R_2 Q_2(jw)^{n_2}}}} \quad (32)$$

Es posible sin embargo dar una segunda interpretación a este circuito equivalente, por ejemplo J.G. Liu et al. proponen una estructura de bicapa para los productos de corrosión formados por el acero al carbono D-32 en agua de mar [105], según ellos se tiene una capa externa de productos de corrosión formada principalmente por γ -FeOOH, mientras que la capa interna de productos de corrosión estaría formada principalmente por Fe₃C, aplicando la técnica de EIE ellos muestran como esta estructura de bicapa produce dos constantes de tiempo, cada una de estas constantes de tiempo consta de su correspondiente resistencia y capacitancia [105].

Hay todavía una tercera interpretación posible para el circuito de la figura 36, esta interpretación implica que R_2 y CPE_2 corresponderían a un proceso difusivo observable a bajas frecuencias, mientras que R_1 y CPE_1 corresponderían a una resistencia a la transferencia de carga y a una capacitancia de doble capa electroquímica respectivamente. Se trató de ajustar los datos de impedancia obtenidos al circuito equivalente de la figura 37, en este caso tenemos que R_2 y CPE_2 se sustituyen por una impedancia de Warburg de borde poroso (Porous Bounded Warburg). Mientras que la impedancia de Warburg semi-infinita a bajas frecuencias forma una línea recta de 45° en un diagrama de Nyquist [106], se tiene en cambio que la impedancia de Warburg de borde poroso a bajas frecuencias forma un semicírculo achatado en el diagrama de Nyquist [107], este semicírculo achatado es similar (mas no igual) al formado por una resistencia en paralelo con un CPE.

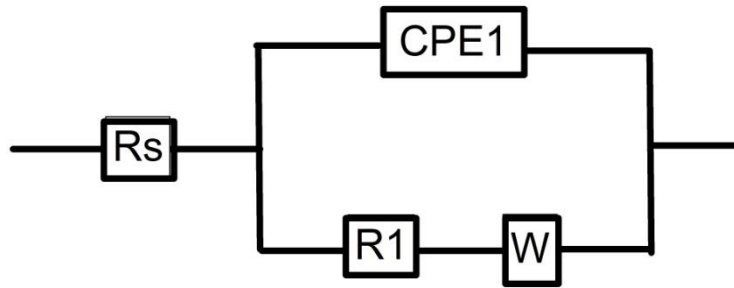


Figura 37. Circuito equivalente con una impedancia de Warburg de borde poroso.

Los resultados del ajuste al circuito equivalente de la figura 37 fueron pobres si se comparan con los resultados del ajuste al circuito equivalente de la figura 36, es por lo anterior que preferimos las dos primeras interpretaciones y no usamos la tercera interpretación, aun así, es menester decir que algunos investigadores han propuesto que los fenómenos difusivos a baja frecuencia pueden provocar constantes de tiempo que no se pueden modelar correctamente con impedancias de Warburg de borde poroso, y que la única solución para hacer un modelaje correcto es usar una resistencia en paralelo con un CPE [108, 109]. Además de acuerdo a las curvas de polarización de la figura 26, se tienen pendientes de Tafel anódicas menores a los 100 mV/década, lo cual indica un proceso controlado por transferencia de carga y no por procesos difusivos.

En adelante siempre que nos refiramos a los valores de R_1 , R_2 , Q_1 , Q_2 ,... nos estaremos refiriendo a valores obtenidos con el circuito equivalente de la figura 36. La figura 38 muestra los diagramas de Nyquist a temperatura ambiente, para los días 0, 5 y 10 de inmersión. La figura 39 muestra los diagramas de Bode a temperatura ambiente, para los días 0, 5 y 10 de inmersión. La figura 40 muestra información similar a la figura 38, pero para una temperatura de 40 °C. La figura 41 muestra información similar a la figura 39, pero para una temperatura de 40 °C Los símbolos con forma de cuadrados, círculos, triángulos y asteriscos son los datos originales obtenidos con el potenciostato,

mientras que las líneas continuas son los ajustes hechos con el circuito equivalente de la figura 36.

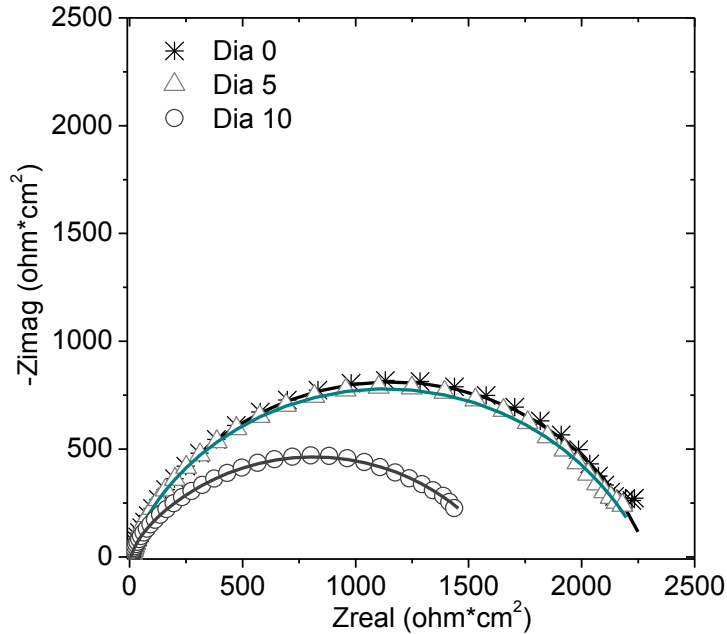


Figura 38. Diagramas de Nyquist a temperatura ambiente para el acero A-36 en agua de mar

De las figuras 38 y 39.b vemos como durante los primeros 5 días de inmersión la magnitud de la impedancia se mantuvo casi constante, sin embargo después del día 5 se ve una clara disminución de la magnitud de la impedancia y esto es evidente si comparamos los datos del día 0 con los del día 10. Esto concuerda con los resultados de R_p mostrados en la figura 27, la cual muestra una clara disminución de R_p con respecto al tiempo. De la figura 39.a vemos como el diagrama de fase del día 0 es muy similar al del día 5, sin embargo el diagrama de fase del día 0 es diferente al diagrama del día 10, la principal diferencia es que en el día 10 el ángulo de fase no llega a tocar los 70° , como sucede en los anteriores días, también parece estar más movido hacia la izquierda en las frecuencias bajas.

Siguiendo con la figura 39.a, vemos como en el diagrama de fase del día 10 las dos constantes de tiempo son un poco más distinguibles que en los

anteriores días, de hecho los diagramas de los días 0 y 5 parecen indicar una sola constante de tiempo. Se encontró que durante los primeros 3.5 días de inmersión las curvas de impedancia se podían ajustar relativamente bien usando una sola constante de tiempo, sin embargo después fue necesario considerar las dos constantes de tiempo presentes en la figura 36, mientras transcurría el tiempo de inmersión, más necesaria era la segunda constante de tiempo para hacer un buen ajuste.

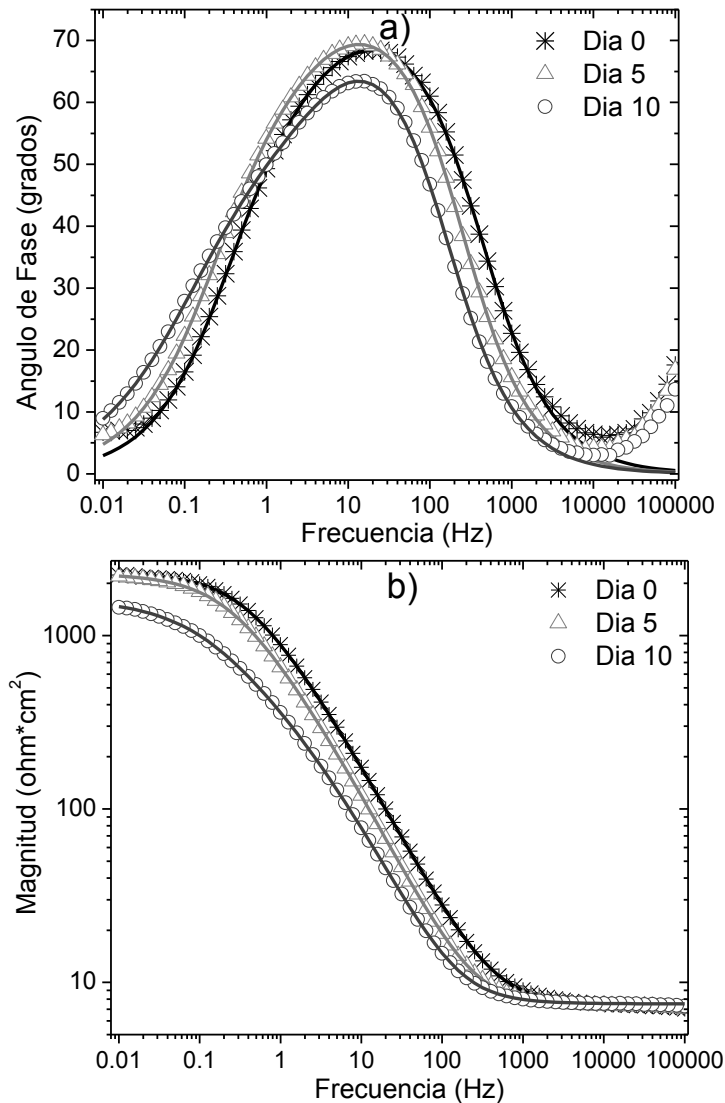


Figura 39. Diagramas de Bode a temperatura ambiente para el acero A-36 en agua de mar. a) Diagramas de fase, b) Diagramas de magnitud.

Las figuras 40 y 41.b muestran una clara disminución de la magnitud de la impedancia conforme transcurre el tiempo de inmersión, aquí no parece haber un periodo de tiempo en el que la magnitud de la impedancia se mantenga estable, la disminución en la magnitud de la impedancia es congruente con los valores de R_p mostrados en la figura 27. En la figura 40, se tiene en el diagrama de Nyquist del día 0 que a baja frecuencia hay una clara dispersión de los puntos, esta dispersión es provocada por fenómenos de difusión y adsorción en la superficie de la muestra. La región de datos dispersos y caóticos no fue tomada en cuenta para hacer los ajustes de impedancia, ya que esta región no tiene una forma bien definida que pueda indicar la existencia de un elemento de circuito en específico.

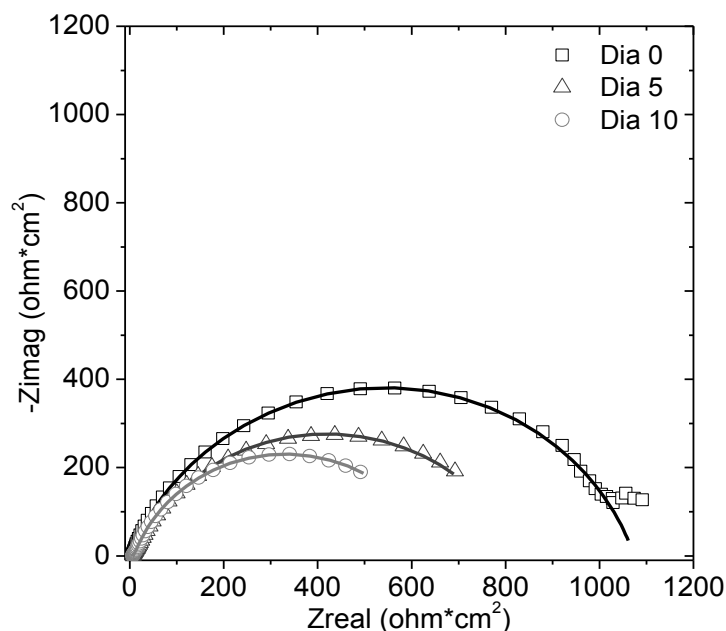


Figura 40. Diagramas de Nyquist a 40 °C para el acero A-36 en agua de mar.

De la figura 41.a puede verse que los diagramas de fase son diferentes los unos de los otros, el diagrama de fase del día 5 es donde se ve más claramente la existencia de las dos constantes de tiempo, en el del día 10 es muy difícil ubicar las dos constantes y en el del día 0 es casi imposible. A 40 °C, se encontró que durante el primer día de inmersión era posible ajustar relativamente bien los diagramas de impedancia con una sola constante de

tiempo, sin embargo, después las dos constantes de tiempo fueron absolutamente necesarias para hacer un buen ajuste, y tal necesidad aumentó conforme pasó el tiempo de inmersión.

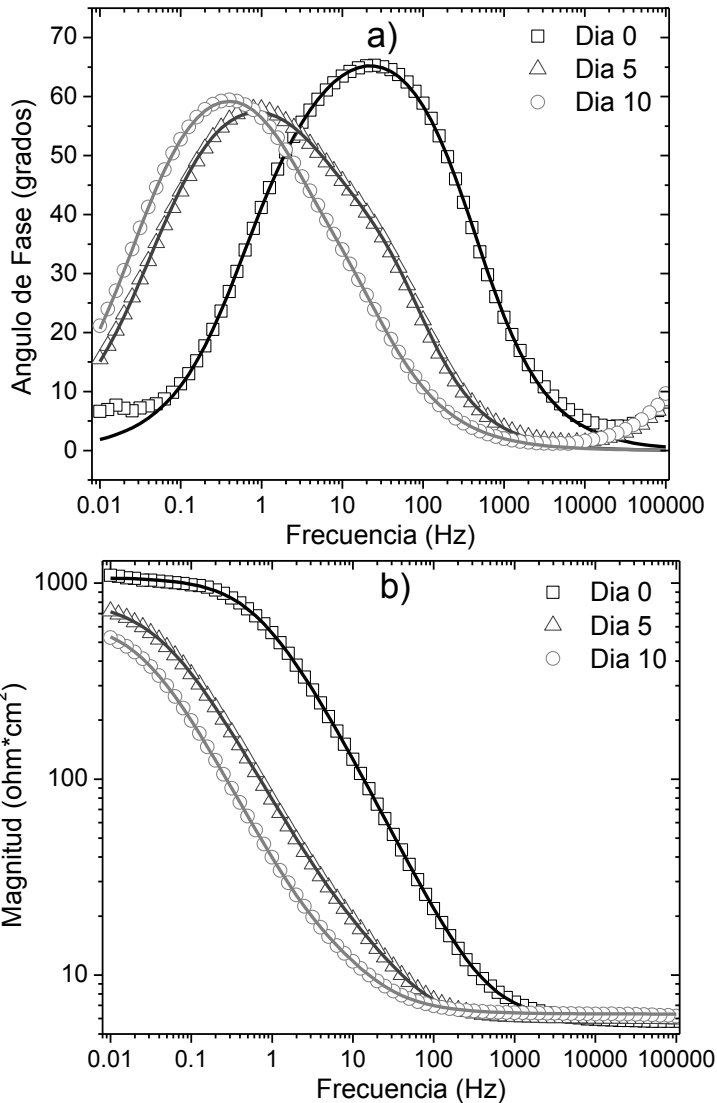


Figura 41. Diagramas de Bode a 40 °C para el acero A-36 en agua de mar. a) Diagramas de fase, b) Diagramas de magnitud.

En las figuras 39.a y 41.a se puede ver a alta frecuencia ($f > 10,000 \text{ Hz}$) un interesante fenómeno, pareciendo que se forma una tercera constante de tiempo, sin embargo esta no se completa totalmente y en su lugar solo tenemos un comportamiento capacitivo. La explicación de este comportamiento capacitivo de alta frecuencia no queda muy clara. Por

ejemplo, G.-L. Song y M. Liu hicieron experimentos de EIE con la aleación AlSi8Cu3Fe(Zn) en soluciones de etanol con agua y ácido acético [110], lo que encontraron es que para modelar correctamente los resultados de EIE con un circuito equivalente, no solo le tenían que asignar a la solución una resistencia “ R_s ”, sino que además debían de considerar que esta solución tenía un comportamiento capacitivo representado por “ C_s ”, la combinación de R_s y C_s en paralelo producía a altas frecuencias una constante de tiempo que era imposible de explicar de otra manera [110], así pues el comportamiento capacitivo a altas frecuencias de las figuras 39.a y 41.a bien podría indicar la existencia de un comportamiento capacitivo en la solución.

También se ha intentado explicar este comportamiento capacitivo a alta frecuencia, usando el concepto de la capa delgada de electrolito (thin electrolyte layer o TEL) [111], dicha capa se forma naturalmente en los procesos de corrosión atmosférica al dejar un metal expuesto al medio ambiente, esta capa puede ser tan pequeña que su espesor puede ser cercano a los micrómetros [112]. Lo que encontraron Q. Cheng y Z. Chen es que cuando el espesor de la TEL es suficientemente grande se tiene una situación en la cual desaparece el comportamiento capacitivo a alta frecuencia y en cambio el comportamiento reaparece cuando la TEL es muy delgada [111]. O. Sotelo-Mazón et al. realizó experimentos con Fe, Cr y Ni en NaVO_3 fundido, encontrando el mismo comportamiento capacitivo de alta frecuencia, en este caso la explicación dada es que el electrodo de trabajo se encontraba muy cerca del fondo del crisol de alúmina que lo contenía, la anterior situación en combinación con la evaporación parcial de las sales fundidas producía la formación de una TEL aparente según el autor [113].

Una explicación todavía más sencilla para el comportamiento capacitivo de alta frecuencia, tiene que ver simplemente con la posición del electrodo de referencia dentro de la celda electroquímica, es por todo lo anterior que la región arriba de los 10,000 Hz no fue incluida al hacer los ajustes con el circuito

equivalente. La figura 42 muestra la evolución de la resistencia de la solución “ R_s ” a las dos temperaturas en estudio, puede verse claramente como la R_s es mayor a temperatura ambiente que $40\text{ }^\circ\text{C}$, lo anterior se debe a que la movilidad de los iones en la solución y por tanto también la conductividad se incrementa con la temperatura.

La figura 43 muestra la evolución de R_1 a las dos temperaturas, mientras que la figura 44 muestra la evolución de R_2 , de las dos figuras es claro que los mayores valores de resistencia se obtuvieron a temperatura ambiente. En los valores de R_1 se nota una tendencia descendente con respecto al tiempo, esta tendencia se marca más a $40\text{ }^\circ\text{C}$, si consideramos que R_1 representa la resistencia de la capa de productos de corrosión que recubre el metal, entonces es claro que esta capa es más protectora y compacta al inicio de la inmersión, lo anterior sorprende un poco ya que al pasar los días se incrementan los productos de corrosión sobre la muestra, sin embargo el espesor de una capa no es sinónimo de protección en contra de la corrosión, por ejemplo los aceros inoxidable tienen una capa de Cr_2O_3 que los protege en contra de la corrosión y ésta solo mide 3 nm , así pues el incremento en el espesor de los productos de corrosión no ayuda si estos son porosos y poco adheribles a las superficie de la muestra.

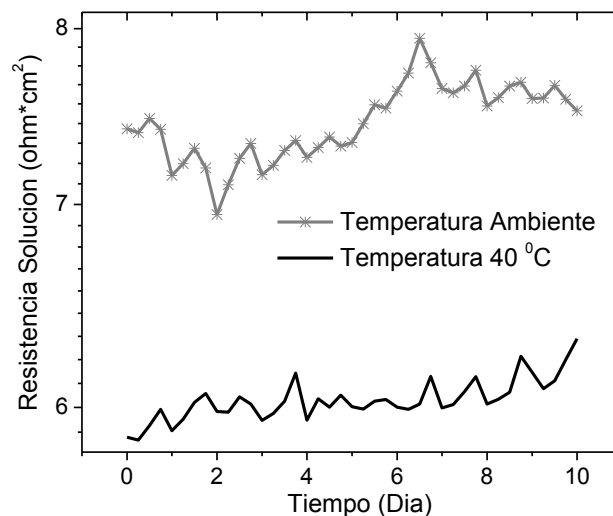


Figura 42. Evolución de la resistencia de la solución para el acero A-36 en agua de mar.

Los valores de R_2 a temperatura ambiente muestran una tendencia a mantenerse estables dentro de un intervalo, sin embargo el comportamiento es muy diferente para los valores a $40\text{ }^\circ\text{C}$, donde se nota un importante incremento durante el primer día de inmersión, y luego en los restantes días se observa un importante decremento paulatino con el tiempo de inmersión, en este caso R_2 sería la resistencia a la transferencia de carga y esta es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión.

Supongamos por un momento que R_1 es una resistencia a la transferencia de carga y que CPE_1 se debe a una capacitancia de doble capa, en este caso tendríamos que R_2 y CPE_2 son provocados por efectos difusivos, el valor promedio de R_1 a temperatura ambiente es de $937\text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$, mientras que el valor promedio a $40\text{ }^\circ\text{C}$ es de $64\text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$, es esperable que la velocidad de corrosión aumente con el incremento de la temperatura y que ello provoque una disminución de R_1 , sin embargo entre 937 y $64\text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ hay más de un orden de magnitud de diferencia y se hace sospechoso un cambio tan drástico en la velocidad de corrosión por solo incrementar la temperatura del sistema en $15\text{ }^\circ\text{C}$, es más fácil pensar que R_1 se debe a una capa de productos de corrosión poco adherentes que se desprenden fácilmente al aumentar la temperatura de la solución.

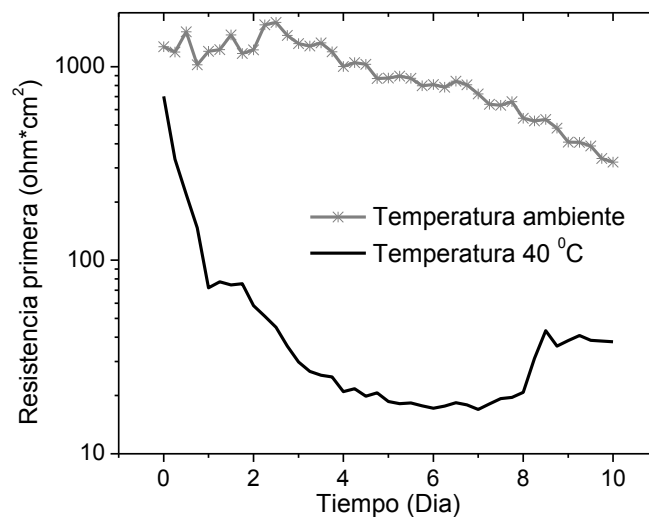


Figura 43. Evolución de R_1 para el acero A-36 en agua de mar.

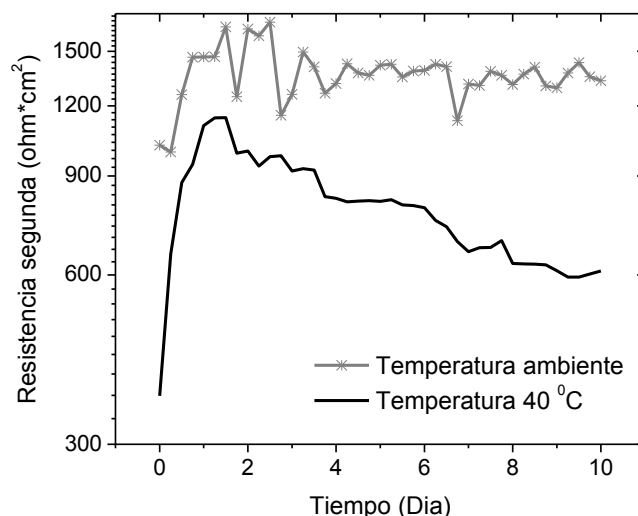


Figura 44. Evolución de R_2 para el acero A-36 en agua de mar.

El valor promedio de R_2 a temperatura ambiente es de $1370 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$, mientras que el valor promedio a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ es de $789 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$, en este caso si consideramos que R_2 representa la resistencia a la transferencia de carga, tenemos que el aumento de $15 \text{ }^\circ\text{C}$ en la temperatura no llega ni siquiera a duplicar la velocidad de corrosión, este resultado es más congruente y por ello seguiremos sin cambiar la interpretación dada originalmente al circuito equivalente de la figura 36. Una vez que se ha determinado Q_1 y n_1 para el CPE_1 , y Q_2 y n_2 para el CPE_2 , es necesario determinar la capacitancia efectiva de estos dos elementos de fase constante, C_1 será pues la capacitancia efectiva de CPE_1 , mientras que C_2 será la capacitancia efectiva de CPE_2 , en este trabajo se ocuparán tres métodos para determinar la capacitancia efectiva a partir del elemento de fase constante, el primer método implica hacer $C=Q$ y no preocuparse porque las unidades de Q no son las de un capacitor, el segundo método implica usar la ecuación 25 de Mansfeld y el tercer método implica usar la ecuación 23 de Brug et al.

La figura 45 muestra la evolución de C_1 con respecto al tiempo para las dos temperaturas en estudio, a su vez la figura 46 muestra la información correspondiente a C_2 , puede verse como se aplicaron los tres métodos en cada

una de estas dos figuras para dar valores de la capacitancia efectiva, la capacitancia viene dada en $\mu\text{F}/\text{cm}^2$.

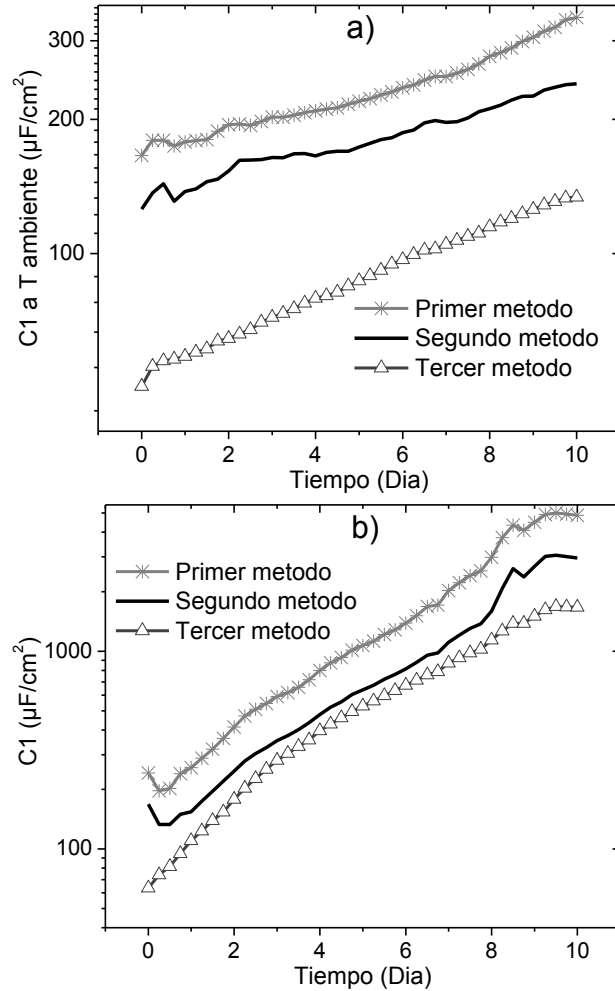


Figura 45. Evolución de C_1 para el acero A-36 en agua de mar. a) temperatura ambiente, b) temperatura 40 °C.

Viendo las figuras 45 y 46 es claro que de los tres métodos el que presenta los resultados de capacitancia más altos es el primer método, mientras que el método que presenta los resultados de capacitancia más bajos es el tercer método. De la figura 45 puede verse que C_1 tiene una tendencia ascendente para las dos temperaturas en estudio, es claro que esta tendencia ascendente es todavía más marcada a 40 °C. La figura 46 también muestra una tendencia ascendente para C_2 , pero esta tendencia no está tan marcada como para C_1 ,

también en este caso vemos que la tendencia ascendente es mayor a 40 °C que a temperatura ambiente.

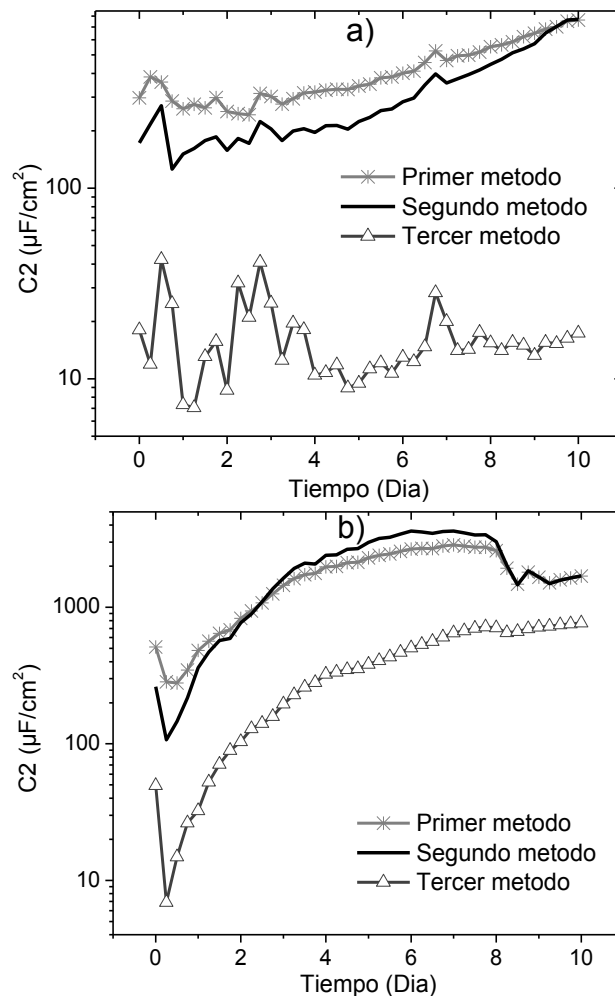


Figura 46. Evolución de C_2 para el acero A-36 en agua de mar. a) temperatura ambiente, b) temperatura 40 °C.

De hecho si vemos los valores de C_2 obtenidos con el tercer método a temperatura ambiente, puede verse que no hay una tendencia ascendente y que más bien el comportamiento es caótico durante los primeros 4 días, para luego estabilizarse en un intervalo. En el caso de los valores de C_2 , los valores obtenidos con el primero y el segundo método fueron muy similares, y a 40 °C se da que el segundo método puede dar valores más altos que el primer método. Debe decirse que en general se encontró una relación inversamente

proporcional entre los valores de resistencia y capacitancia, lo anterior implica que si un valor baja entonces el otro sube y viceversa.

Así por ejemplo, la figura 43 muestra una clara tendencia descendente para los valores de R_1 , mientras que los valores de C_1 en la figura 45 tienen una tendencia claramente ascendente. Los valores de R_2 en la figura 44 también tienen una tendencia descendente, y lo anterior tiene su contraparte en los valores ascendentes de C_2 en la figura 46, sin embargo las tendencias descendentes y ascendentes de las figuras 44 y 46 son mucho menos marcadas que las tendencias descendentes y ascendentes de las figuras 43 y 45.

La tabla 16 muestra los valores promedio de capacitancia obtenidos a partir de las figuras 45 y 46, dicha tabla muestra que los valores de capacitancia obtenidos a 40 °C fueron mayores que los obtenidos a temperatura ambiente, lo anterior se aplica sin distinción a las dos capacitancias estudiadas. También puede verse como el primer y el segundo método dan valores más altos para C_1 y C_2 , mientras que el tercer método da los valores más bajos.

	$C_1(\mu F/cm^2)$		$C_2 (\mu F/cm^2)$	
	$T ambiente$	$T 40\ ^\circ C$	$T ambiente$	$T 40\ ^\circ C$
<i>Primer método</i>	232	1704	417	1718
<i>Segundo método</i>	181	1001	319	2007
<i>Tercer método</i>	90	662	16	397

Tabla 16. Capacitancias promedio para el acero A-36.

La figura 47 muestra la evolución de n_1 y n_2 para las dos temperaturas estudiadas, los valores de n_1 a temperatura ambiente se mantienen muy estables, mientras que los valores de n_1 a 40 °C tienen una clara tendencia descendente. Los valores de n_2 a temperatura ambiente tienen tendencia descendente y al final del experimento se acercan a 0.5, este valor está comúnmente asociado con fenómenos difusivos ya que la impedancia semi-

infinita de Warburg tiene una n igual a 0.5. En cambio los valores de n_2 a 40 °C tienen una clara tendencia ascendente, como habíamos dicho anteriormente los valores de n están relacionados con la rugosidad superficial del electrodo, valores de n cercanos a 1 indican poca rugosidad superficial en el electrodo de trabajo y por tanto una superficie poco corroída o picada.

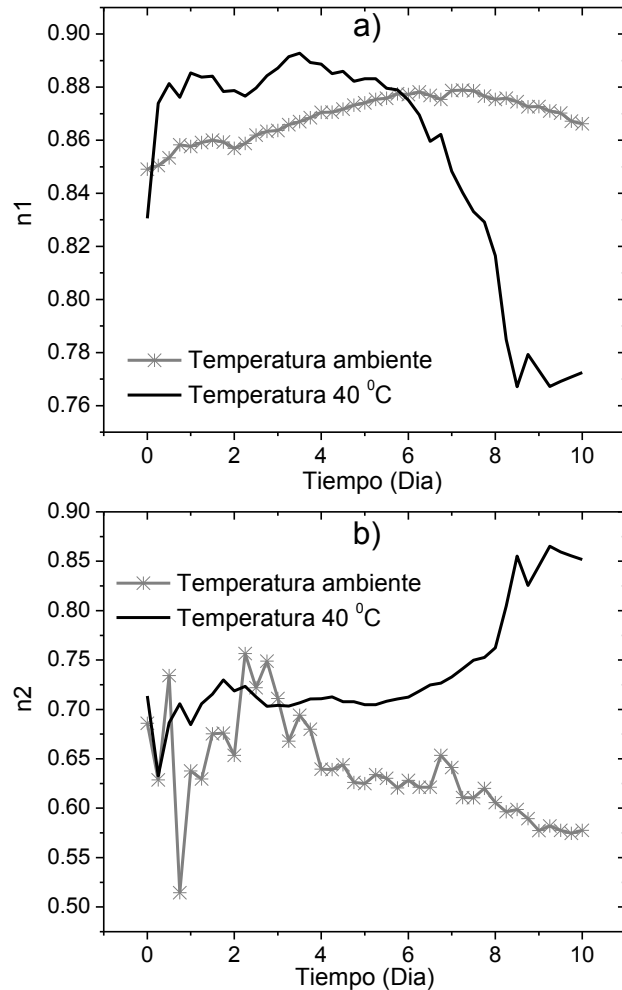


Figura 47. Evolución de n_1 y n_2 a ambas temperaturas para el acero A-36 en agua de mar. a) evolución de n_1 , b) evolución de n_2 .

Antes de continuar, es preciso hablar sobre el modelo de Bockris, Devanathan y Muller [36]. Dicho modelo se usa para explicar la estructura de la doble capa electroquímica, esta doble capa electroquímica es la causa de que exista el capacitor de doble capa (C_{dl}) mencionado con anterioridad en el circuito de Randles de la figura 8. El modelo de Bockris, Devanathan y Muller toma en

consideración la adsorción de moléculas de agua en la interface metal-solución y también toma en cuenta la adsorción de otros iones como el Cl^- en esta interface, el plano que pasa a través del centro de estos iones adsorbidos es llamado el plano interno de Helmholtz (inner Helmholtz plane), a su vez existe una segunda capa de iones hidratados que no están adsorbidos en la interface metal-solución y que sin embargo interactúan fuertemente con las moléculas del plano interno de Helmholtz, esta segunda capa de iones hidratados se le conoce como el plano externo de Helmholtz (outer Helmholtz plane).

De acuerdo con el modelo de Bockris, Devanathan y Muller, se tiene que las moléculas de agua adsorbidas en la interface metal-solución tienen una constante dieléctrica igual a 6, a su vez las moléculas de agua en el plano externo de Helmholtz tienen una constante dieléctrica entre 30 y 40, la constante dieléctrica de las moléculas de agua fuera de la doble capa electroquímica y en el seno de la solución tiene un valor de aproximadamente 78 [36].

El principal problema que se presenta al aplicar la ecuación 26 y tratar de determinar el espesor de una capa pasiva o de una doble capa electroquímica, tiene que ver con el valor de capacitancia efectiva " C_{eff} " que se debe usar en la ecuación. Teniendo en cuenta este problema es que hemos decidido usar los tres métodos discutidos anteriormente para dar estimados de C_{eff} . Otro problema que se presenta al usar la ecuación 26, es el valor asignado a la constante dieléctrica " ϵ ". Se decidió darle a ϵ un valor de 30, el cual es intermedio entre el valor que tienen las moléculas de agua en la interface metal-electrolito ($\epsilon=6$) y el valor de $\epsilon=78$ que se da en las moléculas de agua que se encuentran alejadas de la interface.

La figura 48 muestra la evolución del espesor en nm correspondiente a C1, estos datos fueron obtenidos al aplicar la ecuación 26 junto con los datos de

la figura 45, a su vez la figura 49 muestra la evolución del espesor en nm correspondiente a C2, en este caso se usó la ecuación 26 junto con los datos de la figura 46.

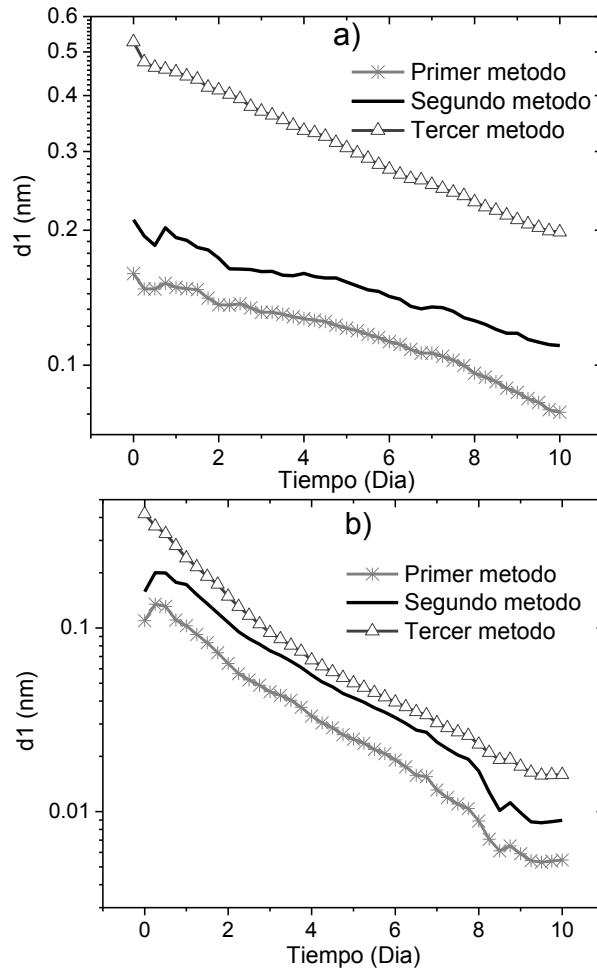


Figura 48. Evolución del espesor de C1 para el acero A-36 en agua de mar. a) temperatura ambiente, b) temperatura 40 °C.

En este caso los valores de espesor más grandes se obtienen con el tercer método, mientras que los más chicos con el primer método, como es esperable en este caso tenemos que los espesores tienen una tendencia descendente con respecto al tiempo, en este caso se observa una relación proporcional entre los valores de resistencia y espesor medido, lo anterior implica que si un valor baja el otro también baja y viceversa, por ejemplo vemos una tendencia

descendente tanto en R_1 de la figura 43, como en el espesor de C1 mostrado en la figura 48.

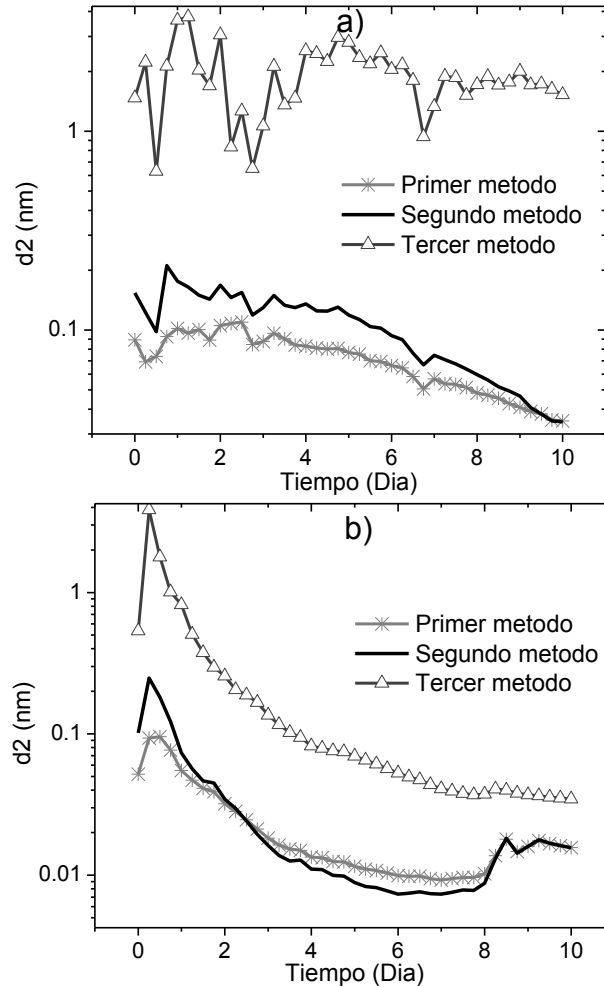


Figura 49. Evolución del espesor de C2 para el acero A-36 en agua de mar. a) temperatura ambiente, b) temperatura 40 °C.

La Tabla 17 presenta los espesores promedio de C1 y C2 obtenidos con los datos de las figuras 48 y 49, donde se aprecia que los valores más bajos de espesor se obtienen a 40 °C. Lo más notorio de la tabla 17 son los valores muy pequeños de espesor promedio que se obtuvieron, vemos que muchos de ellos ni siquiera llegan al nanómetro, el único resultado más aceptable es el obtenido para C2 con el tercer método a temperatura ambiente, fuera de ello vemos algunos valores que son más pequeños que 0.1 nanómetros o 1 ångström.

	Espesor promedio de C1 (nm)		Espesor promedio de C2 (nm)	
	T ambiente	T 40 C	T ambiente	T 40 C
Primer método	.119	.0391	.0713	.0239
Segundo método	.151	.0636	.105	.0320
Tercer método	.320	.0948	2.63	.285

Tabla 17. Espesores promedio de las capacitancias para el acero A-36.

Los resultados de la Tabla 17 no pueden ser correctos, ya que como se ve en la figura 50, las moléculas de agua tendrían problemas para caber en espesores más pequeños que 1 Å. Por otro lado es esperable que el espesor de la doble capa electroquímica sea superior a los 10 nm, lo anterior pone en duda los datos de las figuras 45, 46, 48 y 49.

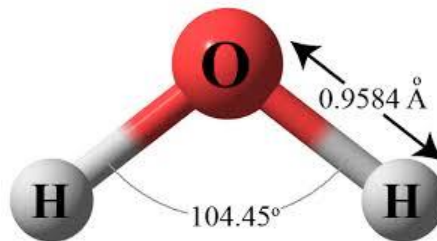


Figura 50. Representación esquemática de una molécula de agua

Queda entonces la duda de donde está el error al aplicar la ecuación 26, tal vez esté en el valor escogido de ϵ , muchos autores usan valores de ϵ para los óxidos que se encuentran en la superficie de la muestra, dichos valores de permitividad relativa se ubican entre 10 y 20, si usamos estos valores en la ecuación 26 vemos que de hecho obtenemos espesores más pequeños y no más grandes, así pues el problema no se encuentra en el valor dado a ϵ , el problema probablemente se encuentre en los métodos usados para obtener la capacitancia efectiva a partir de un elemento de fase constante, a lo largo de esta tesis se darán pruebas de que estos métodos para obtener C_{eff} son poco fiables y de hecho no son adecuados para los sistemas estudiados en esta tesis.

Sin embargo, puede haber otra explicación por la cual los espesores promedio resultaron tan pequeños, esta explicación estaría relacionada con el área afectiva de la muestra que está en contacto con la solución. Al principio de los 10 días de inmersión, el área efectiva de la muestra es aproximadamente de 1 cm^2 , pero al transcurrir el tiempo se tiene que en la superficie de la muestra se forman picaduras y todo tipo de defectos superficiales que terminan por aumentar el área efectiva. A lo anterior se debe agregar que la capa de productos de corrosión no es plana y tiene una forma rugosa, lo cual incrementa aún más el área efectiva de contacto entre la muestra y el electrolito.

Las Figuras 45 y 46 fueron obtenidas al dividir la capacitancia calculada entre un área de 1 cm^2 , dando unidades de $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, sin embargo el área afectiva aumentó ininterrumpidamente durante los 10 días de inmersión y es por eso que las tendencias ascendentes de las figuras 45 y 46 no son totalmente fiables. De esto último se concluye que las tendencias descendentes de los espesores en las figuras 48 y 49 tampoco son totalmente fiables. De hecho es difícil que el área de exposición inicial de la muestra fuera exactamente de 1 cm^2 , debido al lijado de la misma y a otros defectos superficiales que se pudieron presentar.

