

Universidad Autónoma de Querétaro.

Facultad de Química.

**“Inhibición de la corrosión en aceros en presencia de
Samarium”**

TESIS

Que para obtener el título de

Químico metalúrgico

Presenta

Elías Daniel Beltrán Suárez

Querétaro, Qro. Agosto de 1997.

INTRODUCCION.

Las sales de metales de tierras raras han mostrado ser inhibidores de la corrosión adecuados para algunos metales y aleaciones. Al parecer la inhibición es causada por una capa protectora de óxido de tierra rara sobre la superficie del metal. En base a esto se han desarrollado recubrimientos de conversión de cerio, obtenidos por inmersión o por polarización catódica sobre aleaciones de Al, acero al carbón y Zn, que proporcionan significativa protección contra la corrosión general, galvánica y por picaduras en medios cercanos a la neutralidad que contienen cloruros[31-35,39,84-88].

De igual forma se tiene conocimiento de la influencia de lantánidos incorporados en una aleación de bronce al Aluminio sometidos a corrosión en medios ácidos, en los cuales se obtienen resultados favorables[37].

Por otra parte, De Renzo [41] reporta que aceros inoxidables tipo 304 y 316 en procesos químicos que involucran el uso de sulfatos de tierras raras en combinación con ácido sulfúrico y fosfórico en concentraciones considerables presentan velocidades de corrosión más bajas que en sistemas que no contienen tierras raras.

En trabajos previos [25-29,64] se ha mostrado la inhibición por Samario de la reacción de reducción de Oxígeno sobre electrodos de Platino en soluciones que contienen Samario, así como el desplazamiento del potencial de corrosión hacia potenciales más anódicos en aceros inoxidables pretratados por inmersión en soluciones que contienen Samario. Dado que la reacción de reducción de Oxígeno es la principal reacción involucrada en procesos de corrosión en medios neutros y que el potencial de corrosión está relacionado con la factibilidad de la corrosión, estos resultados hacen pensar que el Samario puede actuar como inhibidor de la corrosión de aceros de uso industrial.

A partir de esto se formula la siguiente hipótesis:

La presencia de iones Samario en soluciones de ácido sulfúrico y cloruro de Sodio reducirá la velocidad de corrosión de un acero inoxidable.

El objetivo del presente trabajo es el estudio de la eficiencia del Samario como inhibidor de la corrosión de aceros inoxidable en dos diferentes medios:

- 1) Acido sulfúrico 1 N y,
- 2) Cloruro de Sodio 0.6 M a pH neutro.

La importancia de la corrosión de los aceros inoxidable en estos medios es importante, por ejemplo, los medios neutros con alto contenido salino pueden estar relacionados desde el punto de vista industrial en intercambiadores de calor y en sistemas de recirculación de agua. De la misma forma se utilizan algunos de estos aceros en condiciones ácidas, por ejemplo en la producción y transporte de ácidos. Los aceros elegidos para este estudio fueron los aceros tipo AISI 304, 316L, 430 y 409L, ya que todos ellos tienen gran aplicación a nivel industrial y además son susceptibles al ataque corrosivo en medios conteniendo cloruros, así como al ataque por ácidos diluidos (430 y 409L).

El efecto del ion Sm sobre el comportamiento electroquímico de los aceros permitió la evaluación de las velocidades de corrosión por el método de extrapolación de Tafel. El cálculo de las velocidades de corrosión también se realizó con la técnica de pérdida de peso.

El efecto del ion Sm se evaluó trabajando en dos condiciones:

- a) Estando el ion Sm en solución.
- b) Realizando un pretratamiento de inmersión en soluciones que contienen el ion Sm antes de someterlas a condiciones agresivas.

A partir de los resultados obtenidos puede concluirse que:

El ion Samario en soluciones de NaCl 0.6 M inhibe la reacción de reducción Oxígeno hasta en un 98 % aproximadamente. Además, disminuye la densidad de corriente en la zona de picado, así como también desplaza los potenciales de picado y repasivación hacia potenciales más anódicos. El pretratamiento por inmersión muestra efectos de disminución de la densidad de

corriente máxima para la zona de picado y desplazamiento en los potenciales de picado y repasivación hacia potenciales más anódicos.

La película superficial formada tiene características alcalinas (probablemente un hidróxido).

En medio ácido, los resultados obtenidos muestran que el carácter inhibitorio del Sm es limitado, debido a que el medio ácido disuelve la película superficial formada con el pretratamiento de inmersión.

Índice.

	No. de página
Introducción.	a
Índice.	A
1.- Capítulo 1. Corrosión.	1
1.1.- Definición.	1
1.2.- Importancia.	2
1.3.- Clasificación de los procesos de corrosión.	4
1.3.1.- Según el medio.	4
1.3.1.a.- Corrosión electroquímica, húmeda o de baja temperatura.	4
1.3.1.b.- Corrosión química, de combinación directa o a alta temperatura.	4
1.3.2.- Según la morfología de ataque.	5
1.3.2.a.- Corrosión uniforme o general.	5
1.3.2.a.1.- Corrosión galvánica.	5
1.3.2.a.2.- Corrosión biológica general o uniforme.	5
1.3.2.a.3.- Corrosión por corrientes dispersas.	5
1.3.2.b.- Corrosión localizada.	5
1.3.2.b.1.- Corrosión por picado.	5
1.3.2.b.2.- Corrosión por grietas.	6
1.3.2.b.3.- Corrosión localizada biológica.	6
1.3.2.c.- Corrosión metalúrgicamente influenciada.	7
1.3.2.c.1.- Corrosión intergranular.	7
1.3.2.c.2.- Corrosión por dealeación.	8
1.3.2.d.- Corrosión por fractura ambientalmente inducida.	8
1.3.2.d.1.- Fragilización por hidrógeno.	8
1.3.2.d.2.- Fractura de corrosión por esfuerzo.	8
1.3.2.e.- Degradación mecánicamente asistida.	9
1.3.2.e.1.- Corrosión-erosión.	9
1.3.2.e.2.- Degradación por rozamiento.	9
1.3.2.e.3.- Cavitación-erosión y choque de gotas.	9
1.3.2.e.4.- Corrosión por fatiga.	9
1.4.- Principios de corrosión.	10
1.5.- Introducción a la cinética de la corrosión.	13
1.6.- Factores que influyen en la corrosión metálica.	15

1.7.- Teoría del potencial mixto.	18
1.7.1.- Potencial de corrosión y densidad de corriente.	18
1.7.2.- Efecto de la densidad de corriente de intercambio.	20
1.7.3.- Efecto de agentes oxidantes.	22
1.7.4.- Herramientas útiles para determinar resistencia a la corrosión.	25
1.8.- Métodos para la protección y prevención de la corrosión.	31
1.8.1.- Inhibidores.	33
1.8.1.1.- Inhibidores en sistemas ácidos.	36
1.8.1.2.- Inhibidores en sistemas neutros o alcalinos.	37
1.9.- Aceros inoxidable.	39
1.10.- Uso de inhibidores contra la corrosión de aceros inoxidable.	40
1.11.- Inhibición de la corrosión con lantánidos.	43
1.12.- Evaluación de la corrosión o de la resistencia a la corrosión.	47
1.12.1.- Pérdida de peso.	48
1.12.2.- Curvas I-V.	49
1.12.2.1.- Interpretación de curvas I-V.	50
1.12.2.2.- Previsión de la corrosión a partir de las curvas I-V.	54
1.13.- Electroquímica del Oxígeno.	55
2.- Capítulo 2. Parte experimental.	57
2.1.- Materiales de estudio (Sustratos).	57
2.2.- Medio de estudio.	57
2.3.- Estudio electroquímico de los aceros.	57
2.3.1.- Equipo.	58
2.3.2.- Preparación de los electrodos.	59
2.4.- Obtención de curvas $I = f(V)$.	60
2.5.- Resultados.	64
2.6.- Comportamiento electroquímico del acero 430 en NaCl, 0.6 M., en ausencia de Samario (Sm).	64
2.6.1.- Curvas $I = f(V)$ en ausencia y en presencia de Oxígeno.	64
2.6.2.- Efecto del sentido de barrido de potencial sobre las curvas $I = f(V)$.	68
2.7.- Estudio del comportamiento electroquímico de aceros 316L, 304, 430 y 409L en presencia de Oxígeno en NaCl 0.6 M.	68
2.8.- Efecto de la presencia de Sm en solución sobre el comportamiento electroquímico del acero inoxidable 430.	70

2.8.1.- Efecto de la concentración de Sm.	71
2.8.1.1.- Comportamiento en la región catódica.	71
2.8.1.2.- Comportamiento en la región anódica.	76
2.9.- Cálculo de las velocidades de corrosión a partir del método de extrapolación de Tafel.	77
2.9.1.- Sistema NaCl 0.6 M/Aceros inoxidable.	77
2.10.- Estimación de la disminución de la velocidad de corrosión. Mediante el método de extrapolación de Tafel.	79
2.10.1.- Efecto del ion Sm en solución.	79
2.10.1.1- Efecto de la concentración de Sm (III) en solución.	80
2.11.- Modificación de las pendientes de Tafel.	80
2.11.1.- Efecto del ion Sm en solución.	80
2.12.- Efecto del ion Sm sobre el potencial de equilibrio.	81
2.13.- Efecto del pretratamiento a los electrodos mediante inmersión, sobre el comportamiento electroquímico de los aceros inoxidable 304, 316L, 430 y 409L en NaCl 0.6 M.	83
2.13.1.- Sobre el comportamiento catódico.	83
2.13.2.- Sobre el potencial de picado y repasivación en aceros inoxidable.	86
2.13.3.- Sobre las densidades de corriente máxima para la región anódica.	88
2.13.3.1.- Efecto del sentido del barrido, sobre el comportamiento electroquímico en la región anódica.	90
2.13.4.- Efecto del ion Sm sobre el potencial de equilibrio.	93
2.13.5.- Sobre las velocidades de corrosión, mediante el método de extrapolación de Tafel.	95
2.13.5.1.- Modificación de las pendientes de Tafel.	97
2.14.- Comportamiento electroquímico de aceros inoxidable en H ₂ SO ₄ 1 N.	99
2.14.1.- Efecto de la presencia de Sm en la solución de estudio.	99
2.15.- Cálculo de las velocidades de corrosión a partir del método de extrapolación de Tafel.	102
2.15.1.- Sistema H ₂ SO ₄ 1 N/Aceros Inoxidables.	102
2.16.- Conclusiones.	106
2.16.1- Sistema H ₂ SO ₄ 1 N/Aceros Inoxidables.	106
2.16.2.- Sistema NaCl 0.6 M/Aceros Inoxidables.	107
2.16.2.1.- Ion Sm en solución	107
2.16.2.1.1- Zona catódica.	107
2.16.2.1.2.- Zona anódica.	107

2.16.2.2.- Pretratamiento por inmersión en soluciones conteniendo el ion Sm.	108
2.16.2.2.1.- Zona catódica.	108
2.16.2.2.2.- Zona anódica.	108
2.17.- Propuestas.	109
2.18.- Alternativas al pretratamiento por inmersión	109
Anexo A.	i
Técnica de pérdida de peso.	i
Materiales y equipo.	ii
Sm en solución.	ii
Preparación de electrodos.	ii
Figura A1. Dimensiones de las muestras utilizadas para la técnica de pérdida de peso.	ii
Figura A2. Esquema de la celda utilizada para las determinaciones de pérdida de peso.	iii
Análisis de los resultados para la determinación de velocidades de corrosión a partir de las pruebas de pérdida de peso sobre aceros inoxidable 304, 316L, 430 y 409L.	iv
Tabla A1. Densidades de los aceros 304, 316, 430 y 409.	v
Resultados de pérdida de peso y velocidades de corrosión para los aceros inoxidables 304, 316L, 430 y 409L en ácido sulfúrico 1 N.	v
Tabla A2. Resultados de pérdida de peso y velocidades de corrosión para los aceros inoxidables 304, 316L, 430 y 409L en ácido sulfúrico 1 N.	vi
Tabla A3. Velocidades de corrosión (mm/año) para aceros inoxidables 304, 316L, 430 y 409L en H ₂ SO ₄ 1 N., a temperatura ambiente entre 18 y 22 °C, atmósfera de Oxígeno (aire) o Nitrógeno.	vii
Efecto del ion Sm en la corrosión de los aceros inoxidables 430 y 409L en H ₂ SO ₄ 1 N., determinado mediante pruebas de pérdida de peso.	vii
Tabla A4. Resultados de pérdida de peso en aceros inoxidables 430 y 409L con la influencia del ion Sm en solución. Temperatura entre 18 y 22 °C.	viii
Influencia de la temperatura sobre la pérdida de peso y la velocidad de corrosión para aceros inoxidables tipo AISI 409L y 430 en H ₂ SO ₄ 1 N.	ix
Tabla A5. Comparación de las velocidades de corrosión para los aceros 430 y 409L al aumentar la temperatura.	ix
Tabla A6. Efecto del ion Sm en solución, en conjunción con el incremento de la temperatura sobre acero 430 en H ₂ SO ₄ 1 N.	x

Resultados de pérdida de peso y velocidades de corrosión para aceros tipo AISI 304, 316L, 430 y 409L en NaCl 0.6 M.	x
Tabla A7. Resultados de las pruebas de pérdida de peso (g) para los aceros inoxidables 430, 409L, 304 y 316L en NaCl 0.6 M., a temperatura ambiente (18-22 °C).	xi
Anexo B.	xii
Cálculo de las velocidades de corrosión a partir del método de extrapolación de Tafel.	xii
Figura B1. Diagrama hipotético de polarizaciones anódica y catódica, en donde se muestra la determinación de el potencial de corrosión (E_{corr}), la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) y las pendientes de Tafel (b_a y b_c).	xii
Tabla B1. Densidades de los aceros 304, 316, 430 y 409.	xv
Bibliografía.	xvi

Índice de tablas y figuras.

Tabla 1.1. Distribución de las pérdidas económicas ocasionadas por la corrosión en algunos países industrializados.	3
Figura 1.1. Distribución de las pérdidas ocasionadas por la corrosión en diversos tipos de industrias.	4
Figura 1.2. Naturaleza autocatalítica del ataque por picaduras.	7
Figura 1.3. a) Representación esquemática de un límite de grano en un acero inoxidable AISI 304 sensibilizado, b) sección transversal mostrada en a).	8
Figura 1.4. Disolución de Zn en HCl diluido libre de Oxígeno.	11
Figura 1.5. Disolución de Zn en HCl diluido aireado.	12
Figura 1.6. Determinación gráfica de la velocidad de corrosión con el incremento del poder oxidante de la solución. Disolución de un metal en una solución ácida libre de Oxígeno.	16
Figura 1.7. Determinación gráfica de la velocidad de corrosión con el aumento del poder oxidante de la solución para un metal que presenta pasividad.	17
Figura 1.8. Reacciones de media celda presentes simultáneamente sobre una superficie de Zn en corrosión.	19
Figura 1.9. Polarización de las reacciones de media celda anódica y catódica para Zn en una solución ácida, para dar un potencial mixto E_{corr} y una velocidad de corrosión (densidad de corriente) i_{corr} .	20
Figura 1.10. Comparación de los parámetros electroquímicos para Fe y Zn en una solución ácida, demostrando la importancia de i_0 sobre la determinación de las velocidades de corrosión.	21
Figura 1.11. Determinación del potencial mixto E_{corr} para un metal M en corrosión en una solución ácida con un segundo oxidante $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ presente.	23
Figura 1.12. Desarrollo de un M en una solución ácida conteniendo sales férricas, mostrando el cálculo de las velocidades de corrosión.	24
Figura 1.13. Corrosión de un metal M bajo control de polarización por difusión (reducción).	25
Figura 1.14. Esquema de un diagrama de Pourbaix, indicando las líneas fundamentales.	28
Figura 1.15. Diagramas E-pH simplificados para Zn y Fe.	29
Tabla 1.2. Velocidades de corrosión para algunos procesos que involucran tierras raras.	44
Figura 1.16. Esquema de un voltamperograma o curva I-V.	50

Figura 1.17. Esquema de una curva I-V hipotética sobre el desarrollo de sistemas bajo control por activación, difusión y control combinado de activación-difusión.	51
Figura 1.18. Esquema del aumento de corriente debido a la modificación del transporte de la especie reducible, por modificación de la agitación, elevación de la temperatura o aumento en la concentración de la especie reducible.	51
Figura 1.19. Curva $I = f(V)$ comparación idealizada de la resistencia al ataque localizado entre un acero inoxidable 304 y una aleación C-276.	53
Figura 1.20. Esquema idealizado del comportamiento de un inhibidor en solución, sobre la reducción de Oxígeno.	53
Tabla 2.1. Composición química de los aceros inoxidables estudiados.	57
Figura 2.1. Esquema de la preparación de electrodos para mediciones electroquímicas.	60
Figura 2.2. Esquema de la celda de corrosión empleada para la realización de pruebas electroquímicas.	62
Figura 2.3. Curvas $I = f(V)$ en la región catódica obtenidas sobre un acero 430 en ausencia (A) y en presencia (B) de Oxígeno en una solución de NaCl 0.6 M., a 25 °C. $v_{\text{barrido de potencial}} = 0.2 \text{ mV/s}$.	64
Figura 2.4. Curvas $I = f(V)$ en la región anódica obtenidas sobre un acero 430 en ausencia y en presencia de Oxígeno en una solución de NaCl 0.6 M., a 25 °C. $v_{\text{barrido de potencial}} = 0.2 \text{ mV/s}$.	65
Tabla 2.2. Efecto de la presencia de Oxígeno sobre los parámetros de picado (E_p , E_{rp} , $i_{m\acute{a}x}$) de un acero 430 en una solución de NaCl 0.6 M a 25 °C.	66
Figura 2.5. Curva de polarización obtenida sobre un acero 316L en NaCl 0.6 M. 25 °C. Saturado con Oxígeno. $v_{\text{barrido de potencial}} = 0.166 \text{ mV/s}$.	67
Tabla 2.3. Efecto del Sm sobre el potencial de equilibrio, las densidades de corriente límite y los parámetros de picado (E_p y E_{rp}) para los aceros estudiados en NaCl 0.6 M a 25°C.	69
Figura 2.6. Curvas $I = f(V)$ en la región catódica para los aceros 316L, 304, 430 y 409L a 25°C en NaCl 0.6 M. Saturado con Oxígeno. $v_{\text{barrido de potencial}} = 0.2 \text{ mV/s}$.	69
Figura 2.7. Curvas $I = f(V)$ en la región anódica para los aceros 316L, 304, 430 y 409L a 25°C en NaCl 0.6 M. Saturado con Oxígeno. $v_{\text{barrido de potencial}} = 0.2 \text{ mV/s}$.	70
Figura 2.8. Efecto de la concentración de ion Sm. Curvas de polarización sobre un acero 430 a 25°C en NaCl 0.6 M. $v_{\text{barrido de potencial}} = 0.2 \text{ mV/s}$.	72
Figura 2.9. Diagrama de Pourbaix, esquematizando las zonas de predominio de las especies existentes con respecto a un potencial dado en medio acuoso.	73