4.1.7 Una comparación de técnicas electroquímicas para el acero A-36.

Si usamos la ecuación 27 para obtener $R_{p, EIE}$ a partir del circuito equivalente de la figura 36, obtendremos entonces que $R_{p, EIE}$ es igual a la suma de $R_s + R_1 + R_2$, esta suma varía a lo largo de los diez días de inmersión y por tanto $R_{p, EIE}$ es una función del tiempo. La figura 51 muestra la evolución con el tiempo de R_p , $R_{p, EIE}$ y R_n a temperatura ambiente, a su vez la figura 52 muestra

la evolución de estas tres cantidades a 40 °C, las unidades de ambas graficas vienen dadas en $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$.

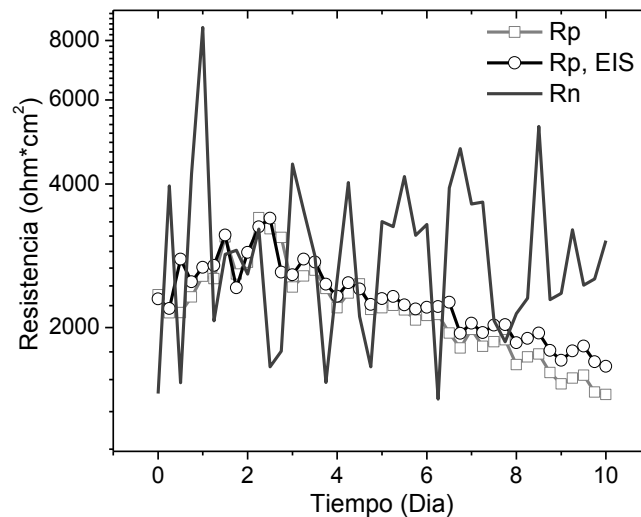


Figura 51. Evolución de R_p , $R_{p,EIS}$ y R_n a temperatura ambiente para el acero A-36 en agua de mar.

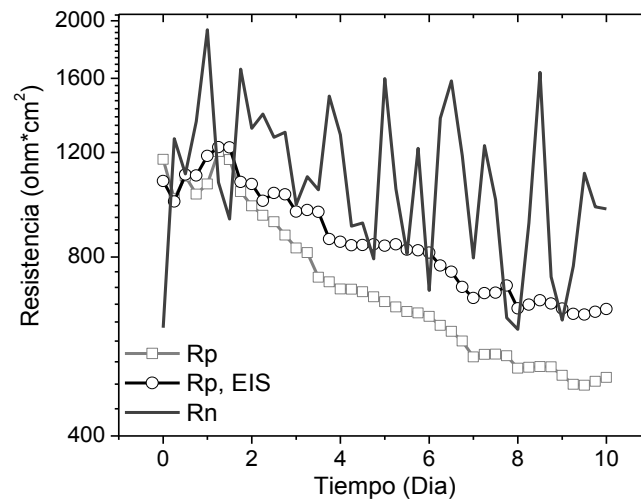


Figura 52. Evolución de R_p , $R_{p,EIS}$ y R_n a 40 °C para el acero A-36 en agua de mar.

De las figuras 51 y 52 es claro que los valores más altos de resistencia fueron los obtenidos con R_n , siguiendo en magnitud los de $R_{p,EIS}$ y en cambio los más bajos fueron los de R_p . El que los valores de $R_{p,EIS}$ sean más altos que los de R_p es algo comprensible, ya que como se explicó en la sección 2.9.4, se tiene que R_p es dependiente de la velocidad de barrido, velocidades de barrido altas

dan valores de R_p bajos o muy bajos, así pues se necesita en teoría una velocidad de barrido infinitamente pequeña para que $R_p = R_{p,EIE}$.

Sin embargo no queda claro porque R_n resulta alta en comparación con $R_{p,EIE}$, siendo que R_n en teoría debería de ser más pequeña que $R_{p,EIE}$, ya que R_n incluye frecuencias en el intervalo $(f_{min}, f_{Nyquist})$ y en cambio $R_{p,EIE}$ es un límite de baja frecuencia donde la magnitud de la impedancia alcanza su valor máximo.

Una posible explicación a lo anterior es que tal vez los dos electrodos de trabajo usados en las pruebas de ruido electroquímico, no presentaron una cinética de corrosión idéntica tal como se ve en la figuras 30 y 31 con $I_{coup} \neq 0$, sin embargo tal condición tan extrema implicaría que la mayoría de las pruebas de ruido electroquímico realizadas hasta la fecha en los laboratorios del mundo, no son confiables, ya que es prácticamente imposible conseguir la condición teórica de una cinética de corrosión idéntica entre los dos electrodos de trabajo que conduzca a una $I_{coup} = 0$. Aun así la anterior explicación de porque $R_n > R_{p,EIE}$, es solo una teoría que podría no cumplirse en casos reales.

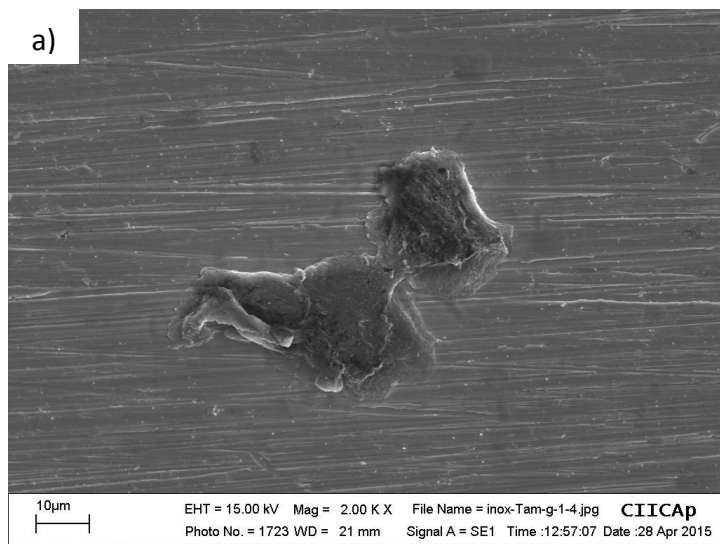
4.2 Resultados y discusión del Acero Inoxidable 304.

4.2.1 Caracterización morfológica del SS-304 en el MEB.

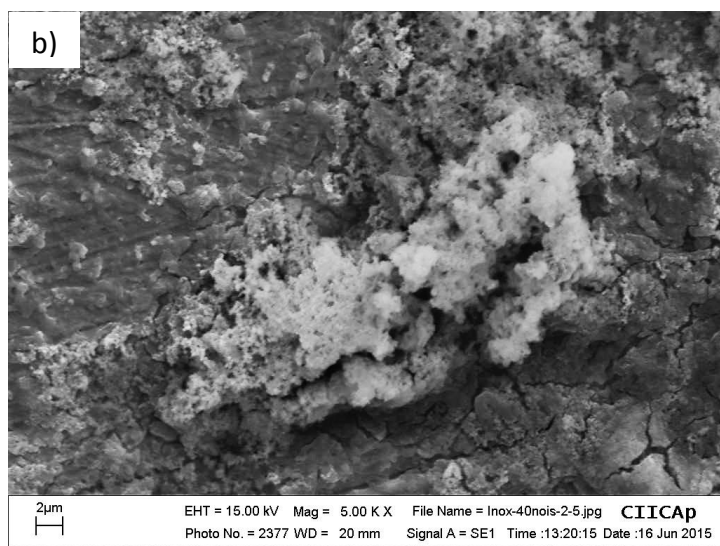
La figura 53 muestra algunos productos de corrosión que se formaron sobre las muestras de SS-304 a Temperatura Ambiente y a Temperatura de 40 °C, en general la presencia de productos de corrosión fue mínima y solo se detectó con más claridad en las muestras mantenidas a 40 °C. El análisis químico semicuantitativo de los productos de corrosión se muestra en el lado derecho de cada micrografía. Los productos de corrosión muestran claramente la presencia de oxígeno, hierro, cromo y trazas de níquel, estos elementos están presentes en la composición del acero inoxidable.

La figura 54 muestra la superficie limpia y sin productos de corrosión de las muestras de SS-304 a Temperatura Ambiente y a Temperatura de 40 °C. Se observó la presencia de algunas picaduras a 40 °C y la casi nula presencia de ellas a Temperatura Ambiente, ya que la picadura que se observa en la Figura 54.a es muy pequeña y podría ser el rastro de un precipitado que se desprendió con el lavado ultrasónico. Incluso la presencia de picaduras a 40 °C fue muy escasa y ello se podría explicar por la alta resistencia a la polarización que presentaron las muestras en el agua de mar sintética, esto último se demostrará más adelante.

Los análisis semicuantitativos de la figura 53 indican la presencia de cloro, sodio y magnesio en la composición de los productos de corrosión, estos elementos son constituyentes del agua de mar sintética y su presencia es esperable. El MEB detecta mejor la superficie más externa de un material, la cual contiene presumiblemente hidróxidos de hierro para el SS-304, y esta es la más probable explicación para la pequeña cantidad de Cromo y Níquel presente en el análisis semicuantitativo de la figura 53.b.



Elemento	% Peso
O	17.55
Cl	3.12
Cr	20.85
Fe	58.49
SUMA	100



Elemento	% Peso
O	22.58
Na	13.47
Mg	1.34
S	0.69
Cl	12.31
Ca	0.46
Cr	7.38
Fe	39.00
Ni	2.78
SUMA	100

Figura 53. Micrografías con productos de corrosión de muestras de SS-304 expuestas en agua de mar sintética durante 10 días y su correspondiente análisis semi-cuantitativo. a) Temperatura Ambiente, b) Temperatura 40 °C.

El Calcio y el Magnesio pueden indicar la presencia de CaCO_3 y $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en los productos de corrosión, estos dos compuestos tienden a precipitarse cuando hay valores altos de pH, como los que se dan en la protección catódica de estructuras marinas y ductos enterrados [114]. El CaCO_3 y el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ son benéficos, ya que reducen la velocidad de corrosión al aumentar el valor de la Resistencia a la Polarización.

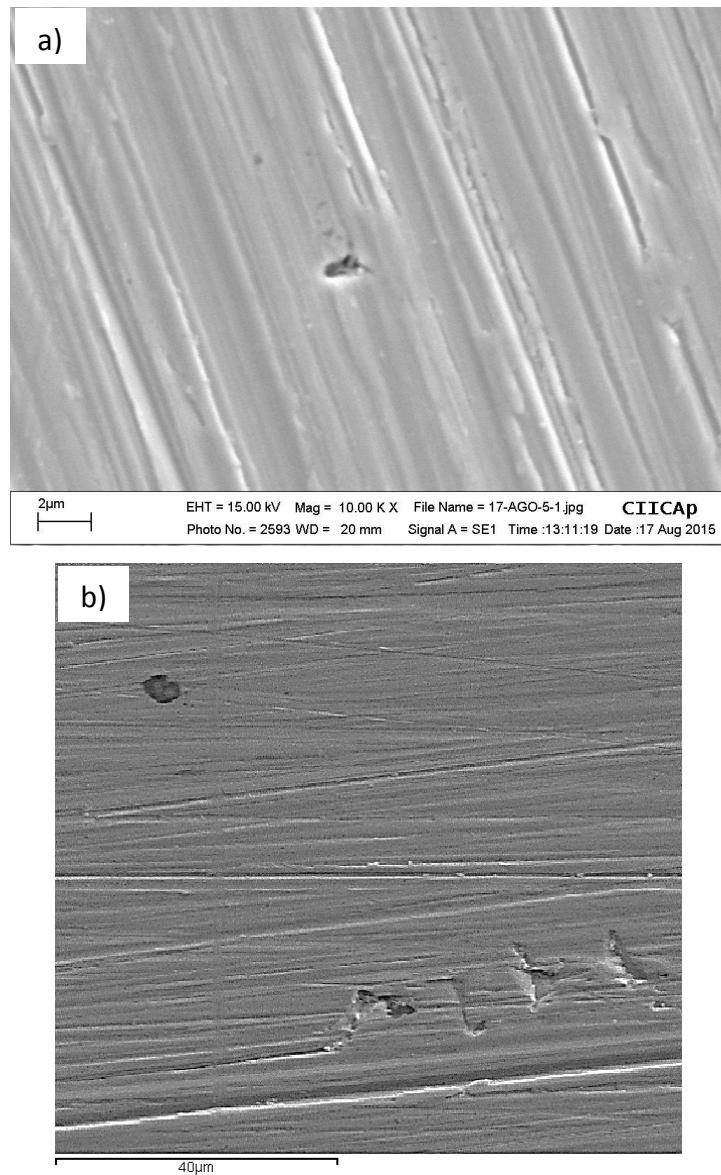


Figura 54. Micrografías sin productos de corrosión de muestras de SS-304 expuestas en agua de mar sintética durante 10 días. a) Temperatura ambiente, b) Temperatura 40 °C.

De lo anterior queda claro que la capa pasiva de Cr_2O_3 es la responsable de los pocos productos de corrosión encontrados en las muestras de SS-304. Las capas pasivas formadas en los metales pueden ser amorfas, nanocristalinas o cristalinas [115-117]. Para estudiar el efecto de la progresiva adición de cromo en el hierro, McBee y Kruger usaron difracción de electrones y probaron que

las capas pasivas cambian de un estado policristalino a un estado amorfo al aumentar la cantidad de cromo en la aleación [118].

En vista de lo anterior es una creencia generalizada que los óxidos amorfos proveen más protección en contra de la corrosión que los óxidos cristalinos [119], y esto explica porque el adicionar cromo al hierro mejora las propiedades en contra de la corrosión, ya que las estructuras cristalinas presentan límites de grano y otros defectos cristalinos que permiten la migración de los iones Cr^{3+} y Fe^{2+} hacia la solución.

4.2.2 Evolución del Potencial a Circuito Abierto (PCA) para el SS-304.

La figura 55 muestra la evolución del potencial a circuito abierto (PCA) para el acero inoxidable 304 (SS-304) a las dos temperaturas en estudio.

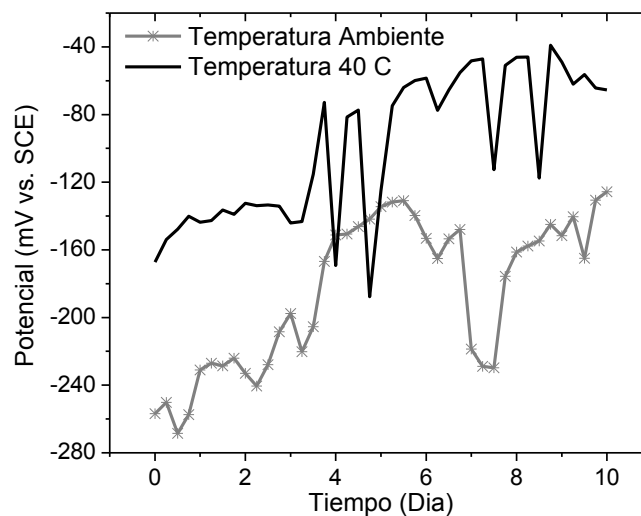


Figura 55. Evolución del PCA para el SS-304 en agua de mar sintética.

Puede verse claramente como el PCA fue más noble a 40 °C que a temperatura ambiente, el valor promedio de PCA a temperatura ambiente fue de -184.8 mV vs. SCE y el valor promedio a 40 °C fue de -99.5 mV vs. SCE.

Es clara una tendencia hacia valores más nobles del PCA a ambas temperaturas, lo cual indica una mejora de la pasivación que proporciona la capa de Cr_2O_3 .

4.2.3 Curvas de polarización para el SS-304.

La figura 56 muestra las curvas de polarización obtenidas para el SS-304 a ambas temperaturas, el potencial de corrosión a temperatura ambiente fue de $-221.34 \text{ mV vs. SCE}$ y a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ fue de $-240.8 \text{ mV vs. SCE}$, la presencia de una región pasiva fue observada en las curvas de polarización, aunque no muy claramente.

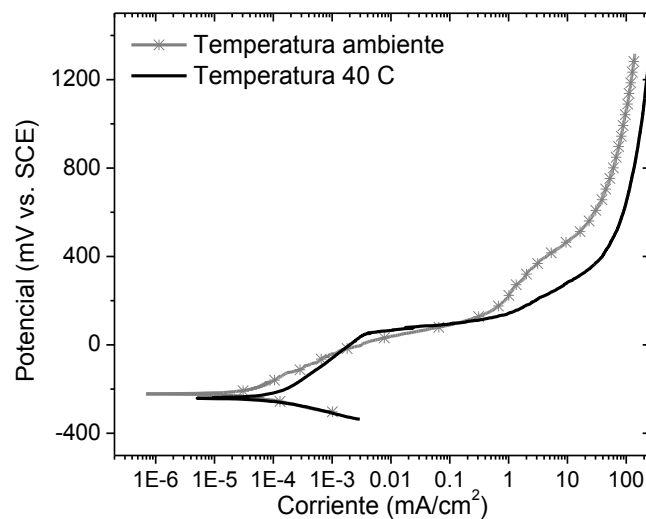


Figura 56. Curvas de polarización para el SS-304 en agua de mar.

En la curva de polarización a $40 \text{ }^\circ\text{C}$, se puede observar un claro incremento de la oxidación anódica arriba de los 50 mV vs. SCE , donde la corriente anódica se incrementa desde 0.003 mA/cm^2 a los 1 mA/cm^2 , este comportamiento se debe probablemente al potencial de picado del SS-304 a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ [120]. Se puede ver a ambas temperaturas una tendencia asintótica en la densidad de corriente a altos sobrepotenciales anódicos, esto se debe a la existencia de efectos

difusivos, estos efectos detienen el transporte de iones Fe^{2+} hacia el seno de la solución, la cual previamente había sido saturada con dichos iones.

Las pendientes de Tafel y las velocidades de corrosión fueron determinadas usando el método de extrapolación de Tafel. A temperatura ambiente la velocidad de corrosión fue de $4.0 \times 10^{-5} \text{ mA/cm}^2$, las pendientes de Tafel anódicas y catódicas fueron de 145.5 mV/década y de 62.54 mV/década respectivamente. Para el experimento a 40 °C, la velocidad de corrosión fue de $8.91 \times 10^{-5} \text{ mA/cm}^2$, las pendientes de Tafel anódicas y catódicas fueron de 156.0 mV/década y de 69.54 mV/década respectivamente. La velocidad de corrosión a 40 °C es mayor que la velocidad de corrosión a temperatura ambiente, en ambos casos los valores de las pendientes de Tafel son muy similares y no hay cambios significativos que valga la pena comentarse. Las pendientes de Tafel anódicas son mayores a 100 mv/década, lo cual indica un proceso mixto de corrosión que no está controlado solo por transferencia de carga [103].

4.2.4 Evolución de la Resistencia a la Polarización Lineal (R_p) para el SS-304.

La figura 57 muestra la evolución de R_p a las dos temperaturas en estudio para el SS-304. A temperatura ambiente la R_p tiene un valor inicial de 321,000.0 $\text{ohm} \cdot \text{cm}^2$ y un valor final de 560,549.0 $\text{ohm} \cdot \text{cm}^2$, obteniéndose un valor promedio de 438,105.0 $\text{ohm} \cdot \text{cm}^2$. A 40 °C la R_p tuvo un valor inicial de 336,150.0 $\text{ohm} \cdot \text{cm}^2$ y un valor final de 417,460.0 $\text{ohm} \cdot \text{cm}^2$, obteniéndose un valor promedio de 427,535.0 $\text{ohm} \cdot \text{cm}^2$. El valor promedio de R_p a 40 °C es un poco más pequeño que el valor promedio a temperatura ambiente, lo anterior es un efecto esperado del aumento de temperatura, sin embargo dichas diferencias en los valores promedio de R_p son mínimas y es posible concluir

que la temperatura no está realmente afectando las velocidades de corrosión del SS-304, al menos de acuerdo a esta técnica electroquímica (no a todas ellas).

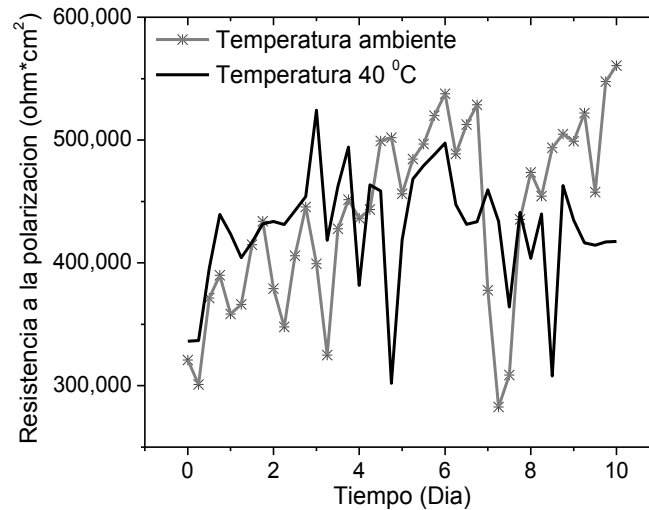


Figura 57. Evolución de los valores de R_p para el SS-304 en agua de mar.

Sin embargo puede ser observado durante los primeros 3.5 días, que los valores de R_p a 40 °C son mayores que los valores a temperatura ambiente, pero después de este periodo de tiempo se nota que la tendencia se invierte y los valores más pequeños son los obtenidos a 40 °C. A 40 °C hay dos fenómenos opuestos, uno que incrementa la velocidad de corrosión y el otro que la disminuye, a 40 °C las cinéticas de reacción son más altas debido a los movimientos más rápidos de los iones y las moléculas, esto incrementa lógicamente la velocidad de corrosión, pero a temperaturas más altas también se tiene que la cantidad de oxígeno disuelto en el agua disminuye, esto último causa una caída de la reacción catódica y termina disminuyendo la velocidad de corrosión. Por lo tanto dependiendo de la concentración de oxígeno, puede ser que las velocidades de corrosión disminuyan o aumenten al incrementar la temperatura [50].

4.2.5 Resultados de las pruebas de Ruido Electroquímico para el SS-304.

La Figura 58 muestra los registros de ruido correspondientes a los días 0, 5 y 10 de inmersión en el agua de mar para las muestras que se mantuvieron a temperatura ambiente, los 3 registros de arriba muestran los registros de ruido de corriente en nA y los 3 registros de abajo muestran los registros de ruido de voltaje en mV. A su vez la figura 59 muestra la misma información que la figura 58, pero en este caso se muestran los datos de las muestras que se mantuvieron a 40 °C. De los registros de potencial a ambas temperaturas, se puede ver que el potencial electroquímico tiende a adquirir valores más nobles con el tiempo, indicando esto un mejoramiento de la capa pasiva que protege al metal. Durante los experimentos a ambas temperaturas, los potenciales electroquímicos se mantuvieron en un intervalo de -280 a 42 mV vs. SCE, los valores más nobles de potencial fueron alcanzados en el día 10 por las muestras mantenidas a temperatura ambiente.

Los valores de ruido en corriente fueron muy bajos en el orden de los nanoamperes, indicando esto una impedancia muy alta del SS-304 en el agua de mar sintética, la única excepción a este comportamiento es el registro de ruido correspondiente a la figura 59.a. Este registro de ruido muestra un gran transiente que alcanza casi los -1000 nA, este transiente podría indicar la presencia de una picadura metaestable en la superficie de la muestra, los otros picos o transientes en los demás registros de ruido de corriente son de baja amplitud y es difícil saber hasta qué punto están relacionados con la presencia de picaduras metaestables. Un factor muy importante que promueve el crecimiento de una picadura es la acidez de la solución dentro de la picadura, el pH del agua de mar sintética fue de 8.2, este pH básico en combinación con la alta impedancia del sistema disminuyó la cantidad y profundidad de las picaduras encontradas en las muestras.

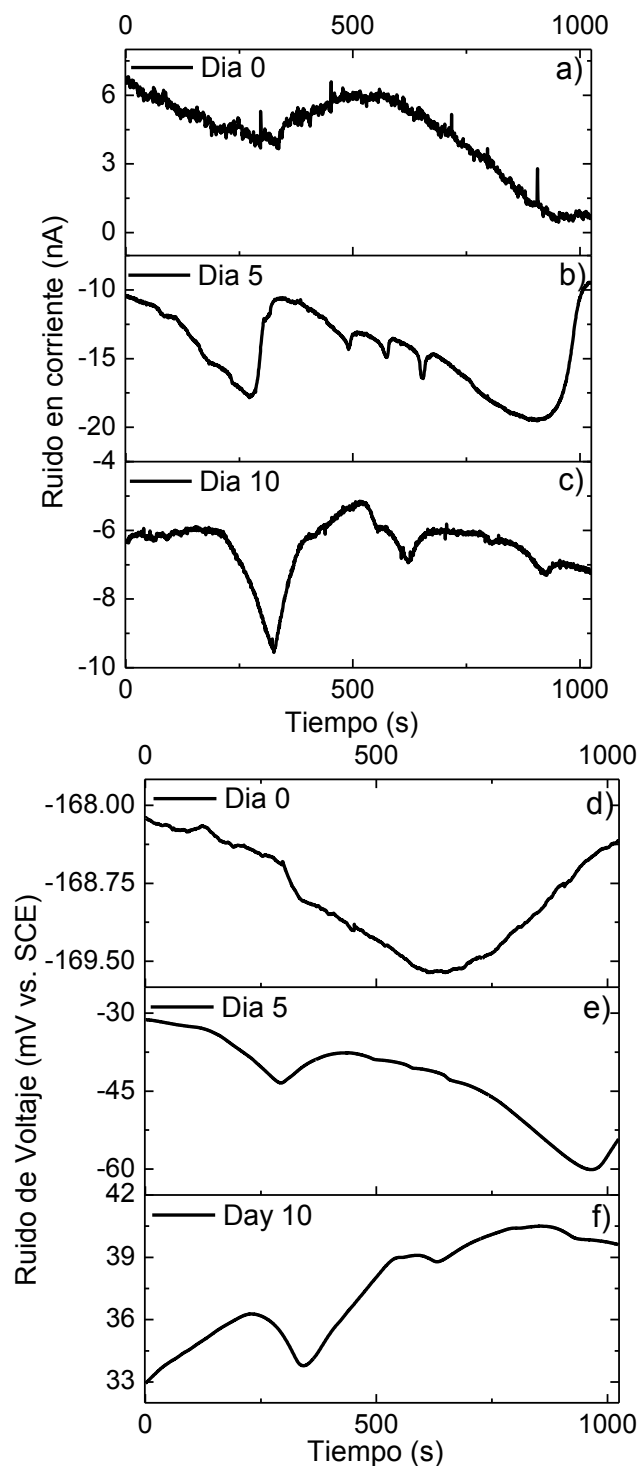


Figura 58. Registros de ruido a temperatura ambiente para el SS-304. a) ruido de corriente en el día 0, b) ruido de corriente en el día 5, c) ruido de corriente en el día 10, d) ruido de potencial en el día 0, e) ruido de potencial en el día 5, f) ruido de potencial en el día 10.

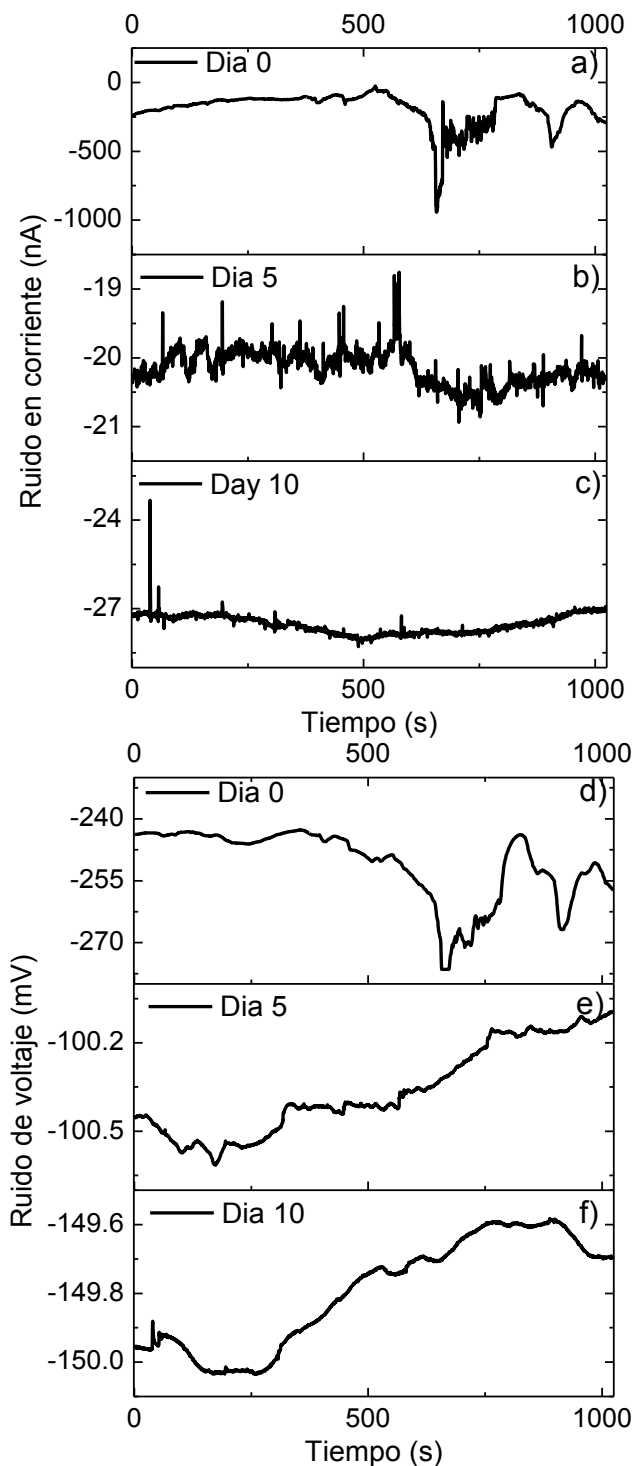


Figura 59. Registros de ruido a 40 °C para el SS-304. a) ruido de corriente en el día 0, b) ruido de corriente en el día 5, c) ruido de corriente en el día 10, d) ruido de potencial en el día 0, e) ruido de potencial en el día 5, f) ruido de potencial en el día 10.

La figura 60 muestra la evolución de E_{coup} e I_{coup} a temperatura ambiente para el SS-304, a su vez la figura 61 muestra la misma información pero para las muestras mantenidas a 40 °C. De los valores de E_{coup} a ambas temperaturas puede verse una clara tendencia ascendente, que tal como habíamos dicho anteriormente, indica una mejora en las cualidades pasivas de la capa protectora de Cr_2O_3 . El valor promedio de E_{coup} a temperatura ambiente fue de -34.91 mV vs. SCE, mientras que el correspondiente valor promedio a 40 °C fue de -149.7 mV vs. SCE, lo anterior indica que el potencial electroquímico fue más activo a 40 °C que a temperatura ambiente, implicando esto una mayor tendencia a la corrosión en las muestras a 40 °C. El valor promedio de I_{coup} a temperatura ambiente fue de -9 nA, mientras que el correspondiente valor promedio a 40 °C fue de -48 nA, lo anterior indica que la amplitud del ruido de corriente fue mayor a 40 °C que a temperatura ambiente.

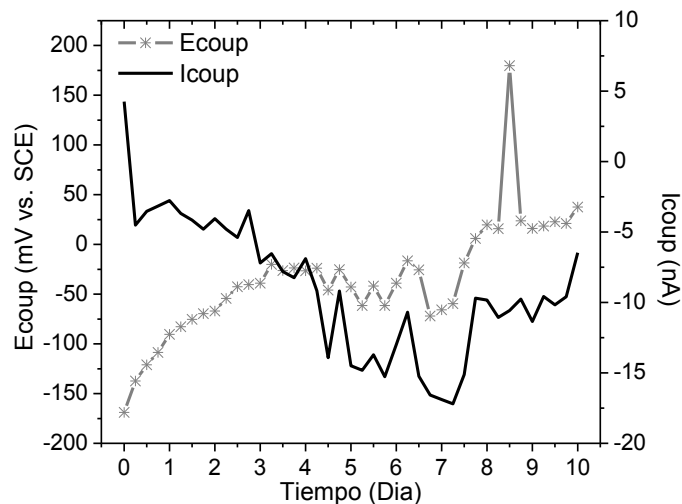


Figura 60. Evolución de E_{coup} e I_{coup} a temperatura ambiente para el SS-304 en agua de mar.

Los datos de E_{coup} de las figuras 60 y 61 contradicen a los datos de PCA de la figura 55, ya que en un caso vemos como los potenciales más positivos se dan a temperatura ambiente y en el otro caso se dan a 40 °C, la realidad es que durante los experimentos los potenciales medidos en el SS-304 tendieron a comportarse de una manera poco predecible, lo único que si se pudo constatar

es que todos los potenciales medidos tendían a volverse más nobles con el transcurrir del tiempo.

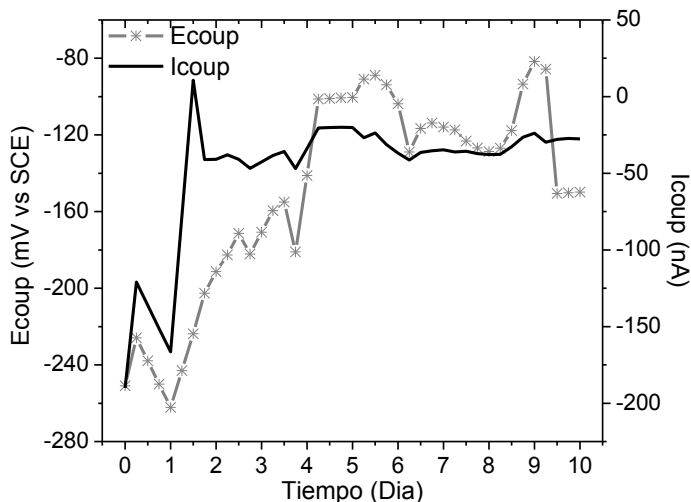


Figura 61. Evolución de E_{coup} e I_{coup} a 40 °C para el SS-304 en agua de mar.

Por otro lado hay que recordar que un potencial de circuito abierto (PCA) no es lo mismo que un potencial de acoplamiento (E_{coup}), imaginemos que tenemos un experimento de ruido electroquímico con dos electrodos casi idénticos, el electrodo A tiene un PCA de -175 mV vs. SCE y el electrodo B tiene un PCA de -185 mV vs. SCE, en ese momento encendemos el amperímetro de resistencia cero y se hace un corto circuito entre los dos electrodos, ahora vamos a tener que el E_{coup} tal vez tendría un valor de -179 mV vs. SCE (algo intermedio entre los PCA iniciales). Este E_{coup} no es un potencial natural y se obtiene mediante el paso de una pequeña cantidad de corriente entre los dos electrodos, parece que esta pequeña cantidad de corriente no es tan despreciable y podría provocar variaciones entre E_{coup} y el PCA.

La figura 62 muestra la evolución de la resistencia de ruido a las dos temperaturas, a su vez la figura 63 muestra la evolución para la resistencia de ruido espectral. El valor promedio de R_n a temperatura ambiente fue de 1, 492,645 ohm*cm² y a su vez el valor promedio a 40 °C fue de 315,658 ohm*cm².

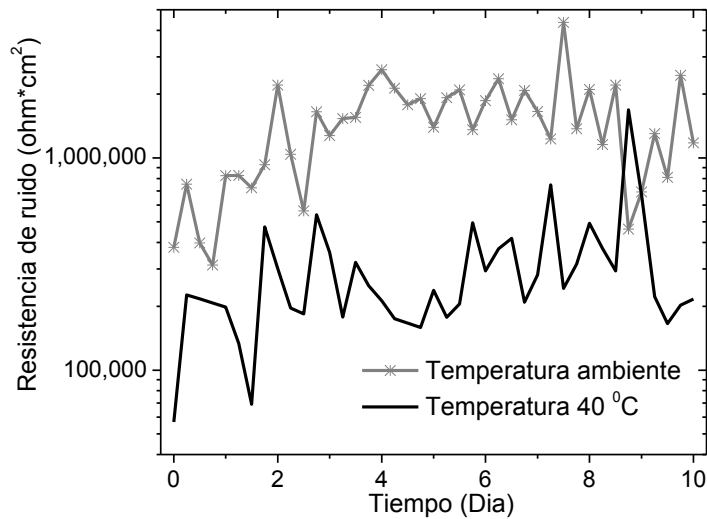


Figura 62. Evolución de la resistencia de ruido “ R_n ” para el SS-304 en agua de mar.

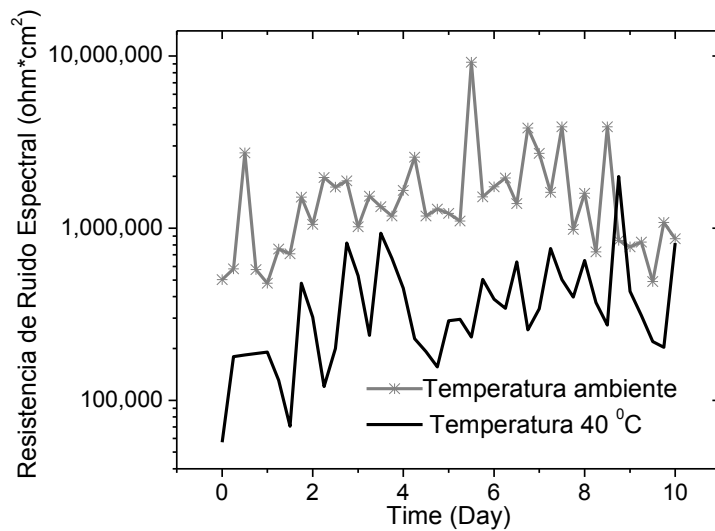


Figura 63. Evolución de la resistencia de ruido espectral “ R_{sn}^0 ” para el SS-304 en agua de mar.

Los valores de R_{sn}^0 fueron calculados usando el método detallado en la figura 32, el valor promedio de R_{sn}^0 a temperatura ambiente fue de 1, 671,624 ohm*cm² y a su vez el valor promedio a 40 °C fue de 403,259 ohm*cm². Hay una leve tendencia ascendente en los valores de R_n y R_{sn}^0 obtenidos a 40 °C, indicando un mejoramiento de la protección en contra de la corrosión. Puede ser visto de las figuras 62 y 63 que los valores de R_n y R_{sn}^0 son siempre mayores a temperatura ambiente que a 40 °C, el valor promedio de R_{sn}^0 a una

determinada temperatura es más grande que el valor promedio de R_n a la misma temperatura, lo anterior es esperable ya que R_{sn}^0 es el límite de la magnitud de la impedancia cuando la frecuencia tiende a cero y por lo tanto R_{sn}^0 debería de ser más grande que R_n .

La figura 64 muestra la evolución del índice de localización a las dos temperaturas en estudio. Los valores de LI fueron mayores a temperatura ambiente que a 40 °C, hay dos posibles explicaciones para este resultado. La primera explicación sería una mayor corrosión por picaduras a temperatura ambiente, pero esto último es inconsistente porque un incremento en la temperatura aceleraría en general los procesos de corrosión, además de que el análisis con el microscopio de barrido reveló de hecho la presencia de algunas picaduras a 40 °C. La segunda y más correcta explicación involucra una cinética de corrosión más idéntica entre los dos electrodos de trabajo que se usaron a temperatura ambiente, esta cinética de corrosión más idéntica provocó que los valores de I_{coup} a temperatura ambiente fueran más cercanos a cero que los valores de I_{coup} obtenidos a 40 °C.

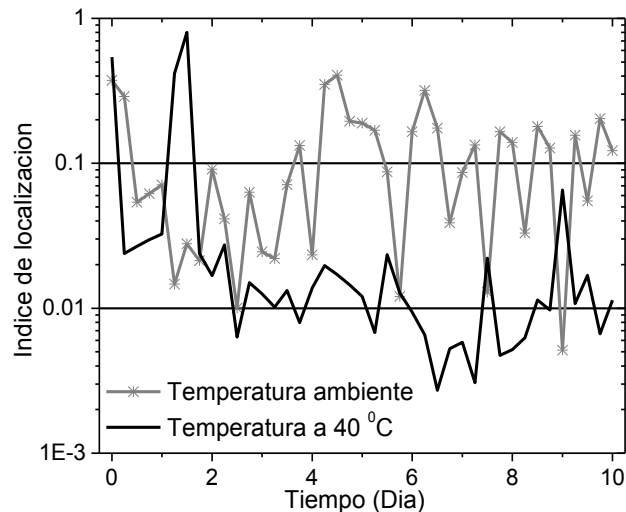


Figura 64. Evolución del índice de localización “LI” para el acero SS-304 en agua de mar.

El incremento de la temperatura hace más difícil que se mantengan los dos electrodos de trabajo con una cinética de corrosión idéntica, lo anterior es

lógico ya que mayor temperatura implica más entropía en el sistema y este mayor desorden promueve que los dos electrodos de trabajo tengan un comportamiento menos homogéneo. Cuando I_{coup} se acerca a cero entonces se tiene que el IL se acerca a 1 y los datos de la figura 64 se explican por sí mismos, ya que el valor promedio de I_{coup} a temperatura ambiente fue de -9 nA y el valor promedio de I_{coup} a 40 °C fue de -48 nA. Este es un ejemplo de que el IL no siempre es adecuado para calcular la presencia de corrosión localizada. Antes de usar el IL como un criterio válido para determinar la presencia de corrosión localizada, se recomienda calcular los datos de I_{coup} . Solo haciendo un análisis concienzudo de ambos datos al mismo tiempo (I_{coup} e IL), se tendrán las herramientas para la interpretación correcta de IL.

4.2.6 Resultados de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica para el SS-304.

La estructura electrónica de las capas pasivas formadas en los aceros inoxidable puede ser descrita por un modelo de bicapa compuesto de una capa externa de Fe_2O_3 e hidróxidos, los cuales están cerca de la solución, y una capa interna hecha de Cr_2O_3 cubriendo la superficie metálica [121, 122]. El modelo de bicapa ha sido usado para describir las propiedades semiconductoras de los óxidos metálicos formados en la aleaciones Fe-Cr expuestas a soluciones de ácido sulfúrico, asumiendo que estas capas pasivas estaban compuestas de una capa externa de $\text{Cr}[\text{OH}]_3$ y una capa interna de Cr_2O_3 [122, 123].

Pero la estructura de bicapa de los aceros inoxidable ha probado ser incluso más compleja, la capa más externa estaría enriquecida con especies Fe^{3+} como son Fe_2O_3 , $\text{FeO}[\text{OH}]$ y $\text{Fe}[\text{OH}]_3$, esta región también podría contener $\text{Cr}[\text{OH}]_3$ y $\text{CrO}[\text{OH}]$. Según este modelo la capa más interna consistiría de una

combinación de óxidos de cromo y hierro, la fórmula más exacta para representar esta combinación sería $\text{Fe(II)[Cr(III)}_x\text{Fe(III)}_{(1-x)}\text{]}_2\text{O}_4$, donde se tiene que $0 < x \leq 1$, también podría haber níquel reemplazando al hierro o al cromo en la estructura cristalina [124-126].

Tomando en consideración que tenemos una bicapa de productos de corrosión, se tiene que dos modelos de circuito eléctrico equivalente pueden ser considerados, tales modelos se muestran en la figura 65 [127].

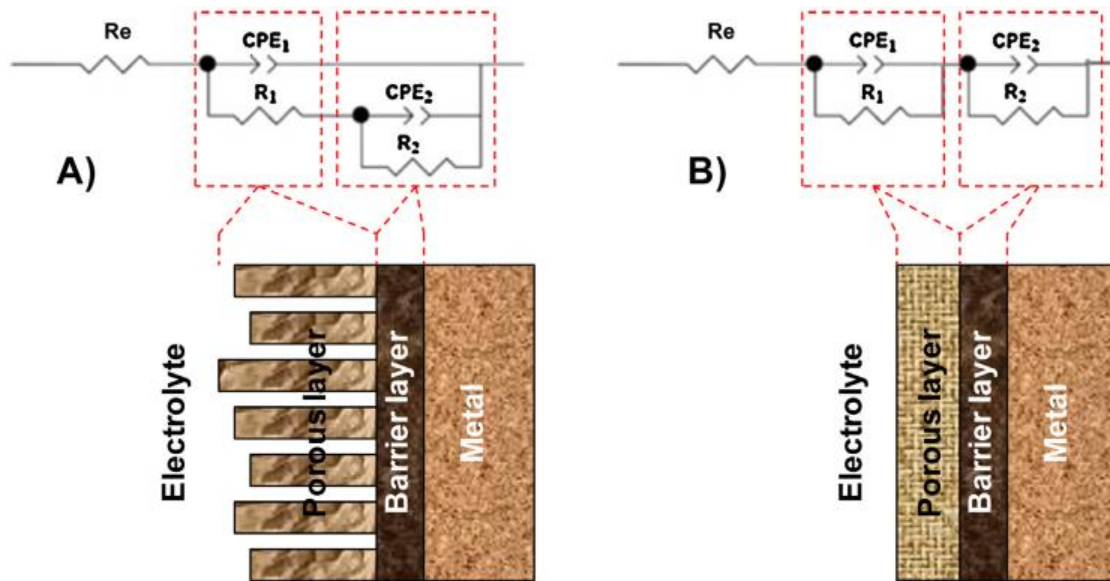


Figura 65. Representación esquemática de los dos modelos de óxido y sus correspondientes circuitos equivalentes [127].