Figura 2.10. Curvas de polarización obtenidas sobre un acero 430. Sm(III) 10^{-1} M. 25°C. Saturado con Oxígeno. $v_{\text{barrido de potencial}} = 0.2$ mV/s. Efecto del sentido del barrido.	74
Tabla 2.4. Porcentajes en peso y atómicos obtenidos mediante análisis por dispersión de rayos-X a 100X, obtenidas en las siguientes condiciones:	75
Figura 2.11. Efecto de la concentración de Sm. Curvas de polarización sobre un acero 430. NaCl 0.6 M. 25 °C. $v_{\text{barrido de potencial}} = 0.2$ mV/s.	76
Tabla 2.5. Comparación entre las velocidades de corrosión obtenidas mediante los métodos de pérdida de peso y de extrapolación de Tafel para un acero 430 en NaCl 0.6 M.	78
Tabla 2.6. Comparación entre las velocidades de corrosión obtenidas mediante los métodos de pérdida de peso y de extrapolación de Tafel para un acero 409L en NaCl 0.6 M.	78
Tabla 2.7. Comparación entre las velocidades de corrosión obtenidas mediante los métodos de pérdida de peso y extrapolación de Tafel para un acero 316L en NaCl 0.6 M.	79
Tabla 2.8. Velocidades de corrosión (mm/año). Efecto del ion Sm (III) 10^{-3} M., en solución para los aceros 304, 316L, 430 y 409L en NaCl 0.6 M.	79
Tabla 2.9. Velocidades de corrosión. Efecto de la concentración de Sm (III) en solución sobre la velocidad de corrosión de un acero 430 en NaCl 0.6 M.	80
Tabla 2.10. Efecto del ion Sm (III) sobre las pendientes catódicas para los aceros 409L, 430, 304 y 316L en NaCl 0.6 M. Saturado con Oxígeno.	81
Tabla 2.11. Efecto del ion Sm en solución sobre el potencial de corrosión para los aceros inoxidables 409L, 304, 430 y 316L en NaCl 0.6 M. Saturado con Oxígeno a 25°C.	82
Tabla 2.12. Comparación de las densidades de corriente límite y las pendientes de Tafel catódicas obtenidas sobre los aceros estudiados a diferentes tiempos de pretratamiento por inmersión. Sometidos a polarización potenciodinámica en NaCl 0.6 M. Saturado con Oxígeno a 25 °C.	84
Figura 2.12. Curva $I = f(V)$ en la región catódica, obtenidas sobre un acero 430 a diferentes tiempos de pretratamiento por inmersión. NaCl 0.6 M. 25 °C. $v_{\text{barrido de potencial}} = 0.2$ mV/s. Saturado con Oxígeno.	84
Figura 2.13. Curva $I = f(V)$ en la región catódica, obtenidas sobre un acero 409L a diferentes tiempos de pretratamiento por inmersión. NaCl 0.6 M. 25 °C. $v_{\text{barrido de potencial}} = 0.2$ mV/s. Saturado con Oxígeno.	85
Figura 2.14. Curva $I = f(V)$ en la región catódica, obtenidas sobre un acero 316L a diferentes tiempos de pretratamiento por inmersión. NaCl 0.6 M. 25 °C. $v_{\text{barrido de potencial}} = 0.1666$ mV/s. Saturado con Oxígeno.	85

Figura 2.15. Curva $I = f(V)$ en la región catódica, obtenidas sobre un acero 304 a diferentes tiempos de pretratamiento por inmersión. NaCl 0.6 M. 25 °C. $v_{\text{barrido de potencial}} = 0.2 \text{ mV/s}$. Saturado con Oxígeno.	86
Figura 2.16. Curvas $I = f(V)$ en la región anódica, obtenidas sobre un acero 409L. NaCl 0.6M. 25 °C. Saturado con Oxígeno. $v_{\text{barrido de potencial}} = 0.2 \text{ mV/s}$. A diferentes tiempos de pretratamiento por inmersión.	87
Tabla 2.13. Comparación de los potenciales de picado y repasivación por el efecto del pretratamiento por inmersión a diferentes tiempos. NaCl 0.6 M. Saturado con Oxígeno. 25 °C. $v_{\text{barrido de potencial}} = 0.2 \text{ mV/s}$. * $v_{\text{barrido de potencial}} = 0.1666 \text{ mV/s}$.	88
Figura 2.17. Curvas $I = f(V)$ en la región anódica, obtenidas sobre un acero 409L. NaCl 0.6M. 25 °C. Saturado con Oxígeno. $v_{\text{barrido de potencial}} = 0.2 \text{ mV/s}$. A diferentes tiempos de pretratamiento por inmersión.	89
Tabla 2.14. Comparación de las densidades de corriente máxima para la región anódica de picado a diferentes tiempos de pretratamiento por inmersión. NaCl 0.6 M. Saturado con Oxígeno. 25 °C. $v_{\text{barrido de potencial}} = 0.2 \text{ mV/s}$. * $v_{\text{barrido de potencial}} = 0.1666 \text{ mV/s}$.	90
Figura 2.18. Curvas $I = f(V)$ en la región anódica, obtenidas sobre un acero 304. NaCl 0.6M. 25 °C. Saturado con Oxígeno. $v_{\text{barrido de potencial}} = 0.2 \text{ mV/s}$. A diferentes tiempos de pretratamiento por inmersión.	90
Figura 2.19. Curvas $I = f(V)$ en la zona anódica, obtenidas sobre acero 409L. NaCl 0.6 M. 25 °C. $v_{\text{barrido de potencial}} = 0.2 \text{ mV/s}$. Saturado con Oxígeno. Comparación de barridos potenciodinámicos a partir de E_{eq} y a partir de -1.1 V .	92
Figura 2.20. Curvas $I = f(V)$ en la región anódica, obtenidas sobre un acero 409L. NaCl 0.6 M. 25 °C. $v_{\text{barrido de potencial}} = 0.2 \text{ mV/s}$. Saturado con Oxígeno. Barridos potenciodinámicos a partir del potencial de equilibrio sobre electrodos con pretratamientos a diferentes tiempos.	92
Tabla 2.15. Comparación entre los valores obtenidos sobre un acero 409L por efecto del sentido de barrido. NaCl 0.6 M. 25 °C. Saturado con Oxígeno. $v_{\text{barrido de potencial}} = 0.2 \text{ mV/s}$.	93
Tabla 2.16. Efecto del ion Sm sobre el potencial de corrosión para los aceros inoxidables 409L, 304, 430 y 316L sometidos a pretratamiento por inmersión en una solución que contiene el ion Sm y probados en NaCl 0.6 M. Saturado con Oxígeno a 25 °C.	94
Tabla 2.17. Efecto del pretratamiento por inmersión sobre las velocidades de corrosión obtenidas sobre un acero 430 en NaCl 0.6 M.	95
Tabla 2.18. Efecto del pretratamiento por inmersión sobre las velocidades de corrosión obtenidas sobre un acero 409L en NaCl 0.6 M.	96
Tabla 2.19. Efecto del pretratamiento por inmersión sobre las velocidades de corrosión obtenidas sobre un acero 304 en NaCl 0.6 M.	96

Tabla 2.20. Efecto del pretratamiento por inmersión sobre las velocidades de corrosión obtenidas sobre un acero 316L en NaCl 0.6 M.	97
Tabla 2.21. Efecto del pretratamiento por inmersión, sobre las pendientes catódicas para los aceros 409L, 430, 304 y 316L en NaCl 0.6 M. Saturado con Oxígeno.	97
Figura 2.21. Curvas $I = f(V)$ obtenidas sobre un acero 316L en H_2SO_4 1 N., a diferentes condiciones.	100
Figura 2.22. Curvas $I = f(V)$ obtenidas sobre un acero 316L en H_2SO_4 1 N., bajo diferentes condiciones.	101
Tabla 2.22. Velocidades de corrosión obtenidas sobre un acero tipo AISI 430 por diferentes métodos de evaluación.	103
Tabla 2.23. Comparación entre las velocidades de corrosión obtenidas mediante los método de pérdida de peso y de extrapolación de Tafel para un acero 409L en H_2SO_4 1 N., en ausencia de Sm.	104
Tabla 2.24. Comparación entre las velocidades de corrosión obtenidas mediante los método de pérdida de peso y de extrapolación de Tafel para un acero 304 en H_2SO_4 1 N., en ausencia de Sm.	104
Tabla 2.25. Comparación entre las velocidades de corrosión obtenidas mediante los método de pérdida de peso y de extrapolación de Tafel para un acero 316L en H_2SO_4 1 N., en ausencia de Sm.	105

1.- Capítulo 1. Corrosión.

1.1.- Definición.

La corrosión en el sentido más amplio, es un fenómeno natural por medio del cual los sistemas químicos expresan su tendencia hacia un estado de equilibrio estable. Generalmente, el término corrosión se aplica a los metales y puede definirse de varias maneras, por ejemplo:

La reacción química o electroquímica entre un metal y su ambiente, que tiene como consecuencia el deterioro del material y la pérdida de sus propiedades.

La destrucción o deterioro del material, por cualquier medio, excepto mecánico.

La metalurgia extractiva en reversa.

Es posible tener una visión cualitativa de la corrosión y sus consecuencias si se considera la última definición.

El hombre invierte mucha energía para extraer el metal de los yacimientos encontrados en la tierra, por ejemplo, durante la extracción del hierro en los altos hornos a partir de un mineral de hierro oxidado, tal como la hematita Fe_2O_3 . Lo anterior se debe a que, desde un punto de vista termodinámico, el estado de existencia más estable para un metal es el estado de más baja energía, que corresponde generalmente a su forma combinada en la naturaleza, ya sea en forma de óxidos, sulfuros, cloruros, etc. Se puede decir, como una aceptable generalización, que cuanto mayor ha sido la cantidad de energía empleada en la obtención de un metal a partir de su mineral (térmica, eléctrica o de otro tipo), mayor será su tendencia a volver a combinarse para estabilizarse y por lo tanto mayores sus implicaciones económicas. Por lo cual, dado que la corrosión involucra la transformación del metal a formas combinadas del elemento metálico decimos que la corrosión es la metalurgia extractiva en reversa.

En términos generales puede considerarse a la corrosión como una oxidación progresiva que puede conducir a la inutilización del material, considerando a la oxidación como una reacción en la cual un metal, molécula o ion cede electrones.

1.2.- Importancia.

La corrosión y las diferentes formas en que ésta se manifiesta forman parte de nuestra vida cotidiana; algunos ejemplos de procesos en los que interviene son la aparición de picaduras en piezas metálicas, la presencia de películas amarillas de óxido sobre la superficie de piezas de hierro dejadas a la intemperie, etc.

Las formas en que la corrosión se manifiesta pueden ser muy diversas, así como los costos que implica. Por ello, existe gente que se dedica al estudio de la corrosión: sus causas, sus consecuencias y la forma de evitarla o disminuirla.

La importancia del conocimiento y del control de la corrosión son evidentes si se considera el impacto que pueden tener sus consecuencias, no solamente desde el punto de vista técnico o industrial, sino también desde el punto de vista social. Algunos ejemplos específicos que muestran la gravedad de las consecuencias de la corrosión son los siguientes:

Accidente aéreo en Hawai, debido al deterioro del fuselaje del avión en pleno vuelo, como consecuencia de una combinación de esfuerzos mecánicos con la corrosión atmosférica producida por el ambiente tropical, [82]

Incendio en Minnessota en 1986, causando la pérdida de 2 vidas debido a la corrosión selectiva en la soldadura de una tubería conductora de gasolina, [82]

Explosión de las tuberías en Guadalajara en el año de 1992, debido a daños causados por la corrosión, [1]

Colapso del puente Papagayo (cerca de Acapulco, Gro.) por disminución de la resistencia mecánica de sus componentes debido a la corrosión [1].

Otros ejemplos menos graves, pero más comunes de problemas causados por la corrosión que ocurren ordinariamente a nivel industrial son los siguientes: ruptura de tuberías en sistemas de enfriamiento de agua y en sistemas de conducción de productos químicos, deterioro de estructuras en plantas industriales, etc.

La importancia de los estudios de corrosión es por tanto enorme y comprende aspectos diversos como son el aspecto económico, la preservación de los recursos naturales y la seguridad de la vida humana.

Dentro del aspecto económico, las pérdidas económicas resultado de la corrosión pueden dividirse en directas (relativas a los costos de reposición de maquinaria o estructuras dañadas) e indirectas (relativas a las consecuencias de las interrupciones en la producción, pérdidas del producto, pérdidas de rendimiento, contaminación de los productos y costos de protección).

El impacto económico que puede tener la corrosión puede estimarse considerando el estudio realizado por Hoar[1] en los años sesenta sobre las pérdidas económicas en varios países industrializados causadas por la corrosión y el potencial de ahorro obtenido utilizando la protección anticorrosiva, cuyos resultados más importantes se resumen en la tabla 1.1.

Pais.	Pérdida (%PNB)	Potencial de ahorro (%)
Reino Unido.	3.5	23
U.S.A.	4.2	33
Japón.	1.8	28
Australia.	1.5	
Alemania.	3	25

Tabla 1.1. Distribución de las pérdidas económicas causadas por la corrosión en algunos países industrializados[1].

Posteriormente, L.H. Bennett[1] publicó en 1979 un informe acerca de la distribución de pérdidas ocasionadas por la corrosión en diferentes actividades económicas, en los Estados Unidos, cuyos resultados se muestran en la figura 1.1.

Con respecto a nuestro país, Tadeus Zak[1], en 1979, estimó que las pérdidas por corrosión ascendían a 3 600 millones de dólares anuales, lo que corresponde a alrededor del 4 % PNB.

En relación con el impacto de la corrosión en la industria química mexicana, Ávila y Genescá en un informe al respecto, publicado en 1985, mencionan que existen problemas serios de corrosión, que no existen suficientes especialistas para combatirla y, que el acceso a las fuentes de información o de capacitación de personal no es simple [2].

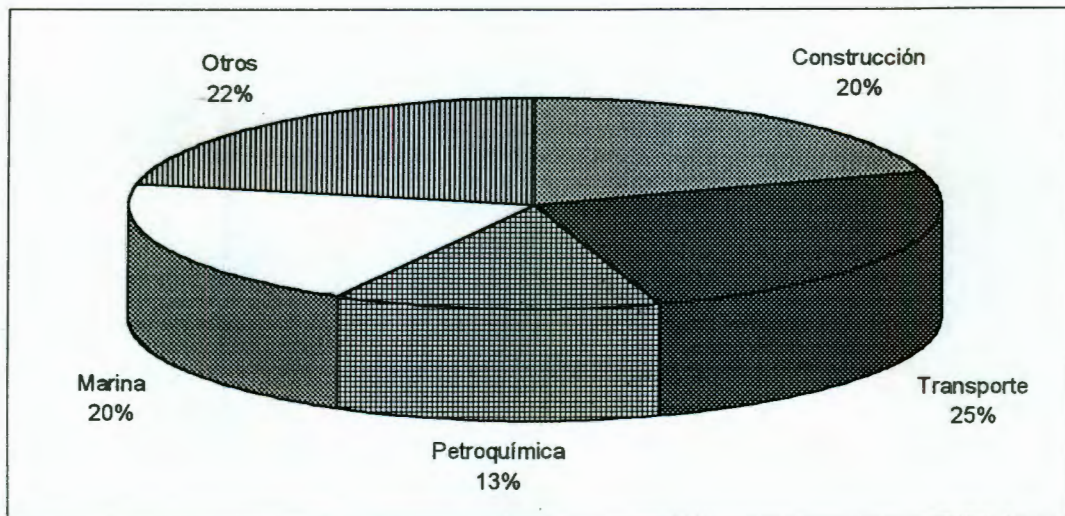


Figura 1.1. Distribución de las pérdidas ocasionadas por la corrosión en diversos tipos de industrias.

1.3.- Clasificación de los procesos de corrosión.

Los procesos de corrosión se pueden clasificar de varias formas, por ejemplo:

1.3.1.- Según el medio, en:

1.3.1.a.- Corrosión electroquímica, húmeda, o de baja temperatura.

Desde el punto de vista de la participación de iones metálicos, existen procesos llamados electroquímicos y procesos químicos o redox. Los primeros ocurren en la interfase formada entre un electrodo (metal o aleación) y el medio que lo contiene; por otra parte los procesos redox ocurren dentro de una sola fase. Sin embargo, es usual designar corrosión electroquímica a la que implica un transporte simultáneo de iones y electricidad a través de un electrólito.

1.3.1.b.- Corrosión química, de combinación directa, o a alta temperatura.

Se estudian bajo esta denominación todos aquellos casos en que el metal sufre oxidación a alta temperatura, por ejemplo, hornos de tratamiento térmico.

1.3.2.- Según la morfología o tipo de ataque:

1.3.2.a.- Corrosión uniforme o general.