En el modelo A se tiene que la capa de productos de corrosión consiste de una capa interna compacta (R_2 y CPE_2) y de una capa externa porosa (R_1 y CPE_1), durante las mediciones de impedancia se tiene que la capa externa porosa se llena con el electrolito. En el modelo B es asumido que la capa de productos de corrosión tiene una estructura de sándwich. Una vez más aquí tenemos una capa interna compacta y una capa externa porosa. En ambos modelos se hace la suposición de que la capa externa porosa no tiene un rol activo en determinar las propiedades del estado pasivo [128, 129] y que además R_e o R_s es la resistencia óhmica del electrolito.

Las curvas de impedancia obtenidas fueron ajustadas a los dos circuitos equivalentes de la figura 65, usando para lo anterior el programa Gamry Echem Analyst [104]. Para el SS-304 a ambas temperaturas se tuvo que las curvas de impedancia se ajustaron mejor al modelo B de la figura 65, lo anterior implica una estructura de sándwich entre las dos capas. Para el SS-304, la interpretación más detallada del modelo B sería la siguiente: R_1 y CPE_1 corresponderían a una capa de óxidos e hidróxidos de hierro que recubren a la capa pasiva, mientras que R_2 y CPE_2 corresponderían a la capa pasiva de Cr_2O_3 . La impedancia “Z” del modelo B de la figura 65 viene dada por la ecuación 33, en dicha ecuación tenemos que Q_1 y n_1 corresponden a CPE_1 , mientras que Q_2 y n_2 corresponden a CPE_2 , a su vez se tiene que j es la unidad imaginaria $\sqrt{-1}$, la impedancia como se ve es claramente un número complejo que es función de la frecuencia angular “w”.

$$Z = R_s + \frac{R_1}{1 + R_1(jw)^{n_1}Y_1} + \frac{R_2}{1 + R_2(jw)^{n_2}Y_2} \quad (33)$$

La figura 66 muestra los diagramas de Nyquist y Bode del SS-304 a temperatura ambiente. Los cuadrados, estrellas y círculos corresponden a los datos originalmente obtenidos con el potencióstato, mientras que las líneas continuas corresponden al ajuste hecho con el modelo B de la figura 65. Los datos graficados corresponden solamente a los días 0, 5 y 10 de inmersión en el agua de mar sintética. A su vez también tenemos la figura 67 que muestra la misma información que la figura 66, pero en este caso los datos graficados corresponden a la temperatura de 40 °C. De las figuras 66.b y 67.b puede verse claramente la presencia de dos constantes de tiempo, una constante de tiempo en la región de baja frecuencia y otra constante de tiempo ubicada en la región de media y alta frecuencia.

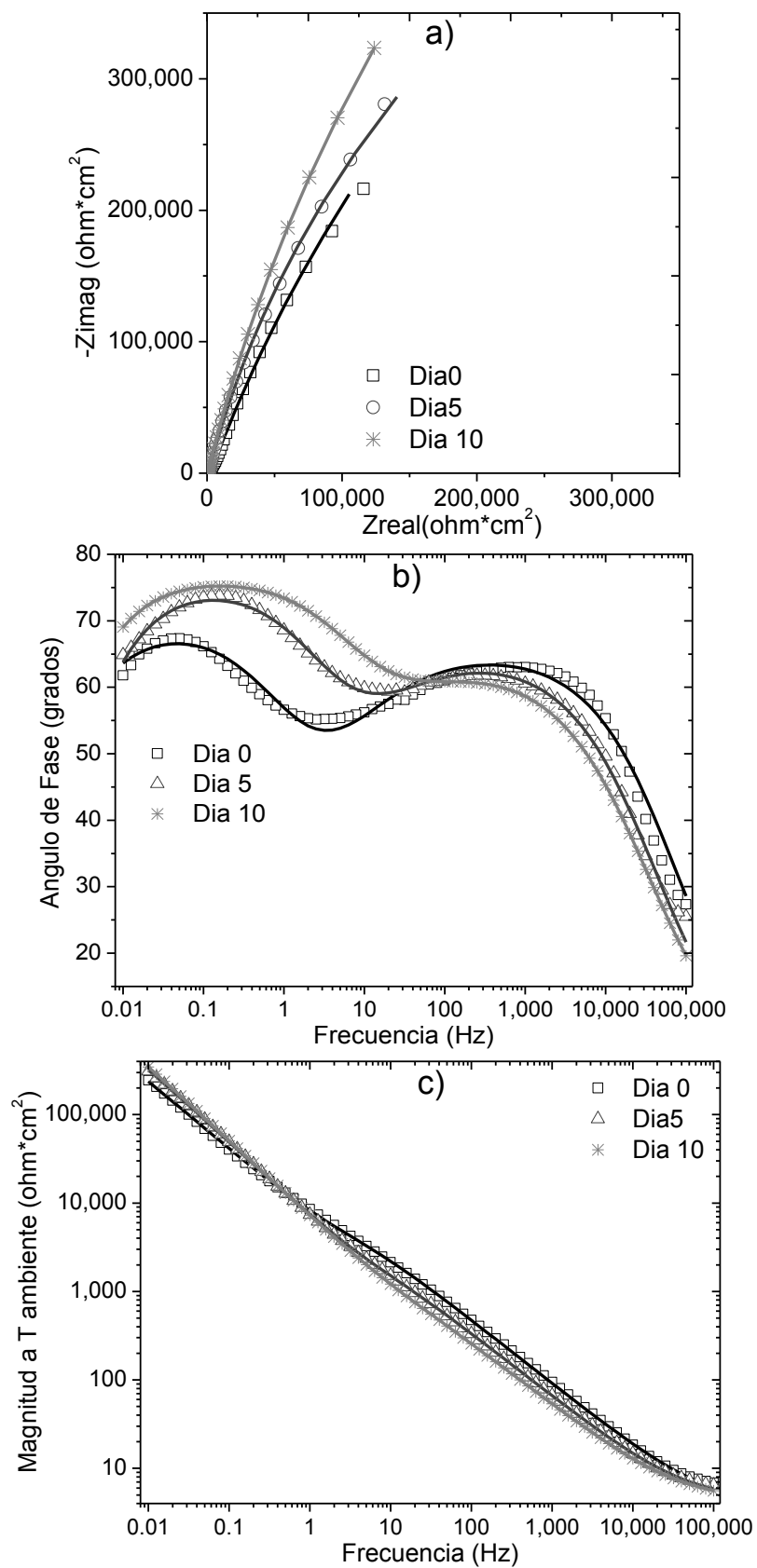


Figura 66. Diagramas de Bode y Nyquist a temperatura ambiente para el SS-304 en agua de mar. a) Diagramas de Nyquist, b) Diagramas de fase, c) Diagramas de magnitud.

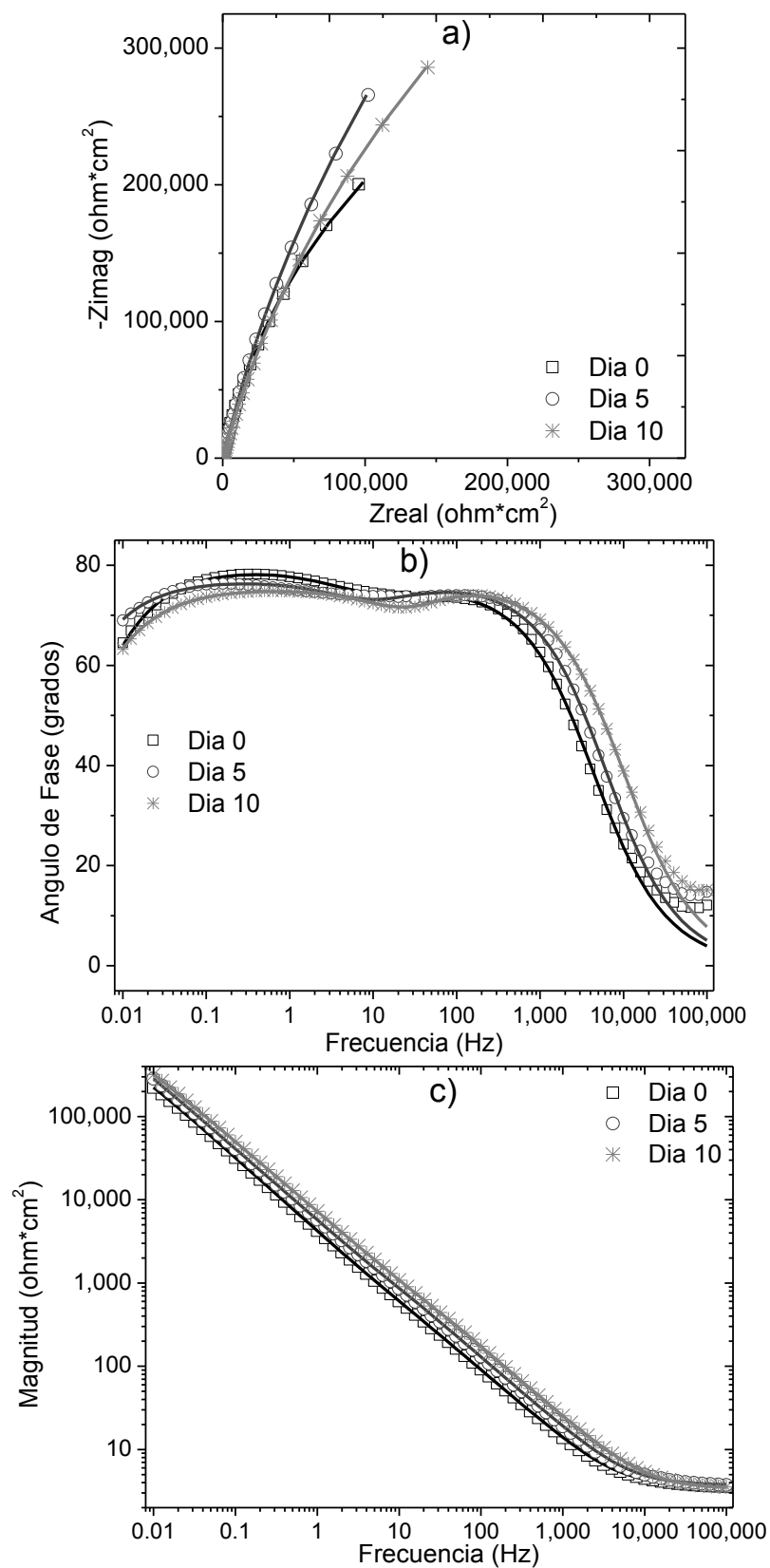


Figura 67. Diagramas de Bode y Nyquist a 40 °C para el SS-304 en agua de mar. a) Diagramas de Nyquist, b) Diagramas de fase, c) Diagramas de magnitud.

La región de baja frecuencia comprende cualquier frecuencia menor a los 10 Hz; varios fenómenos están presentes en esta región de baja frecuencia como son la transferencia de carga de electrones, los procesos de transferencia de masa y otros procesos que ocurren en la interface oxido-electrolito o dentro de los poros de la capa de óxido [113]. La región de frecuencia media va de los 10 a los 1,000 Hz, mientras que la región de alta frecuencia comprende frecuencias arriba de los 1,000 Hz, estas dos regiones comprenden fenómenos electroquímicos que se alejan de la interface oxido-electrolito y se acercan al seno de la solución [113].

Debido a lo anterior se considera que R_1 y CPE_1 corresponden a la constante de tiempo ubicada en la región de media y alta frecuencia, ya que como habíamos dicho se tiene que R_1 y CPE_1 corresponden a una capa de productos porosos que está en contacto directo con el electrolito. A su vez se considerara que R_2 y CPE_2 corresponden a la constante de tiempo ubicada en la región de baja frecuencia, ya que R_2 y CPE_2 corresponden a la capa de óxido protectora de Cr_2O_3 . La figura 66.b muestra una clara diferencia entre los diagramas de fase obtenidos en los días 0, 5 y 10 de inmersión; por ejemplo la constante de tiempo a baja frecuencia tiende a adquirir valores de ángulo cada vez más grandes, mientras que la constante de tiempo a media y alta frecuencia tiende a adquirir valores de ángulo cada vez más pequeños. Sin embargo en la figura 67.b se ve el comportamiento contrario, ya que no hay mucha diferencia entre los diagramas de fase obtenidos en los días 0, 5 y 10.

En la figura 66.a se ve que la magnitud de la impedancia a temperatura ambiente se incrementa al transcurrir el tiempo de inmersión. La figura 67.a muestra una tendencia menos clara para la magnitud de la impedancia a 40 °C, esta parece alcanzar un máximo en el día 5 para luego disminuir en el día 10. Las figuras 66.a y 67.a muestran una situación en la cual los semicírculos están aún lejos de cerrarse, lo anterior implica que la magnitud de la impedancia de este sistema es muy alta y también implica que los valores de

R_2 obtenidos con el software Gamry Echem Analyst son de hecho más pequeños que los verdaderos.

No se puede esperar mucha exactitud en los valores obtenidos de R_2 ya que los semicírculos de los diagramas de Nyquist están lejos de cerrarse y mostrar correctamente a R_p, EIE . La figura 68 muestra la evolución de la resistencia de la solución para las dos temperaturas. A temperatura ambiente, el valor inicial de R_s fue de $3.96 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ y el final fue de $4.22 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$. A $40 \text{ }^\circ\text{C}$, el valor inicial de R_s fue de $3.57 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ y el final fue de $3.36 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$, la R_s fue menor a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ que a temperatura ambiente y esto puede ser explicado por la mayor movilidad de los iones al aumentar la temperatura. La R_s se mantuvo casi constante durante los 10 días de inmersión, lo cual muestra la estabilidad de la solución durante los experimentos.

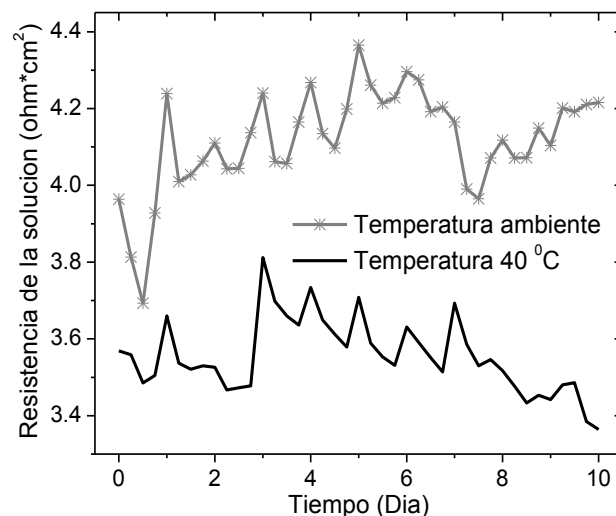


Figura 68. Evolución de la resistencia de la solución para el SS-304 en agua de mar.

La figura 69 muestra la evolución de R_1 para las dos temperaturas en estudio. De la figura 69, se observa que R_1 a ambas temperaturas tiene una tendencia descendente; lo cual implica que la capa porosa disminuye de espesor al transcurrir el tiempo. El valor promedio de R_1 a temperatura ambiente fue de $1,070 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$, mientras que el valor promedio de R_1 a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ fue de $124 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$, entre estos dos valores promedio hay aproximadamente una

diferencia de un orden de magnitud, mostrando que el aumento de temperatura tiene efectos importantes sobre R_1 .

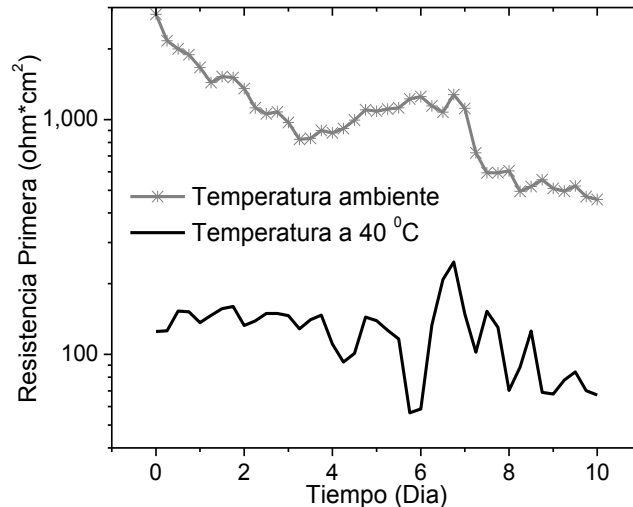


Figura 69. Evolución de R_1 para el SS-304 en agua de mar.

De acuerdo a lo dicho anteriormente dicho, se tiene que R_1 corresponde a una capa externa de productos de corrosión porosos, la cual está débilmente adherida a la capa de Cr_2O_3 , por lo que el incremento de la temperatura puede hacer que esta capa porosa se disuelva fácilmente en la solución. De hecho, a 40 °C los datos de impedancia durante los últimos 2 días de inmersión se podían ajustar relativamente bien usando una sola constante de tiempo y no dos. Lo anterior se debió a que el espesor de la capa porosa había sido muy disminuida por el electrolito caliente, y en cambio la capa protectora de Cr_2O_3 seguía casi intacta.

A su vez la figura 70 muestra la evolución de R_2 para las dos temperaturas. Los valores de R_2 a ambas temperaturas muestran una leve tendencia ascendente, indicando un posible engrosamiento de la capa compacta de Cr_2O_3 al transcurrir el experimento, el valor promedio de R_2 a temperatura ambiente fue de 1,720,000 ohm*cm², y el correspondiente valor promedio a 40 °C fue de 1,570,000 ohm*cm². La conclusión obvia de lo anterior es que el incremento de temperatura casi no afecta a la capa compacta de Cr_2O_3 , así

pues no hay mucha diferencia entre usar el SS-304 a temperatura ambiente o a 40 °C. También puede verse de la figura 70 que durante los primeros dos días de inmersión, los valores de R_2 son claramente más pequeños a 40 °C, pero la capa protectora de Cr_2O_3 parece mejorar sus propiedades con el tiempo y al final los valores de R_2 a ambas temperaturas terminan siendo similares.

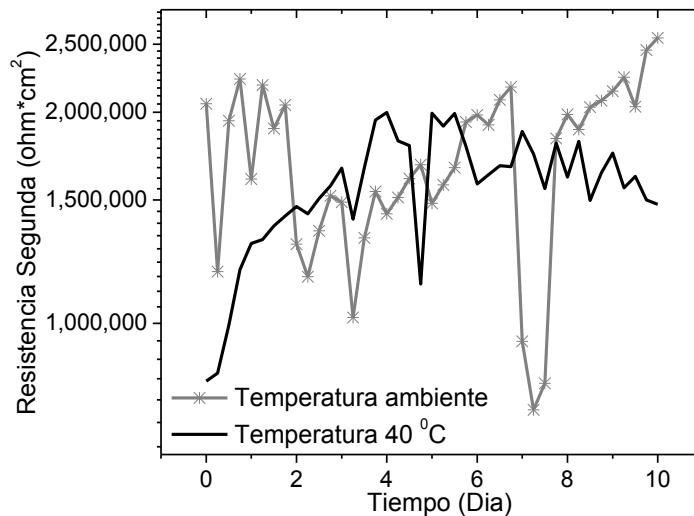


Figura 70. Evolución de R_2 para el SS-304 en agua de mar.

Tratemos de dar una interpretación diferente al modelo B de la figura 65, supongamos que R_1 no está relacionado con una capa de productos porosos de corrosión, sino con la capa compacta de Cr_2O_3 , o podría ser que R_1 sea una resistencia a la transferencia de carga que representa la velocidad de corrosión del SS-304. Lo primero que vemos si hacemos esta hipótesis es que R_1 disminuye en casi un orden de magnitud al aumentar la temperatura, así pues R_1 no puede ser una resistencia a la transferencia de carga relacionada con la velocidad de corrosión del SS-304, porque es bien conocida la capacidad que tienen los aceros inoxidable para soportar los incrementos de temperatura y un incremento de solo 15 °C no va a provocar que la velocidad de corrosión del SS-304 se multiplique casi por diez.

Por otro lado R_1 tampoco podría corresponder a la capa protectora de Cr_2O_3 , ya que esta capa es en general muy resistente al aumento de temperatura y a los ácidos. Un incremento de solo $15\text{ }^\circ\text{C}$ no va a provocar que esta capa se adelgace a casi una décima parte de su tamaño original. Así pues, la mejor opción que queda es que efectivamente R_1 nos indica una capa de productos de corrosión porosos y poco adherentes que se disuelven al aumentar la temperatura del electrolito. Otra posible interpretación para el modelo B de la figura 65 fue dada por G. Blanco et al. [130], ellos sugirieron que la constante de tiempo de baja frecuencia se debe a una resistencia a la transferencia de carga (R_2) en paralelo con un capacitancia de doble capa (CPE_2), a su vez se tendría que la constante de tiempo a media y alta frecuencia (R_1 y CPE_1) estaría relacionada con alguna reacción redox como puede ser la transformación de $\gamma\text{-FeOOH}$ en magnetita (Fe_3O_4), la influencia de esta reacción redox en los espectros de impedancia ha sido sugerida previamente [131, 132].

De lo anterior queda claro que si bien no se puede estar totalmente seguro de la naturaleza de R_1 y CPE_1 , por lo menos queda claro que esta constante de tiempo no se debe a una resistencia a la transferencia de carga relacionada con la velocidad de corrosión, ni tampoco está relacionada con la capa pasiva que protege al SS-304. La figura 71 muestra la evolución de C_1 obtenida a partir de CPE_1 para las dos temperaturas en estudio. Arriba son mostrados los datos a temperatura ambiente y abajo son mostrados los datos a $40\text{ }^\circ\text{C}$, en este caso también se usaron los tres métodos previamente discutidos para calcular la capacitancia a partir de un CPE. A su vez la figura 72 muestra la misma información que la figura 71, pero en este caso los datos graficados corresponden a C_2 que se obtuvo a partir de CPE_2 . De las figuras 71 y 72 es claro que el método III de Brug et al. es el que da los valores de capacitancia más bajos para C_1 y C_2 , mientras que el método I es el que da los valores de

capacitancia más altos para C_1 , se tiene que para C_2 el método II es el que da los valores más altos.

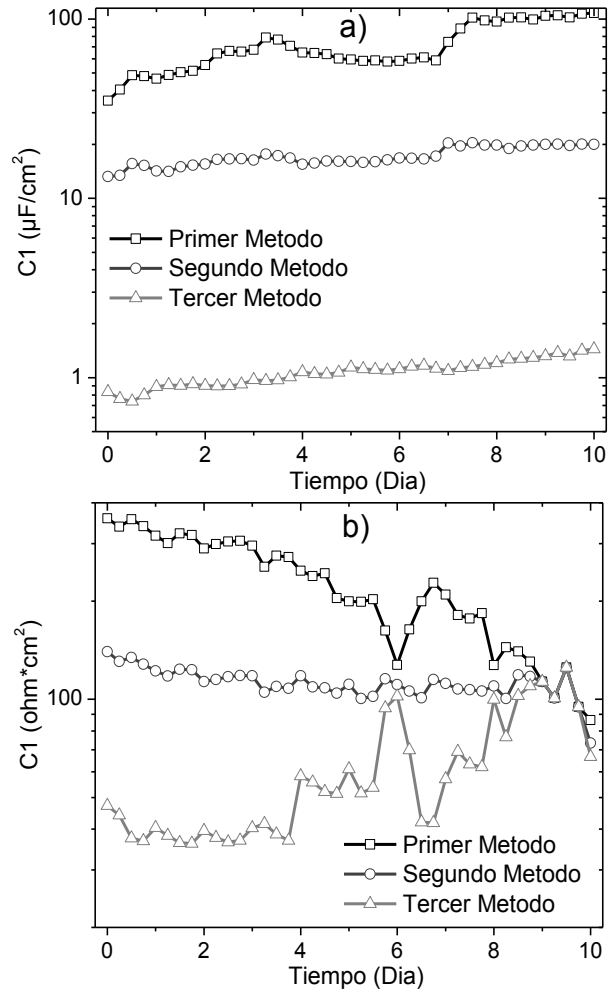


Figura 71. Evolución de C_1 para el SS-304 en agua de mar. a) temperatura ambiente, b) temperatura 40 °C.

Los valores de C_1 a temperatura ambiente tuvieron una muy leve tendencia ascendente, esta tendencia ascendente es la contraparte esperada de la tendencia descendente observada en R_1 a temperatura ambiente. Los valores de C_1 a 40 °C muestran una tendencia descendente al usar el método I y sin embargo muestran una tendencia ascendente al usar el método III. Durante los últimos dos días de inmersión a 40 °C se encontró que los valores de C_1 fueron muy similares, independientemente de cuál de los tres métodos se usara. Tal vez esto último tenga que ver con un hecho previamente discutido:

durante los últimos dos días de inmersión a 40 °C, los diagramas de impedancia se podían ajustar relativamente bien usando una sola constante de tiempo y no dos, parece que esto si afecto los valores de C_1 medidos en los últimos días a 40 °C.

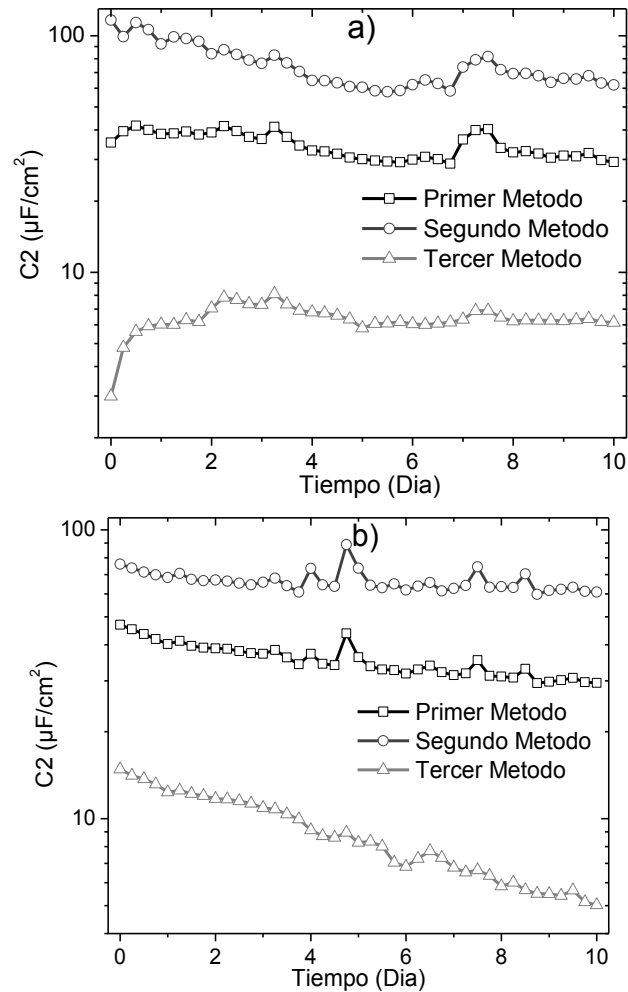


Figura 72. Evolución de C_2 para el SS-304 en agua de mar. a) temperatura ambiente, b) temperatura 40 °C.

Los valores de C_2 a ambas temperaturas muestran un comportamiento muy estable, la única excepción son los datos de C_2 obtenidos con el método III a 40 °C, aquí se observa una clara tendencia descendente. Esta tendencia descendente para C_2 , también se presentó para el primer y segundo métodos a ambas temperaturas, pero esta tendencia fue apenas observable. La tabla 18 muestra los valores promedio de C_1 y C_2 , obtenidos a ambas temperaturas

y con los tres métodos, los datos para realizar la Tabla 18 se obtuvieron de las figuras 71 y 72.

	Capacitancia primera ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)		Capacitancia segunda ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	
	<i>T ambiente</i>	<i>T 40 °C</i>	<i>T ambiente</i>	<i>T 40 °C</i>
<i>Primer método</i>	71.5	224	34.5	35.5
<i>Segundo método</i>	17.1	113	75.5	66.5
<i>Tercer método</i>	1.1	61.5	6.4	8.9

Tabla 18. Capacitancias promedio para el SS-304.

De acuerdo a la tabla 18, los valores promedio de C_1 se incrementan al aumentar la temperatura, el incremento más fuerte se presenta al usar el método III, y el incremento menos fuerte se presenta al usar el método I, este comportamiento se explica porque C_1 corresponde a una capa de productos porosos que se adelgaza al aumentar la temperatura. La situación contraria se da con los valores promedio de C_2 , los cuales casi no cambian al incrementar la temperatura, este comportamiento se explica porque C_2 está asociado a la capa compacta de Cr_2O_3 , y el aumento de la temperatura casi no afecta a esta capa.

La figura 73 muestra la evolución de n_1 obtenida de CPE_1 y de n_2 obtenida de CPE_2 , la evolución de n_1 se muestra en la parte de arriba y la evolución de n_2 se muestra en la parte de abajo. De las figuras vemos que n_1 a temperatura ambiente es más pequeña que n_1 a 40 °C, lo anterior es difícil de explicar, porque según la teoría, los valores de n disminuyen al aumentar la rugosidad superficial del electrodo, entonces esto implicaría que el aumento de la temperatura provoca que la capa porosa sea más lisa. Es posible visualizar que tal vez una capa porosa de gran espesor es más rugosa que una capa delgada y ello explicaría él porque n_1 es mayor a 40 °C. Sin embargo una capa porosa demasiado delgada no va a poder cubrir completamente toda la superficie del electrodo, lo cual podría implicar una mayor rugosidad, ya que habría zonas del electrodo no cubiertas por la capa.

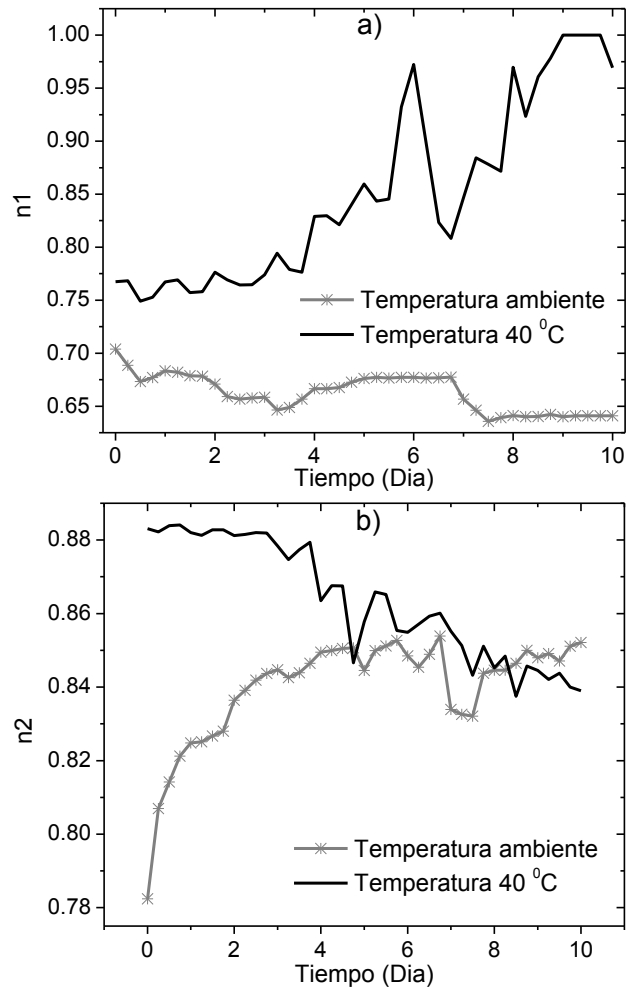


Figura 73. Evolución de n_1 y n_2 a ambas temperaturas para el SS-304. a) evolución de n_1 , b) evolución de n_2 .

En el caso de n_2 también vemos que los valores obtenidos son más altos a 40 °C, indicando que la capa de Cr_2O_3 es más lisa a 40 °C que a temperatura ambiente, esta diferencia es mayor durante los primeros días de inmersión, pero luego del día 4 se observa como los valores de n_1 y n_2 son casi iguales, indicando que con el paso del tiempo la capa compacta es igual de rugosa sin importar la temperatura, esto es algo esperable ya que esta capa es muy resistente a la temperatura.

La figura 74 muestra la evolución del espesor para C1 (d_1) que corresponde a la capa porosa, usando para lo anterior los datos mostrados en la figura 71, a su vez la figura 75 muestra la evolución del espesor para C2 (d_2) que

corresponde a la capa compacta, usando para esto último los datos de la figura 72. Para calcular estos espesores en nm se usó la ecuación 26 y una $\epsilon = 12$, este valor de constante dieléctrica es normalmente usado normalmente para las capas pasivas que se forman en los aceros inoxidable.

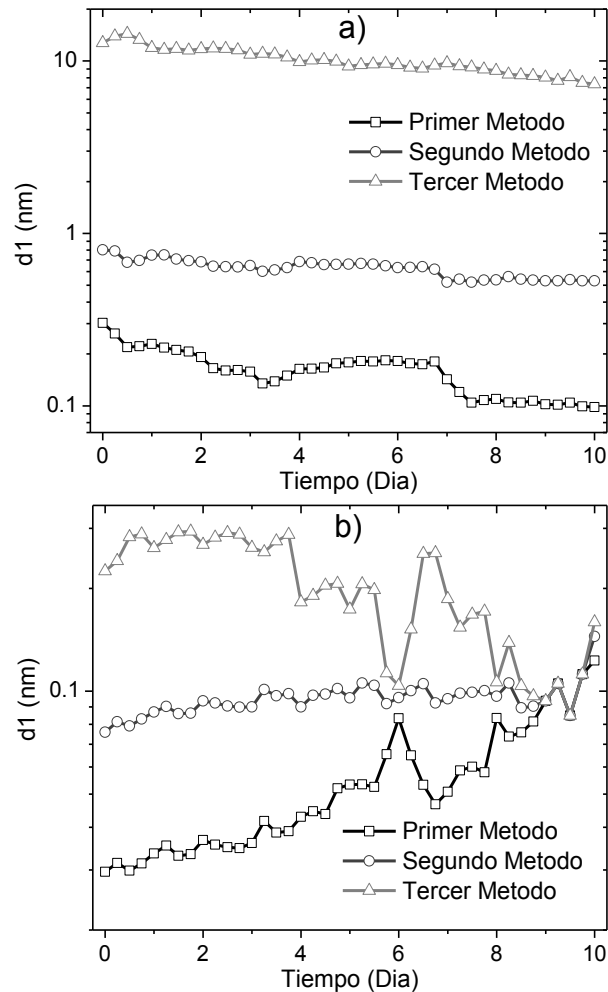


Figura 74. Evolución del espesor de C1 en el SS-304. a) temperatura ambiente, b) temperatura 40 °C.

El valor de espesor obtenido depende del método usado para convertir el CPE en una capacitancia efectiva, esta variación se ve claramente en las figuras 74 y 75, en las cuales puede verse como el método que presentó los espesores más altos para d_1 y d_2 fue el tercer método, en cambio el método que presentó los espesores más bajos para d_1 fue el método I. A su vez para d_2 , el método que presentó los espesores más bajos fue el método II.

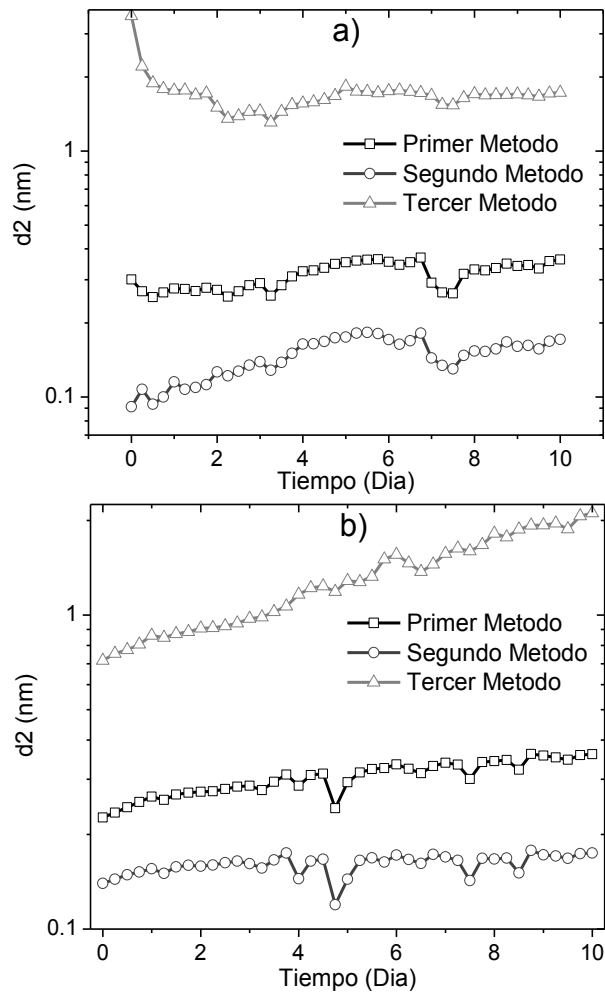


Figura 75. Evolución del espesor de C2 en el SS-304. a) temperatura ambiente, b) temperatura 40 °C.

La tabla 19 muestra los valores promedio de d_1 y d_2 obtenidos a partir de los datos presentados en las figuras 74 y 75. En ella puede verse como los espesores promedio de la capa porosa (\bar{d}_1) tienen una clara disminución al aumentar la temperatura, mientras que los espesores promedio de la capa compacta (\bar{d}_2) no varían mucho al aumentar la temperatura, de hecho el segundo método indica que el espesor promedio de la capa compacta aumenta un poco al incrementar la temperatura. Respecto a la validez de los datos presentado en la tabla 19 se dirá que la capa compacta en los aceros inoxidable mide entre 1 y 10 nm, así pues valores debajo de 1 nm para la capa compacta no son confiables y a su vez valores cercanos o menores a 0.1 nm

son imposibles, ya que en espacios tan reducidos ni siquiera cabe una molécula de agua.

	Espesor de la capacitancia primera (nm)		Espesor de la capacitancia segunda (nm)	
	<i>T ambiente</i>	<i>T 40 °C</i>	<i>T ambiente</i>	<i>T 40 °C</i>
Primer método	.162	.0554	.313	.304
Segundo método	.629	.0955	.146	.161
Tercer método	10.2	.202	1.71	1.32

Tabla 19. Espesores promedio de las capacitancias para el SS-304.

De la Tabla 19 se observa que a través del método III de Brug et al. se obtuvieron valores razonables del espesor promedio de la capa compacta, los otros dos métodos dieron valores de espesor muy pequeños que no son creíbles. Si bien es cierto que la resistencia de la capa porosa es muy inferior a la resistencia de la capa compacta ($R_2 \gg R_1$), también es cierto que esta menor resistencia se debe a la existencia de poros y conductos que permiten el movimiento del electrolito dentro de la capa porosa, así pues la densidad de esta capa porosa debe de ser muy inferior a la densidad de la capa compacta y por tanto podría ser esperable, aunque no seguro que el espesor de la capa porosa sea más grande que el de la capa compacta.

De la Tabla 19 se puede observar que los únicos espesores promedio para la capa porosa que resultan razonables, son los obtenidos a temperatura ambiente con los métodos II y III. Aun así el método II dió un valor pequeño debajo de 1nm y el método III da un valor algo grande un poco arriba de 10 nm, todos los demás valores de espesor promedio para la capa porosa son muy pequeños e indican que las fórmulas para convertir el CPE en una capacitancia efectiva son poco confiables. Muchas veces en el trabajo científico, el investigador publica solo los datos experimentales que concuerdan con las teorías establecidas, así pues el que las fórmulas 23 y 25 sean muy usadas en los estudios de corrosión y electroquímica, se debe a que

muchos investigadores solo publican en las revistas científicas aquéllos datos que dan buenos resultados con las fórmulas 23 y 25.

Las muestras de SS-304 casi no se corroyeron en el agua de mar sintética, lo anterior implica que el área efectiva de la muestra no sufrió cambios importantes a lo largo de los 10 días de inmersión, entonces los pequeños cambios en el área efectiva no pudieron provocar cambios importantes en las capacitancias de las Figuras 71 y 72, ni afectar en consecuencia los espesores calculados. Con esto se concluye que es necesario superar las fórmulas 23 y 25, para avanzar hacia una teoría más realista, que permita predecir con más exactitud los espesores de las capas de productos de corrosión.

4.2.7 Una comparación de técnicas electroquímicas para el SS-304.

La figura 76 muestra la evolución de R_p , $R_{p, EIE}$ y R_n a temperatura ambiente para el SS-304, a su vez la figura 77 muestra la misma información pero para el sistema a 40 °C. $R_{p, EIE}$ fue calculado de acuerdo a la fórmula 27. Para el modelo B de la figura 65, $R_{p, EIE}$ es igual a $R_s + R_1 + R_2$. De las figuras 76 y 77 se observa que R_p es inferior a $R_{p, EIE}$, como se había dicho anteriormente, R_p es muy dependiente de la velocidad de barrido, valores altos de $R_{p, EIE}$ requieren normalmente de velocidades de barrido muy bajas para que $R_p = R_{p, EIE}$, así pues parece que los aceros inoxidables requieren velocidades de barrido muy por debajo de 1 mV/s para determinar R_p correctamente.

R_n presenta un comportamiento mixto en las figuras 76 y 77, R_n es siempre más pequeño que $R_{p, EIE}$ a 40 °C, pero a temperatura ambiente, R_n y $R_{p, EIE}$ tienen valores cercanos en orden de magnitud y no es posible decir que uno es más grande que el otro. Para encontrar la causa de este comportamiento distinto debemos regresar a la figura 64, al ver esta figura concluimos que los

dos electrodos usados a temperatura ambiente tuvieron una cinética de corrosión más idéntica que los usados a 40 °C, daría la impresión de que los valores de R_n son dependientes de los valores de LI.

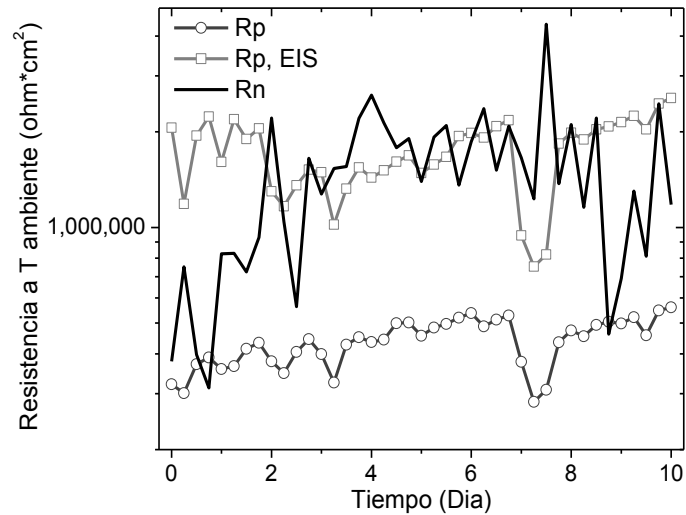


Figura 76. Evolución de R_p , $R_{p,EIE}$ y R_n a temperatura ambiente para el SS-304 en agua de mar.

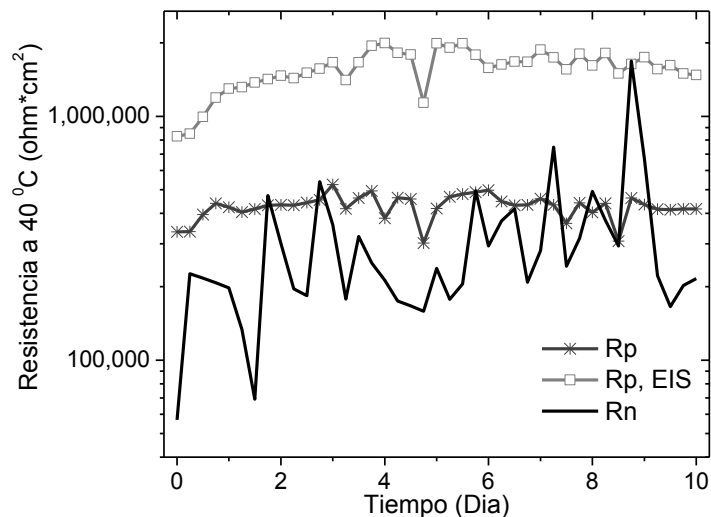


Figura 77. Evolución de R_p , $R_{p,EIE}$ y R_n a 40 °C para el SS-304 en agua de mar.