Es la forma más benigna de corrosión. El ataque se extiende en forma homogénea sobre toda la superficie metálica, y su penetración media (profundidad de ataque) es igual en todos los puntos. Para este tipo de ataque se puede calcular fácilmente la vida útil de los materiales expuestos a él.

1.3.2.a.1.- Corrosión galvánica. La corrosión galvánica ocurre cuando un metal o aleación se acopla a otro metal (diferente) o a un no metal conductor en el mismo electrólito, los cuales tienen diferente resistencia a la corrosión. En este sistema se corroerá el material con menor resistencia, a una mayor velocidad.

1.3.2.a.2.- Corrosión biológica general o uniforme. Algunos metales libres de acoplamientos galvánicos o grietas, se corroen sobre toda su superficie en ambientes acuosos. Las velocidades de corrosión en estos materiales en ambientes acuosos aireados tienden a estar determinadas por la velocidad a la cual el oxígeno disuelto alcanza la superficie, así que la velocidad de corrosión estará afectada por cualquier factor que cambie la velocidad de transporte del oxígeno. Los organismos biológicos presentes tienen la capacidad de incrementar o disminuir el transporte de oxígeno a la superficie, y por lo tanto, pueden aumentar o disminuir la velocidad de corrosión.

1.3.2.a.3.- Corrosión por corrientes dispersas, o electrólisis por corrientes dispersas.

Es diferente de la corrosión natural, porque es causada por una corriente eléctrica externamente inducida hacia un sistema ajeno al que sufre la corrosión. Este tipo de corrosión, es independiente de algunos factores como el pH o la concentración de oxígeno. Se llaman corrientes dispersas a aquellas corrientes que siguen caminos diferentes a los de los circuitos planteados, por ejemplo, la tierra física de equipos electrónicos.

1.3.2.b.- Corrosión localizada.

Este tipo de ataque, como su nombre lo indica, se desarrolla solamente en algunos puntos o sitios, no es uniforme sobre toda la superficie. No es fácil correlacionar la penetración media que sufre el material en los sitios aislados con la velocidad de corrosión que existe realmente.

1.3.2.b.1.- Corrosión por picado. Cuando existe corrosión uniforme, los datos obtenidos en cuanto a la pérdida de material son una medida directa de la velocidad de corrosión en cualquier punto de la superficie. Sin embargo, para el ataque localizado, la cantidad de material afectado no

guarda relación directa con la magnitud de los inconvenientes que puede causar. En este caso, el ataque se localiza en puntos aislados de la superficie, se propaga hacia el interior del metal, formando en ocasiones túneles microscópicos que disminuyen la vida útil del material.

Para la descripción teórica del proceso de picado no existe un acuerdo generalizado en cuanto a como comienza el ataque y a su mecanismo de propagación. Algunos investigadores creen que es una forma semejante de ataque a la corrosión por grietas. Existen sistemas que experimentan corrosión por grietas, pero, no corrosión por picaduras y de forma más generalizada, aquellos sistemas que sufren ataque por picaduras, experimentan corrosión por grietas [7].

El picado generalmente se explica como un proceso autocatalítico, como se esquematiza en la figura 1.2, que considera un metal M en el cual ocurre el picado en una solución de NaCl aireado. Dentro de la picadura ocurre la disolución del metal y la reducción de oxígeno ocurre en las áreas adyacentes a la picadura. Este proceso se estimula y propaga por sí mismo. Esta rápida disolución del metal dentro de la picadura tiende a producir un exceso de cargas positivas en esta área, dando como resultado la migración de los iones cloruro para mantener la electroneutralidad. Teniendo dentro de la picadura una alta concentración de una especie MCl y como resultado de la hidrólisis una alta concentración de protones (H^+), es decir, un alto pH. Tanto los iones hidrógeno como los iones Cl^- , estimulan la disolución de muchos metales y aleaciones.

Dentro de la picadura no ocurre la reducción de oxígeno, ésta ocurre en las áreas adyacentes y tiende a suprimir la corrosión. De esta forma una picadura protege catódicamente el resto de la superficie metálica, siendo la picadura misma una zona anódica de ataque preferencial muy profundo. Este tipo de ataque, así como el intergranular y el ataque en grietas, son las formas más peligrosas en que se puede presentar la corrosión.

1.3.2.b.2.- Corrosión en grietas. Algunos autores la catalogan como una variación de la corrosión por picado, aunque muchos otros la consideran como otro tipo de ataque localizado. Se presenta en uniones e intersticios donde la renovación del medio corrosivo sólo puede producirse por difusión.

1.3.2.b3.- Corrosión localizada biológica. Algunos organismos microscópicos tienden a instalarse sobre la superficie del metal en pequeñas colonias o películas que generalmente son irregulares, formando así, zonas de ataque preferencial, como las grietas o las picaduras.

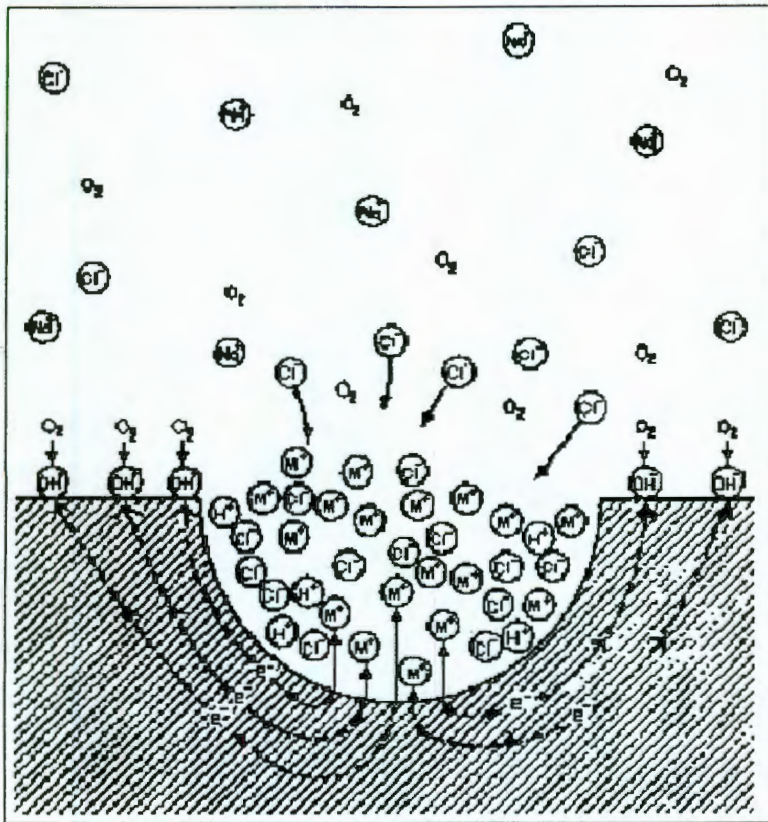


Figura 1.2. Naturaleza autocatalítica del ataque por picaduras.

1.3.2.c.- Corrosión metalúrgicamente influenciada.

Las influencias metalúrgicas consideradas son la estabilidad relativa de los componentes de una aleación, fases metálicas, fases metaloides como carburos y las variaciones locales en la composición de una fase simple.

1.3.2.c.1.- Corrosión intergranular. Se presenta como una franja estrecha de ataque, que se propaga a lo largo de los límites de grano como se muestra en la figura 1.3. Este ataque se extiende hasta inutilizar el material afectado.

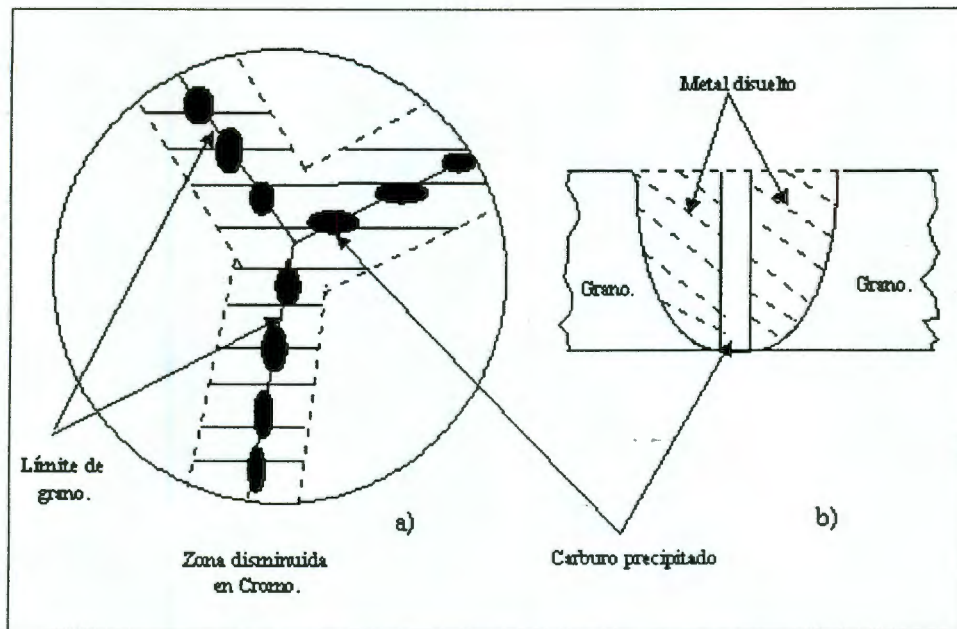


Figura 1.3. a) representación esquemática de un límite de grano en un acero inoxidable 304 sensibilizado, b) sección transversal mostrada en a).

1.3.2.c.2.- Corrosión por dealeación. Es un proceso de corrosión, en el cual es removido preferencialmente un constituyente de la aleación, dejando una estructura residual deficiente.

1.3.2.d.- Corrosión por fractura ambientalmente inducida.

Este tipo de ataque comprende las formas de corrosión que pueden llevar a la fractura de un material expuesto a su ambiente.

1.3.2.d.1.- Fragilización por hidrógeno. Es una falla ambientalmente inducida que frecuentemente resulta de la acción combinada del hidrógeno y los esfuerzos residuales o esfuerzos tensiles aplicados. Se manifiesta como fracturas, formación de hidruros, ampolladuras y pérdida en la ductilidad tensil.

1.3.2.d.2.- Fractura de corrosión por esfuerzo. Puede presentarse cuando el metal está sometido simultáneamente a la acción de un medio corrosivo y a tensiones mecánicas. Se forman fisuras que pueden ser transgranulares o intergranulares y que se propaga hacia el interior del metal, hasta que las tensiones se relajan o el material se fractura.

1.3.2.e.- Degradación mecánicamente asistida.

A pesar de que el desgaste mecánico no es en sí un proceso de corrosión, sus efectos reducen la durabilidad de un material, en algunos casos aceleran los fenómenos de corrosión y por lo mismo debe tomarse en cuenta.

1.3.2.e.1.- Corrosión-erosión. Puede definirse como la remoción de material superficial por la acción de numerosos impactos individuales de partículas sólidas o líquidas.

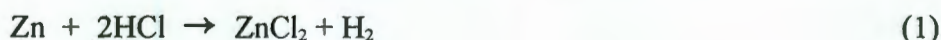
1.3.2.e.2.- Degradación por rozamiento. Es un proceso combinado de corrosión y desgaste en el cual el material es removido desde la superficie en contacto, cuando el movimiento entre superficies está restringido a oscilaciones de amplitud muy pequeñas (tan bajas como 3 a 4 nm). Usualmente esta condición existe en componentes de maquinaria que se consideran fijos y no se espera el desgaste.

1.3.2.e.3.- Cavitación-erosión y choque de gotas. Ocurre cuando hay una superficie metálica en contacto con un líquido. Las presiones diferenciales en el fluido generan gases o burbujas de vapor en el fluido. Cuando estas burbujas encuentran una zona de alta presión, se colapsan y causan choques explosivos en la superficie. Estos choques causan deformación localizada y picado.

1.3.2.e.4.- Corrosión por fatiga. Ocurre en un metal como resultado de la acción combinada de un esfuerzo cíclico y su ambiente corrosivo.

1.4.-Principios de corrosión.

La naturaleza electroquímica de la corrosión, puede ilustrarse tomando como ejemplo el ataque de zinc (Zn) impuro, cuando se sumerge en HCl diluido, libre de Oxígeno. Al sumergir el Zn dentro de la solución, se desprende Hidrógeno gaseoso (H₂) de forma vigorosa y el Zn se comienza a disolver, formando cloruro de zinc (ZnCl₂). La reacción que se desarrolla es:



Los iones cloruro no intervienen en la reacción, por lo que podemos escribir la reacción de forma simplificada:



Analizando más profundamente la reacción, puede concluirse que el Zinc se oxida y el Hidrógeno se reduce, por lo cual, la reacción global puede dividirse en dos medias reacciones:



Estas reacciones deberán ocurrir simultáneamente y a la misma velocidad para conservar la electroneutralidad en el material. Este razonamiento nos lleva a uno de los principios básicos de la corrosión, "durante la corrosión metálica, la velocidad de oxidación total es igual a la velocidad de reducción total" (en términos de producción y consumo de electrones). Esto se ilustra en la figura 1.4.

El Oxígeno, elemento omnipresente en la naturaleza, juega un papel muy importante en los procesos de corrosión, ya que da la posibilidad de una reacción más, cuando se encuentra disuelto en el medio líquido. Tomando de nuevo el ejemplo del Zn en HCl, pero ahora en presencia de Oxígeno disuelto, existen 2 posibles reacciones catódicas:

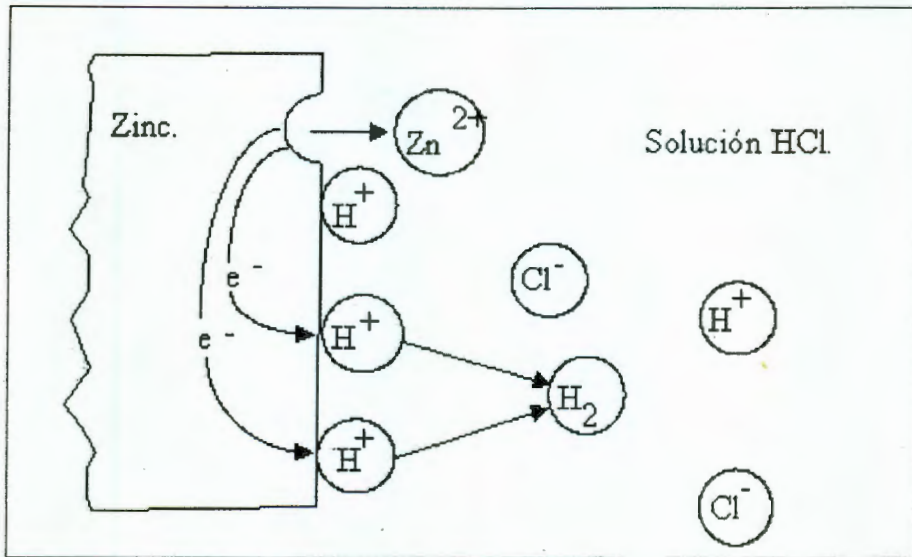


Figura 1.4. Disolución de Zn en HCl diluído libre de Oxígeno.

La evolución de Hidrógeno: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \uparrow$ (4) y

La reducción de Oxígeno: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ (5)

Esto se ilustra esquemáticamente en la figura 1.5. Sobre la superficie de Zn existen dos reacciones que consumen electrones. Si las velocidades de oxidación y reducción deben ser iguales, al incrementar la velocidad total de reducción, automáticamente se incrementa la velocidad de disolución de Zn.

Al oxidarse el Zn, se producen 2 electrones (región anódica), que a su vez son consumidos por la reacción de reducción de Hidrógeno (región catódica).

Con esto puede demostrarse la naturaleza electroquímica (interfase entre un metal y una solución) de la corrosión, ya que existe un transporte simultáneo de iones y electricidad a través del electrolito, y además, que la reacción puede dividirse en dos (o más) reacciones parciales de oxidación y reducción.

Con esto se hace evidente que las soluciones ácidas que contienen Oxígeno disuelto pueden ser más corrosivas que aquellas libres de aire, fuente del Oxígeno disuelto. En este caso la reducción de Oxígeno simplemente da un nuevo medio de disponer de electrones.

El mismo efecto de aumento de la corrosión, es observado si en las soluciones ácidas se encuentra presente algún oxidante. Una impureza frecuente en el HCl comercial es el ion férrico, presente como cloruro férrico. Los metales se corroen más rápidamente en presencia de tales impurezas debido a que hay dos reacciones catódicas posibles:

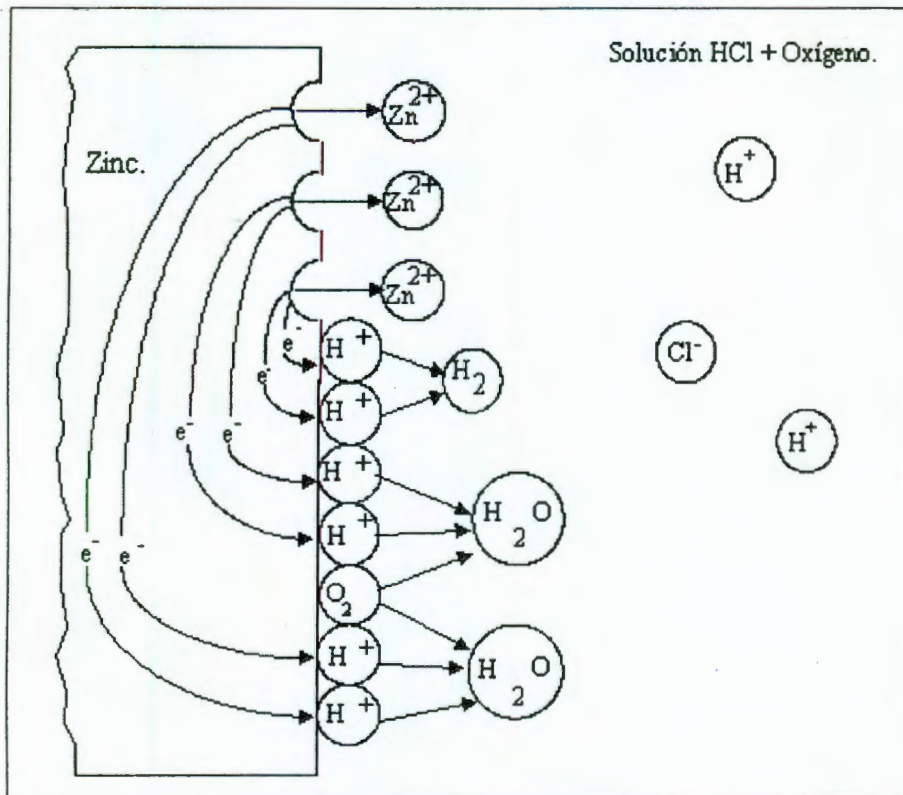


Figura 1.5. Disolución de Zn en HCl diluido aireado.