Por lo tanto, si se tuviera que los dos electrodos usados en una prueba de ruido electroquímico tuvieran una cinética de corrosión idéntica, entonces tal vez se tendría una situación perfecta en la cual habría una muy buena concordancia entre R_n y $R_{p,EIE}$. Esta situación ideal implicaría lógicamente que

$IL = 1$ e $I_{\text{coup}} = 0$. Parece que una de las condiciones necesarias para obtener valores correctos de R_n y R_{sn}^0 es la existencia de una cinética de corrosión lo más idéntica posible entre los dos electrodos de trabajo, las desviaciones más mínimas a esta condición parecen afectar los valores de R_n y R_{sn}^0 .

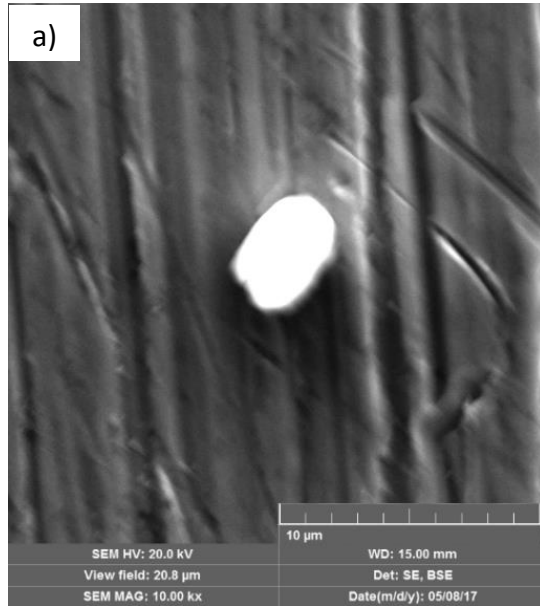
4.3 Resultados y discusión del Incoloy 800.

4.3.1 Caracterización morfológica del Incoloy 800 en el MEB.

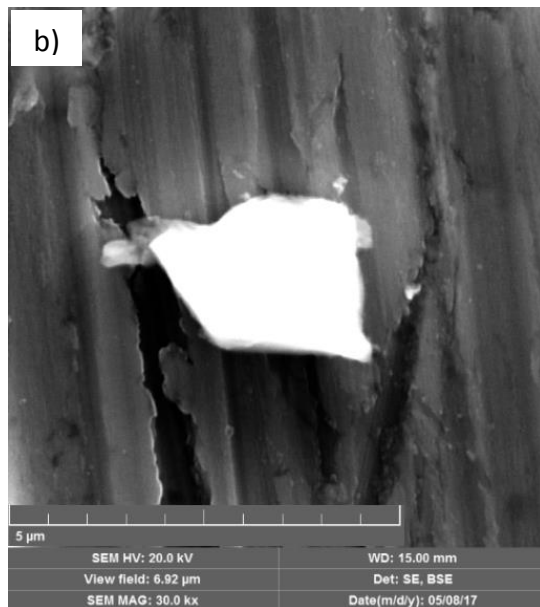
La figura 78 muestra algunos productos de corrosión encontrados en el Incoloy 800 a ambas temperaturas y su correspondiente análisis semicuantitativo en el lado derecho. Los productos de corrosión encontrados en la superficie del Incoloy fueron muy escasos, incluso hubo menos productos de corrosión que los encontrados en el SS-304. No se encontró que el Incoloy 800 se corroiera más a 40 °C que a Temperatura Ambiente, como sucedió con el SS-304.

En los productos de corrosión hay Fe, Cr, Ni y Si, estos están presentes en la composición química de la aleación. También hay la presencia de Ca, Mg y S, estos son elementos que están presentes en la composición química del agua de mar. Debe observarse la alta concentración de Calcio y Magnesio, esto podría indicar la presencia de depósitos calcáreos, los cuales como ya se mencionó anteriormente sirven para ralentizar el proceso de corrosión en ductos enterrados y estructuras marinas [114].

La Figura 79 muestra micrografías del Incoloy 800 lavado y sin productos de corrosión a ambas temperaturas, se alcanza a ver la presencia de algunas picaduras en la superficie de la muestras, estas picaduras fueron muy escasas y en general puede decirse que el Incoloy 800 fue resistente a la corrosión uniforme y a la localizada. Este buen comportamiento del Incoloy 800 a la corrosión se debió a la alta resistencia a la polarización que exhibió este metal en el electrolito, tal como se demostrará más adelante.



Elemento	% Peso
O	48.55
Ca	18.03
S	10.98
Fe	10.56
Cr	5.97
Ni	5.91
SUMA	100.00



Elemento	% Peso
O	38.26
Fe	21.18
Mg	12.97
Cr	6.43
Ni	6.76
Ca	0.46
Si	13.95
SUMA	100

Figura 78. Micrografías con productos de corrosión de muestras de Incoloy 800 expuestas en agua de mar sintética y su correspondiente análisis semi-cuantitativo. a) Temperatura Ambiente, b) Temperatura 40 °C.

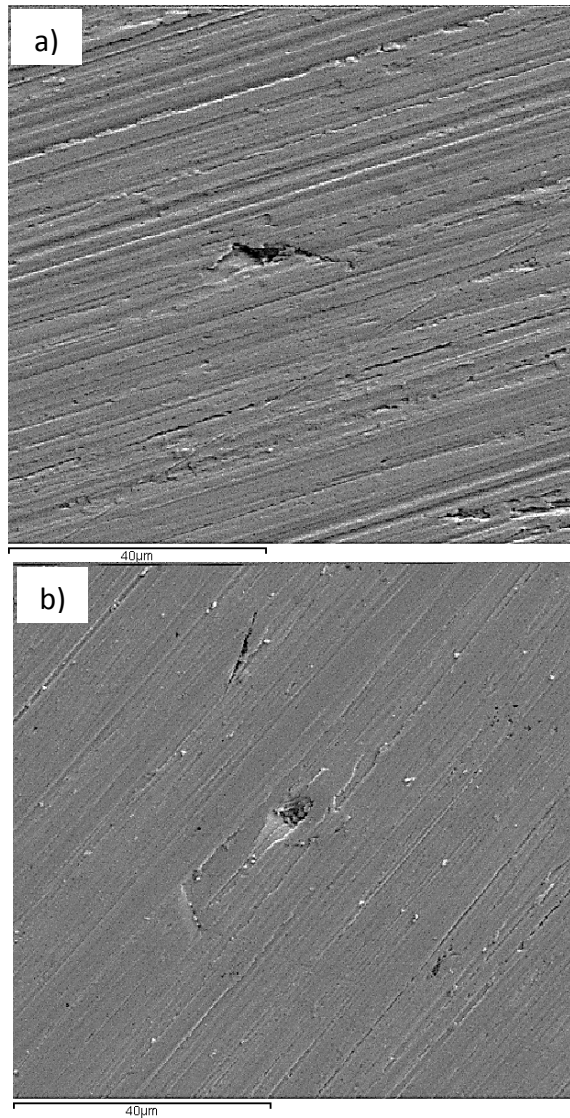


Figura 79. Micrografías sin productos de corrosión de muestras de Incoloy 800 expuestas en agua de mar sintética. a) Temperatura ambiente, b) Temperatura 40 °C.

4.3.2 Evolución del Potencial a Circuito Abierto (PCA) para el Incoloy 800.

La figura 80 muestra la evolución del potencial a circuito abierto para el Incoloy 800 a las dos temperaturas en estudio. Las mediciones de potencial a circuito abierto se realizaron conjuntamente con las mediciones de resistencia a la

polarización e impedancia electroquímica, cada seis horas se medían estas tres cantidades iniciando con la medición del potencial a circuito abierto. A temperatura ambiente se usó una barra de platino como electrodo de referencia y es por eso que en la figura 80 aparecen dos ejes verticales para el potencial electroquímico, el eje de la izquierda corresponde al potencial medido con respecto al electrodo de platino y a la temperatura ambiente, mientras que el eje de la derecha corresponde al potencial medido con respecto al electrodo de calomel saturado y a la temperatura de 40 °C.

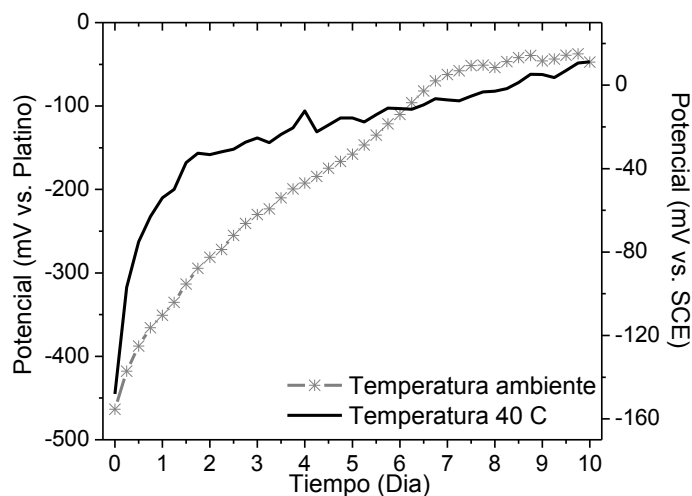


Figura 80. Evolución del PCA para el Incoloy 800 en agua de mar.

De la figura 80 es claro que los valores de potencial a circuito abierto a ambas temperaturas tuvieron una tendencia ascendente, indicando esta tendencia ascendente un cambio en las propiedades de la capa pasiva, probablemente un aumento en la capacidad de esta capa para proteger al material en contra de la corrosión, sin embargo la tendencia ascendente es mayor para las muestras mantenidas a temperatura ambiente.

Los valores de PCA a temperatura ambiente se estabilizaron hasta el día 7 de inmersión, dejando de lado la marcada tendencia ascendente que tenían antes. A su vez los valores de PCA a 40 °C mostraron una importante tendencia ascendente durante los primeros dos días de inmersión, luego de este periodo la tendencia ascendente continuó, pero disminuyó claramente su

intensidad. De la figura 80 es claro que los valores de PCA a 40 °C son mucho más nobles que los valores de PCA a temperatura ambiente, lo anterior se debe a que los valores de PCA varían de acuerdo al electrodo de referencia usado.

4.3.3 Curvas de polarización para el Incoloy 800.

La figura 81 muestra las curvas de polarización obtenidas para el Incoloy 800. El potencial de corrosión a temperatura ambiente fue de -173.8 mV vs. SCE, mientras que el potencial de corrosión a 40 °C fue de -124.5 mV vs. SCE. La curva de polarización a temperatura ambiente y a 40 °C muestra un fuerte incremento de la reacción anódica para sobrepotenciales arriba de los 78 mV vs. SCE, se ve como la corriente anódica se dispara desde 0.001 mA/cm² hasta 1 mA/cm², este potencial por tanto representa un potencial de picado en el cual la capa pasiva se rompe y permite un gran aumento de la corriente anódica.

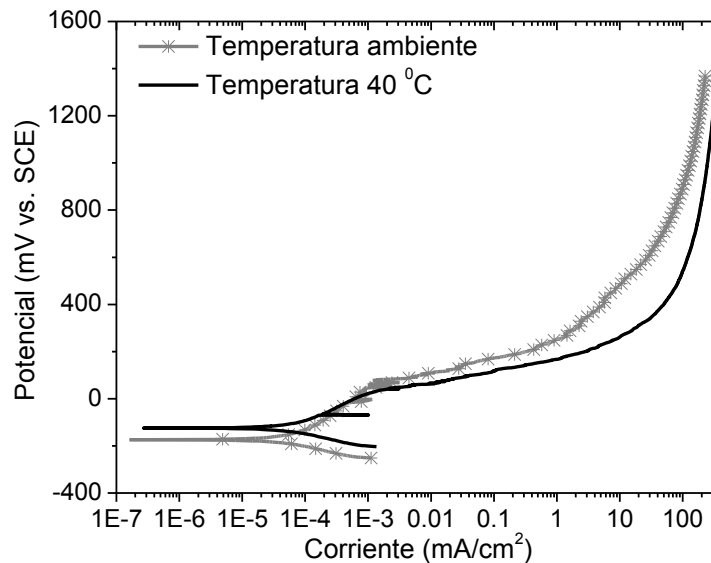


Figura 81. Curvas de polarización para el Incoloy 800 en agua de mar.

A altos sobrepotenciales anódicos se nota un comportamiento asintótico en la densidad de corriente, el cual se debe en gran medida a efectos difusivos relacionados con el transporte de Fe^{2+} y Cr^{3+} desde la superficie de la muestra al seno de la solución.

La velocidad de corrosión y las pendientes de Tafel fueron calculadas con el método de extrapolación de Tafel. A temperatura ambiente la velocidad de corrosión fue de $4 \times 10^{-5} \text{ mA/cm}^2$, con una pendiente de Tafel anódica de 114.58 mV/década y una pendiente de Tafel catódica de 64.58 mV/década. A 40 °C la velocidad de corrosión fue de $5 \times 10^{-5} \text{ mA/cm}^2$, con una pendiente de Tafel anódica de 100 mV/década y una pendiente de Tafel catódica de 68 mV/década.

Lo anterior indica que el aumento de la temperatura fue poco y casi no tuvo efecto sobre la velocidad de corrosión. La pendiente de Tafel Anódica a 40 °C fue igual a 100 mV/década, lo cual indica un proceso controlado por transferencia de carga, en el que no hay fenómenos difusivos de importancia considerable [103].

4.3.4 Evolución de la Resistencia a la Polarización Lineal (R_p) para el Incoloy 800.

La figura 82 muestra la evolución de la resistencia a la polarización (R_p) a ambas temperaturas. El valor promedio de R_p a temperatura ambiente fue de 480,663 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ y el valor promedio de R_p a 40 °C fue de 310,311 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$, de acuerdo a lo anterior se tiene que la velocidad de corrosión se incrementó en aproximadamente un 50 % al incrementar la temperatura. En la figura 82

se nota una clara tendencia ascendente en los valores de R_p para las dos temperaturas en estudio, la tendencia ascendente es particularmente notable durante los dos primeros días de inmersión.

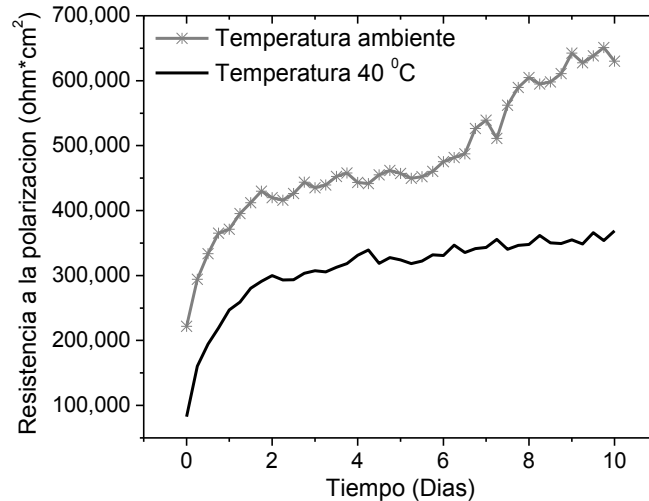


Figura 82. Evolución de los valores de R_p para el Incoloy 800 en agua de mar.

Después de los dos primeros días de inmersión, los valores de R_p tienen una cierta tendencia a estabilizarse a 40 °C, lo mismo sucede con los valores de R_p a temperatura ambiente, pero en este caso también se ve como después del sexto día hay un incremento en los valores de R_p . Lo anterior tiene una buena concordancia con los datos presentados en la figura 80, donde el PCA crece aceleradamente durante los primeros dos días y después se estabiliza para los datos a 40 °C, la situación es diferente a temperatura ambiente, donde el PCA tiene una clara tendencia ascendente a lo largo de los 10 días.

4.3.5 Resultados de las pruebas de Ruido Electroquímico para el Incoloy 800.

La figura 83 muestra los registros de ruido obtenidos a temperatura ambiente para los días 0, 5 y 10 de inmersión. Los 3 registros de arriba muestran los registros de ruido de corriente en nA y los 3 registros de abajo muestran los registros de ruido de voltaje en mV. A su vez la figura 84 muestra información similar a la de la figura 83, pero en este caso son mostrados los registros de ruido tomados a 40 °C para los días 0, 5 y 10 de inmersión.

De los registros de ruido de corriente a temperatura ambiente, se observa como la amplitud del ruido de corriente fue mayor en el día 0 y disminuyó en los días 5 y 10. La amplitud de los registros de ruido de corriente a ambas temperaturas fue muy baja, en algunas ocasiones fue inferior a 1 nA. Indicando lo anterior que la corriente que fluía a través del ARC era casi nula, todo esto es una muestra de que la impedancia del sistema era muy alta.

Los registros de ruido de voltaje de las figuras 83 y 84 indican un claro aumento del potencial electroquímico al transcurrir el tiempo. Los picos presentes en los registros de ruido de corriente y de voltaje parecen indicar eventos de disolución anódica y la correspondiente formación de picaduras. Sin embargo, la altura de los picos en los registros de ruido de corriente fue muy pequeña, algunas veces inferior a 1 nA, esto último hace difícil relacionar estos picos directamente con las picaduras observadas en el MEB.

La figura 85 muestra la evolución de E_{coup} e I_{coup} a temperatura ambiente, a su vez la figura 86 muestra información similar, pero correspondiente a 40 °C. Es importante observar en estas dos figuras, que el eje vertical del lado derecho que corresponde a I_{coup} esta en escala logarítmica, ya que algunos valores de I_{coup} fueron mucho más pequeños en magnitud que 1 nA. Esta situación no se presentó en los valores de I_{coup} medidos para el acero A-36 y el SS-304.

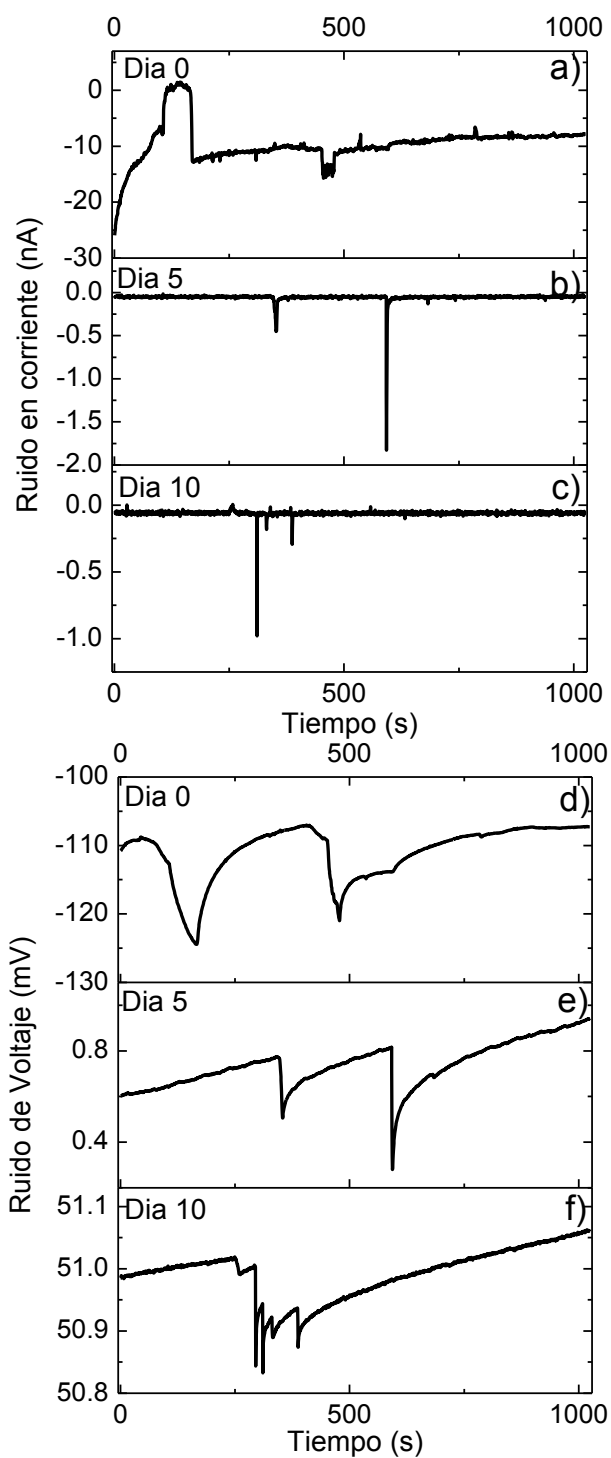


Figura 83. Registros de ruido a temperatura ambiente para el Incoloy 800. a) ruido de corriente en el día 0, b) ruido de corriente en el día 5, c) ruido de corriente en el día 10, d) ruido de potencial en el día 0, e) ruido de potencial en el día 5, f) ruido de potencial en el día 10.

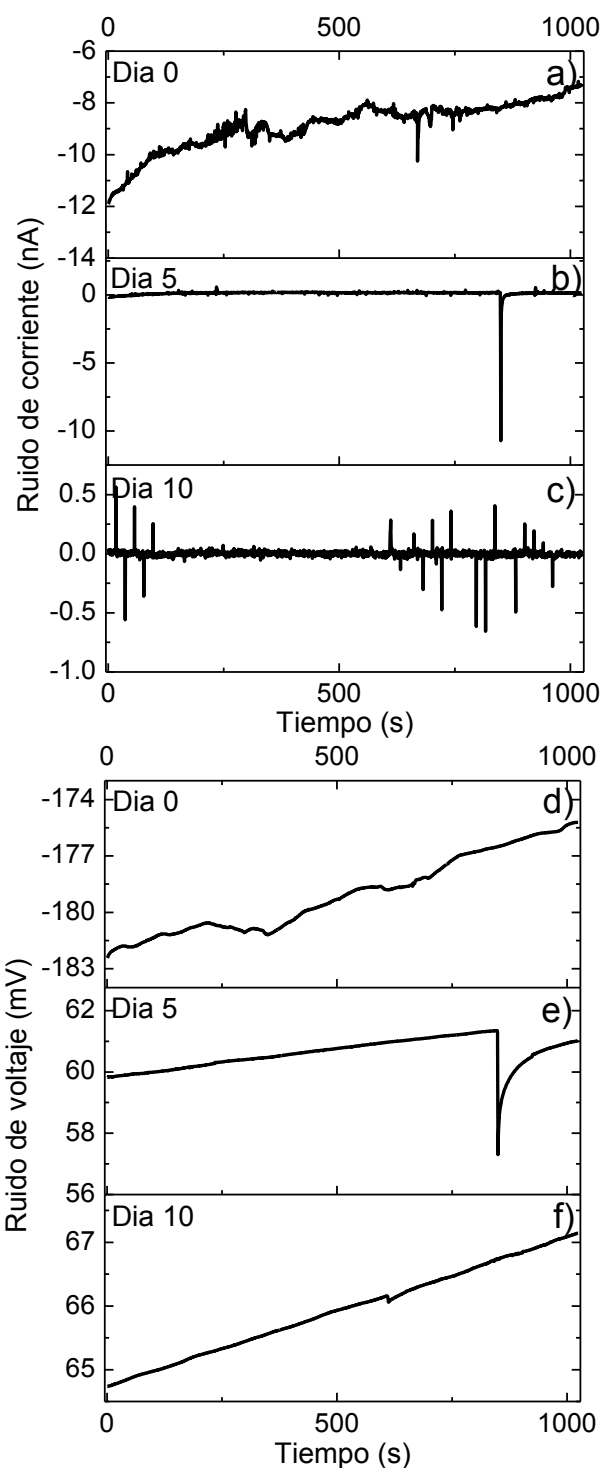


Figura 84. Registros de ruido a 40 °C para el Incoloy 800. a) ruido de corriente en el día 0, b) ruido de corriente en el día 5, c) ruido de corriente en el día 10, d) ruido de potencial en el día 0, e) ruido de potencial en el día 5, f) ruido de potencial en el día 10

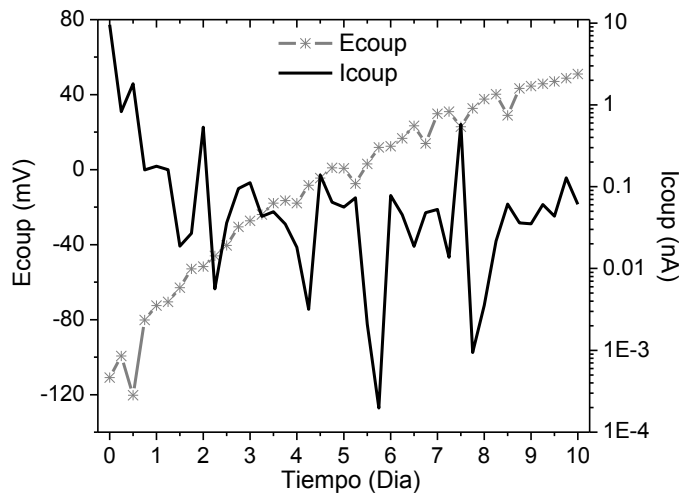


Figura 85. Evolución de E_{coup} e I_{coup} a temperatura ambiente para el Incoloy 800 en agua de mar.

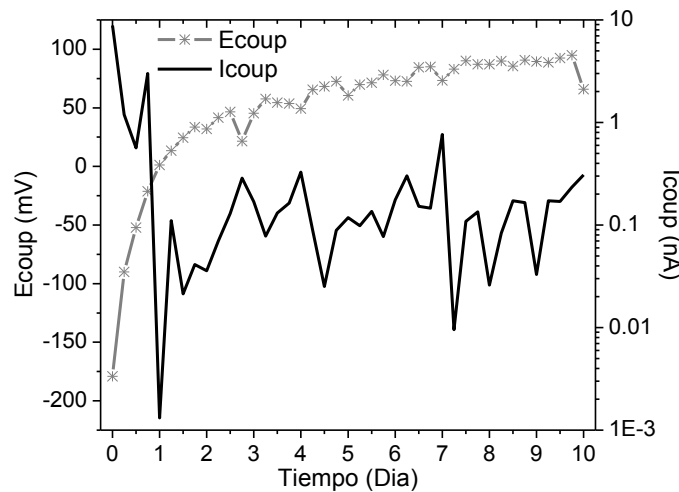


Figura 86. Evolución de E_{coup} e I_{coup} a 40 °C para el Incoloy 800 en agua de mar.

De las figuras 85 y 86 es claro que los valores de I_{coup} son mayores durante el primer día de inmersión, posteriormente el valor de I_{coup} tiene una caída que a veces lo acerca a casi cero. El valor promedio de I_{coup} a temperatura ambiente fue de -0.32 nA y el valor promedio de I_{coup} a 40 °C fue de -0.1 nA, aquí también hay una diferencia con el comportamiento visto en el acero A-36 y en el SS-304, en dichos materiales se observó como el aumento de la temperatura aumentaba el valor promedio de I_{coup} , indicando un aumento del ruido de corriente a 40 °C, dicho aumento era un reflejo del incremento de la entropía

en el sistema, sin embargo dicho aumento no se observa en el Incoloy 800, y de hecho la magnitud de I_{coup} promedio disminuye al aumentar la temperatura.

De las figuras 85 y 86 puede verse como el valor de E_{coup} tuvo una tendencia ascendente a ambas temperaturas, pero hubo diferencias entre las dos temperaturas, por ejemplo a temperatura ambiente, la tendencia ascendente se mantuvo sin cambio durante los 10 días, pero a 40 °C se ve como la tendencia ascendente fue muy pronunciada durante los primeros 2 días, para luego disminuir su tendencia y llegar a un comportamiento constante. El valor promedio de E_{coup} a temperatura ambiente fue de -9 mV vs. SCE, mientras que el valor promedio de E_{coup} a 40 °C fue de 50 mV vs. SCE., parece que los valores de potencial electroquímico se hicieron más positivos al incrementar la temperatura.

La figura 87 muestra la evolución de la resistencia de ruido (R_n) para las dos temperaturas en estudio, en general se ve como los valores de R_n a temperatura ambiente son ligeramente mayores que los valores de R_n a 40 °C, aunque hay algunos momentos a lo largo de los 10 días, en los cuales el comportamiento se invierte. El valor promedio de R_n a temperatura ambiente fue de 866,898 ohm*cm² y el valor promedio de R_n a 40 °C fue de 410,812 ohm*cm², indicando un aumento del doble en la velocidad de corrosión al incrementar la temperatura. Para R_n a 40 °C se observa una caída en los valores al transcurrir el tiempo, esta caída sin embargo no es muy clara, ya que los datos de R_n a ambas temperaturas son muy erráticos.

La figura 88 muestra la evolución de la resistencia de ruido espectral (R_{sn}^0) para las dos temperaturas en estudio. El valor promedio de R_{sn}^0 a temperatura ambiente fue de 1 518 758 ohm*cm², a su vez el valor promedio de R_{sn}^0 a 40 °C fue de 1 526 903 ohm*cm². Lo anterior implica que de acuerdo a los valores de R_{sn}^0 , la temperatura no afecta la velocidad de corrosión del Incoloy 800. De hecho en la figura 88 puede verse que algunas veces los valores a temperatura

ambiente son más grandes que los valores a 40 °C, pero en otras ocasiones se observa lo contrario.

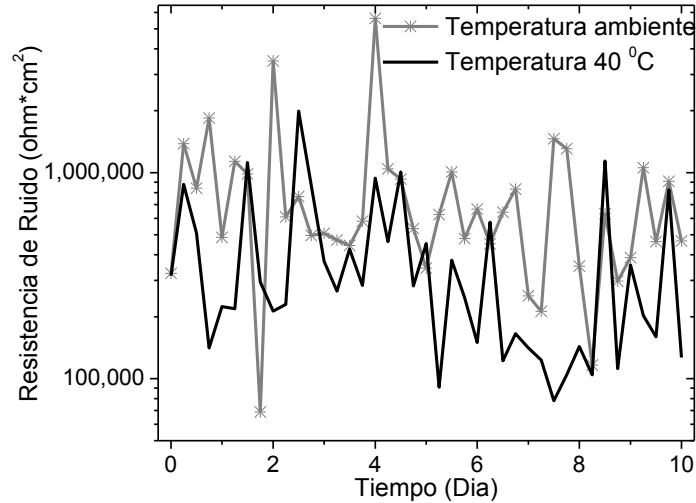


Figura 87. Evolución de la resistencia de ruido “ R_n ” para el Incoloy 800 en agua de mar.

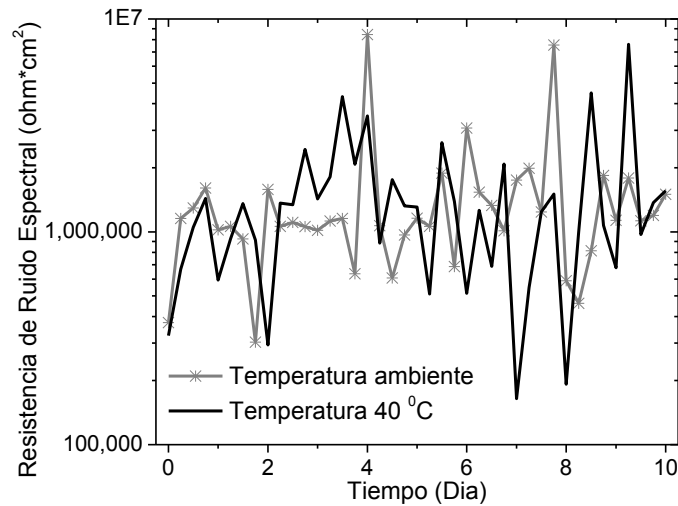


Figura 88. Evolución de la resistencia de ruido espectral “ R_{sn}^0 ” para el Incoloy 800 en agua de mar.

La figura 89 muestra el índice de localización (IL) del Incoloy 800 para las dos temperaturas en estudio. En este caso los valores de IL cercanos a 1 no están indicando necesariamente corrosión por picaduras, ya que como se vio en la figuras 85 y 86, se tuvo una situación en la cual los valores de I_{coup} se acercaron a cero en muchas ocasiones. En las figuras 85 y 86 puede verse

como los valores de I_{coup} fueron altos durante el primer día de inmersión y luego disminuyeron de manera significativa, lo cual tiene una clara relación con los valores de IL presentados en la figura 89, se puede ver en esta figura como los valores de IL se acercan a 0.1 durante el primer día de inmersión y luego de ello los valores de IL suben y se acercan a uno, de hecho algunos de ellos son igual a uno. Lo anterior es una prueba más de que un IL cercano a 1 no siempre implica corrosión localizada y podría deberse a valores de I_{coup} cercanos a cero.

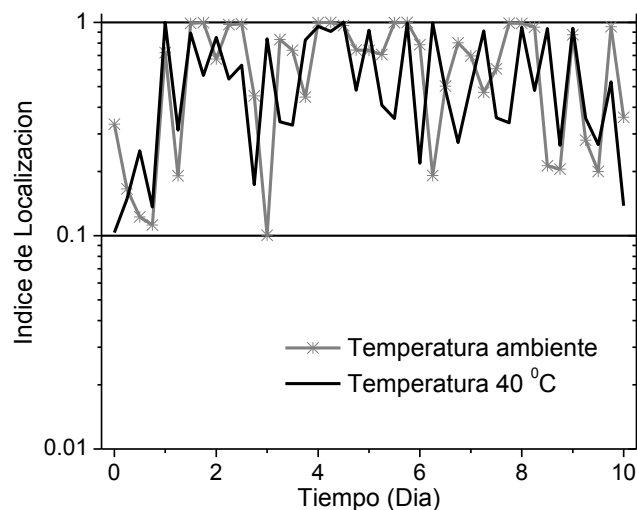


Figura 89. Evolución del Índice de localización "IL" para el Incoloy 800.

4.3.6 Resultados de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica para el Incoloy 800.

La figura 90 muestra los diagramas de Nyquist y de Bode para el Incoloy 800 a temperatura ambiente, en dicha figura están graficados los días 0, 5 y 10 de inmersión en el agua de mar sintética. A su vez la figura 91 muestra información similar a la de la figura 90, pero a 40 °C. Los símbolos geométricos (cuadrados, círculos, triángulos, etc.) representan los datos obtenidos directamente con el potencióstato, a su vez las líneas continuas de color negro

y gris corresponden al ajuste hecho con el modelo del circuito B de la figura 65. La ecuación 33 representa la impedancia del modelo B de la figura 65, así pues es claro que el comportamiento del Incoloy 800 ante la impedancia electroquímica es similar al comportamiento que tuvo el SS-304. Para explicar lo anterior es necesario ver las tablas 7 y 9 que muestran la composición química del SS-304 y del Incoloy 800 respectivamente, donde se aprecia que el Incoloy 800 es similar a un acero inoxidable pero con una cantidad muy grande de Níquel, y un poco más de Cromo que el SS-304, no es de extrañar pues que sus comportamientos ante la impedancia electroquímica sean similares.

Los efectos de adicionar varios elementos a una aleación han sido estudiados a través de los años, por lo tanto los siguientes efectos han sido observados en la pasivación [133-139]:

- a) El cromo es benéfico para el hierro y el níquel, pero no es benéfico para el molibdeno.
- b) El molibdeno no es benéfico para el hierro y el níquel, sin embargo es benéfico para las aleaciones Fe-Cr y las aleaciones Fe-Cr-Ni.
- c) El níquel es benéfico para el hierro y el molibdeno, pero no es benéfico para el cromo.

De la figura 90.a es claro que la impedancia del sistema a temperatura ambiente se incrementó con el tiempo de inmersión, ya que los semicírculos parecen aumentar su radio desde el día 0 hasta el día 10. La figura 90.b nos muestra los diagramas de fase a temperatura ambiente, el diagrama de fase del día cero muestra la presencia de dos constantes de tiempo, una constante de tiempo de media-alta frecuencia y otra constante de tiempo de baja frecuencia, estas dos constantes de tiempo no son tan distinguibles en los días 5 y 10 de inmersión, ya que se encuentran muy juntas o encimadas la una con la otra.

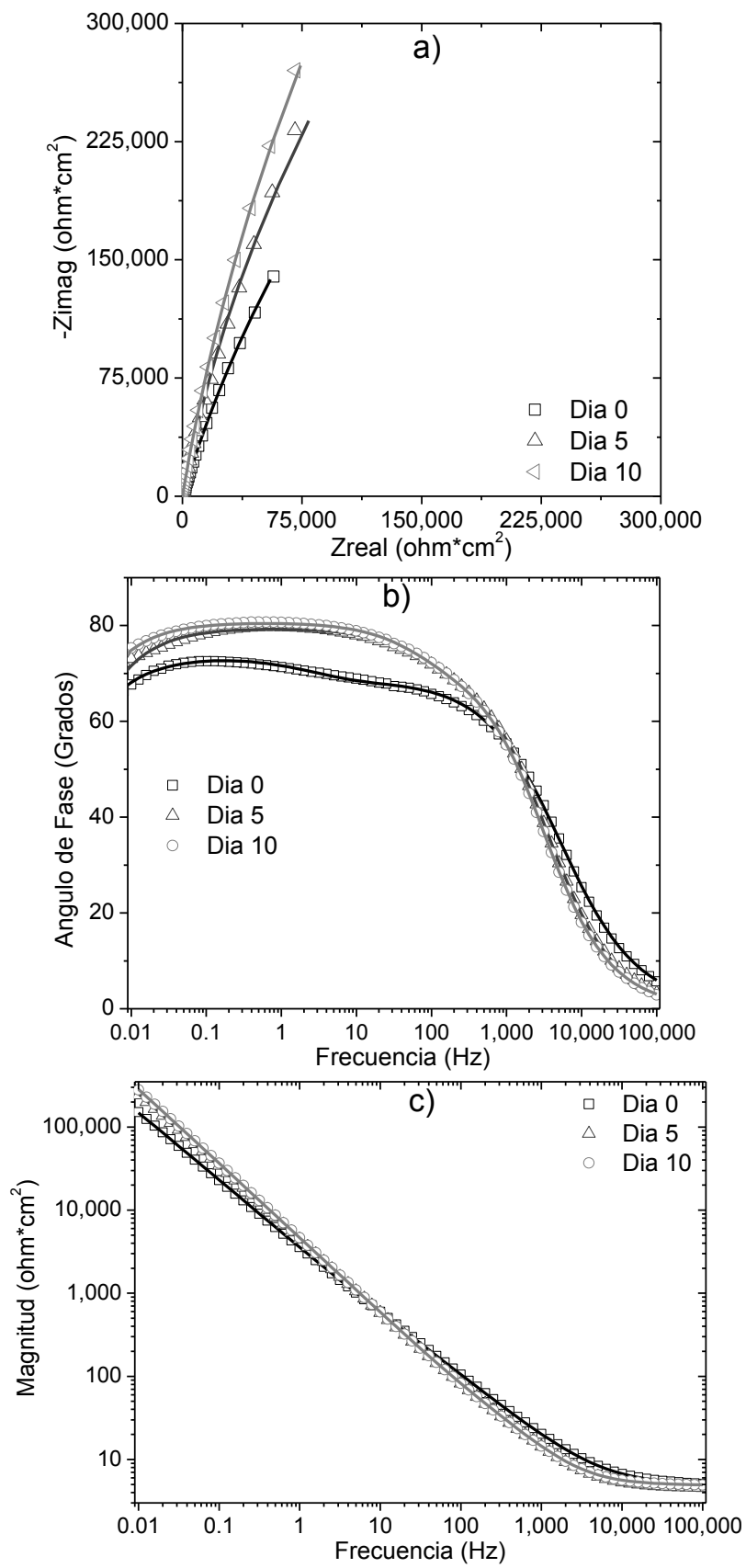


Figura 90. Diagramas de Bode y Nyquist a temperatura ambiente para el Incoloy 800 en agua de mar. a) Diagramas de Nyquist, b) Diagramas de fase, c) Diagramas de magnitud.

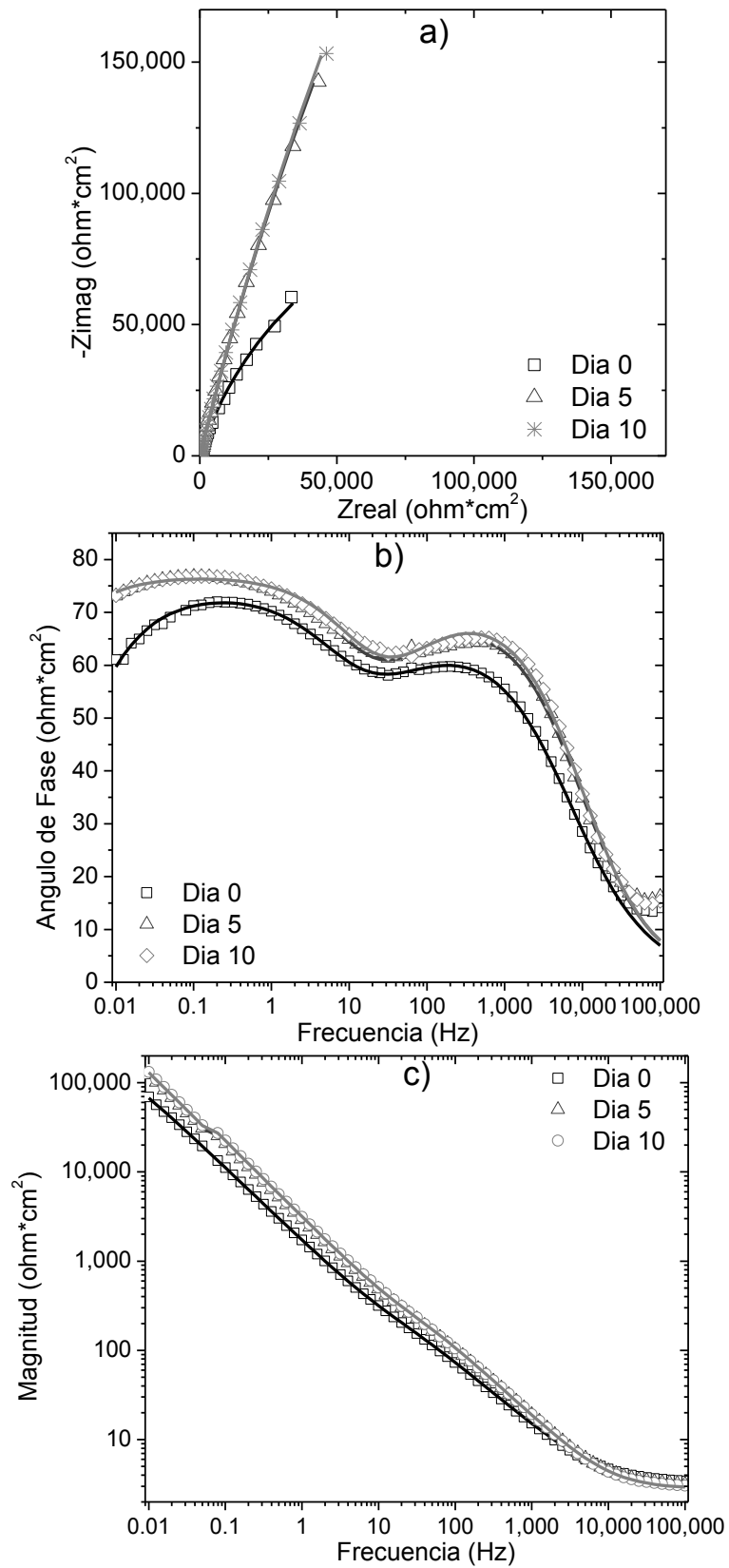


Figura 91. Diagramas de Bode y Nyquist a 40 °C para el Incoloy 800 en agua de mar. a) Diagramas de Nyquist, b) Diagramas de fase, c) Diagramas de magnitud.

Es de notarse en la figura 90.b como los valores de fase en el día 0 son más bajos que los valores de fase de los días 5 y 10, de hecho los valores de fase en el día 0 están lejos de 80° y los valores de fase en los días 5 y 10 alcanzan fácilmente los 80° . La interpretación dada a estas constantes de tiempo es la misma que la dada para el SS-304, se tiene que la constante de tiempo de media-alta frecuencia (R_1 y CPE_1) se atribuye a una capa porosa de productos de corrosión y a su vez se tiene que la constante de tiempo de baja frecuencia (R_2 y CPE_2) corresponde a una capa compacta de óxido que protege al metal de la corrosión.

Los diagramas de Nyquist de la figura 91 muestran como la impedancia del sistema es muy baja en el día 0, se observa un incremento importante en el día 5 y posteriormente se mantiene constante hasta el día 10. Lo anterior indica cambios importantes en la estructura de la capa pasiva que se concentran sobre todo en los primeros días de inmersión a la temperatura de 40°C . Los diagramas de fase a 40°C muestran la clara presencia de dos constantes de tiempo, en este caso la presencia de estas dos constantes de tiempo es muy distinguible desde el inicio del experimento hasta el final del mismo. En la figura 91.b se repite el mismo patrón presentado en la figura 90.b, este patrón indica que los valores de fase son más pequeños en el día 0, tienen una subida en el día 5 y se mantienen constantes hasta el día 10 de inmersión.