La evolución de Hidrógeno: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \uparrow$ (4) y

La reducción de iones férricos: $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$ (6)

Dado que las reacciones de oxidación y reducción son interdependientes, es posible reducir la corrosión disminuyendo la velocidad de una reacción o eliminándola, por ejemplo, removiendo los iones presentes o evitando el contacto con aire.

Hemos visto que existen diferentes reacciones catódicas que pueden ocurrir en la corrosión metálica. Las más frecuentes son:

Evolución de Hidrógeno:



Reducción de Oxígeno (medios ácidos):



Reducción de Oxígeno (soluciones básicas o neutras):



Reducción de ion metálico:



Deposición metálica:



1.5.- Introducción a la cinética de la corrosión.

Termodinámicamente existen muchas combinaciones posibles metal/medio, en las cuales la corrosión puede ocurrir, por lo que es importante determinar la velocidad a la que ocurrirá una reacción dada.

El intercambio de electrones durante la corrosión genera un flujo de corriente que se denota como I . La relación entre la corriente medida y la masa m que ha reaccionado de una especie dada fue descrita por Faraday:

$$m = \frac{Ita}{nF} \quad (10)$$

en donde n es el número de equivalentes intercambiado de la especie que reacciona; a el peso atómico de la especie; t el tiempo y F la constante de Faraday. Dividiendo esta ecuación entre t y el área superficial, A ; obtenemos la velocidad de corrosión, v_{corr} :

$$v_{corr} = \frac{m}{tA} = \frac{ia}{nF} \quad (11)$$

En la ecuación 11, i es la densidad de corriente, igual a $\frac{I}{A}$. Esta densidad de corriente denota de manera más proporcional la velocidad de corrosión, en comparación con la I , ya que la misma corriente aplicada a una área más pequeña genera una densidad de corriente mucho mayor y una velocidad de corrosión más grande.

En el equilibrio, como ya se mencionó, la velocidad total de reducción es igual a la velocidad total de oxidación. En el ejemplo de inmersión del Zn en HCl libre de Oxígeno, demostramos la naturaleza electroquímica dividiendo el fenómeno de corrosión en reacciones anódica de disolución de Zn y catódica de evolución de Hidrógeno; cada una de estas reacciones genera un flujo de electrones, es decir, una densidad de corriente que denotada en forma de ecuación se denota como:

$$i_A = -i_C \quad (12)$$

en donde i_A es la densidad de corriente anódica e i_C es la densidad de corriente catódica.

Para mantener la electroneutralidad en el sistema, el flujo de densidad de corriente neta es igual a cero:

$$i_0 = i_A + i_C = 0 \quad (13)$$

La densidad de corriente de intercambio, i_0 , es un valor característico para cada combinación metal/medio y es una medida del grado de actividad de transferencia de electrones al equilibrio.

Empíricamente se encontró que para la reacción de reducción,

$$i_C = nFk_{0C}(C_0)_{x=0} \exp\left(\frac{-\alpha_C nF\eta}{RT}\right) \quad (14)$$

y para la reacción de oxidación,

$$i_A = nFk_{0A}(C_R)_{x=0} \exp\left(\frac{\alpha_A nF\eta}{RT}\right) \quad (15)$$

en donde k_0 , es la constante de velocidad para la reacción al equilibrio, $(C_0)_{x=0}$ y $(C_R)_{x=0}$, es la concentración de la especie al inicio, α_A y α_C , son el coeficiente de transferencia de carga para las reacciones de oxidación y reducción, respectivamente. Estas ecuaciones son conocidas como ecuaciones corriente-sobrepotencial[36]. A partir de las ecuaciones 14 y 15 podemos llegar a:

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_A nF\eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_C nF\eta}{RT}\right) \right] \quad (16)$$

en donde, η , es igual a la diferencia entre el potencial de equilibrio y un potencial impuesto. A esta ecuación se le conoce como la ecuación de Butler-Volmer[36].

1.6.- Factores que influyen en la corrosión metálica.

En los ejemplos anteriores de la disolución de Zn en HCl, hemos visto que existen factores que alteran la corrosión metálica como son la presencia de Oxígeno o de algún oxidante.

Los metales o aleaciones forman una infinidad de combinaciones con muchos medios, ya sean soluciones o que se encuentren bajo condiciones atmosféricas. Esto nos hace pensar en la diversidad de factores que pueden afectar en el desarrollo, la prevención, disminución y eliminación de la corrosión. Algunos de ellos pueden ser los siguientes:

Efectos ambientales:

- Efecto del Oxígeno y agentes oxidantes,
- Efecto de agitación y velocidad de flujo,
- Efecto de la temperatura,
- Efecto de acoplamiento galvánico.

Aspectos metalúrgicos del metal o aleación:

- Fabricación,
- Tratamiento térmico o soldadura.

En ejemplos anteriores, citamos el aumento de la corrosividad de un sistema metal/medio por la simple adición de un agente oxidante; conocemos también que al aumentar la temperatura mediante el suministro de calor podemos acelerar muchas reacciones químicas; en otros casos la agitación de alguna solución nos servirá para homogeneizar y tener características similares dentro de la solución de estudio, sin embargo, esto no es un indicativo de que al variar nuestras condiciones vamos a tener siempre un aumento en la corrosividad de nuestro sistema. Como ejemplo de esto tenemos un fenómeno llamado pasividad, en el cual en contra de lo que suponemos "lógico" si aumentamos el poder oxidante de una solución, ya sea incrementando la concentración del medio agresivo, agentes oxidantes, incremento de la temperatura o bien el suministro de energía eléctrica al sistema, la respuesta que obtenemos es la pérdida de la reactividad del material, dicho con otras palabras, el material se vuelve inerte y por lo tanto más resistente a la corrosión, esto se ejemplifica en la figura 1.6. Aquí tenemos el desarrollo de un

material, llamémosle normal, en el cual si aumentamos su poder oxidante, aumentará su velocidad de corrosión.

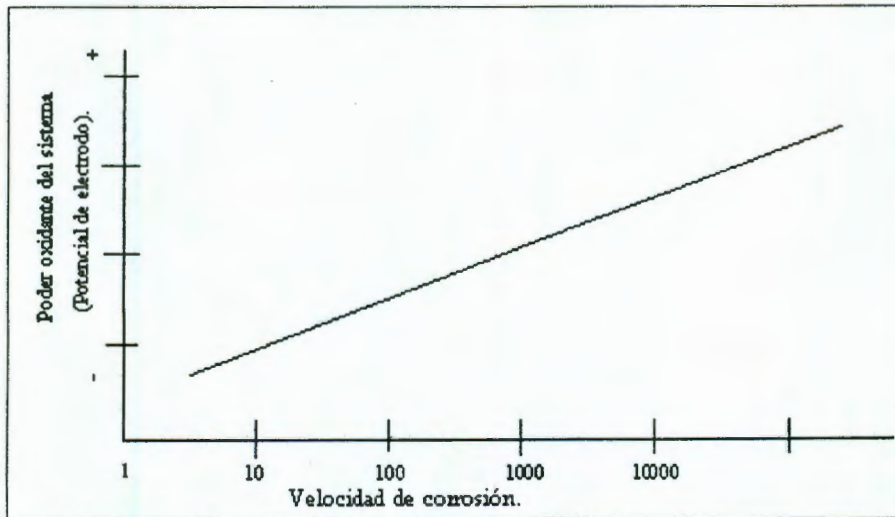


Figura 1.6. Determinación gráfica de la velocidad de corrosión con el incremento del poder oxidante de la solución. Disolución de un metal en una solución ácida libre de Oxígeno.

En la figura 1.7, se muestra el desarrollo típico de un metal o aleación que presenta el fenómeno de pasividad.

Esta figura ilustra el desarrollo típico de un metal que muestra los efectos de pasividad. El desarrollo de este metal o aleación se puede dividir convenientemente en tres regiones: activa, pasiva y transpasiva. En la región activa el desarrollo del material es idéntico al de un metal normal. Si se incrementa ligeramente el poder oxidante de la solución, esto causará un rápido incremento en la velocidad de corrosión. Si se agrega más oxidante, la velocidad de corrosión mostrará una disminución drástica. Esto corresponde al comienzo de la región pasiva. Llegando a requerirse un aumento del poder oxidante muy grande para llegar a la etapa transpasiva y que el material sea atacado de nuevo.