La figura 92 muestra la evolución de la resistencia de la solución (R_s) para las dos temperaturas en estudio. Puede verse de nuevo como la R_s es mayor a temperatura ambiente que a 40°C , la R_s a 40°C de hecho presenta una leve tendencia descendente que no está presente a temperatura ambiente. El valor promedio de R_s a temperatura ambiente fue de $4.64\text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ y el valor promedio de R_s a 40°C fue de $2.84\text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$.

La figura 93 muestra la evolución de la resistencia primera (R_1) con respecto al tiempo para el Incoloy 800, los valores de R_1 a temperatura ambiente

presentan una fuerte tendencia descendente durante los primeros 6 días de inmersión, para luego tener una leve tendencia ascendente en los últimos 4 días. A su vez los valores de R_1 a 40 °C se mantuvieron muy estables a lo largo de los 10 días de inmersión, sin presentar una tendencia ascendente o descendente.

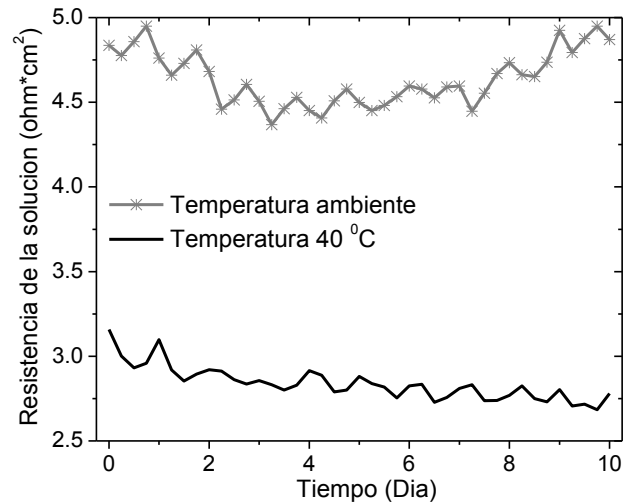


Figura 92. Evolución de la resistencia de la solución para el Incoloy 800 en agua de mar.

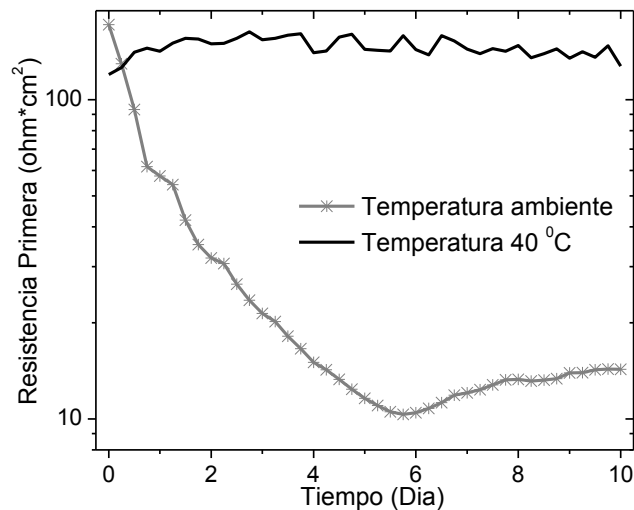


Figura 93. Evolución de R_1 para el Incoloy 800 en agua de mar.

Los valores de R_1 están directamente relacionados con la capa porosa de productos de corrosión, el valor promedio de R_1 a temperatura ambiente fue de 28.1 ohm*cm² y el valor promedio de R_1 a 40 °C fue de 146 ohm*cm². Llama

la atención que los valores de R_1 a 40 °C fueron más grandes que los valores de R_1 a temperatura ambiente, lo anterior nos indica que la capa porosa fue más gruesa a la temperatura de 40 °C, este comportamiento es contrario al comportamiento observado para R_1 en el acero A-36 y en el SS-304, donde teníamos que R_1 disminuía al aumentar la temperatura, indicando un importante adelgazamiento de la capa porosa.

Los productos de corrosión presentes en la capa compacta y en la capa porosa dependen en gran medida de la composición química de la aleación usada, la principal diferencia entre el Incoloy 800 y el SS-304 es que el primero tiene más níquel que el segundo, se propone pues que la presencia de hidróxidos y oxi-hidróxidos de níquel en la capa porosa del Incoloy 800, es la verdadera causa de que R_1 aumente su valor al incrementar la temperatura.

El mecanismo detallado sería el siguiente, en el SS-304 la capa porosa está compuesta en su gran mayoría por hidróxidos y oxi-hidróxidos de hierro, el aumento de la temperatura incrementa la cantidad en el sistema de estos hidróxidos y oxi-hidróxidos, pero al mismo tiempo la mayor temperatura promueve una mayor disolución de estos compuestos de hierro en el electrolito a mayor temperatura, así pues R_1 disminuye porque la capa porosa se adelgaza.

En el Incoloy 800 se tiene una capa porosa que aparte de hidróxidos y oxi-hidróxidos de hierro, también tiene hidróxidos y oxi-hidróxidos de níquel, el aumento de la temperatura incrementa la cantidad de estos compuestos de hierro y níquel en el sistema, los compuestos de hierro se disuelven en el electrolito caliente, pero los compuestos de níquel no se disuelven en el electrolito y terminan engrosando la capa porosa, aumentando el valor de R_1 al incrementar la temperatura.

La figura 94 muestra la evolución de la resistencia segunda (R_2) para el Incoloy 800 a ambas temperaturas. El valor de R_2 está relacionado con la capa

compacta de productos de corrosión que protege al metal en contra de la corrosión. Se puede ver de la figura 94 como los valores de R_2 a temperatura ambiente se mantienen muy estables y que en cambio el valor de R_2 a 40 °C es muy pequeño en el día 0, pero después se observa una significativa tendencia ascendente durante los primeros dos días de inmersión, esta tendencia ascendente provoca una situación en la cual se tiene que los valores de R_2 a ambas temperaturas son muy similares en magnitud después de los dos primeros días.

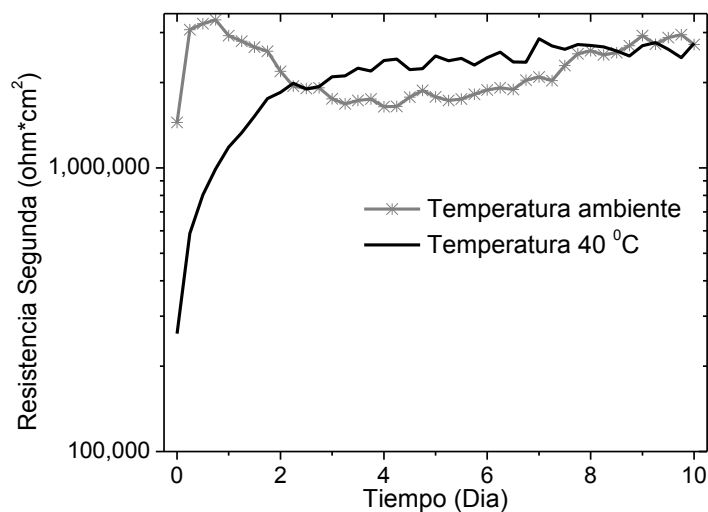


Figura 94. Evolución de R_2 para el Incoloy 800 en agua de mar.

La tendencia ascendente de R_2 a 40 °C para los dos primeros días de inmersión, no es algo exclusivo del Incoloy 800, podemos ver de nuevo las figuras 44 y 70 que presentan valores de R_2 para el acero A-36 y el SS-304, al ver dichas figuras podremos constatar que también en ellas se ve una tendencia ascendente durante los dos primeros días de inmersión para los valores de R_2 a 40 °C. Así pues, esta tendencia ascendente durante los dos primeros días de inmersión parece ir más allá de la composición química de la aleación, y la conclusión de lo anterior es que al parecer los dos primeros días de inmersión nunca nos darán información correcta acerca de la verdadera capacidad que tiene una aleación para resistir los cambios de temperatura.

Una diferencia importante entre los valores de R_2 mostrados en la figuras 70 y 94, es que los valores de R_2 de la figura 70 son muy erráticos y en cambio los valores de R_2 de la figura 94 son mucho menos erráticos, este comportamiento errático si podría tener una relación directa con la composición química de la aleación. Aquí de nuevo la mirada se dirige al níquel, parece que el níquel también ayuda a que los valores de R_2 sean mucho menos erráticos y permanezcan estables dentro de un intervalo pequeño, lo anterior hace más fácil determinar la verdadera capacidad que tiene la aleación para resistir la corrosión.

El valor promedio de R_2 a temperatura ambiente fue de 2 250 000 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ y el valor promedio de R_2 a 40 °C fue de 2 150 000 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$, con estos resultados nuevamente se comprueba experimentalmente que la capa compacta y protectora es resistente a los cambios pequeños de temperatura, lo anterior implica que el desempeño del Incoloy 800 ante la corrosión es casi el mismo, ya sea a temperatura ambiente o a 40 °C. La figura 95 muestra la evolución de los valores de capacitancia que corresponden a la capa porosa (C_1), arriba están los datos a temperatura ambiente y abajo están los datos a 40 °C, también se muestra como estos valores de capacitancia fueron calculados usando tres métodos distintos.

De la figura 95 puede verse como los valores de C_1 se mantuvieron relativamente estables a lo largo del tiempo, los cambios que se presentaron en los valores de C_1 se concentraron mayormente en los primeros dos o tres días de inmersión. A ambas temperaturas se nota que los valores más pequeños de capacitancia se obtuvieron con el método III de Brug et al. y a su vez los valores más altos de capacitancia se obtuvieron con el método más sencillo que implica hacer $C = Q$.

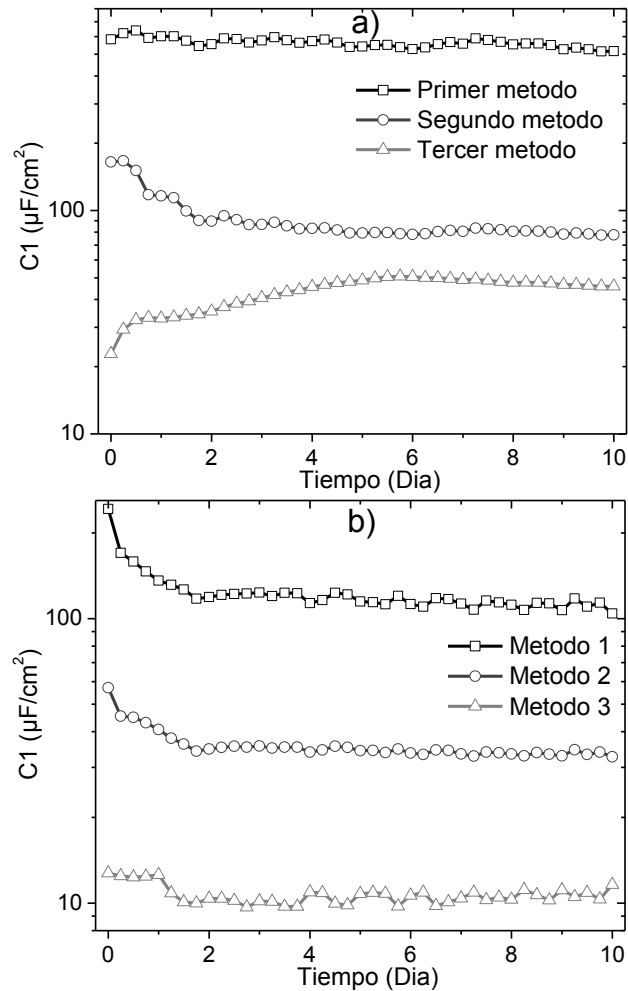


Figura 95. Evolución de C_1 para el Incoloy 800 en agua de mar. a) temperatura ambiente, b) temperatura 40 °C.

La información que muestra la figura 96 es muy similar a la mostrada por la figura 95, pero en este caso se muestran los datos que corresponden a la capacitancia de la capa compacta (C_2), donde se puede ver que los valores de C_2 sufrieron los cambios más importantes durante los primeros dos o tres días de inmersión, pero después de ello mostraron un comportamiento muy estable con respecto al tiempo. Los valores más altos de capacitancia para la figura 96 fueron obtenidos con el método II de Mansfeld, a su vez los valores más bajos de capacitancia fueron obtenidos con el método III de Brug et al.

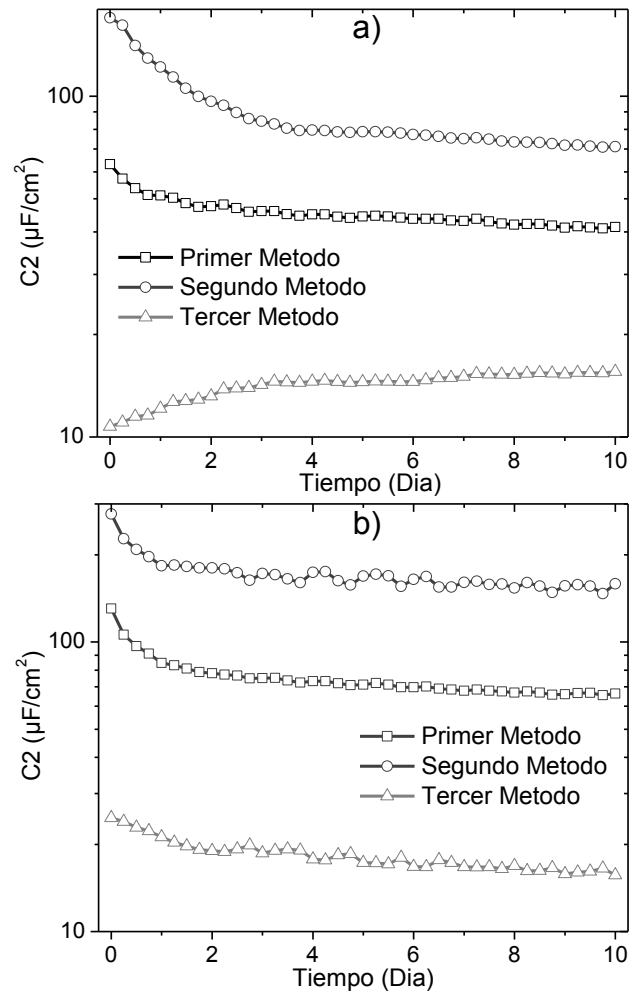


Figura 96. Evolución de la C_2 para el Incoloy 800 en agua de mar. a) temperatura ambiente, b) temperatura 40 °C.

La tabla 20 muestra los valores promedio para C_1 y C_2 . Puede verse como los valores promedio de C_1 disminuyeron a la temperatura de 40 °C, esta disminución está relacionada con un aumento en el espesor de la capa porosa. Los valores promedio de C_2 aumentan al incrementar la temperatura, indicando esto un espesor menor de la capa compacta a 40 °C, de la figura 94 pueden verse los valores bajos de R_2 durante los dos primeros días de inmersión a 40 °C, esto nos indica que al principio del experimento la capa compacta era muy delgada y aumento su espesor rápidamente hasta tener un valor similar al de la capa compacta a temperatura ambiente.

	Capacitancia primera ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)		Capacitancia segunda ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	
	T ambiente	T 40 °C	T ambiente	T 40 °C
Primer método	564	123	45.6	75
Segundo método	91	35.8	88.3	171
Tercer método	43.3	10.7	14.2	18.3

Tabla 20. Capacitancias promedio para el Incoloy 800.

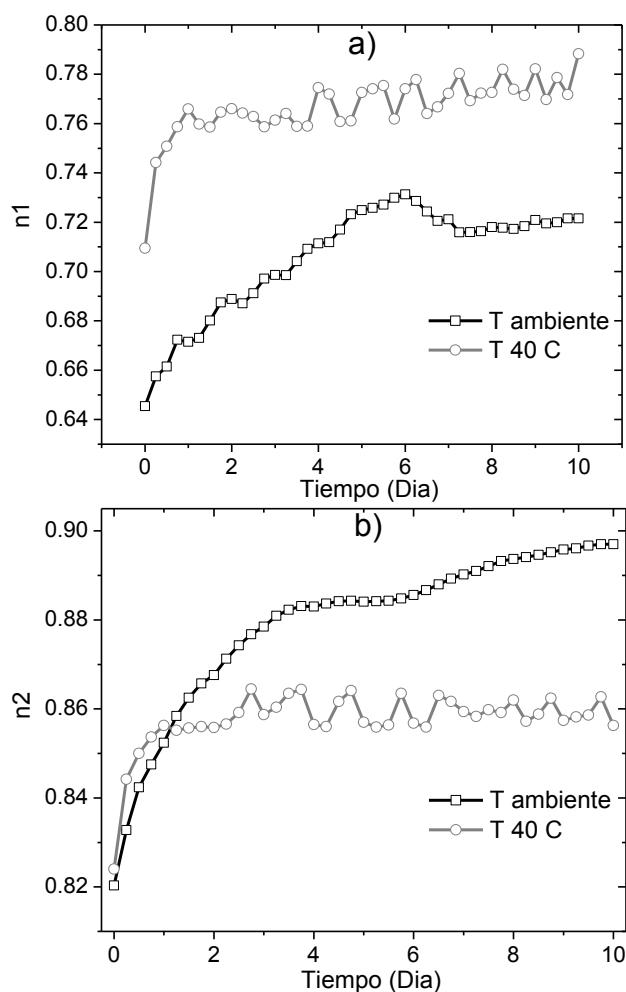


Figura 97. Evolución de n_1 y n_2 a ambas temperaturas para el Incoloy 800. a) evolución de n_1 , b) evolución de n_2 .

La figura 97 muestra la evolución de n_1 y n_2 a ambas temperaturas, arriba se muestran los datos de n_1 y abajo se muestran los datos de n_2 , los valores de n_1 y n_2 a ambas temperaturas tuvieron una tendencia ascendente con

respecto al tiempo, indicando que la superficie de los electrodos se volvió más lisa y menos rugosa al pasar el tiempo, aquí también se tuvo que la tendencia ascendente fue mayor durante los dos o tres primeros días de inmersión. Los valores de n_1 fueron mayores a 40 °C que a temperatura ambiente y a su vez los valores de n_2 fueron mayores a temperatura ambiente que a 40 °C, lo anterior nos indica que la capa porosa se volvió más lisa al incrementar la temperatura y que la capa compacta se volvió en cambio más rugosa con este incremento de temperatura.

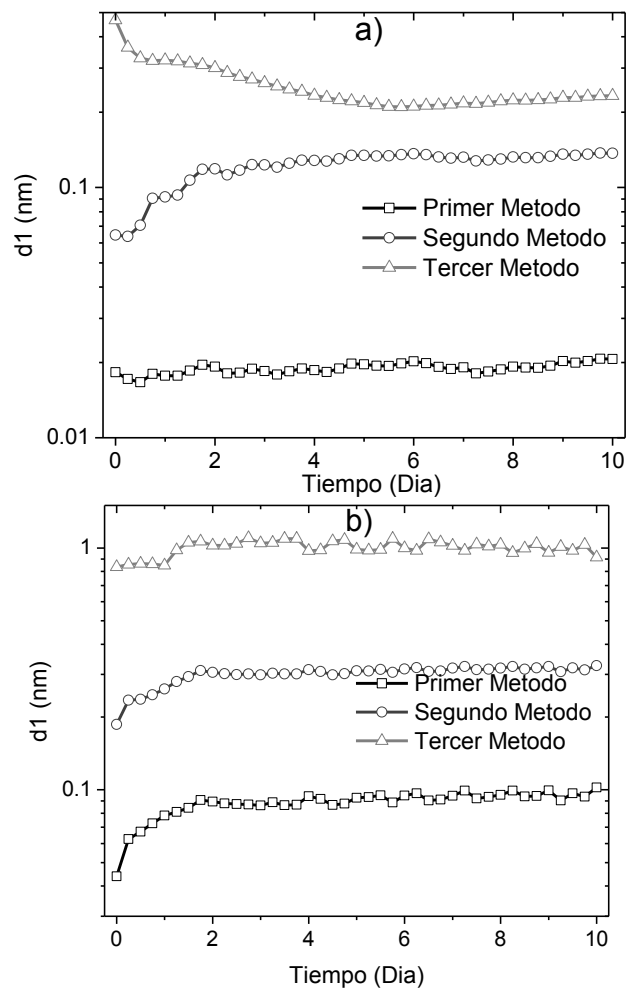


Figura 98. Evolución del espesor de C1 en el Incoloy 800. a) temperatura ambiente, b) temperatura 40 °C.

La figura 98 muestra la evolución del espesor de la capa porosa para las dos temperaturas, arriba se muestran los datos a temperatura ambiente y abajo

los datos obtenidos a 40 °C. La información presentada en la figura 99 es similar a la de la figura 98, pero en este caso se presenta la evolución del espesor de la capa compacta para las dos temperaturas. Los datos de las figuras 98 y 99 fueron obtenidos a partir de las figuras 95 y 96 respectivamente, usando la ecuación 26 con una $\epsilon = 12$, dicho valor de constante dieléctrica ya lo habíamos usado previamente en los aceros inoxidable y se puede usar también sin problemas en las aleaciones de níquel [140, 141].

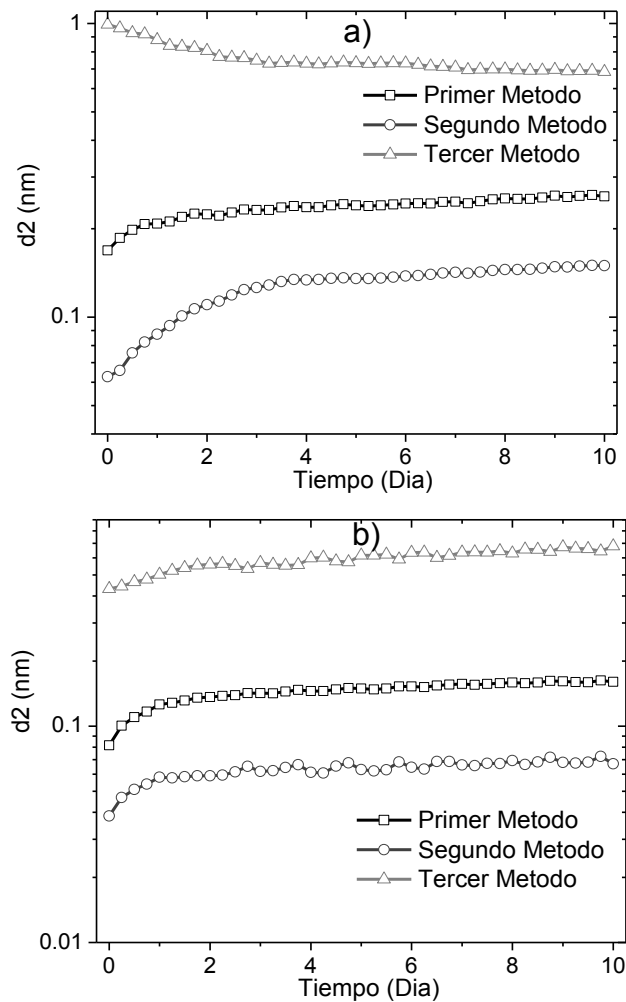


Figura 99. Evolución del espesor de C2 en el Incoloy 800. a) temperatura ambiente, b) temperatura 40 °C.

De la figura 98 puede verse como los valores más bajos de espesor para la capa porosa se obtuvieron con el método I, mientras que los valores más altos de espesor se obtuvieron con el método III. De la figura 99 puede verse como los valores más bajos de espesor para la capa compacta se obtuvieron con el método II, y los valores más altos de espesor se obtuvieron con el método III. Llama la atención que los valores de espesor para ambas capas, fueron en general más pequeños durante los dos primeros días de inmersión, pero esto se rompe al usar el método III a temperatura ambiente, ya que en este caso se dan valores más grandes de espesor al inicio del experimento.

La tabla 21 muestra los valores de espesor promedio para la capa porosa y la capa compacta, dichos valores fueron obtenidos de los datos presentados en las figuras 98 y 99, de entrada vemos que los espesores promedio de la capa compacta no son creíbles ya que salen muy pequeños, solamente los valores de espesor promedio obtenidos con el método III parecen tener algo de credibilidad. En el caso de la capa porosa se tiene que el único dato creíble es el obtenido con el método III a 40 °C, todos los demás valores promedio se hacen sospechosamente pequeños. Una vez más la ecuación propuesta por Brug et al. parece salir mejor librada de la prueba experimental que la ecuación propuesta por F. Mansfeld.

	<i>Espesor de la capacitancia primera</i>		<i>Espesor de la capacitancia segunda</i>	
	<i>T ambiente</i>	<i>T 40 °C</i>	<i>T ambiente</i>	<i>T 40 °C</i>
<i>Primer método</i>	0.0189	.0885	0.235	0.145
<i>Segundo método</i>	0.122	0.301	0.127	.0631
<i>Tercer método</i>	0.254	1	0.756	0.589

Tabla 21. Espesores promedio de las capacitancias para el Incoloy 800.

4.3.7 Una comparación de técnicas electroquímicas para el Incoloy 800.

Las figura 100 muestra la evolución de R_p , $R_{p, EIE}$ y R_n para las pruebas llevadas a temperatura ambiente, a su vez la figura 101 muestra información similar a la de la figura 100, pero en este caso los datos graficados corresponden a 40 °C. Los valores de $R_{p, EIE}$ se obtuvieron al sumar R_s , R_1 y R_2 ; dichas variables aparecen en el modelo B de la figura 65. Una vez más se observa en estas dos figuras como los valores más altos de resistencia se obtuvieron con $R_{p, EIE}$; lo anterior es esperable por las razones ya discutidas anteriormente.

Para el Incoloy 800, los valores de R_n se obtuvieron con datos en los cuales I_{coup} era casi cero, esto se acerca a la situación ideal en la cual se tienen dos electrodos de trabajo con una cinética de corrosión idéntica, esto sin embargo no ayudó a que los valores de R_n fueran menos erráticos y se acercaran más a $R_{p, EIE}$; incluso en esta situación casi ideal los valores de R_n parecen indicar que la técnica de ruido electroquímico da resultados impredecibles y poco fiables.

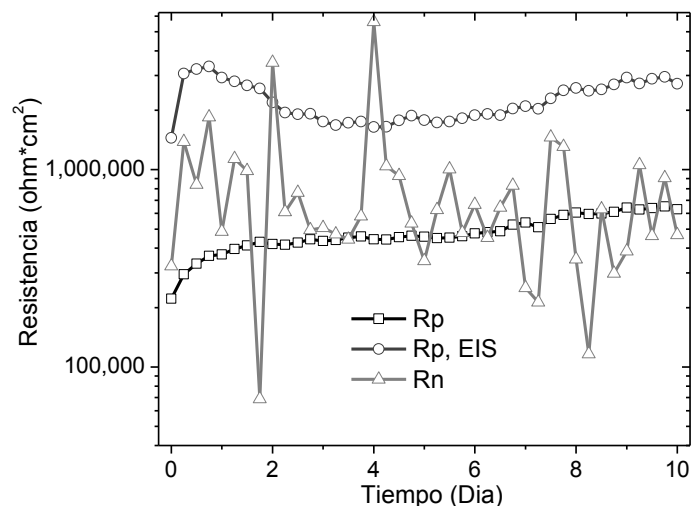


Figura 100. Evolución de R_p , $R_{p, EIE}$ y R_n a temperatura ambiente para el Incoloy 800 en agua de mar.

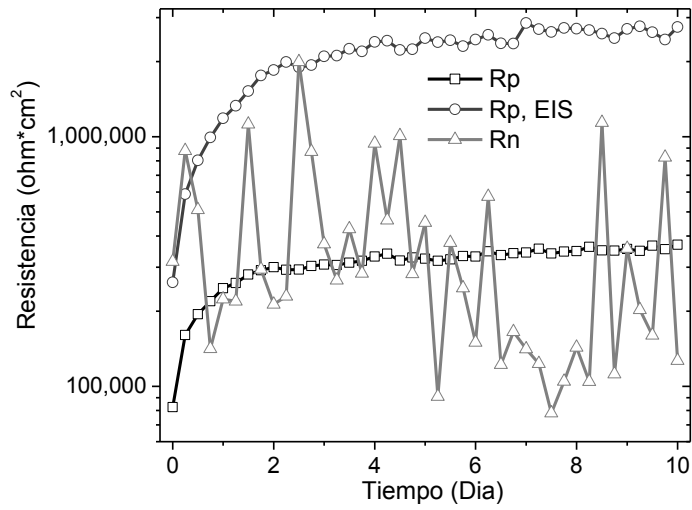


Figura 101. Evolución de R_p , $R_{p,EIS}$ y R_n a 40 °C para el Incoloy 800 en agua de mar.

4.4 Resultados y discusión del Monel 400.

4.4.1 Caracterización morfológica del Monel 400 en el MEB.

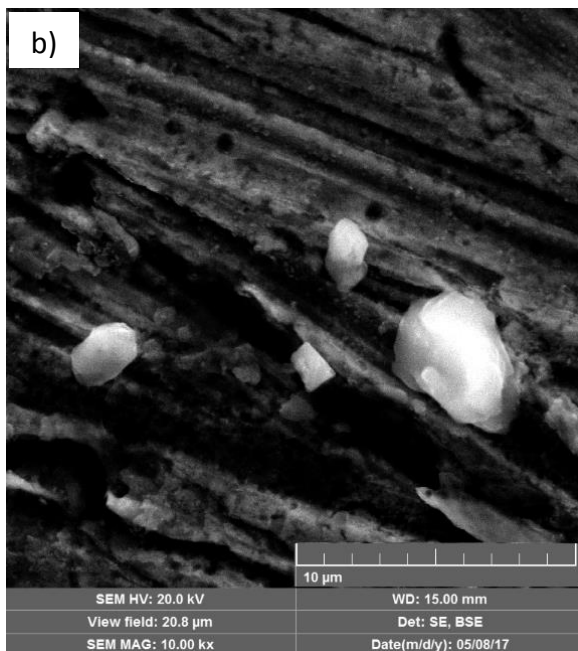
La Figura 102 muestra los productos de corrosión detectados para el Monel 400 a ambas temperaturas, el correspondiente análisis semicuantitativo aparece a la derecha de cada micrografía. En el Monel 400 de acuerdo a la Tabla 11, el porcentaje de níquel es mayor que el porcentaje de cobre, lo anterior se ve reflejado en los análisis semicuantitativos de la Figura 102, donde se observa más níquel que cobre en una proporción parecida a la de la Tabla 11.

Esta proporción encontrada entre el Ni y el Cu, tan similar a la de la Tabla 11, indicaría que ninguno de los dos elementos sufrió de corrosión selectiva. Los demás elementos que aparecen en el análisis semicuantitativo son elementos que pertenecen a la composición de la aleación o a la del agua de mar sintética. Las muestras que más se corroyeron fueron las de Acero A-36, seguidas por las de Monel 400 y las que no mostraron casi corrosión fueron las muestras de SS-304 e Incoloy 800.

La Figura 103 muestra algunas picaduras encontradas en las muestras lavadas y sin productos de corrosión del Monel 400. El metal que presentó más picaduras fue el Acero A-36, mientras que los otros tres metales mostraron una tendencia similar al picado: picaduras escasas de muy poca profundidad.



Elemento	% Peso
O	34.46
Ni	30.12
Cu	15.46
Ca	13.15
Fe	2.72
Mg	2.84
Mn	0.67
Cl	0.58
Suma	100



Elemento	% Peso
O	26.44
Ni	35.88
Cu	18.68
Si	8.79
Na	4.73
K	1.46
Fe	1.63
Ca	0.94
Mn	0.75
Cl	0.70
Suma	100

Figura 102. Micrografías con productos de corrosión de muestras de Monel 400 en agua de mar sintética y su correspondiente análisis semi-cuantitativo. a) Temperatura ambiente, b) Temperatura 40 °C.

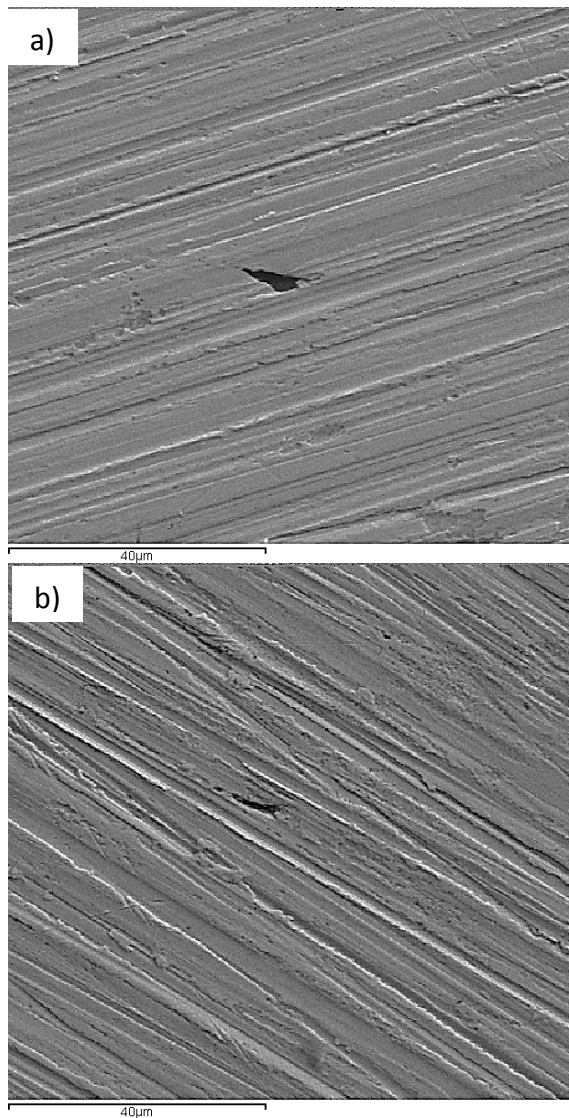


Figura 103. Micrografías sin productos de corrosión de muestras de Monel 400 en agua de mar sintética. a) Temperatura ambiente, b) Temperatura 40 °C.

4.4.2 Evolución del Potencial a Circuito Abierto (PCA) para el Monel 400.

La figura 104 muestra la evolución del PCA para el Monel 400 a las dos temperaturas en estudio. Los valores de PCA a temperatura ambiente fueron muy estables durante los primeros 5 días de inmersión, después se ve un

importante incremento de estos valores, seguido de un decremento y una recuperación al final de los 10 días. Si consideramos que el PCA es una medida de los cambios estructurales que sufre la capa de productos de corrosión, entonces vemos que la capa de productos de corrosión fue muy estable durante los primeros 5 días de inmersión, y luego sufrió alteraciones significativas que implican un cambio en la composición o en el grosor de esta capa.

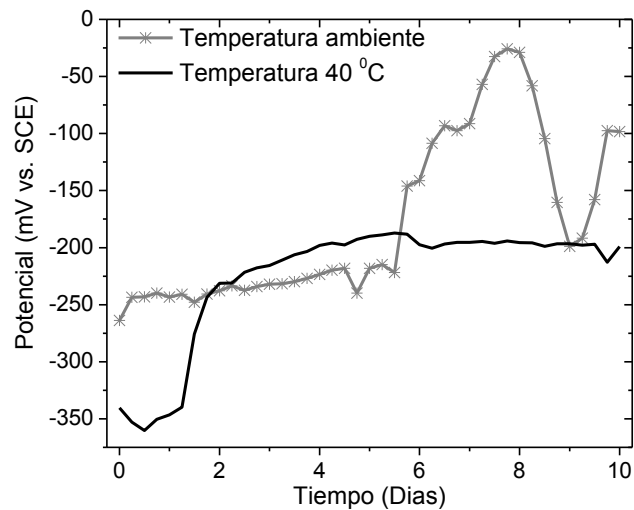


Figura 104. Evolución del PCA para el Monel 400 en agua de mar.

A la temperatura de 40 °C se nota un incremento de los valores de PCA durante los primeros dos días de inmersión, después los valores se mantienen relativamente estables hasta el final del experimento. La causa de lo anterior es que la capa de productos de corrosión no estaba bien formada al inicio del experimento, probablemente se dio un crecimiento en el espesor de esta capa durante los primeros dos días, y posteriormente se convirtió en una capa estable que protegía al metal en contra de la corrosión. El valor promedio de PCA a temperatura ambiente fue de -177 mV vs. SCE y el valor promedio de PCA a 40 °C fue de -225 mV vs. SCE, lo anterior indica que en general los valores de PCA a temperatura ambiente fueron más positivos que los valores a 40 °C. Aun así hubo algunos momentos a lo largo de los 10 días, en los cuales esta tendencia se invirtió.

4.4.3 Curvas de polarización para el Monel 400.

La figura 105 muestra las curvas de polarización para el Monel 400 a las dos temperaturas en estudio. El potencial de corrosión a temperatura ambiente fue de -307.6 mV vs. SCE y a su vez el potencial de corrosión a 40 °C fue de -234 mV vs. SCE, por lo que en este caso el potencial de corrosión más noble se presentó a 40 °C. Para la curva a temperatura ambiente se nota la presencia de un potencial de picado a 56 mV vs. SCE, a este potencial la capa pasiva se agrieta y la corriente anódica pasa de $6 \times 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$ a más de 10 mA/cm^2 . Debe de decirse que a 40 °C hay también un potencial de picado que no puede determinarse tan fácilmente como el potencial de picado a temperatura ambiente. Un comportamiento normal es que los potenciales de picado se vuelven más negativos al incrementar la temperatura, así pues a 40 °C tenemos una situación en la cual el potencial de corrosión y el potencial de picado están más cerca el uno del otro que a temperatura ambiente, lo cual hace difícil determinar un valor exacto para el potencial de picado a 40 °C.

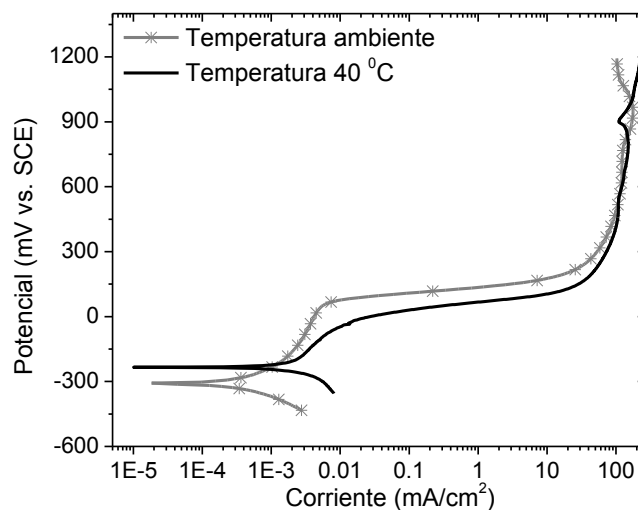


Figura 105. Curvas de polarización para el Monel 400 en agua de mar.

Se usó el método de extrapolación de Tafel para estimar la velocidad de corrosión, obteniéndose una velocidad de corrosión a temperatura ambiente

de 2.24×10^{-4} mA/cm² y una velocidad de corrosión a 40 °C de 1.711×10^{-3} mA/cm², llama mucho la atención esta gran diferencia en las velocidades de corrosión que es casi de un orden de magnitud, teniendo en cuenta que la diferencia de temperatura solo es de 15 °C entre la temperatura ambiente y la temperatura de 40 °C.

Como se había dicho anteriormente, durante los dos primeros días de inmersión, no parece que los datos sean confiables acerca de la capacidad real que tiene un material de soportar los incrementos de temperatura. La figura 104 sustenta esta aseveración, ya que los datos de PCA a 40 °C son muy negativos al inicio del experimento y luego tienen un importante incremento en los primeros dos días, indicando que la capa pasiva no está bien formada al inicio del experimento, tal vez esta sea otra razón por la cual el potencial de picado no se distingue bien a 40 °C. A temperatura ambiente las pendientes de Tafel anódica y catódica presentaron valores de 103.7 mV/década y de 94.44 mV/década respectivamente, a su vez a 40 °C las pendientes de Tafel anódica y catódica presentaron valores de 270.3 mV/década y de 117.6 mV/década respectivamente.

4.4.4 Evolución de la Resistencia a la Polarización Lineal (R_p) para el Monel 400.

La figura 106 muestra la evolución de la resistencia a la polarización para las dos temperaturas en estudio. En esta figura puede observarse como los valores de R_p a temperatura ambiente fueron muy estables durante los diez días de inmersión. Sin embargo el comportamiento a 40 °C fue diferente, a esta temperatura se nota claramente como los valores iniciales de R_p fueron muy pequeños y luego sufrieron un incremento significativo durante los dos

primeros días, posteriormente los datos de R_p a 40 °C se mantuvieron muy estables y sin grandes cambios.

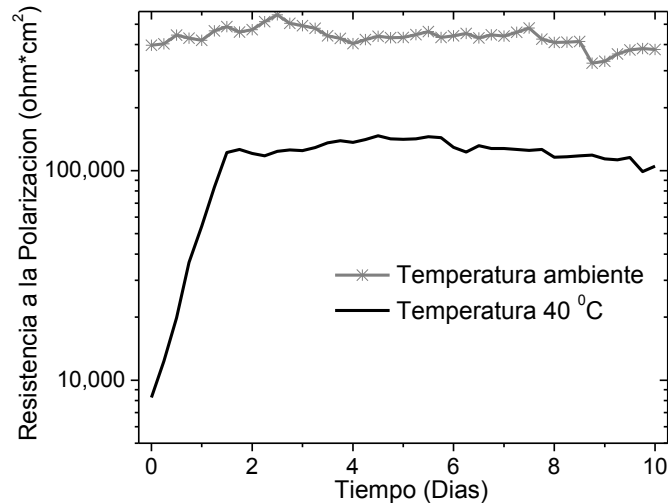


Figura 106. Evolución de los valores de R_p para el Monel 400 en agua de mar.

Para determinar la verdadera capacidad que tiene el Monel 400 de soportar el incremento de temperatura, se dará el promedio de R_p a temperatura ambiente y a 40 °C sin contar los dos primeros días de inmersión, ya que en estos días la capa pasiva a 40 °C no está bien formada. La R_p promedio a temperatura ambiente fue de 433,679 ohm*cm² y a 40 °C fue de 126,798 ohm*cm², lo anterior implica que de acuerdo a esta técnica electroquímica, la velocidad de corrosión se incrementa a más del triple con el incremento de la temperatura.

Solamente el acero A-36 presentó un efecto similar con el aumento de la temperatura, por ejemplo la figura 27 nos mostró que el acero A-36 incrementa 3 veces su velocidad de corrosión con el incremento de la temperatura. Es claro que el Monel 400 tiene una resistencia a la corrosión muy superior a la del acero A-36, sin embargo pareciera que este material es más susceptible a los cambios de temperatura que el SS-304 y el Incoloy 800, los cuales casi no presentaron cambios en los valores de R_p promedio al incrementarse la temperatura.

4.4.5 Resultados de las pruebas de Ruido Electroquímico para el Monel 400.

La figura 107 muestra los registros de ruido de corriente y de voltaje a temperatura ambiente, los 3 registros de arriba muestran los registros de ruido de corriente en nA y los 3 registros de abajo muestran los registros de ruido de voltaje en mV. Los registros mostrados corresponden a los días 0, 5 y 10 de inmersión. A su vez la figura 108 muestra información similar a la figura 107, pero en ese caso se muestran datos correspondientes a 40 °C. De la figuras 107 y 108, puede verse como el ruido de corriente fue mayor en magnitud al inicio del experimento y fue decreciendo en magnitud conforme transcurría el tiempo.

De acuerdo a la Figuras 107 y 108, la magnitud del ruido de corriente fue mayor a 40 °C que a temperatura ambiente, esto es particularmente observable en los registros tomados en el Día 0 a ambas temperaturas. Lo anterior podría deberse al incremento de la entropía que provocan normalmente los incrementos de temperatura, la mayor entropía (caos) podría hacer más difícil que los dos electrodos tengan una cinética de corrosión idéntica y se presente más ruido de corriente.

En las figuras 107 y 108 hay varios picos en los registros de ruido de corriente, estos picos podrían ser relacionados con las picaduras que se encontraron en la muestras, sin embargo hablamos de magnitudes muy pequeñas en el orden de los nanómetros y eso hace difícil hacer una relación directa e incuestionable entre estos picos y las picaduras encontradas. Los registros de ruido de voltaje de las figuras 107 y 108, indican un ennoblecimiento de los potenciales electroquímicos al transcurrir el tiempo, este ennoblecimiento parece ser mayor a temperatura ambiente que a 40 °C.

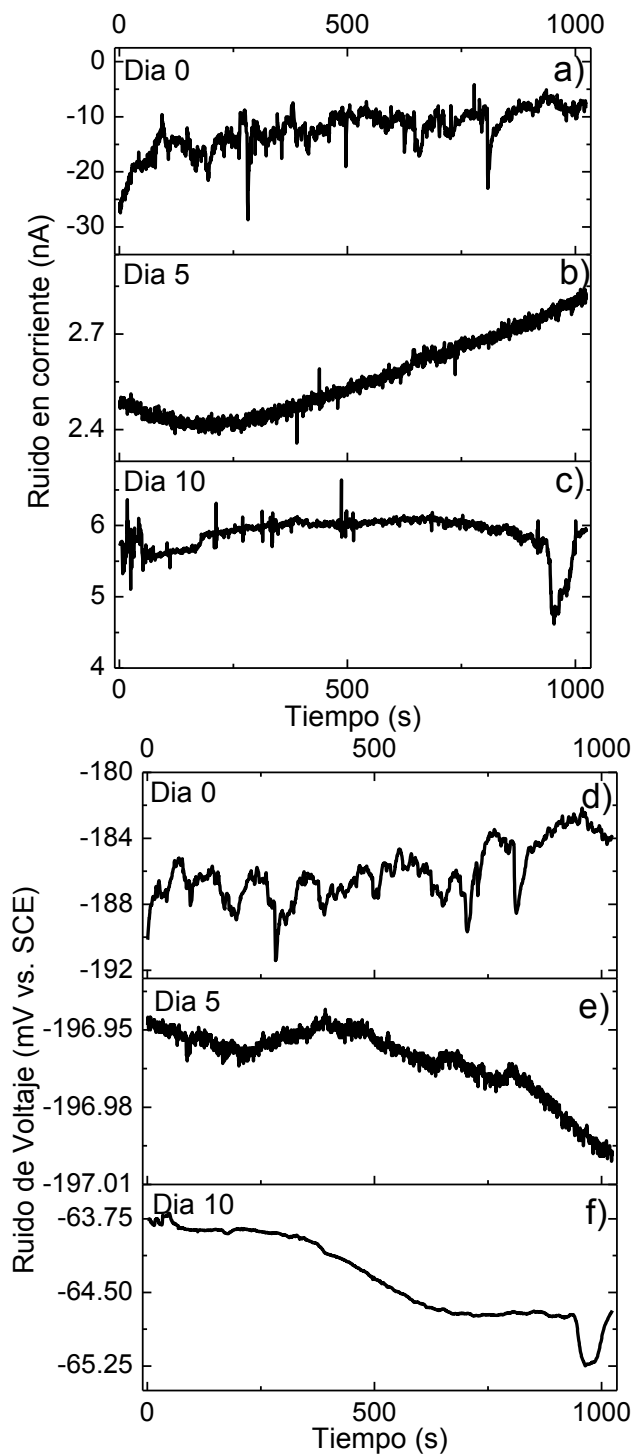


Figura 107. Registros de ruido a temperatura ambiente para el Monel 400. a) ruido de corriente en el día 0, b) ruido de corriente en el día 5, c) ruido de corriente en el día 10, d) ruido de potencial en el día 0, e) ruido de potencial en el día 5, f) ruido de potencial en el día 10.

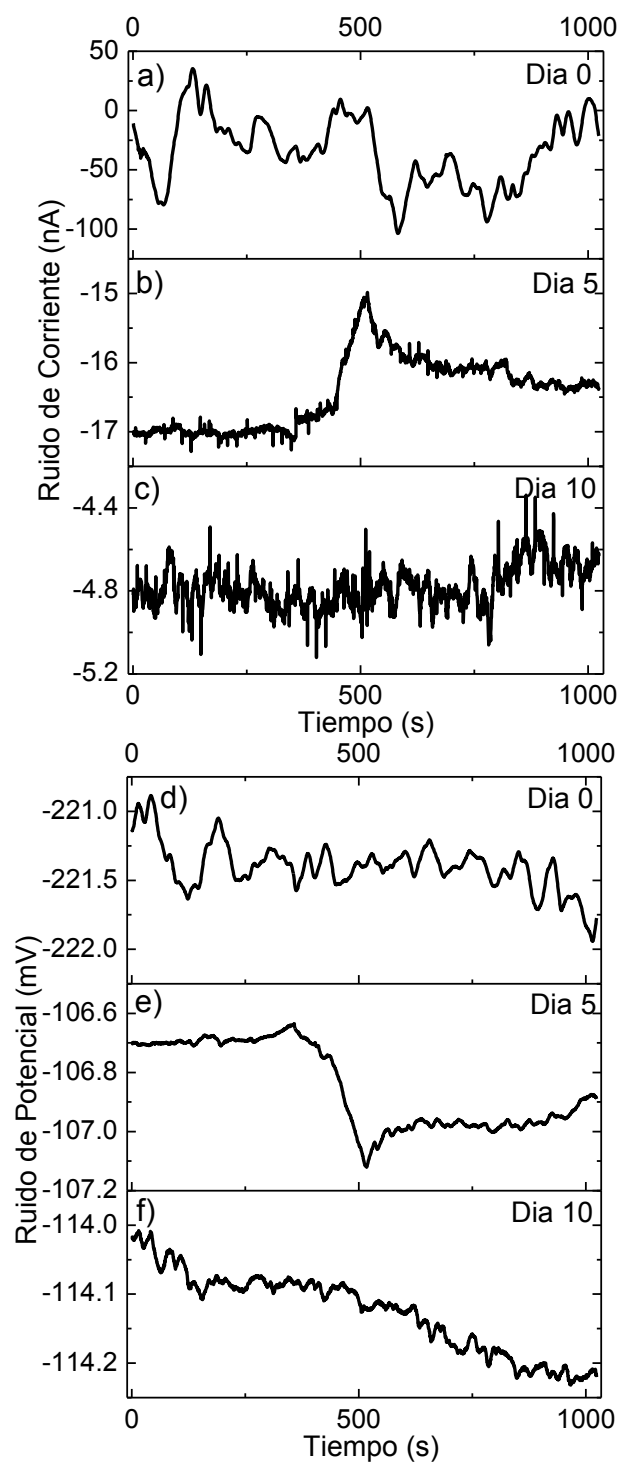


Figura 108. Registros de ruido a 40 °C para el Monel 400. a) ruido de corriente en el día 0, b) ruido de corriente en el día 5, c) ruido de corriente en el día 10, d) ruido de potencial en el día 0, e) ruido de potencial en el día 5, f) ruido de potencial en el día 10.

El ennoblecimiento de los potenciales electroquímicos es mayor a temperatura ambiente, ya que a temperatura ambiente se inicia con potenciales electroquímicos de aproximadamente -186 mV vs. SCE y se termina con potenciales electroquímicos de aproximadamente de -64.5 mV vs. SCE. A su vez a 40 °C se inicia con potenciales electroquímicos de aproximadamente -221.25 mV vs. SCE y se termina con potenciales electroquímicos de aproximadamente -114.15 mV vs. SCE.

La figura 109 muestra la evolución de E_{coup} e I_{coup} a temperatura ambiente para el Monel 400, el eje vertical del lado izquierdo corresponde a E_{coup} y el eje vertical del lado derecho corresponde a I_{coup} . La información presentada en la figura 110 es similar a la presentada en la figura 109, pero en este caso se muestran los datos de E_{coup} e I_{coup} a 40 °C. Los datos de E_{coup} a temperatura ambiente se mantuvieron muy estables durante los primeros 8 días de inmersión y cercanos a los -200 mV vs. SCE, pero después tuvieron un ennoblecimiento importante durante los dos últimos días. Para el Monel 400 a 40 °C, los datos de E_{coup} presentan un ennoblecimiento importante durante los dos primeros días de inmersión, pero después se mantienen estables y cercanos a los -120 mV. SCE.

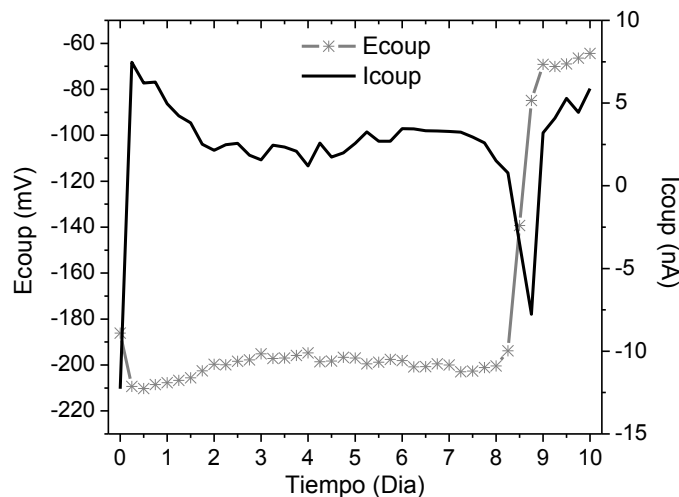


Figura 109. Evolución de E_{coup} e I_{coup} a temperatura ambiente para el Monel 400 en agua de mar.

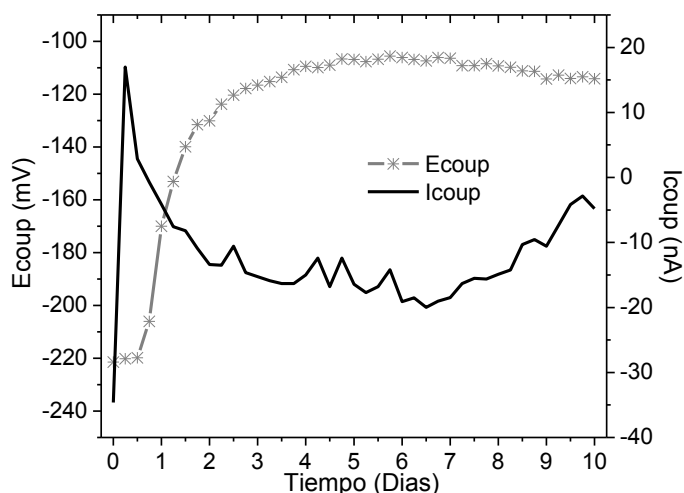


Figura 110. Evolución de E_{coup} e I_{coup} a 40 °C para el Monel 400 en agua de mar.

Los valores de I_{coup} a ambas temperaturas muestran una magnitud mayor al inicio de los experimentos. A ambas temperaturas se observa como I_{coup} cambia de negativo a positivo o de positivo a negativo conforme pasa el tiempo, esto es una indicación de que los electrodos se comportaban a veces como cátodos y otras como ánodos.

Los valores promedio de I_{coup} a temperatura ambiente y a 40 °C fueron de 2.41 nA y de -12.3 nA respectivamente, esto indica que el ruido de corriente tuvo una magnitud mayor a 40 °C, lo anterior podría deberse a un incremento de la entropía como se mencionó anteriormente. Los valores promedio de E_{coup} a temperatura ambiente y a 40 °C fueron de -180 mV vs. SCE y de -125 mV vs. SCE respectivamente, lo anterior indica un ennoblecimiento del potencial electroquímico a 40 °C.

La figura 111 muestra la evolución de la resistencia de ruido para el Monel 400 a las dos temperaturas en estudio. Esta figura muestra un claro aumento de los valores de R_n a 40 °C durante el primer día de inmersión, la R_n a 40 °C inicia con un valor de 1,540 ohm*cm² y después el valor se incrementa a más de 50,000 ohm*cm², en los 9 días restantes hay una tendencia errática en los valores de R_n . Los valores de R_n a temperatura ambiente muestran un

comportamiento errático desde el primer día de inmersión, sin que haya una tendencia ascendente o descendente que pueda ser observada.

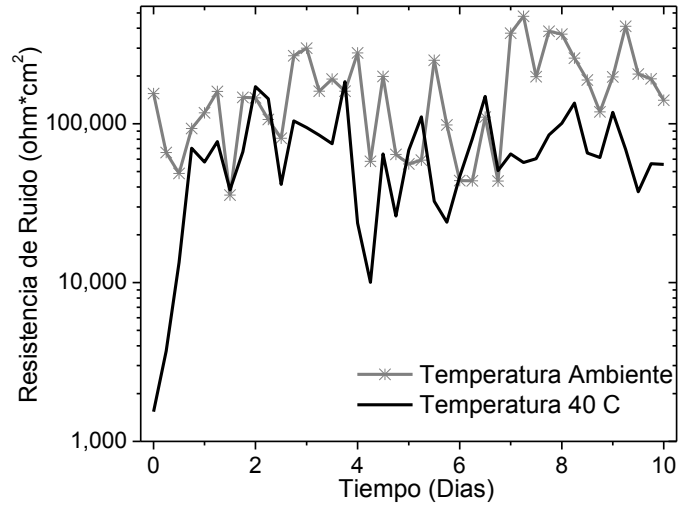


Figura 111. Evolución de la resistencia de ruido " R_n " para el Monel 400 en agua de mar.

Los valores promedio de R_n a temperatura ambiente y a 40 °C fueron de 172,163 ohm*cm² y de 70,311 ohm*cm² respectivamente, según estos datos la velocidad de corrosión del Monel 400 es más del doble a 40 °C que a Temperatura Ambiente. Esto concuerda con los datos obtenidos en las anteriores técnicas electroquímicas y también concordara con los resultados que se mostraran más adelante de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica. Se confirma de nuevo que el Monel 400 es poco resistente a los incrementos de temperatura en comparación del SS-304 y el Incoloy 800.

La figura 112 muestra la evolución de la resistencia de ruido espectral para el Monel 400 para las dos temperaturas en estudio, aquí también se observa un importante incremento de la resistencia durante el primer día de inmersión para el experimento conducido a 40 °C. Los valores promedio de R_{Sn}^0 a temperatura ambiente y a 40 °C fueron de 312,984 ohm*cm² y de 127,193 ohm*cm² respectivamente, en este caso se tiene que la velocidad de corrosión aumenta a más del doble con el incremento de la temperatura.

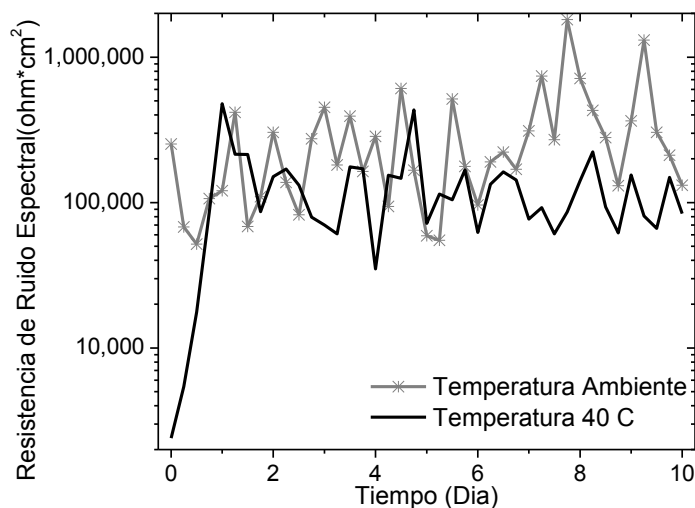


Figura 112. Evolución de la resistencia de ruido espectral " R_{sn}^0 " para el Monel 400 en agua de mar.

Aquí cabría preguntarse él porque la técnica de ruido electroquímico da resultados tan erráticos en comparación con las otras técnicas electroquímicas, tal vez sea así porque los métodos estadísticos tradicionales no son los indicados para analizar los datos obtenidos con esta técnica, tal vez se deba analizar el ruido electroquímico usando la Teoría del Caos. En los sistemas caóticos se tiene que pequeñas variaciones en las condiciones iniciales pueden implicar grandes diferencias en el comportamiento futuro, imposibilitando la predicción a largo plazo, esto sucede aunque estos sistemas son en rigor deterministas [142-145].

La figura 113 muestra la evolución del Índice de Localización para el Monel 400 a las dos temperaturas en estudio, puede verse un comportamiento errático del IL, sin embargo la mayoría de los puntos caen entre 0.01 y 0.1, indicando que la corrosión del Monel 400 a ambas temperaturas tuvo una tendencia mixta. Algunos datos de IL fueron más grandes que 0.1, esto indica momentos en los cuales se dio corrosión localizada, hay más valores de IL a Temperatura Ambiente que superan el valor de 0.1 y eso hace pensar que hubo más picaduras a Temperatura Ambiente que a 40 °C, tal cosa no se observó y de hecho hubo más picaduras a 40 °C que a Temperatura Ambiente,

aun así las picaduras fueron escasas y muy poco profundas a ambas temperaturas.

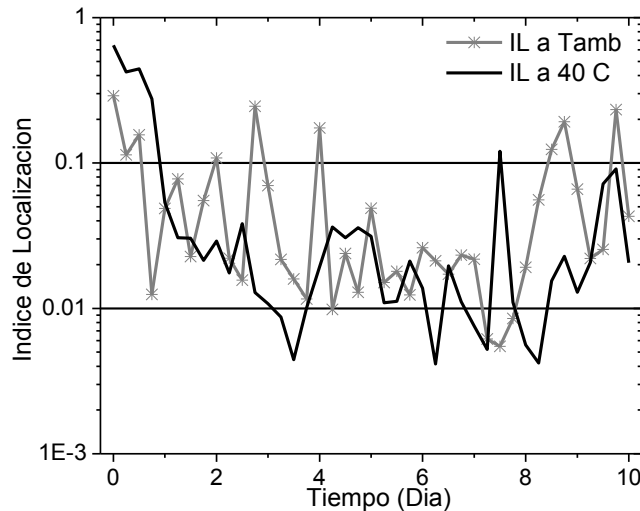


Figura 113. Evolución del índice de localización "IL" para el Monel 400.

4.4.6 Resultados de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica para el Monel 400.

La figura 114 muestra el circuito equivalente usado para ajustar los datos de impedancia electroquímica obtenidos con el Monel 400 a temperatura ambiente. Dicho circuito equivalente consta de una resistencia de la solución (R_s), y de tres resistencias (R_1 , R_2 y R_3) en paralelo con su respectiva capacitancia o elemento de fase constante (CPE_1 , CPE_2 y CPE_3). El circuito equivalente usado para ajustar los datos de impedancia electroquímica a 40 °C, es parecido al de la figura 114, pero con la salvedad de que R_1 y CPE_1 son eliminados, este circuito equivalente ya fue presentado anteriormente en el Modelo A de la figura 65.

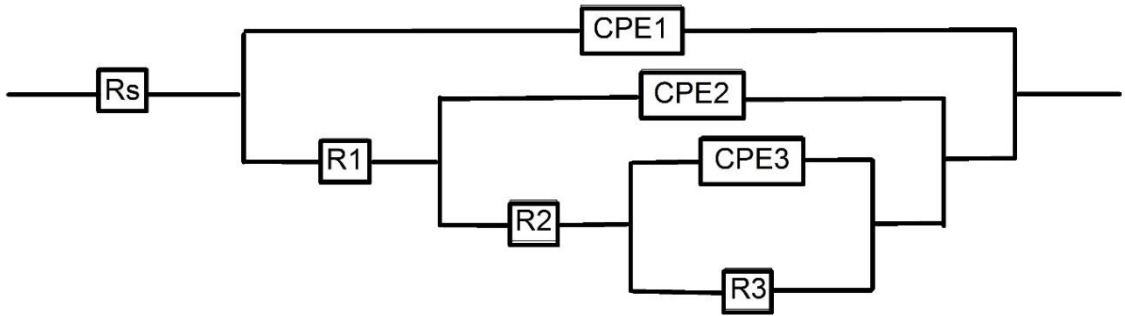


Figura 114. Circuito equivalente usado para el Monel 400.

La ecuación 34 muestra la impedancia del circuito equivalente de la figura 114, de nuevo se observa como la impedancia es un número complejo que es función de la frecuencia aplicada. La impedancia del circuito equivalente usado a 40 °C está representada por la ecuación 35, la cual es igual a la ecuación 34 después de haber quitado R₁ y CPE₁. Más adelante se explicara el significado fisicoquímico dado a estos dos circuitos equivalentes.

$$Z(w) = R_s + \frac{1}{Q_1(jw)^{n1} + \frac{1}{R_1 + \frac{1}{Q_2(jw)^{n2} + \frac{1}{R_2 + \frac{R_3}{1 + R_3 Q_3(jw)^{n3}}}}} \quad (34)$$

$$Z(w) = R_s + \frac{1}{Q_2(jw)^{n2} + \frac{1}{R_2 + \frac{R_3}{1 + R_3 Q_3(jw)^{n3}}} \quad (35)$$

La figura 115 muestra los diagramas de Nyquist y Bode obtenidos a temperatura ambiente para el Monel 400. Se presentan los diagramas correspondientes a los días 0, 5 y 10 de inmersión en el agua de mar. Los cuadrados y los triángulos representan los datos originales obtenidos con el potencióstato, mientras que las líneas continuas representan los ajustes hechos con el circuito equivalente de la figura 114. La información presentada en la figura 116 es similar a la presentada en la figura 115, con la salvedad de que ahí se muestran los datos obtenidos a 40 °C.

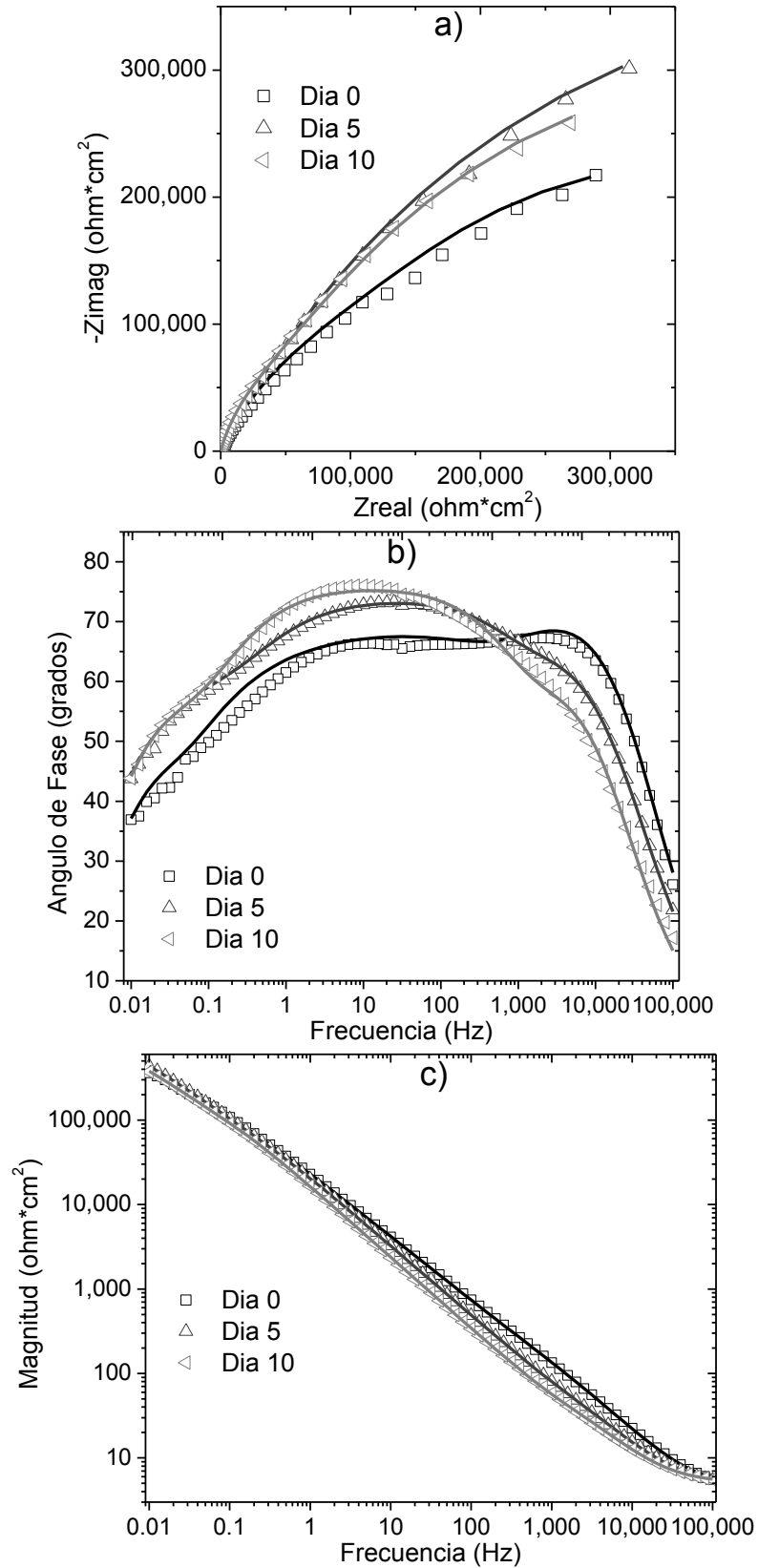


Figura 115. Diagramas de Bode y Nyquist a temperatura ambiente para el Monel 400 en agua de mar. a) Diagramas de Nyquist, b) Diagramas de fase, c) Diagramas de magnitud.

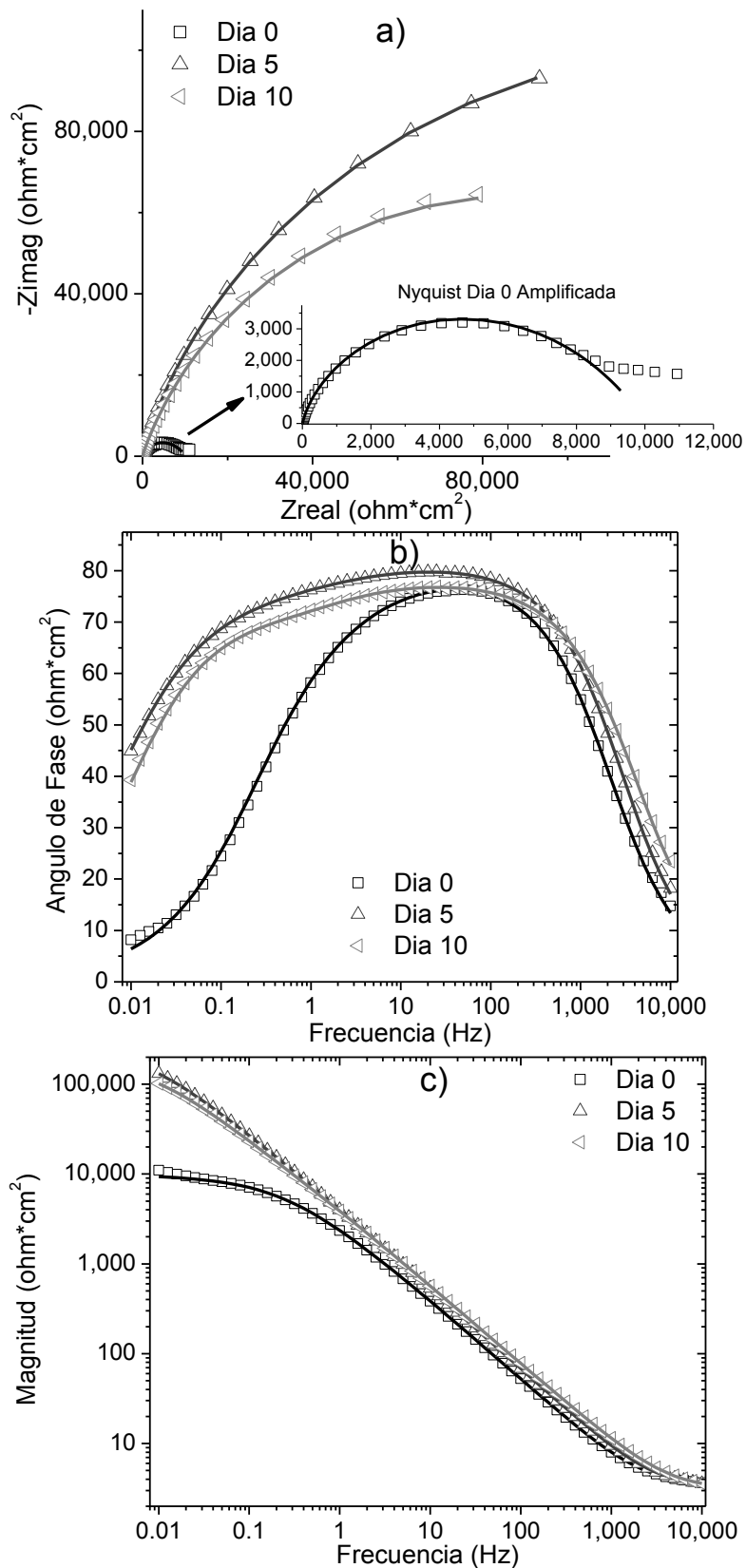


Figura 116. Diagramas de Bode y Nyquist a 40 °C para el Monel 400 en agua de mar. a) Diagramas de Nyquist, b) Diagramas de fase, c) Diagramas de magnitud.

La figura 115.a ilustra un claro aumento de la resistencia a la polarización del día 0 al día 5, después del día 5 la resistencia a la polarización parece disminuir un poco, ya que el semicírculo del día 10 parece tener un radio menor que el semicírculo del día 5. La figura 115.b muestra los diagramas de fase a temperatura ambiente, donde se puede observar la presencia de tres constantes de tiempo, una primera constante de tiempo ubicada a alta frecuencia (R_1 y CPE_1) arriba de los 1,000 Hz, una segunda constante de tiempo (R_2 y CPE_2) que parece centrarse alrededor de los 10 Hz, esta segunda constante de tiempo está centrada sobre el límite que separa la región de frecuencias bajas de la de frecuencias medias, también se observa la presencia de una tercera constante de tiempo (R_3 y CPE_3) que se encuentra debajo de 1 Hz.

Los diagramas de fase de la figura 115.b indican como la constante de tiempo a alta frecuencia (R_3 y CPE_3) inicia con valores de ángulo cercanos a los 70° y sin embargo en los días siguientes se tiene que estos valores se presentan por debajo de los 60° . Las otras dos constantes de tiempo ubicadas en las regiones de baja y media frecuencia tienen el comportamiento contrario, ya que tienden a adquirir valores de ángulo cada vez más grandes con el tiempo.

La figura 116.a muestra un incremento muy notorio de la resistencia a la polarización desde el día 0 hasta el día 5 de inmersión, del día 5 al día 10 parece haber una disminución de la resistencia a la polarización. El diagrama de Nyquist obtenido en el día 0 a 40°C , fue muy pequeño si se compara con los correspondientes diagramas de Nyquist obtenidos en los días 5 y 10 de inmersión, es por esa razón que fue necesario poner una imagen magnificada dentro de la figura 116.a. Esta imagen magnificada muestra más claramente el diagrama de Nyquist, donde se puede ver como a bajas frecuencias hubo fenómenos de adsorción y de difusión, que impidieron una mejor concordancia entre los datos experimentales y los ajustes hechos con el circuito equivalente.

El diagrama de Nyquist del día 0 a 40 °C es muy pequeño, ya que durante los dos primeros días de inmersión la capa pasiva no estaba totalmente formada a esta temperatura, mediante la figura 106 también se había observado este comportamiento. La figura 116.b muestra los diagramas de fase correspondientes a la temperatura de 40 °C. En el diagrama de fase correspondiente al día 0 no se ven muy claras las dos constantes de tiempo, sin embargo esto cambia con los diagramas de fase correspondientes a los días 5 y 10 de inmersión, en estos dos diagramas es más clara la existencia de dos constantes de tiempo. Una constante de tiempo (R_2 y CPE_2) se encuentra centrada entre 10 y 100 Hz y la otra constante de tiempo (R_3 y CPE_3) se encuentra debajo de 1 Hz.

En la figura 116.c se ve claramente que la resistencia a la polarización fue de aproximadamente 10,000 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ al inicio del experimento y después de ello se incrementó a más de 100,000 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ en los días que siguieron. Los diagramas de fase de la figura 116.b solo llegan hasta 10,000 Hz, porque el potencióstato no fue capaz de medir frecuencias más altas debido al mensaje de error "Vac too big".

La figura 117 muestra la evolución de la resistencia de la solución durante los 10 días de inmersión. En esta figura se observa como la R_s a temperatura ambiente es mayor que la R_s a 40 °C, lo cual se debe a la mayor movilidad iónica con el incremento de la temperatura. La corrosión de una serie de aleaciones Cu-Ni en agua de mar natural y en soluciones con cloruro de sodio ha sido reportada en previas investigaciones. Resultados contradictorios se han encontrado, mientras que algunos autores reportan que la electrodisolución de níquel es predominante, otros más han encontrado que la disolución de cobre depende mucho de la composición de la aleación [146-148].

Estos estudios también han encontrado que la velocidad de corrosión en las aleaciones Cu-Ni decrece rápidamente al incrementar el contenido de níquel, aunque el Monel 400 contiene cerca de 70% de níquel y es bien conocido por su resistencia a la corrosión, la realidad es que puede sufrir de corrosión por picaduras si es expuesto al agua de mar [146-148].

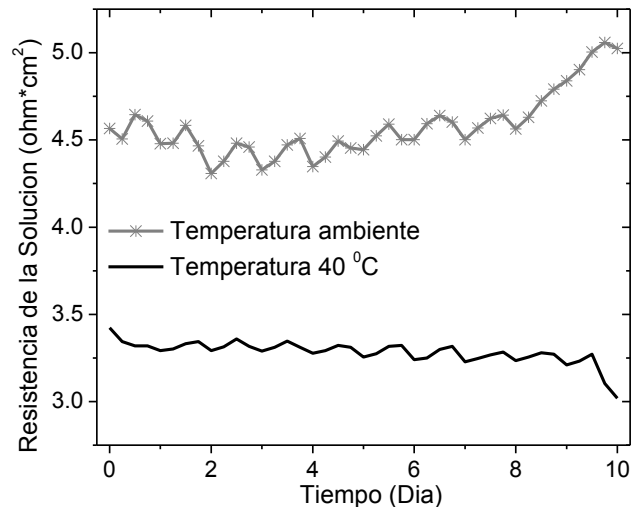


Figura 117. Evolución de la resistencia de la solución para el Monel 400 en agua de mar.

El-Sayed M. Sherif et al. realizó estudios con el Monel 400 en agua de mar natural del Golfo de Arabia y en soluciones de cloruro de sodio, sus resultados indicaron que la corrosión por picadura se debió a especies corrosivas como el Cl^- y a la disolución selectiva de níquel que condujo a la propagación de las picaduras ya formadas [146-148]. Este autor realizó estudios de impedancia electroquímica, el circuito equivalente que usó fue el de la figura 114 pero sin la presencia de R_1 y CPE_1 , el significado dado a los elementos de circuito fue el siguiente: R_s correspondería a la resistencia de la solución, R_2 correspondería a un capa de productos de corrosión y R_3 correspondería a una resistencia a la transferencia de carga en la superficie de la aleación [146-148].

Hay una gran cantidad de información concerniente a la corrosión de cobre en soluciones con cloruros, el contacto de cobre con la solución llena de cloruros

tiene el efecto de crear capas de productos de corrosión, algunas veces se menciona la presencia de capas porosas de Cu_2O , también se ha encontrado la presencia de capas de CuCl formadas posiblemente a partir de un intermediario como CuCl . Algunos autores han observado la presencia de una bicapa de productos de corrosión, con Cu_2O en la capa más interna y CuO en la capa más externa, en la capa externa de CuO también se pueden encontrar formas hidratadas [149, 150].

El circuito equivalente de la figura 114 ha sido ampliamente usado en la literatura para elucidar el significado de los datos obtenidos con EIE, sin embargo el significado físico atribuido a los diferentes componentes del circuito difiere de un autor a otro. Un grupo de autores asignan la primera combinación RC (R_1 y CPE_1) a una capacitancia de doble capa en paralelo con una resistencia a la transferencia de carga, otros más asignan esta combinación RC a la unión de la capacitancia del óxido en paralelo con la resistencia experimentada por los iones que viajan a través del óxido [149].

La opinión respecto a la segunda combinación RC (R_2 y CPE_2) también difiere, el primer grupo de investigadores ve una combinación de la transferencia de masa a través de la superficie del óxido y la resistencia de los poros, mientras que el segundo grupo asigna esta combinación RC a la unión de una doble capa con un paso de transferencia de carga. La tercera constante de tiempo representada por R_3 y CPE_3 no es observada por todos los autores y es normalmente relacionada con efectos difusivos que ocurren a muy bajas frecuencias, a veces esta constante de tiempo es sustituida por una impedancia de Warburg según sea el caso [149].

Antes de seguir analizando el circuito de la figura 114 es conveniente ver de nuevo la curva de polarización de la figura 105, en esta figura se ve muy clara la existencia de una capa pasiva que protege al Monel 400, la existencia de esta capa pasiva está indicada por la presencia de un potencial de picadura

en las curvas de polarización, si no hay una capa pasiva protegiendo al metal no puede haber potencial de picadura, ya que este potencial marca un punto en el cual la capa pasiva se rompe y se incrementa bruscamente la corriente anódica. Por lo menos estamos seguros de que el metal no está expuesto directamente a la solución, ya que la capa pasiva lo protege.

Se propone pues que el circuito de la figura 114 representa una tricapa de productos de corrosión que recubren al metal, la tercera constante de tiempo (R_3 y CPE_3) estaría relacionada con la capa pasiva que aísla al metal de la solución, esta tercera constante de tiempo se da a baja frecuencias, así que aquí también veríamos fenómenos de difusión y de adsorción, estos fenómenos se podrían contabilizar en el circuito de la figura 114 si insertáramos alguna impedancia de Warburg o una combinación de inductores, sin embargo no se consideró necesario porque los fenómenos de adsorción y de difusión aparecen marginalmente durante los dos primeros días de inmersión y después de ello casi desaparecieron. Un ejemplo claro de lo anterior es la figura 116.a, para el día 0 a 40 °C se ve como hay fenómenos de difusión y adsorción a baja frecuencia, pero en los días 5 y 10 a 40 °C se tiene que dichos fenómenos ya no son observables y los diagramas de Nyquist se ajustan muy bien al circuito equivalente.

Hay otra razón de peso para pensar que la tercera constante de tiempo corresponde a la capa pasiva y esta razón tiene que ver con la cantidad de resistencia que aporta cada una de las constantes de tiempo a la resistencia total, por ejemplo en el día 8.75 a temperatura ambiente se tuvieron los siguientes valores de resistencia: $R_s = 4.79 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$, $R_1 = 141.4 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$, $R_2 = 38,608 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$, $R_3 = 517,408 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$. La resistencia total en este caso fue igual a $556,162 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$, si R_3 es causada solamente por efectos difusivos entonces tendríamos una situación en la cual el 93% de la resistencia total del sistema se debe solo a efectos difusivos, lo anterior no es imposible y sin embargo suena muy anormal.

El valor correspondiente de R_p medido con un barrido de -10 a 10 mV de sobrepotencial, fue de 325,888 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$, este valor de R_p es muy cercano a R_3 , e indica la identidad de estas dos cantidades. Es por todo lo anterior que se decidió interpretar R_3 como la resistencia de la capa pasiva, siendo probable que un pequeño porcentaje del valor de R_3 esté relacionado con fenómenos difusivos, lo cual es muy distinto a decir que R_3 solo representa fenómenos difusivos. La primera constante de tiempo (R_1 y CPE_1) y la segunda constante de tiempo (R_2 y CPE_2) representarían capas porosas de productos de corrosión o alguna reacción REDOX que se da en la interface óxido-electrolito.

La figura 118 muestra la evolución de R_1 a temperatura ambiente y de R_2 a temperatura ambiente y a 40 °C. Los valores de R_2 a temperatura ambiente son altos, pero no son estables, a veces presentan valores arriba de los 100,000 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ y a veces presentan caídas que los acercan a 10,000 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$, lo anterior es una prueba más de que R_2 no corresponde a la capa pasiva que protege al metal, ya que esta capa al ser protectora debería de tener valores de resistencia mucho menos inestables. El valor promedio de R_2 a temperatura ambiente fue de 202,000 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ y el valor promedio de R_2 a 40 °C fue de 12,300 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$.

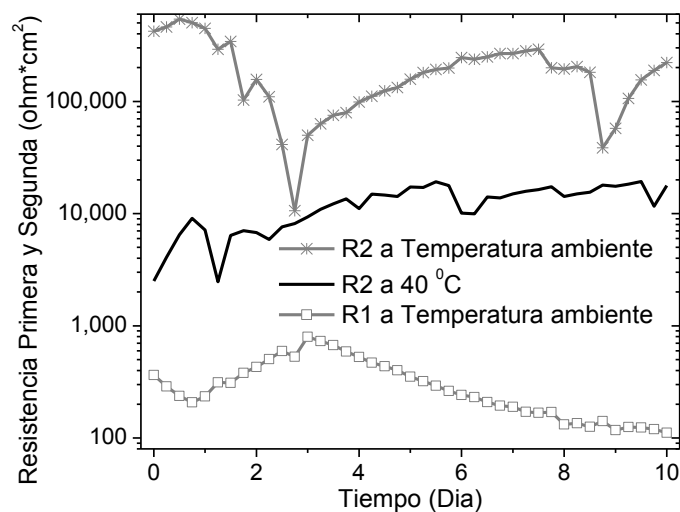


Figura 118. Evolución de R_1 y R_2 para el Monel 400 en agua de mar.

Así pues el incremento de la temperatura provoca una caída significativa en los valores de R_2 , una caída de más de un orden de magnitud, otra prueba más de que R_2 no corresponde a la capa pasiva que protege al metal. Los valores de R_1 fueron muy pequeños si se comparan con los de R_2 , el valor promedio de R_1 fue de $316 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$, R_1 corresponde a la constante de tiempo que aparece arriba de $1,000 \text{ Hz}$ a temperatura ambiente, esta constante de tiempo no aparece a $40 \text{ }^\circ\text{C}$, así que podemos suponer que se trata de hidróxidos que se disuelven rápidamente al entrar en contacto con el electrolito caliente, la pregunta surge si son hidróxidos de cobre, de níquel o de ambos elementos.

La respuesta a la naturaleza de R_1 nos la puede dar el SS-304 y el Incoloy 800. En el SS-304 la capa porosa compuesta en su mayoría por hidróxidos de hierro se descomponía rápidamente al incrementar la temperatura, en el Incoloy 800 se tuvo que esta capa porosa incrementaba su resistencia con el incremento de la temperatura debido a los hidróxidos de níquel. El Monel 400 no tiene hierro en su composición, así que los hidróxidos de esta aleación podrían ser hidróxidos de cobre y níquel, los hidróxidos de níquel parecen ser resistentes al cambio de temperatura, así que solo quedan los hidróxidos de cobre como los posibles constituyentes de R_1 , es probable que estos hidróxidos se fijen muy débilmente a la muestra.

La figura 119 muestra la evolución de R_3 para las dos temperaturas en estudio, se ve claramente como la capa pasiva no está bien formada durante los dos primeros días de inmersión a 40°C , pero después de estos dos días, los valores de R_3 a ambas temperaturas tienen un comportamiento relativamente estable. Es evidente que la resistencia de la capa pasiva disminuye con el aumento de la temperatura, pero para saber que tanto disminuye la resistencia es necesario determinar el valor promedio a ambas temperaturas, sin embargo este promedio no tomara en cuenta los dos primeros días de inmersión. El promedio de R_3 a temperatura ambiente fue de $994,000 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ y el valor

promedio de R_3 a $40\text{ }^\circ\text{C}$ fue de $235,000\text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$, de esta manera la velocidad de corrosión se multiplicó por 4 con el incremento de la temperatura.

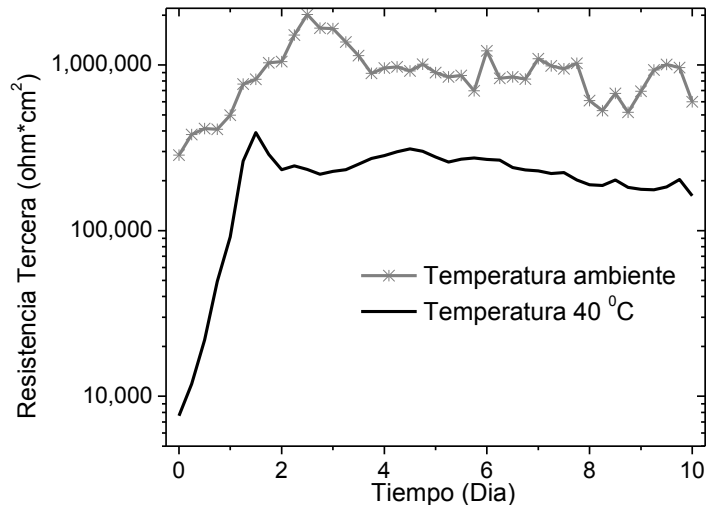


Figura 119. Evolución de R_3 para el Monel 400 en agua de mar.

Por lo anteriormente expuesto, queda claro que los materiales menos resistentes a los incrementos de temperatura son el Acero A-36 y el Monel 400, la capa pasiva del Monel 400 dista mucho de la resistencia a la temperatura que exhibe el óxido de cromo.

La figura 120 muestra la evolución de la capacitancia primera a temperatura ambiente del Monel 400. Los tres métodos muestran una tendencia ascendente, dicha tendencia implica un adelgazamiento de esta capa de productos de corrosión con el tiempo, el método que presenta los valores más altos de capacitancia es el primer método y el que da los valores más bajos es el tercer método.

La figura 121 muestra la evolución de la capacitancia segunda para las dos temperaturas en estudio. Alrededor del día 3 hay una importante caída de R_2 a temperatura ambiente, según la figura 118, esta caída debería de provocar en la figura 121 un importante incremento de C_2 a temperatura ambiente, esta correspondencia solo se da parcialmente con el tercer método, ya que el primer y segundo métodos presentan de hecho la tendencia contraria.

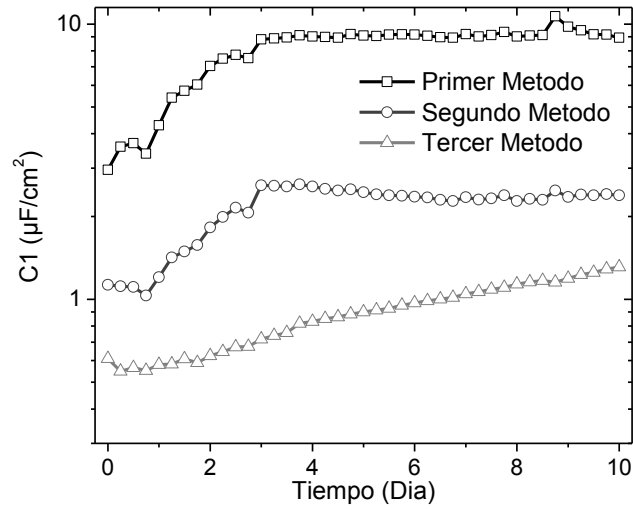


Figura 120. Evolución de C_1 para el Monel 400 a T ambiente.

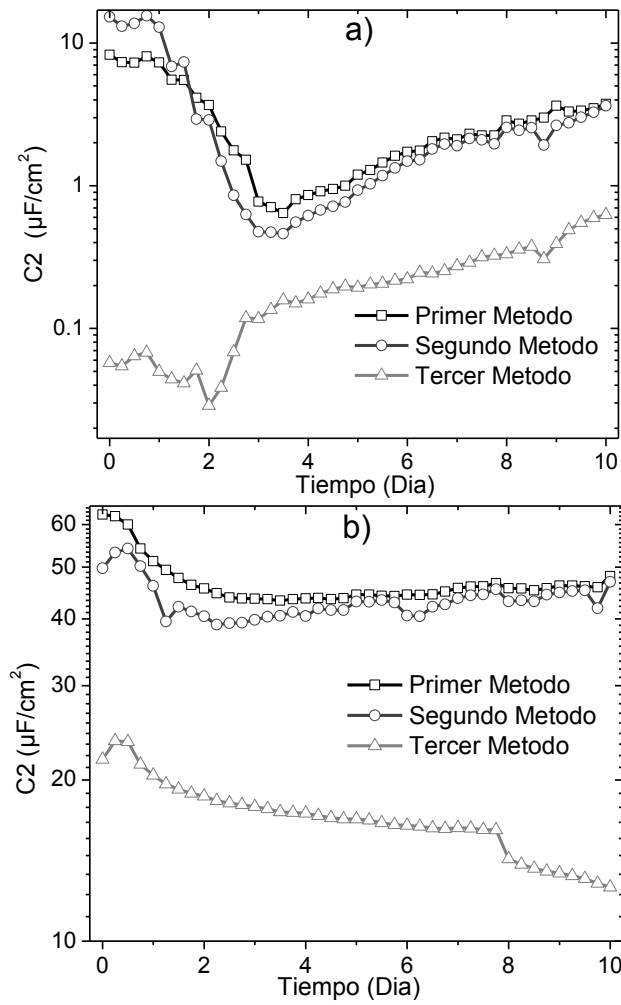


Figura 121. Evolución de C_2 para el Monel 400. a) temperatura ambiente, b) temperatura 40 °C.

El primer y el segundo métodos arrojaron valores muy similares de C_2 y a su vez el tercer método es el que da los valores más bajos de C_2 . La figura 122 muestra la evolución de la capacitancia tercera para las dos temperaturas en estudio, no se observa una buena concordancia entre la información presentada en la figura 119 y la información de la figura 122. La figura 119 muestra un rápido incremento del valor de R_3 a 40 °C durante los dos primeros días de inmersión, esto debería de provocar una disminución considerable de C_3 a 40 °C, esta disminución se da según el tercer método, pero inexplicablemente los valores de C_3 se incrementan y vuelven a tener valores iguales o incluso mayores que el presentado en el día 0, así pues la concordancia entre las dos figuras no es muy buena.

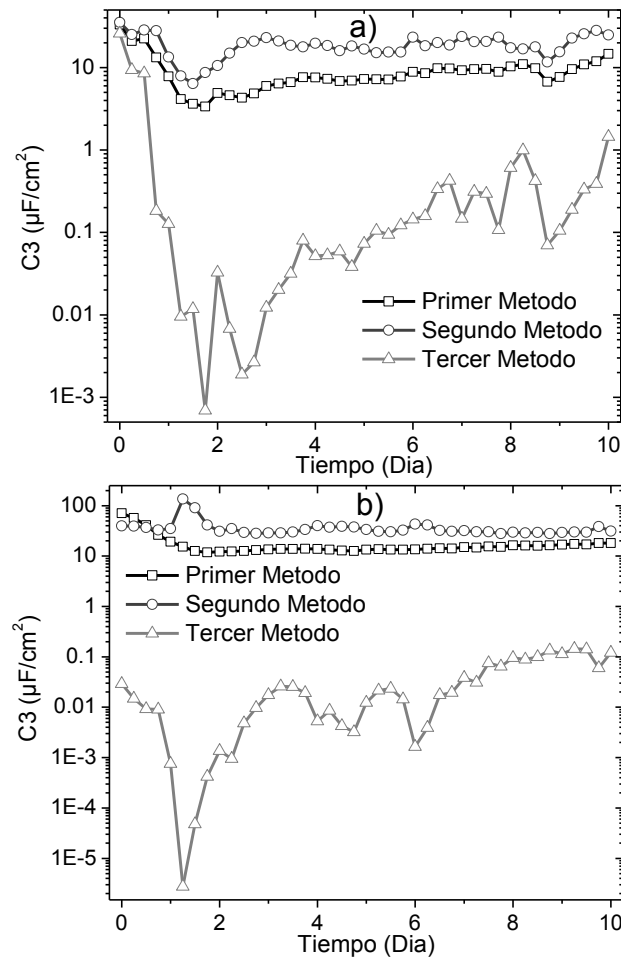


Figura 122. Evolución de C_3 para el Monel 400. a) temperatura ambiente, b) temperatura 40 °C.

Mediante el segundo método se presentan los valores más altos de C_3 , mientras que el tercer método presenta los valores más bajos. La tabla 22 muestra los valores promedio para C_1 , C_2 y C_3 ; estos valores promedio fueron obtenidos de la información presentada en las figuras 120, 121 y 122.

	Capacitancia primera a T ambiente ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	Capacitancia segunda ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)		Capacitancia tercera ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	
		T ambiente	T 40 °C	T ambiente	T 40 °C
1° método	8.06	2.94	46.7	9.25	17.9
2° método	2.15	3.47	43.3	19.2	37.1
3° método	.893	0.219	17	1.26	.0369

Tabla 22. Capacitancias promedio para el Monel 400.

Es claro que el aumento de la temperatura incrementa los valores promedio de capacitancia, esto indica una disminución en el espesor de las capas, solamente los valores promedio de C_3 obtenidos con el tercer método contradicen esto último, en este caso se nota una disminución en el valor promedio de C_3 al aumentar la temperatura, esto se corresponde en teoría con un incremento del espesor, lo anterior no es creíble según lo discutido anteriormente y no queda más que decir que los métodos para convertir elementos de fase constante en capacitancias son ineficaces.

La figura 123 muestra la evolución de n_1 a temperatura ambiente y de n_2 y n_3 a ambas temperaturas. Los valores de n que tuvieron los cambios más relevantes fueron los de n_2 y n_3 a temperatura ambiente, n_2 tiene un notorio incremento en sus valores y n_3 tiene una marcada disminución, por otra parte los valores de n más estables fueron los de n_2 a 40 °C. La figura 124 muestra la evolución del espesor para C_1 , a su vez las figuras 125 y 126 muestran la evolución del espesor para C_2 y C_3 respectivamente. Los espesores fueron obtenidos usando la ecuación 26 en combinación con una constante dieléctrica igual a 12 [151].

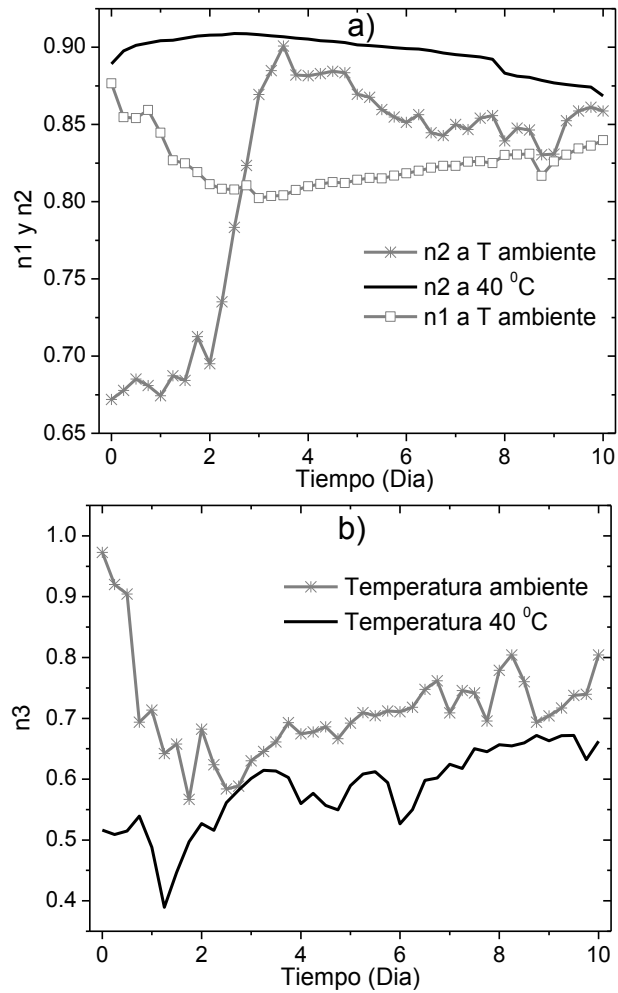


Figura 123. Evolución de n_1 a temperatura ambiente y de n_2 y n_3 a ambas temperaturas para el Monel 400. a) evolución de n_1 y n_2 , b) evolución de n_3 .

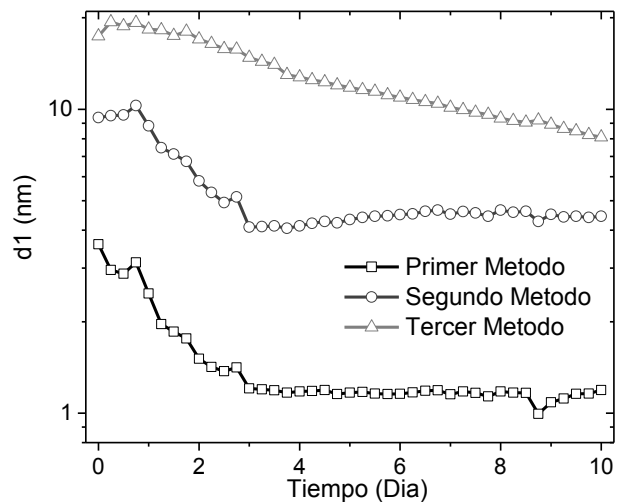


Figura 124. Evolución del espesor de C1 a temperatura ambiente para el Monel 400.

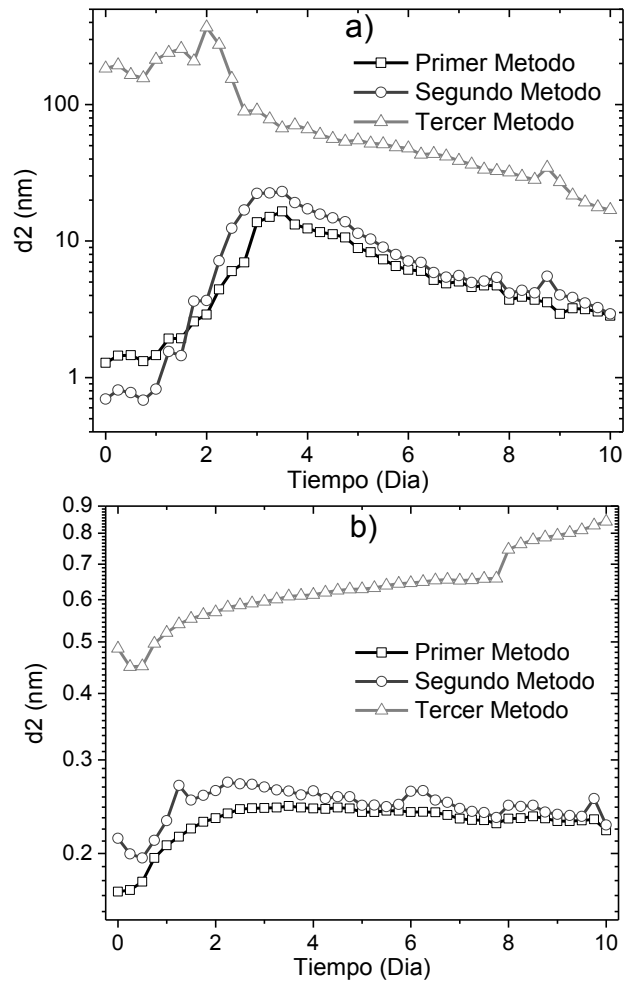


Figura 125. Evolución del espesor de C2 en el Monel 400. a) temperatura ambiente, b) temperatura 40 °C.

En las figuras 124, 125 y 126 puede verse como los mayores valores de espesor fueron obtenidos con el tercer método, la figura 126.b muestra los valores de espesor para C₃ a 40 °C, los valores obtenidos con el tercer método en la figura 126.b resultaron inexplicablemente altos, una prueba de ello es el valor obtenido en el día 1.25 que se acercó a 4 mm (4×10^6 nm). Es pues claro que valores de 4 mm de espesor son imposibles, ya que las muestras no se corroyeran lo suficiente como para tener una capa con un espesor tan grueso, ni siquiera los productos de corrosión del acero A-36 alcanzaron este espesor, esto es más es un error de la fórmula propuesta por Brug et al. que una realidad física.

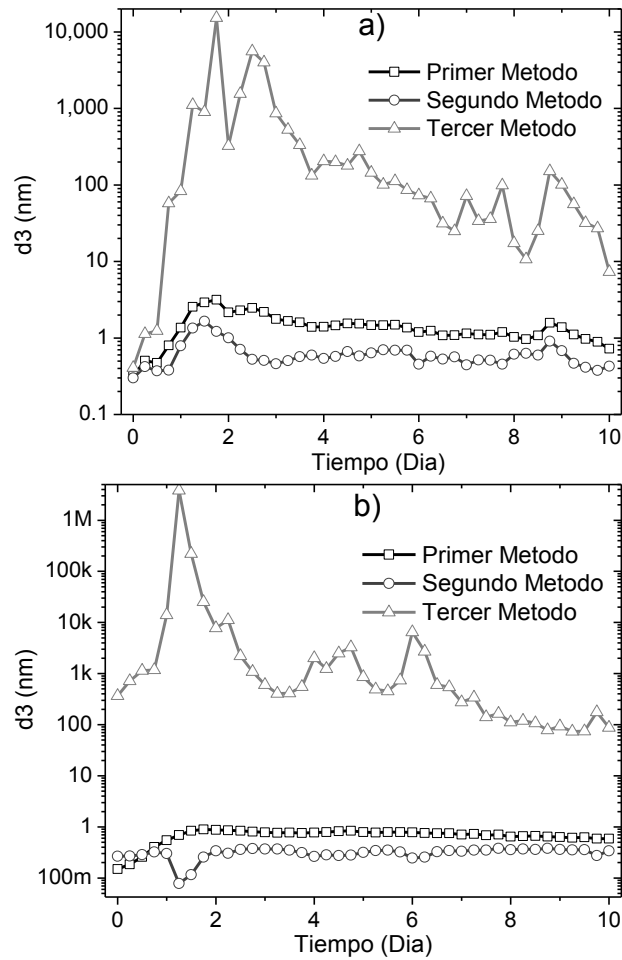


Figura 126. Evolución del espesor de C3 en el Monel 400. a) temperatura ambiente, b) temperatura 40 °C.

La tabla 23 muestra los espesores promedio para C₁ a temperatura ambiente y C₂ y C₃ a ambas temperaturas, estos promedios fueron obtenidos usando los datos de las figuras 124, 125 y 126. Se ve claramente como el incremento de la temperatura disminuye el espesor de las capas, con la única excepción de los espesores promedio de C₃ obtenidos con el tercer método, donde se ve un gran incremento del espesor a 40 °C, desde 806 nm hasta 102,000 nm. En general los espesores promedio obtenidos para C₂ y C₃ a 40 °C no son congruentes, ya que resultan muy pequeños o muy grandes. Los espesores promedio para C₁, C₂ y C₃ a temperatura ambiente son más congruentes y aun así pueden ser criticados.

	Espesor de la capacitancia primera a T ambiente (nm)	Espesor de la capacitancia segunda (nm)		Espesor de la capacitancia tercera (nm)	
		T ambiente	T 40 °C	T ambiente	T 40 °C
Primer método	1.46	5.86	0.229	1.42	0.691
Segundo método	5.31	7.81	0.247	0.625	0.314
Tercer método	12.8	92.8	0.639	806	102,000

Tabla 23. Espesores promedio de las capacitancias para el Monel 400.

4.4.7 Una comparación de técnicas electroquímicas para el Monel 400.

La figura 127 muestra la evolución de R_p , $R_{p, EIE}$ y R_n a temperatura ambiente para el Monel 400, a su vez la figura 128 muestra la evolución de los mismos tres parámetros pero a 40 °C. $R_{p, EIE}$ es igual a $R_s+R_1+R_2+R_3$ para la temperatura ambiente, a su vez $R_{p, EIE}$ es igual a $R_s+R_2+R_3$ para la temperatura de 40 °C. R_p , $R_{p, EIE}$ y R_n tienen una clara tendencia ascendente durante los dos primeros días de inmersión a 40 °C, en los 8 días restantes se observa como R_p y $R_{p, EIE}$ tienen un comportamiento muy estable y R_n tiene un comportamiento inestable.

Los datos de R_p y $R_{p, EIE}$ tienen un comportamiento muy estable a temperatura ambiente, mientras que R_n a temperatura ambiente tiene un comportamiento inestable. A ambas temperaturas, R_p tiene valores más pequeños que $R_{p, EIE}$, esto es esperable ya que $R_{p, EIE}$ es el límite de baja frecuencia de la impedancia y R_p es en teoría dependiente de la velocidad de barrido aplicada. R_n presenta valores más pequeños que R_p y $R_{p, EIE}$ a ambas temperaturas. Las Figuras 127 y 128 demuestran que el Monel 400 y su capa pasiva son muy sensibles a los cambios de temperatura.

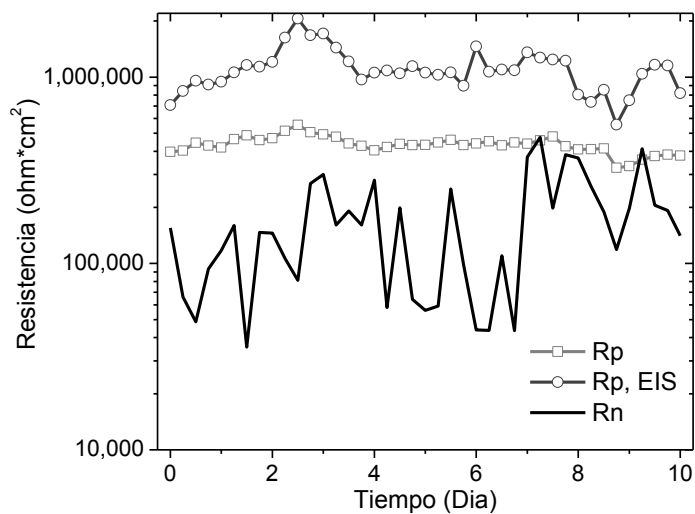


Figura 127. Evolución de R_p , $R_{p, EIS}$ y R_n a temperatura ambiente para el Monel 400 en agua de mar.

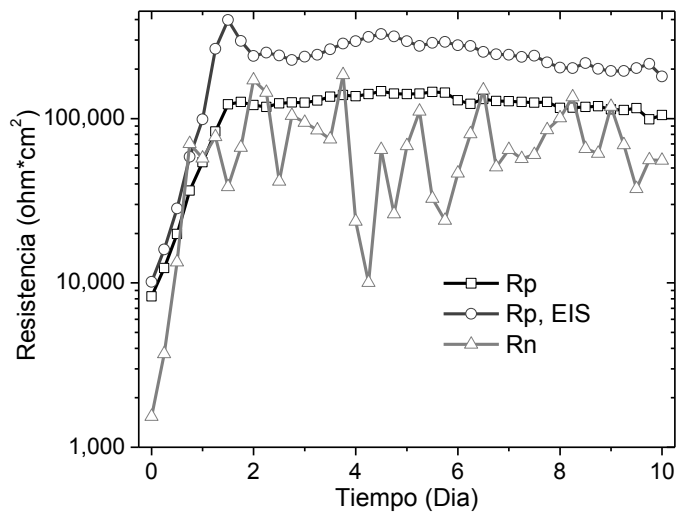


Figura 128. Evolución de R_p , $R_{p, EIS}$ y R_n a 40°C para el Monel 400 en agua de mar.

4.5 Comparación entre las 4 aleaciones.

4.5.1 Curvas de Polarización para las 4 aleaciones.

Las figuras 129 y 130 muestran las curvas de polarización obtenidas de las 4 aleaciones en estudio, la figura 129 muestra las curvas a temperatura ambiente y la figura 130 muestra las curvas a 40 °C. La intensidad de corriente en las curvas de polarización está dada en mA/cm^2 y el potencial electroquímico está dado en mV con respecto a un electrodo de calomel saturado (SCE). A su vez la tabla 24 muestra un resumen de los datos más importantes obtenidos con estas curvas de polarización, dicha tabla presenta la velocidad de corrosión (I_{corr}) en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y el potencial de corrosión (E_{corr}) en mV vs. SCE.

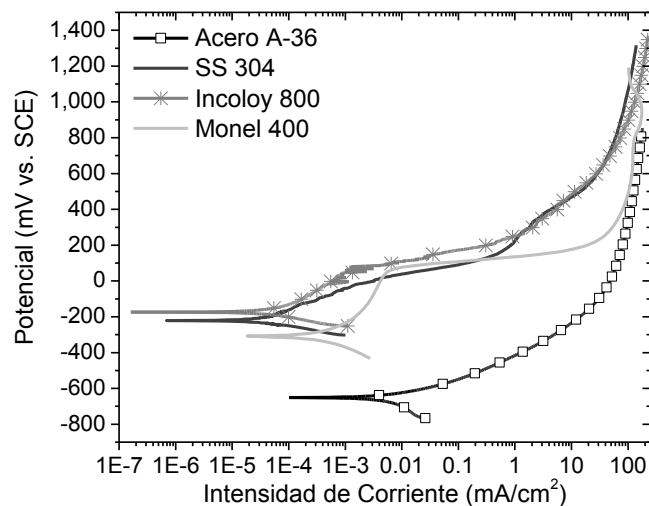


Figura 129. Curvas de Polarización de las 4 aleaciones a Temperatura Ambiente.

Los potenciales de corrosión más activos correspondieron al Acero A-36, mientras que los potenciales de corrosión más nobles correspondieron al Incoloy 800. Se observa que los potenciales de corrosión son más nobles a 40 °C que a temperatura ambiente, la única excepción son los potenciales de

corrosión del SS-304, aquí el potencial de corrosión se vuelve más activo al incrementar la temperatura.

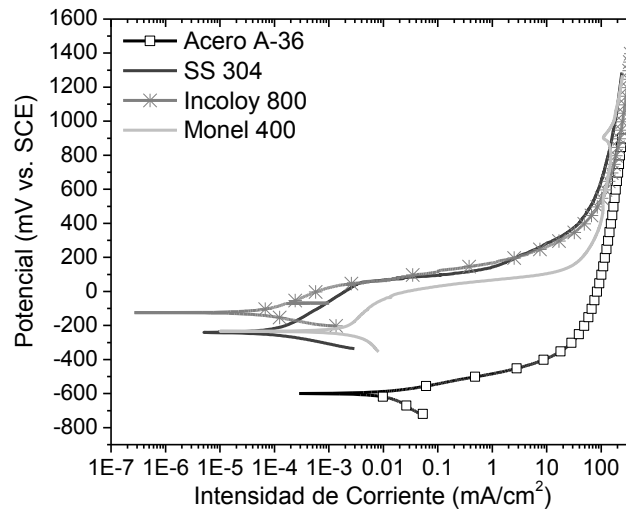


Figura 130. Curvas de Polarización de las 4 aleaciones a 40 °C.

	<i>I_{corr}</i> ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)		<i>E_{corr}</i> (mV vs. SCE)	
	<i>T ambiente</i>	<i>T 40 °C</i>	<i>T ambiente</i>	<i>T 40 °C</i>
Acero A-36	5	10	-650	-600
SS-304	0.04	0.089	-221.3	-240.8
Incoloy 800	0.04	0.05	-173.8	-124.5
Monel 400	.224	1.71	-307.6	-234

Tabla 24. Datos obtenidos de las curvas de polarización: velocidades de corrosión (I_{corr}) y potenciales de corrosión (E_{corr}).

Las velocidades de corrosión más altas corresponden al Acero A-36 y las más bajas corresponden al SS-304 y al Incoloy 800, a temperatura ambiente se tiene que la velocidad de corrosión del Acero A-36 es 125 veces la velocidad de corrosión experimentada por el SS-304 y el Incoloy 800. Llama la atención la gran resistencia que tiene el Incoloy 800 al aumento de la temperatura, ya que este aumento solo provocó un incremento del 25% en la velocidad de corrosión.

Lo contrario se puede decir del Monel 400, el cual fue el menos resistente al aumento de la temperatura, incluso menos que el Acero A-36, por ejemplo el aumento de la temperatura provocó que el Monel 400 multiplicara casi por 8 su velocidad de corrosión, mientras que el aumento de la temperatura solo

multiplicó por 2 la velocidad de corrosión del Acero A-36. Sin embargo aún con este inconveniente se tiene que el Monel 400 es más resistente a la corrosión que el Acero A-36.

4.5.2 Mediciones de Resistencia a la Polarización para las 4 aleaciones.

Las figuras 131 y 132 muestran la evolución de la resistencia a la polarización (R_p) para las 4 aleaciones estudiadas. La figura 131 muestra los datos a temperatura ambiente y la figura 132 muestra los datos a 40 °C. A su vez la Tabla 25 muestra los valores de R_p promedio para las 4 aleaciones expuestas a las dos temperaturas. Es claro que los valores más bajos de R_p correspondieron al Acero-36 y los más altos correspondieron al SS-304 y al Incoloy 800, la R_p promedio del Incoloy 800 o del SS-304 es más de 200 veces la R_p promedio del Acero A-36. A temperatura ambiente, la R_p promedio del Monel 400 es casi igual a la R_p promedio del SS-304 o del Incoloy 800, sin embargo a 40 °C se tiene que el Monel 400 tiene una importante disminución en su R_p promedio, disminuyendo su valor en casi un 75%.

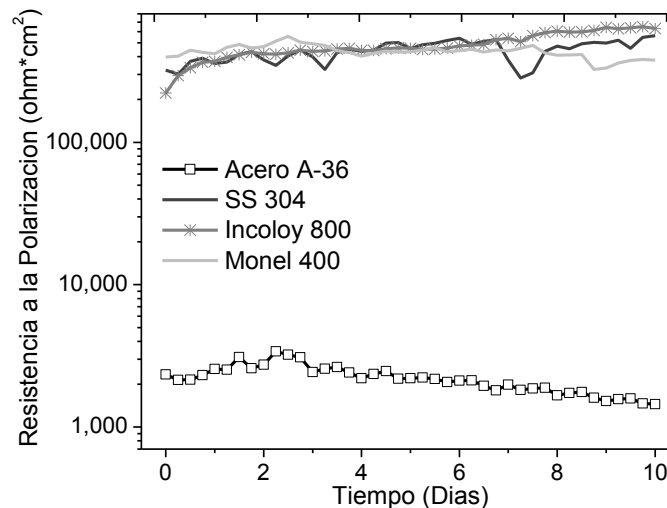


Figura 131. Evolución de los valores de R_p para las 4 aleaciones a Temperatura Ambiente.

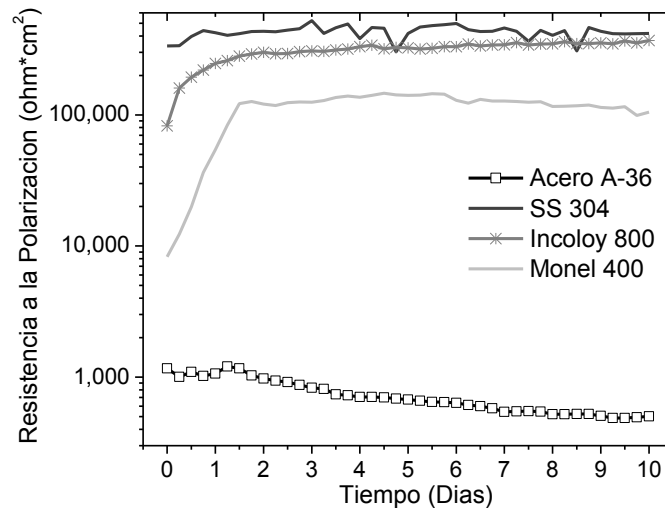


Figura 132. Evolución de los valores de R_p para las 4 aleaciones a 40 °C.

	<i>T ambiente</i> (ohm*cm ²)	<i>T 40 °C</i> (ohm*cm ²)
Acero A-36	2,197	736
SS-304	438,105	427,535
Incoloy 800	480,663	310,311
Monel 400	434,512	113,344

Tabla 25. Resistencias a la polarización promedio para las 4 aleaciones en estudio.

Según los datos de la Tabla 25, el Incoloy 800 fue más sensible al cambio de temperatura que el SS-304, lo anterior contradice los datos de la tabla 24, sin embargo no hay que olvidar, que la mejor manera de calcular un valor correcto de R_p es tomando el límite de baja frecuencia de la impedancia electroquímica, dicho límite será más grande que los valores dados en la Tabla 25 y entonces se aclarará cuál de los dos metales es el más resistente al cambio de temperatura.

4.5.3 Mediciones de Ruido Electroquímico para las 4 aleaciones.

La figura 133 muestra la evolución de E_{coup} para las 4 aleaciones en estudio, arriba se muestran los datos obtenidos a temperatura ambiente y abajo se muestran los datos obtenidos a 40 °C. A su vez la figura 134 muestra la evolución de I_{coup} para las 4 aleaciones, donde también arriba se muestran los datos obtenidos a temperatura ambiente y abajo se muestran los datos obtenidos a 40 °C, los valores de I_{coup} están en nA.

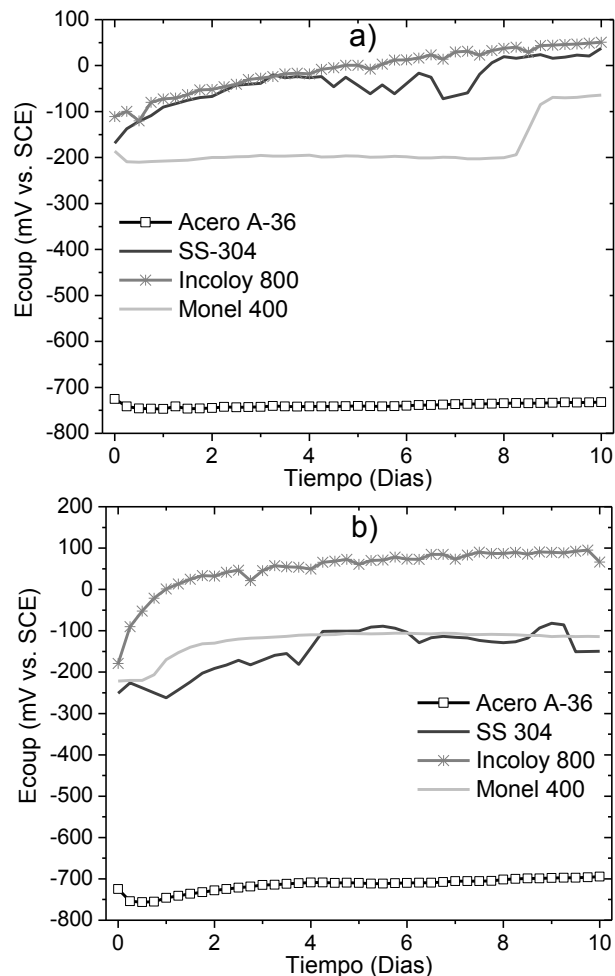


Figura 133. Evolución de E_{coup} para las 4 aleaciones. a) Temperatura ambiente, b) Temperatura 40 °C.

De la figura 133 puede verse como los potenciales de acoplamiento más nobles correspondieron al Incoloy 800, mientras que los potenciales de acoplamiento más activos correspondieron al Acero A-36. A temperatura ambiente, los valores del Incoloy 800 y del SS-304 son muy similares, sin embargo al subir la temperatura, los valores del SS-304 se vuelven más activos y se acercan a los del Monel 400. A ambas temperaturas se ve una tendencia ascendente en los valores E_{coup} , a temperatura ambiente esta tendencia ascendente es especialmente visible para el SS-304 y el Incoloy 800. A 40 °C se presentó una tendencia ascendente, la cual fue más visible durante los primeros tres días de inmersión.

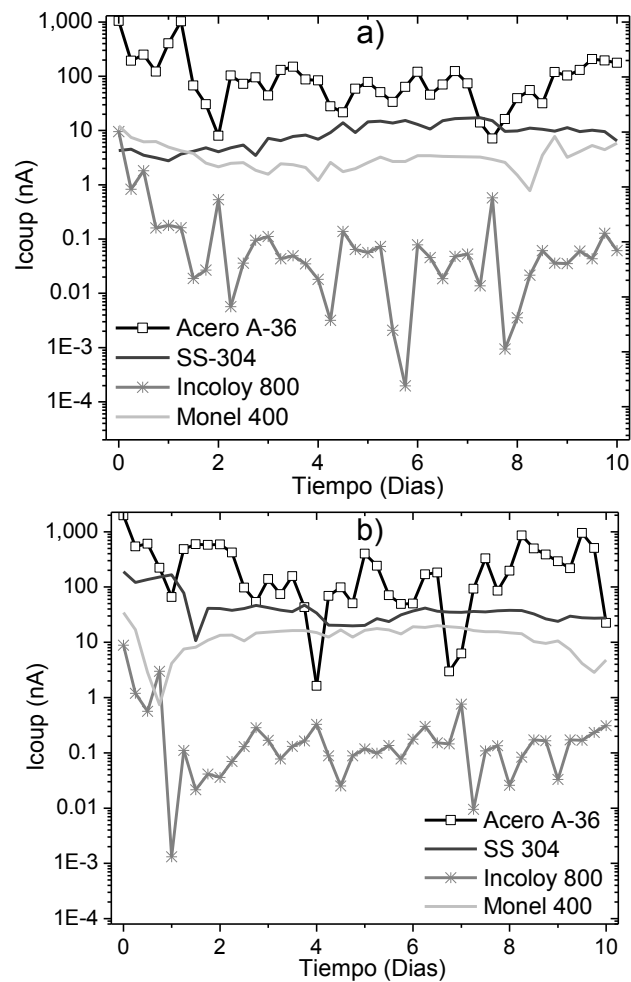


Figura 134. Evolución de I_{coup} para las 4 aleaciones. a) Temperatura ambiente, b) Temperatura 40 °C.

La figura 134 muestra como los valores de I_{coup} más altos se obtuvieron con el Acero A-36, mientras que los valores más bajos se obtuvieron con el Incoloy 800. El eje vertical de la figura 134 está en unidades logarítmicas, debido a la gran diferencia que existe en los valores de I_{coup} de acuerdo a la aleación. Según la figura 134, los valores de I_{coup} para el Monel 400 son más bajos que los del SS-304, esto podría deberse a la mayor área superficial de las muestras de SS-304.

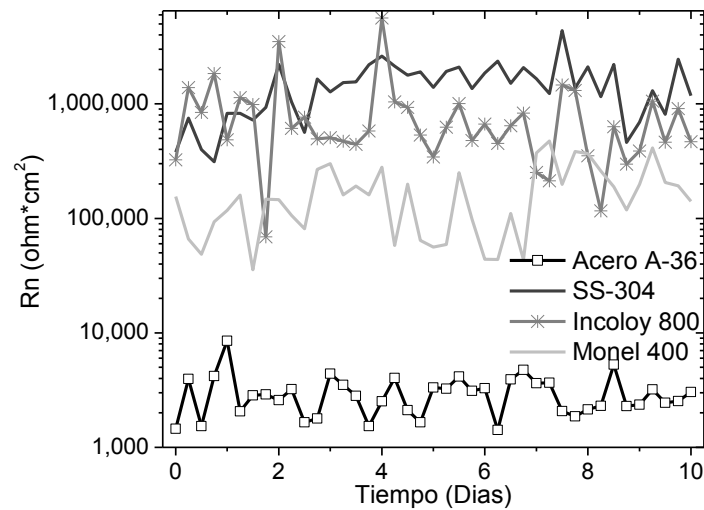


Figura 135. Evolución de R_n para las 4 aleaciones a temperatura ambiente.

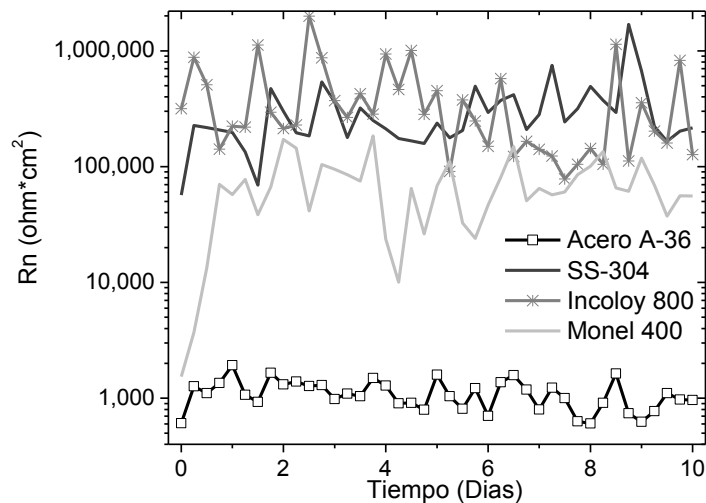


Figura 136. Evolución de R_n para las 4 aleaciones a 40 °C.

Las figuras 135 y 136 muestran la evolución de la resistencia de ruido a temperatura ambiente y a 40 °C respectivamente, a su vez la Tabla 26 muestra

los valores promedio de R_n obtenidos para los 4 materiales a ambas temperaturas. Según la tabla 26 a temperatura ambiente los valores más altos de R_n correspondieron al SS-304, mientras que a 40 °C los valores más altos R_n se dieron en el Incoloy 800.

	<i>T ambiente</i> <i>(ohm*cm²)</i>	<i>T 40 °C</i> <i>(ohm*cm²)</i>
Acero A-36	3,010	1,103
SS-304	1,492,644	315,659
Incoloy 800	866,897	410,813
Monel 400	172,163	70,312

Tabla 26. Resistencias de ruido promedio para las 4 aleaciones en estudio.

En la Tabla 26, los valores más bajos de R_n corresponden al Acero A-36, los valores de R_n del Monel 400 también son bajos si se comparan con los valores del SS-304 y del Incoloy 800. Las figuras 137 y 138 muestran la evolución de la resistencia de ruido espectral a temperatura ambiente y a 40 °C respectivamente, a su vez la Tabla 27 muestra los valores promedio de R_{sn}^0 a ambas temperaturas.

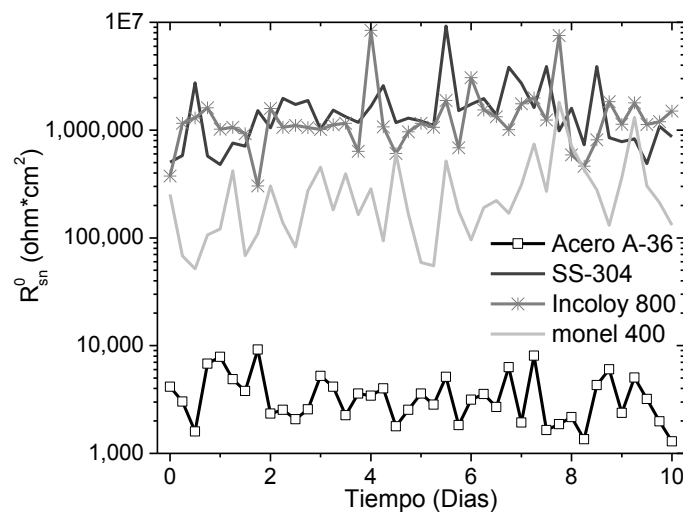


Figura 137. Evolución de R_{sn}^0 para las 4 aleaciones a temperatura ambiente.

Según la Tabla 27, a temperatura ambiente el SS-304 es el más resistente a la corrosión, seguido de cerca por el Incoloy 800 con una diferencia despreciable, sin embargo al aumentar la temperatura el Incoloy 800 muestra

un mejor desempeño en comparación con los otros 3 materiales. Debe de decirse que los datos de ruido electroquímico tienen un comportamiento muy errático y las anteriores conclusiones se deben de tomar con mucho cuidado, los datos de EIE que se presentan a continuación son mucho más confiables, pues estos reflejan en forma más fidedigna la resistencia a la corrosión de cada material, al menos la resistencia a la corrosión uniforme.

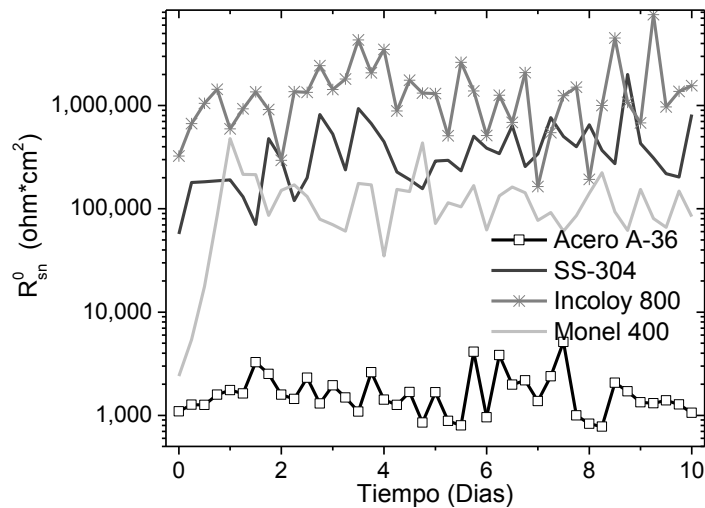


Figura 138. Evolución de R_{sn}^0 para las 4 aleaciones a 40 °C.

	<i>T ambiente</i> (ohm*cm ²)	<i>T 40 °C</i> (ohm*cm ²)
Acero A-36	3,614	1,742
SS-304	1,671,624	403,259
Incoloy 800	1,518,758	1,526,903
Monel 400	312,984	127,193

Tabla 27. Resistencias de ruido espectral promedio para las 4 aleaciones en estudio.

4.5.4 Mediciones de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica para las 4 aleaciones.

Para ajustar los datos de EIE del acero A-36 se usó el circuito equivalente de la figura 36, en donde se tenía que R_2 representaba una resistencia a la transferencia de carga relacionada con la disolución del metal. A su vez los datos de EIE del SS-304 y del Incoloy 800, se ajustaron usando el Modelo B de la figura 65, en el cual R_2 representaba la resistencia de la capa compacta de óxido de cromo, esta resistencia es inversamente proporcional a la disolución que sufre la capa compacta en presencia del electrolito [152], para que la capa pasiva se regenere, es necesaria la liberación de cationes metálicos por parte del metal, así que R_2 también indica la velocidad de corrosión del mismo metal.

Para los datos de EIE del Monel 400 se usó el circuito equivalente de la figura 114, en este circuito se tiene que R_3 representa la resistencia de la capa compacta, así pues las figuras 139 y 140 muestran la evolución de R_2 y R_3 a temperatura ambiente y a 40 °C respectivamente. R_2 es graficada para el Acero A-36, el SS-304 y el Incoloy 800. A su vez se tiene que R_3 es graficada para el Monel 400. Estas dos gráficas resumen de manera más confiable la resistencia a la corrosión exhibida por las 4 aleaciones, su importancia es por tanto grande y permite comparar que tan correctos fueron los datos obtenidos con las anteriores técnicas electroquímicas.

La Tabla 28 muestra los valores promedio de R_2 y R_3 obtenidos para las 4 aleaciones en estudio, en general se aprecia el mejor desempeño a la corrosión del Incoloy 800 a ambas temperaturas, el segundo lugar en desempeño lo obtiene el SS-304, el cual también presentó valores altos de resistencia. El Incoloy 800 y el SS-304 comparten algo en común y es que el aumento de la temperatura casi no afecta sus valores de resistencia, la

corrosión de estos dos materiales es técnicamente la misma a 25 °C o a 40 °C, la diferencia es muy pequeña.

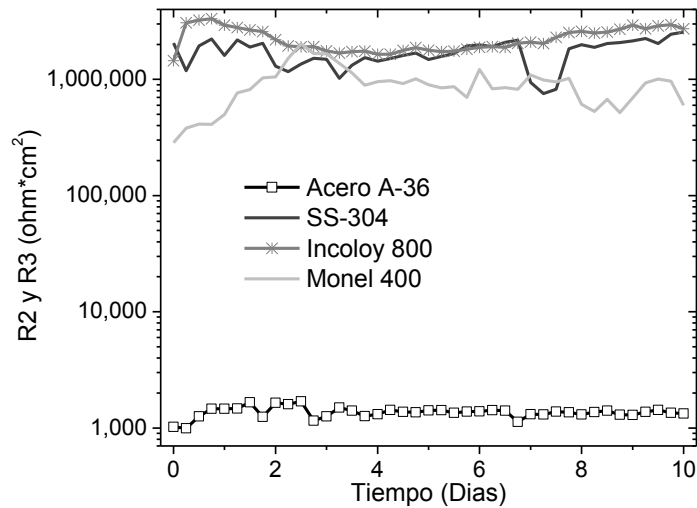


Figura 139. Evolución de R2 y R3 para las 4 aleaciones a Temperatura ambiente

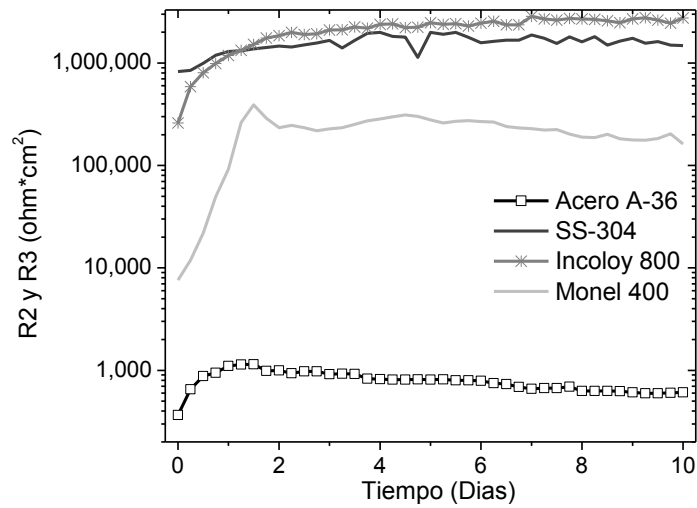


Figura 140. Evolución de R2 y R3 para las 4 aleaciones a 40 °C.

	T ambiente (ohm*cm²)	T 40 °C (ohm*cm²)
Acero A-36	1,366	789
SS-304	1,723,990	1,570,783
Incoloy 800	2,248,821	2,146,106
Monel 400	912,040	216,428

Tabla 28. R2 y R3 promedio para las 4 aleaciones a ambas temperaturas.

Sin embargo la situación es diferente para el Acero A-36 y el Monel 400, los cuales si presentaron un incremento importante de la velocidad de corrosión con la temperatura, el Acero A-36 casi reduce a la mitad su resistencia con el aumento de la temperatura, mientras que el Monel 400 reduce su resistencia a aproximadamente la cuarta parte con el incremento de la temperatura.

De los 4 materiales el que tiene menos resistencia a la corrosión es el Acero A-36, tan es así que el Incoloy 800 es 1600 veces más resistente a la corrosión que el Acero A-36 a temperatura ambiente. Los datos de la Tabla 28 son un buen indicador de la resistencia a la corrosión uniforme y son menos confiables para indicar la resistencia a la corrosión localizada, es esperable que si la resistencia (R_2 o R_3) del metal es alta, eso ayuda a evitar la formación de picaduras y hendiduras, sin embargo esto no tiene qué ser así necesariamente.

En experimentos con agua de mar real se ha encontrado que las muestras de SS-304 sufren de corrosión por picaduras y por eso en aplicaciones marinas se prefiere muchas veces el Monel 400. En los resultados mostrados en esta tesis no se observó una mejor resistencia del Monel 400 a la corrosión por picaduras en comparación con el SS-304 y el Incoloy 800, pero hay que considerar que el agua de mar sintética que se usó en los experimentos carece de los microorganismos y de la fauna marina que se presenta en el agua de mar natural.

La figura 141 muestra la evolución de $R_{p, EIE}$ a temperatura ambiente para las 4 aleaciones en estudio, a su vez la figura 142 muestra la información correspondiente a la temperatura de 40 °C. $R_{p, EIE}$ es el límite de baja frecuencia de la impedancia electroquímica, este valor es por tanto igual a la suma de todas las resistencias, incluyendo R_s , R_1 , R_2 y R_3 (R_3 solo aplica al Monel 400).

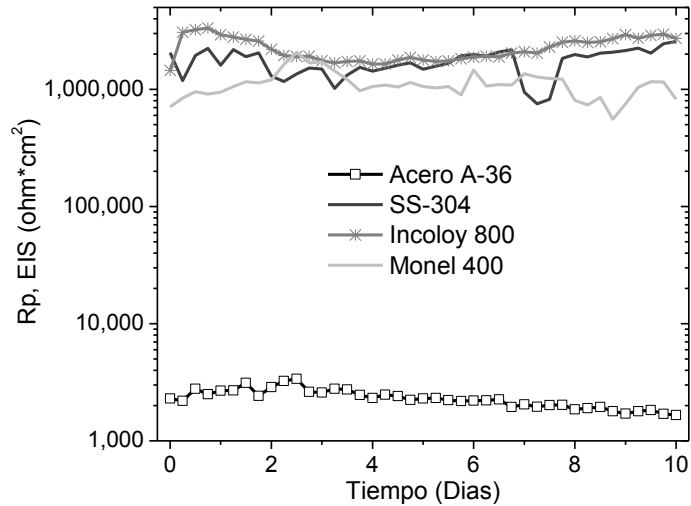


Figura 141. Evolución de $R_{p, EIE}$ para las 4 aleaciones a temperatura ambiente.

A su vez la tabla 29 muestra los valores promedio de $R_{p, EIE}$ para las 4 aleaciones a ambas temperaturas, los valores de la tabla 29 son muy parecidos a los de la tabla 28, lo anterior se debe a que casi toda la impedancia de los sistemas se debió a la contribución de R_2 o R_3 según sea el caso. Solamente en el caso del acero A-36 a temperatura ambiente se nota una diferencia un poco más marcada entre el valor promedio de R_2 y $R_{p, EIE}$, pero fuera de eso los demás valores de las tablas 28 y 29 son muy cercanos, ya que no hay diferencias de orden de magnitud apreciables.

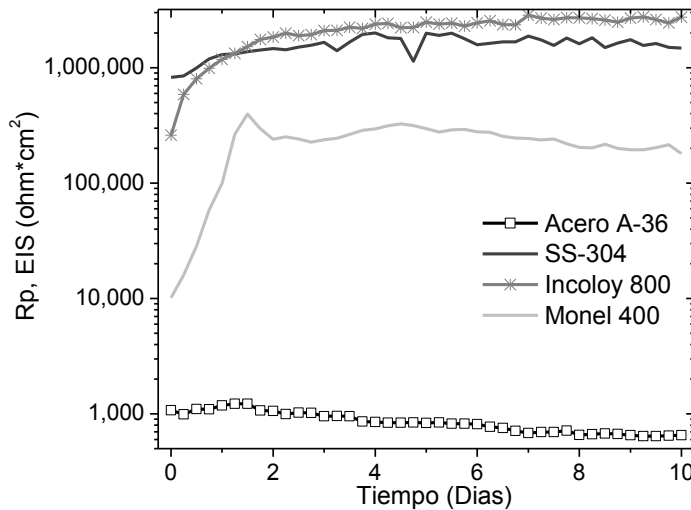


Figura 142. Evolución de $R_{p, EIE}$ para las 4 aleaciones a 40 °C.

	T ambiente (ohm*cm²)	T 40 °C (ohm*cm²)
Acero A-36	2310	859
SS-304	1,725,067	1,570,910
Incoloy 800	2,248,854	2,146,256
Monel 400	1,114,536	228,769

Tabla 29. Valores de R_p , EIE promedio para las 4 aleaciones a ambas temperaturas.

De nuevo se hace patente en la Tabla 29 la gran resistencia del Incoloy 800 y la poca capacidad del Monel 400 para soportar el aumento de la temperatura, ya que este aumento fue de solo 15 °C. El desempeño del Monel 400 es superior al del Acero A-36, pero este desempeño es pobre si se compara con los desempeños del SS-304 y del Incoloy 800.

Por último, se mencionará que las mediciones de velocidad de corrosión en agua de mar sintética salen más bajas que las velocidades de corrosión obtenidas en agua de mar natural, esta diferencia a veces puede ser tan marcada, que la velocidad de corrosión para aceros inoxidable en agua de mar natural puede ser hasta 10 veces la medida en sistemas con agua de mar sintética [153]. Lo anterior se debe en gran medida a contaminantes, movimiento continuo del agua, flora y fauna marina, etc. Por otro lado el pH del agua de mar se vuelve cada vez más ácido debido a la contaminación y al aumento del CO₂ en la atmosfera, cerca de los muelles y los puertos donde la actividad humana es constante es esperable encontrar valores de pH más ácidos [154].

4.5.5 Cómo convertir un CPE en una capacitancia efectiva.

A lo largo de esta tesis se demostró los problemas que implica usar las ecuaciones de F. Mansfeld y Brug et al. para convertir un CPE en una capacitancia efectiva, se ha llegado a decir que tales ecuaciones no funcionan, ya que las capacitancias obtenidas dan resultados de espesor muy pequeños o muy grandes. En gran medida, tal vez el problema de estas fórmulas es que son muy sencillas y no se adecuan a la realidad, si nos imaginamos un metal cubierto con una capa pasiva y compacta, es claro que la resistividad de esta capa no es igual en la interface metal-capas que en la interface capa-solución, dicho de otra manera la resistividad eléctrica sería una función de la posición dentro de la capa.

Si tenemos una o dos capas porosas encima de la capa compacta, también tendríamos que considerar como varía la resistividad como función de la posición en estas capas porosas, si a lo anterior sumamos que la constante dieléctrica puede no ser constante dentro de las capas o de una capa a otra, se presenta entonces una situación complicada que solo se puede resolver con simulaciones por computadora, y las ecuaciones de F. Mansfeld y Brug et al. tendrían poca utilidad. Sin embargo un tratamiento más profundo de cómo resolver teórica y computacionalmente este problema está más allá del objetivo de esta tesis.

5. CONCLUSIONES FINALES Y RECOMENDACIONES.

De acuerdo a los resultados obtenidos a ambas temperaturas, se tuvo que la más resistente de las 4 aleaciones a la corrosión uniforme fue el Incoloy 800, seguido cercanamente por el SS-304. A su vez, la menos resistente de las 4 aleaciones a la corrosión uniforme fue el Acero A-36, seguido del Monel 400. La situación fue diferente con la corrosión localizada a ambas temperaturas, en este caso la aleación con la menor resistencia a la corrosión localizada fue el acero A-36, mientras que las otras 3 aleaciones presentaron una buena resistencia a este tipo de corrosión.

En cada una de las 4 aleaciones se encontró que la velocidad de corrosión se incrementaba con el aumento de la temperatura. El Monel 400 fue la aleación que presentó la menor capacidad para resistir los cambios de temperatura, seguido cercanamente del Acero A36, esto implica que incrementos pequeños de temperatura en estos dos materiales pueden aumentar la velocidad de corrosión significativamente. La explicación de que el Monel 400 disminuya su resistencia a la corrosión con el aumento de la temperatura está relacionada con su composición química, la ausencia de Cromo en el Monel 400 explica la poca capacidad de esta aleación para resistir el incremento de temperatura.

El Incoloy 800 fue la aleación que presentó la mejor capacidad para resistir los cambios de temperatura, seguido del SS-304. La buena resistencia que presenta el Incoloy 800 al incremento de la temperatura se debe a la alta concentración de cromo en su composición química, la alta concentración de cromo ayuda a formar capas pasivas con mayor concentración de óxido de cromo. Las capas pasivas del Incoloy 800 y del Monel 400 no están bien formadas durante los primeros dos días de inmersión a 40 °C, esto se ve en la Figura 142 y es más notorio para el Monel 400, que presenta resistencias a la polarización muy bajas al inicio de la inmersión.

El Monel 400 es la aleación con mayor concentración de níquel en su composición química, seguido del Incoloy 800, parece que la alta concentración de níquel provoca que las capas pasivas no estén bien formadas durante los primeros dos o tres días de inmersión a 40 °C. Las curvas de polarización del Incoloy 800, del SS-304 y del Monel 400 a ambas temperaturas muestran la presencia de potenciales de picado, siendo esto una muestra de la existencia de una capa pasiva protectora que recubre a estas aleaciones. El Acero A-36 fue la única aleación que no presentó potenciales de picado en sus curvas de polarización, indicando esto la ausencia de una capa pasiva protectora en esta aleación.

Las 4 técnicas electroquímicas usadas en los experimentos fueron útiles, sin embargo la técnica de ruido electroquímico mostro resultados erráticos y poco predecibles en los valores de resistencia de ruido y resistencia de ruido espectral. El índice de localización (IL) es obtenido de los datos de ruido electroquímico, el IL da una idea de la corrosión localizada presente en la muestra, sin embargo su uso es limitado por el hecho de que dos electrodos con una cinética de corrosión idéntica o casi idéntica pueden presentar un IL igual o cercano a 1.

No se encontró ventaja alguna en analizar los datos de ruido electroquímico en el dominio de la frecuencia, con respecto a los mismos datos analizados en el dominio del tiempo, de hecho los datos de resistencia de ruido espectral fueron más erráticos que los correspondientes datos de resistencia de ruido. La espectroscopia de impedancia electroquímica fue la técnica que presentó los valores de resistencia más estables y con una tendencia definida a lo largo del tiempo, ya que esta técnica no mide perturbaciones mínimas y aleatorias en el sistema, como si lo hace la técnica de ruido electroquímico. Con la espectroscopia de impedancia electroquímica se pudo observar de manera más clara, la evolución de las capas de productos de corrosión que recubrían a las aleaciones.

Se observó la presencia de dos constantes de tiempo en los diagramas de fase del SS-304 y del Incoloy 800 a ambas temperaturas, también se observó la presencia de dos constantes de tiempo en el Monel 400 a 40 °C, estas dos constantes de tiempo se relacionaron con una estructura de bicapa en los productos de corrosión. Se propone la existencia de una estructura de tricapa en los productos de corrosión que recubren al Monel 400 a temperatura ambiente, ya que los diagramas de fase muestran la presencia de tres constantes de tiempo. La capa más externa de productos de corrosión en el Monel 400 parece disolverse en la solución con el aumento de la temperatura, esto último podría ser una explicación de porqué el Monel 400 disminuye notoriamente su resistencia al aumentar la temperatura.

Las formulas propuestas por Maxwell y Brug et al. para convertir un CPE en una capacitancia efectiva, no proporcionaron buenos resultados para los experimentos llevados a cabo en esta tesis, aunque su uso en otros sistemas electroquímicos podría dar buenos resultados. La dificultad para calcular las capacitancias efectivas provocó que fuera difícil dar estimados de los espesores de las capas de productos de corrosión, esta incertidumbre en los espesores es un punto de mejora urgente en la técnica de impedancia electroquímica.

El aumento con el tiempo del área efectiva de las muestras podría explicar el mal desempeño de las fórmulas propuestas por Brug et al. y Maxwell, las capacitancias reales en este caso serían más pequeñas y ello implicaría mayores espesores de las capas de productos de corrosión. Sin embargo el Incoloy 800 y el SS-304 presentaron una corrosión casi nula a ambas temperaturas, esto último implicó cambios muy pequeños en el área efectiva de estas aleaciones, lo cual demuestra que los cambios en el área efectiva no son suficientes para explicar el mal desempeño de las fórmulas propuestas Maxwell y Brug et al.

Los productos de corrosión en el Acero A-36 fueron óxidos e hidróxidos de hierro. En el SS-304 y el Incoloy 800, los productos de corrosión fueron óxidos

e hidróxidos de hierro, cromo y níquel. En el Monel 400 los productos de corrosión fueron óxidos e hidróxidos de níquel y cobre, no se presentó corrosión selectiva de níquel o cobre. En los productos de corrosión de las 4 aleaciones se observaron trazas de cloro, sodio y magnesio que provenían del agua de mar. Se recomienda investigar el uso en agua de mar de aleaciones con composición química similar al Incoloy 800, el desarrollo de una familia de aleaciones Incoloy con aplicación en agua de mar parece altamente prometedor, esta familia de aleaciones tendría que tener molibdeno y nitrógeno en su composición química para evitar la corrosión por picaduras.

REFERENCIAS

- [1] P. R. Roberge, *Handbook of Corrosion Engineering*, McGraw Hill, New York, 2000.
- [2] M. Schumacher, *Seawater Corrosion Handbook*, Park Ridge, New Jersey, 1979.
- [3] J. Velazquez et al., Statistical modelling of pitting corrosion: Extrapolation of the maximum pit depth-growth, *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014) 4129-4143.
- [4] J. Bhandari et al., Modelling of pitting corrosion in marine and offshore steel structures - A technical review, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 37 (2015) 39 -62.
- [5] M.G. Stewart, A. Al-Harthy, Pitting corrosion and structural reliability of corroding RC structures: experimental data and probabilistic analysis, *Reliab. Eng. Syst. Saf.* 93 (2008) 373-382.
- [6] W. Maureen et al., *Corrosion-related Accidents in Petroleum Refineries: Lessons Learned from Accidents in EU and OECD Countries*, Publications Office of The European Union, 2013.
- [7] L.T. Popoola et al., Corrosion problems during oil and gas production and its mitigation, *Int. J. Ind. Chem.* 4 (2013) 35.
- [8] HSR, 2003, *Offshore hydrocarbon release statistics and analysis*. In: H. HID Statistics Report 2002, Health and Safety Executive, UK, 2002.
- [9] R. Abdel-Ghany, S. Saad-Eldeen, H. Leheta, The effect of pitting corrosion on the strength capacity of steel offshore structures, In: *ASME 2008 27th International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering*, American Society of Mechanical Engineers, 2008, pp. 801-805.
- [10] P.R. Roberge, *Corrosion Engineering: Principles and Practice*, McGraw-Hill, New York, 2008.

- [11] National Transportation Safety Board, Columbia Gas Transmission Corporation Pipeline Rupture, Washington DC, 2014.
- [12] R. E. Melchers, Corrosion Uncertainty Modelling for Steel Structures, *Journal of Constructional Steel Research* 52 (1999) 3–19.
- [13] A. M. Berendsen, *Marine Painting Manual*. Springer Science & Business Media, 1989.
- [14] A. Urbahs et al., Corrosion and Wear Analysis in Marine Transport Constructions, *Transport and Aerospace Engineering* 6 (2018) 5-14.
- [15] E. Romhanji, M. Popovic, Problems and Prospect of Al-Mg alloys application in marine constructions, *Metalurgija - Journal of Metallurgy* 12 (2006) 297-307.
- [16] B. Radulović, B. Perović, M. Mišović, *Metalic Materials I*, University of Montenegro, 2001, 90.
- [17] N. Ghaffour, The challenge of capacity-building strategies and perspectives for desalination for sustainable water use in MENA, *Desal. Wat. Treat.* 5 (2009) 48–53.
- [18] K.V. Reddy, N. Ghaffour, Overview of the cost of desalinated water and costing methodologies, *Desalination* 205 (2007) 340–353.
- [19] N.M. Wade, Technical and economic evaluation of distillation and reverse osmosis desalination processes, *Desalination* 93 (1993) 343–363.
- [20] M. Al-Shammiri, M. Safar, Multi-effect distillation plants: state of the art, *Desalination* 126 (1999) 45–59.
- [21] L.F. Greenlee, D.F. Lawler, B.D. Freeman, B. Marrot, P. Moulin, Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges, *Water Res.* 43 (2009) 2317–2348.
- [22] S.S. Xin, M.C. Li, Electrochemical corrosion characteristics of type 316L stainless steel in hot concentrated seawater, *Corrosion Science* 81 (2014) 96–101.

- [23] T. Hodgkiess, P.S. Chia, Assessment of lower-alloy stainless steels for use in desalination plant, *Desalination* 84 (1991) 267–278.
- [24] J. Olsson, Stainless steels for desalination plants, *Desalination* 183 (2005) 217–225.
- [25] A. Ophir, F. Lokiec, Advanced MED process for most economical sea water desalination, *Desalination* 182 (2005) 187–198.
- [26] P. Budhiraja, A.A. Fares, Studies of scale formation and optimization of antiscalant dosing in multi-effect thermal desalination units, *Desalination* 220 (2008) 313–325.
- [27] B. Todd, The Corrosion of Materials in Desalination Plants, *Desalination* 3 (1967) 106-117.
- [28] R.M. Ahlgren, Selection of Materials for Desalination Plants, *Materials Protection* 7 (1968) 31 - 32.
- [29] A.U. Malik, S.A. Al-Fozan, Corrosion and Materials Selection in MSF Desalination Plants, *Corrosion Reviews* 29 (2011) 153-175.
- [30] H. Richaud-Minier, H. Marchebois, P. Gerard, Titanium and Super Stainless Steel Welded Tubing Solutions for Seawater Cooled Heat Exchangers, *Materials Technology* 24 (2009) 191 -200.
- [31] A.A. Odwani, M. Al-Tabtabaei, A. Abdel-Nabi, Performance of High Chromium Steels and Titanium Alloys in Arabian Gulf Seawater, *Desalination* 120 (1998) 73-81.
- [32] F.L. LaQue, *Marine Corrosion and Prevention*, Wiley, New York, 116, 1975.
- [33] A.A. Humbles, The cathodic protection of steel in seawater, *Corrosion* 14a (1958) 471–477.
- [34] Norma: NRF-175-PEMEX-2007. Acero estructural para plataformas marinas.
- [35] Norma: ASTM D 1141-98. Standard Practice for the preparation of substitute ocean water.

- [36] E. McCafferty, Introduction to Corrosion Science, Edit. Springer Science+Business Media, 2010.
- [37] N. Pérez, Electrochemistry and corrosion science, Edit. Kluwer academic publishers, 2004.
- [38] Z. Ahmad, Principles of corrosion engineering and corrosion control, Edit. Elsevier science and technology books, 2006.
- [39] J. Genesca, J. Ávila, Mas allá de la herrumbre vol. II, Edit. Fondo de cultura económica, 2003.
- [40] J. Stringer, Hot Corrosion of High-Temperature Alloys, Annual Review of Materials Science 7 (1977) 477-509
- [41] J. Genesca, J. Ávila, Mas allá de la herrumbre vol. I, Edit. Fondo de cultura económica, 2002.
- [42] M.G. Fontana, N.D. Greene, Corrosion Engineering, Edit. McGraw-Hill, 1978.
- [43] E. López-Baltazar, J. Genesca, Laboratory corrosion investigation of some CP criteria, NACE 2009 (conference & expo), paper No. 09551.
- [44] J. Genesca et al., Técnicas Electroquímicas para el control y Estudio de la Corrosión, Facultad de Química (UNAM), 2002.
- [45] C. Wagner, W. Traud, On the Interpretation of Corrosion Processes through the Superposition of Electrochemical Partial Processes and on the Potential of Mixed Electrodes, con la perspectiva de F. Mansfeld, Corrosion 62(2006) 843-855.
- [46] H.J. Flitt, D.P. Schweinsberg, Evaluation of corrosion rate from polarisation curves not exhibiting a Tafel region, Corrosion Science 47(2005) 3034–3052.
- [47] N.G. Thompson, J.H. Payer, DC electrochemical test methods, Edit. NACE International, 1998.
- [48] Norma: ASTM G 59–97. Standard test method for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements.

- [49] J.R. Scully, Polarization Resistance Method for Determination of Instantaneous Corrosion Rates, *Corrosion* 56(2000) 199-218.
- [50] H.H. Uhlig, R.W. Revie, *Corrosion and Corrosion Control*, Edit. Wiley and Sons, 2008.
- [51] J.M. Sánchez-Amaya, M. Bethencourt, L. González-Rovira, F.J. Botana, Medida de ruido electroquímico para el estudio de procesos de corrosión de aleaciones metálicas, *Revista de Metalurgia* 45(2009) 143-156.
- [52] R. Cottis, S. Turgoose, *Electrochemical Impedance and Noise*, Edit. NACE International, 1999.
- [53] C. A. Loto, Electrochemical Noise Measurement Technique in Corrosion Research, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 9248-9270.
- [54] R.A. Cottis, Interpretation of Electrochemical Noise Data, *Corrosion* 57(2001) 265-285.
- [55] F. Mansfeld, Z. Sun, C.H. Hsu, A. Nagiub, Concerning trend removal in electrochemical noise measurements, *Corrosion Science* 43(2001) 341-352.
- [56] C. Cuevas-Arteaga, M.O. Concha-Guzman, Corrosion study of SS-316L exposed to LiBr-H₂O solution applying electrochemical techniques and weight loss method, *Corrosion Engineering, Science and Technology* 44(2009) 57-68.
- [57] C. Cuevas-Arteaga, Corrosion study of HK-40m alloy exposed to molten sulfate/vanadate mixtures using the electrochemical noise technique, *Corrosion Science* 50(2008) 650-663.
- [58] C. Cuevas-Arteaga, J. Porcayo-Calderón, Electrochemical noise analysis in the frequency domain and determination of corrosion rates for SS-304 stainless steel, *Materials Science and Engineering A* 435-436 (2006) 439-446.
- [59] F. Mansfeld, *The Electrochemical Noise Technique-Applications in Corrosion Research*, 18th International Conference on Noise and Fluctuations-ICNF, editado por T. Gonzalez, J. Mateos, D. Pardo (2005).

- [60] J.M. Sanchez-Amaya et al., Shot noise and statistical parameters for the estimation of corrosion mechanisms, *Corrosion Science* 47(2005) 3280-3299.
- [61] D. Cabrera-de la Cruz, R. Galván-Martínez, R. Orozco-Cruz, E. Martínez-Martínez, Corrosión de un Acero Inoxidable AISI 410 en agua de mar bajo condiciones de flujo turbulento mediante la técnica de Ruido Electroquímico, 3° Reunión de la Sección Mexicana de la ECS, Zacatecas, Mexico (2010).
- [62] F. Mansfeld, Z. Sun, Technical Note: Localization Index Obtained from Electrochemical Noise Analysis, *Corrosion* 55(1999) 915-918.
- [63] W.H. Hayt, J.E. Kemmerly, S.M. Durbin, *Análisis de Circuitos en Ingeniería*, Edit. McGraw-Hill, 2012.
- [64] J.S Bendat, A.G. Piersol, *Engineering Applications of Correlation and Spectral Analysis*, Edit. John Wiley & Sons, 1993.
- [65] S. Ritter, F. Huet, R.A. Cottis, Guideline for an assessment of electrochemical noise measurement devices, *Materials and Corrosion* 63(2012) 297-302.
- [66] U. Bertocci, J. Frydman, C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam, Analysis of Electrochemical Noise by Power Spectral Density Applied to Corrosion Studies: Maximum Entropy Method or Fast Fourier Transform?, *J. Electrochem. Soc.* 145(1998) 2780-2786.
- [67] Sitio WEB del "European Cooperative Group on Corrosion Monitoring of Nuclear Plants": <http://www.ecg-comon.org/guideline/PSDcalculator.html>.
- [68] M. G. Pujar, T. Anita, H. Shaikh, R. K. Dayal, H. S. Khatak, Analysis of Electrochemical Noise (EN) Data Using MEM for Pitting Corrosion of 316 SS in Chloride Solution, *Int. J. Electrochem. Sci.* 2(2007) 301-310.
- [69] A. Torres, J. Uruchurtu, J.G. González-Rodríguez, S. Serna, Correlation between Electrochemical Noise Resistance and Noise Impedance for

- Mild and Stainless Steel as a Function of pH, *Corrosion* 63(2007) 866-871.
- [70] C.B. Breslin, A.L. Rudd, Activation of pure Al in an indium-containing electrolyte — an electrochemical noise and impedance study, *Corrosion Science* 42(2000) 1023-1039.
- [71] M. Hernández et al., Correlation between electrochemical impedance and noise measurements of waterborne coatings, *Corrosion Science* 51(2009) 499-510.
- [72] T. Anita et al., Assessment of stress corrosion crack initiation and propagation in AISI type 316 stainless steel by electrochemical noise technique, *Corrosion Science* 48(2006) 2689-2710.
- [73] A.-M. Lafront et al., Pitting corrosion of AZ91D and AJ62x magnesium alloys in alkaline chloride medium using electrochemical techniques, *Electrochimica Acta* 51(2005) 489-501.
- [74] R.G. Kelly, J.R. Scully, D.W. Shoesmith, R.G. Buchheit, *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*, Edit. Marcel Dekker, 2003.
- [75] M.E. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, The Electrochemical Society Series, Edit. John Wiley & Sons, 2008.
- [76] F. Mansfeld, Don't be afraid of electrochemical techniques-But use them with care, *Corrosion* 44 (1988) 856-868.
- [77] Y. Van Ingelgem et al., Investigation of the first stages of the localized corrosion of pure copper combining EIS, FE-SEM and FE-AES, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 7642–7650.
- [78] S. J. Yuan, S. O. Pehkonen, Y. P. Ting, E. T. Kang, K. G. Neoh, Corrosion Behavior of Type 304 Stainless Steel in a Simulated Seawater-Based Medium in the Presence and Absence of Aerobic Pseudomonas NCIMB 2021 Bacteria, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47(2008) 3008-3020.

- [79] J.E.G. González, F.J.H. Santana, J.C. Mirza-Rosca, Effect of Bacterial Biofilm on 205 SS Corrosion in Natural Seawater by EIS, *Corrosion Science* 40(1998) 2141-2154.
- [80] E. Tcharkhtchi-Gillard et al., Kinetics of the oxidation of stainless steel in hot and concentrated nitric acid in the passive and transpassive domains, *Corrosion Science* 107(2016) 182-192.
- [81] Sitio WEB de Research Solutions & Resources: www.consultrsr.net.
- [82] G.J. Brug et al., The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element, *J. Electroanal. Chem.* 176(1984) 275-295.
- [83] C.H. Hsu & F. Mansfeld, Technical Note: Concerning the Conversion of the Constant Phase Element Parameter Y_0 into a Capacitance, *Corrosion* 57(2001) 747-748.
- [84] B. Hirschorn et al., Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 6218–6227.
- [85] M.E. Orazem et al., Dielectric Properties of Materials Showing Constant-Phase-Element (CPE) Impedance Response, *Journal of The Electrochemical Society* 160(2013) C215-C225.
- [86] B. Hirschorn et al., “Constant-Phase-Element Behavior Caused by Resistivity Distributions in Films”, *Journal of Electrochemical Society* 157(2010) C458-C463.
- [87] J. Porcayo-Calderon, L.M. Martínez de la Escalera, J. Canto, M. Casales-Diaz, Imidazoline Derivatives Based on Coffee Oil as CO₂ Corrosion Inhibitor, *Int. J. Electrochem. Sci.* 10(2015) 3160–3176.
- [88] G. Rondelli et al., In vitro corrosion study by EIS of a nickel-free stainless steel for orthopaedic applications, *Biomaterials* 26(2005) 739–744.
- [89] O. Lavigne et al., EIS pitting temperature determination of A182 nickel based alloy in simulated BWR environment containing dilute seawater, *Nuclear Engineering and Design* 273 (2014) 435–439.

- [90] M. BenSalah et al., Passivity of Sanicro28 (UNS N-08028) stainless steel in polluted phosphoric acid at different temperatures studied by electrochemical impedance spectroscopy and Mott-Schottky analysis, *Corrosion Science* 86(2014) 61-70.
- [91] F. Mansfeld, M. Kending, Technical Note: Concerning the choice of scan rate in polarization measurements, *Corrosion* 37(1981) 545-546.
- [92] Norma: ASTM A36/A36M – 08. Standard specification for carbon structural steel.
- [93] Sitio WEB de AK Steel: <http://www.aksteel.com>
- [94] A.U. Malik, S. Ahmad, I. Andijani, Corrosion behavior of steels in gulf seawater environment, *Desalination* 123(1999) 205-213.
- [95] C. Cuevas Arteaga, Evaluación de la corrosión a alta temperatura por sales fundidas mediante técnicas electroquímicas y pérdida de peso de materiales metálicos, Tesis para obtener el grado de doctor en Ciencias Químicas, UNAM (2002).
- [96] Sitio WEB de Special Metals: <http://www.specialmetals.com>
- [97] L.L. Machuca, S.I. Bailey, R. Gubner, Systematic study of the corrosion properties of selected high-resistance alloys in natural seawater, *Corrosion Science* 64(2012) 8-16.
- [98] Y. Zou et al., Electrochemical techniques for determining corrosion rate of rusted steel in seawater, *Corrosion Science* 53(2011) 208–216.
- [99] C.D. Stockbridge, P.B. Sewell, M. Cohen, Cathodic Behavior of Iron Single Crystals and the Oxides Fe₃O₄, Gamma-Fe₂O₃, and Alpha-Fe₂O₃, *J. Electrochem. Soc.* 108(1961) 928-933.
- [100] E. McCafferty, J.P. Wightman, Determination of the concentration of surface hydroxyl groups on metal oxide films by a quantitative XPS method, *Surf. Interface Anal.* 26(1998) 549-564.

- [101] E. McCafferty, J.P. Wightman, T.F. Cromer, Surface Properties of Hydroxyl Groups in the Air-Formed Oxide Film on Titanium, *J. Electrochem. Soc.* 146(1999) 2849-2852.
- [102] E. McCafferty, A.C. Zettlemoyer, Adsorption of water vapour on α -Fe₂O₃, *Discuss. Faraday Soc.* 52(1971) 239-254.
- [103] K. Skinner, Influence of experimental inaccuracies on corrosion rates and Tafel slopes determined from electrochemical measurements in different overpotential ranges, *British Corrosion Journal* 22(1987) 172-175
- [104] Sitio WEB de Gamry Instruments: www.gamry.com
- [105] J.G. Liu et al., Corrosion Behavior of D32 Rust Steel in Seawater, *Int. J. Electrochem. Sci.* 9(2014) 6699 – 6706.
- [106] J. Uruchurtu-Chavarin, Técnicas Electroquímicas de AC y DC, XVIII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica (2003).
- [107] Pech-Canul M.A, On the application of electrochemical impedance spectroscopy to the study of corrosion inhibition mechanisms, XVIII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica (2003).
- [108] Yves Van Ingelgem et al., Investigation of the first stages of the localized corrosion of pure copper combining EIS, FE-SEM and FE-AE”, *Electrochimica Acta* 52(2007) 7642–7650.
- [109] T. Tuken, B. Yazici, M. Erbil, The use of polyindole for prevention of copper corrosion, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 4802-4809.
- [110] Guang-Ling Song, Minghong Liu, Corrosion and electrochemical evaluation of an Al–Si–Cu aluminum alloy in ethanol solutions, *Corrosion Science* 72(2013) 73–81.
- [111] Qingli Cheng, Zhuoyuan Chen, “The Cause Analysis of the Incomplete Semi-Circle Observed in High Frequency Region of EIS Obtained from TEL-Covered Pure Copper”, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8(2013) 8282 – 8290.

- [112] A. Nishikata, Y. Ichihara, T. Tsuru, An application of electrochemical impedance spectroscopy to atmospheric corrosion study, *Corrosion Science* 37(1995) 897-911.
- [113] O. Sotelo-Mazón et al., EIS Evaluation of Fe, Cr, and Ni in NaVO₃ at 700 °C, *Journal of Spectroscopy* (2014).
- [114] W.H. Hartt, C.H. Culberson, S.W. Smith, Calcareous Deposits on Metal Surfaces in Seawater—A Critical Review, *Corrosion* 40(1984) 609-618.
- [115] R.K. Hart, “The formation of films on aluminium immersed in water”, *Trans. Faraday Soc.* 52(1957) 1020-1027.
- [116] R.S. Alwitt, L.C. Archibald, Some observations on the hydrous oxide film on aluminium immersed in warm water, *Corrosion Sci.* 13(1973) 687-688.
- [117] A.J. Davenport, L.J. Oblonsky, M.P. Ryan, M.F. Toney, The Structure of the Passive Film That Forms on Iron in Aqueous Environments, *J. Electrochem. Soc.* 147(2000) 2162-2173.
- [118] C.L. McBee, J. Kruger, Nature of passive films on iron-chromium alloys, *Electrochim. Acta* 17(1972) 1337-1341.
- [119] A.G. Revescz, J. Kruger, In: *Passivity of Metals*, R.P. Frankenthal & J. Kruger Eds., The Electrochemical Society, Princeton, NJ, 1978, p. 137.
- [120] M.J. Pryor, The Significance of the Flade Potential, *J. Electrochem. Soc.* 106(1959): 557-562.
- [121] N.B. Hakiki, S. Boudin, B. Rondot, M. Da Cunha Belo, The electronic structure of passive films formed on stainless steels, *Corrosion Science* 37(1995) 1809-1822.
- [122] R.M. Fernández-Domene, R. Sánchez-Tovar, C. Escrivà-Cerdán, R. Leiva-García, J. García-Antón, Study of Passive Films Formed on AISI 316L Stainless Steel in Non-Polluted and Underwater-Volcano-Polluted Seawater, *Corrosion* 70(2014) 390-401.

- [123] H. Tsuchiya, S. Fujimoto, O. Chihara, T. Shibata, Semiconductive behavior of passive films formed on pure Cr and Fe–Cr alloys in sulfuric acid solution, *Electrochim. Acta* 47(2002) 4357-4366.
- [124] L. Freire, M.J. Carmezim, M.G.S. Ferreira, M.F. Montemor, The passive behaviour of AISI 316 in alkaline media and the effect of pH: A combined electrochemical and analytical study, *Electrochim. Acta* 55(2010) 6174-6181.
- [125] T.L. Sudesh, L. Wijesinghe, D.J. Blackwood, Characterisation of passive films on 300 series stainless steels, *Appl. Surf. Sci.* 253(2006) 1006-1009.
- [126] M.J. Carmezim, A.M. Simoes, M.F. Montemor, M. Da Cunha Belo, Capacitance behaviour of passive films on ferritic and austenitic stainless steel, *Corrosion Science* 47 (2005) 581-591.
- [127] O. Lavigne et al., EIS pitting temperature determination of A182 nickel based alloy in simulated BWR environment containing dilute seawater, *Nuclear Engineering and Design* 273 (2014) 435–439.
- [128] D.D. Macdonald, A. Sun, Theoretical investigation of the evolution of the passive state on Alloy 22 in acidified, saturated brine under open circuit conditions, *Electrochim. Acta* 51(2006) 1767–1779.
- [129] D.D. Macdonald, Passivity – the key to our metals-based civilization, *Pure Appl. Chem.* 71(1999) 951–978.
- [130] G. Blanco, A. Bautista, H. Takenouti, EIS study of passivation of austenitic and duplex stainless steels reinforcements in simulated pore solutions, *Cement & Concrete Composites* 28(2006) 212-219.
- [131] C.M. Abreu, M.J. Cristóbal, R. Losada, X.R. Nóvoa, G. Pena, M.C. Pérez, High frequency impedance spectroscopy study of passive films formed on AISI 316 stainless steel in alkaline medium, *J. Electroanal. Chem.* 572(2004) 335–345.
- [132] C.M. Abreu, M.J. Cristóbal, R. Losada, X.R. Nóvoa, G. Pena, M.C. Pérez, Comparative study of passive films of different stainless steels

- developed on alkaline medium, *Electrochem. Acta* 49(2004) 3049–3056.
- [133] Y.M. Kolotrykin, *First International Congress on Metallic Corrosion*, Butterworths, London, 1962.
- [134] A.P. Bond, H.H. Uhlig, *Corrosion Behavior and Passivity of Nickel-Chromium and Cobalt-Chromium Alloys*, *J. Electrochem. Soc.* 107(1960) 488-493.
- [135] P.Y. Park et al., *The corrosion behavior of sputter-deposited Cr-Mo alloys in 12 M HCl solution*, *Corrosion Science* 37(1995) 1843-1860.
- [136] M.B. Ives, V. Mitrovic-Scepanovic, M. Moriyama, *Passivity of Metals and Semiconductors*, Editor M. Froment, Elsevier, New York, 1983.
- [137] J.B. Lumsden, *Passivity of Metals*, Editores R.P. Frankenthal, J. Kruger, The Electrochemical Society, New Jersey, 1978.
- [138] K. Sugimoto, Y. Sawada, *The role of molybdenum additions to austenitic stainless steels in the inhibition of pitting in acid chloride solutions*, *Corrosion Science* 17(1977) 425-445.
- [139] K. Shiobara, Y. Sawada, S. Morioka, *Potentiostatic Study on the Anodic Behaviour of Iron-Nickel Alloys*, *Trans. J.I.M.* 6(1965) 97-100.
- [140] G. Barral, F. Njanjo-Eyoke, S. Maximovitch, *Characterization of the passive layer and of hydroxide deposits of nickel by impedance spectroscopy*, *Electrochim. Acta* 40(1995) 2815–2828.
- [141] S. Xu et al, *Electrochemical investigation of the corrosion properties of three-dimensional nickel electrodes on silicon microchannel plates*, *Corrosion Science* 100(2015) 113–120.
- [142] J. Stringer, A.J. Markworth, *Applications of deterministic chaos theory to corrosion*, *Corrosion Science* 35(1993) 751-760.
- [143] Hong Men et al., *Dynamics of stainless steel corrosion based on the theory of phase space reconstruction and chaos*, *Anti-Corrosion Methods and Materials* 63(2015) 214-225.

- [144] E. García, M.A. Hernández, F.J. Rodríguez, J. Genescá, F.J. Boerio, Oscillation and Chaos in Pitting Corrosion of Steel, *Corrosion* 59(2003) 50-58.
- [145] Dahai Xia et al., Determination of corrosion types from electrochemical noise by phase space reconstruction theory, *Electrochemistry Communications* 15(2012) 88–92.
- [146] El-Sayed M. Sherif et al., A comparative Study on the Corrosion of Monel-400 in Aerated and Deaerated Arabian Gulf Water and 3.5% Sodium Chloride Solutions, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7(2012) 2796 – 2810.
- [147] El-Sayed M. Sherif, Effects of exposure time on the anodic dissolution of Monel-400 in aerated stagnant sodium chloride solutions, *J Solid State Electrochem.* 16(2012) 891–899.
- [148] El-Sayed M. Sherif et al., Corrosion of Monel-400 in Aerated Stagnant Arabian Gulf Seawater after Different Exposure Intervals, *Int. J. Electrochem. Sci.* 6(2011) 5430 – 5444.
- [149] Yves Van Ingelgem, Annick Hubin, Jean Vereecken, Investigation of the first stages of the localized corrosion of pure copper combining EIS, FE-SEM and FE-AES, *Electrochimica Acta* 52(2007): 7642–7650.
- [150] A.L. Ma, S.L. Jiang, Y.G. Zheng, W. K e, Corrosion product film formed on the 90/10 copper–nickel tube in natural seawater: Composition/structure and formation mechanism, *Corrosion Science* 91(2015) 245–261.
- [151] Hongyan Wu et al., The semi-conductor property and corrosion resistance of passive film on electroplated Ni and Cu–Ni alloys, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 663(2011) 59–66.
- [152] J. Porcayo-Calderon et al., Effect of Cu Addition on the Electrochemical Corrosion Performance of Ni₃Al in 1.0 M H₂SO₄, *Advances in Materials Science and Engineering* (2015).

- [153] Compere Chantal, Le Bozec Nathalie, Behaviour of stainless steel in natural seawater, The First Stainless Steel Congress in Thailand, Bangkok, December 15-17 (1997).
- [154] A. Garcia, B. Valdez, M. Schorr, R. Zlatev, A. Eliezer, J. Hadad, Assessment of marine and fluvial corrosion of steel and aluminium, Journal of Marine Engineering & Technology (2010).

PRODUCTOS DE LA TESIS.

- Diego Mendoza Morales, Cecilia Cuevas Arteaga, Determination of the Corrosion Resistance of SS-304 in Synthetic Seawater at Two Temperatures Using Electrochemical Noise and Polarization Curves, International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE 11 (2016) 8683–8696.