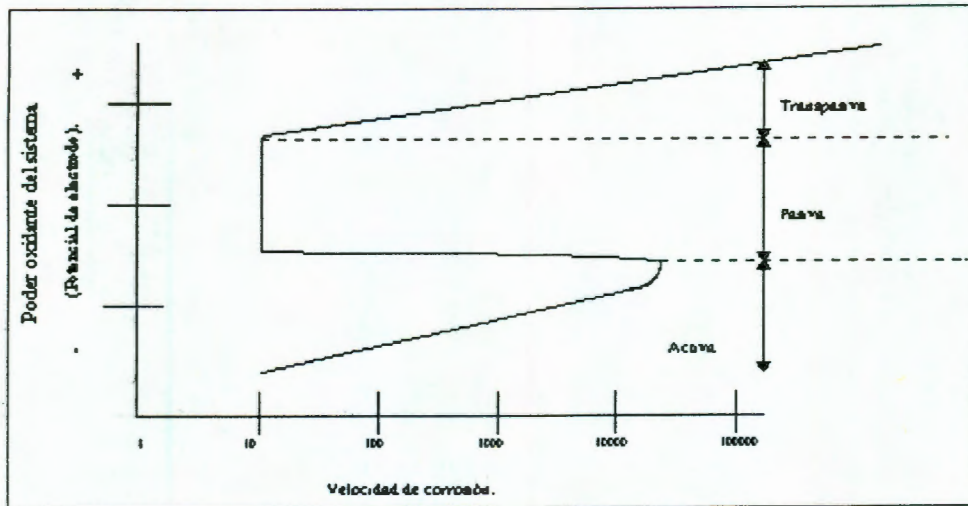


Figura 1.7. Determinación gráfica de la velocidad de corrosión con el aumento del poder oxidante de la solución para un metal que presenta pasividad.

1.7.- Teoría del potencial mixto.

La teoría del potencial mixto fue desarrollada para explicar la corrosión de manera teórica. De igual forma como se menciona en apartados anteriores, se debe cumplir que:

"La velocidad total de oxidación debe ser igual a la velocidad total de reducción. Esto es, la suma de las corrientes de oxidación anódica debe ser igual a la suma de las corrientes de reducción catódica". Y debe cumplirse para evitar la acumulación de cargas en el electrodo.

1.7.1.- Potencial de corrosión y densidad de corriente.

Retomaremos el ejemplo ya citado de la disolución de Zn (impuro) en HCl diluido. Cuando el metal está en corrosión dentro de la solución ácida, ambas reacciones de media celda, anódica:



y catódica:



ocurren simultáneamente sobre la superficie. Cada una posee su propio potencial de electrodo de media celda y su densidad de corriente de intercambio, como se muestra gráficamente en la figura 1.8.

Sin embargo, los dos potenciales de electrodo de media celda $e_{\frac{\text{Zn}}{\text{Zn}^{2+}}}$ y $e_{\frac{\text{H}^+}{\text{H}_2}}$ no pueden coexistir separadamente sobre una superficie eléctricamente conductora. Cada uno debe polarizarse o cambiar su potencial a un valor común intermedio, E_{corr} , el cual es llamado potencial de corrosión, E_{corr} , y se le llama potencial mixto, ya que éste es una combinación o mezcla de los potenciales de electrodo de media celda para las reacciones (3) y (4).

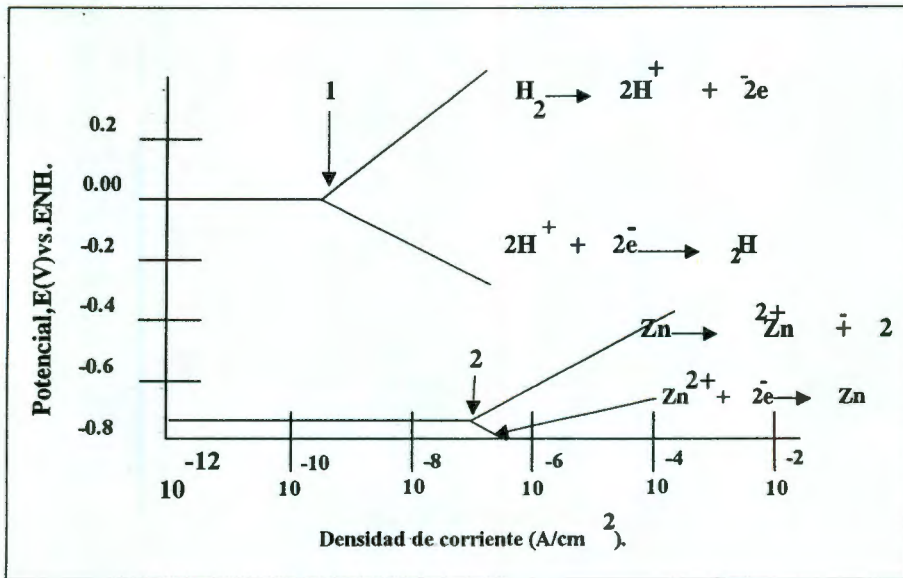


Figura 1.8. Reacciones de media celda presentes simultáneamente sobre una superficie de Zn en corrosión. 1. $i_{0,H^+/H_2}$. 2. $i_{0,Zn^{2+}/Zn}$.

Como las reacciones (3) y (4) se polarizan sobre la misma superficie, los potenciales de electrodo de media celda cambian, de acuerdo a

$$\eta_A = \beta_A \log\left(\frac{i_A}{i_0}\right) \quad (17)$$

y

$$\eta_C = \beta_C \log\left(\frac{i_C}{i_0}\right) \quad (18)$$

hasta que ellos son iguales en el E_{corr} , como se muestra en la figura 1.9, en donde η_A y η_C , son los sobrepotenciales o polarizaciones anódica y catódica, respectivamente, que se obtienen al alterar el sistema mediante aumento o disminución de especies o por aplicación de energía externa; i_A e i_C son las densidades de corriente anódica y catódica, respectivamente. Las ecuaciones (17) y (18) se derivan de la (14) y (15). β es la pendiente de Tafel y es igual a $\alpha nF/2.3RT$ ya sea anódica o catódica.

En el E_{corr} las velocidades de las reacciones anódica (3) y catódica (4) son iguales. La velocidad de la disolución anódica, i_A , es idéntica a la velocidad de corrosión, i_{corr} en términos de densidad de corriente, y

$$i_A = -i_C = i_{\text{corr}} \quad (12)$$

en E_{corr} como se indica en la figura 1.9.

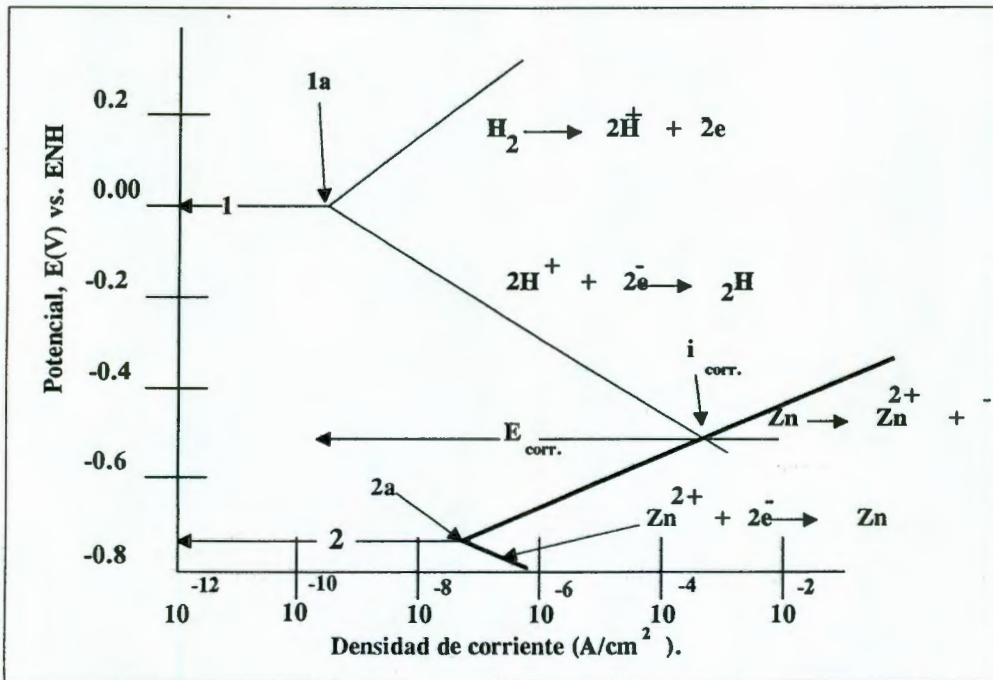


Figura 1.9. Polarización de las reacciones de media celda anódica y catódica para Zn en una solución ácida, para dar un potencial mixto $E_{corr.}$, y una velocidad de corrosión (densidad de corriente), $i_{corr.}$. 1. e_{H_2/H^+} , 1a. $i_{0,H^+/H_2}$; 2. $e_{Zn/Zn^{2+}}$, 2a. $i_{0,Zn^{2+}/Zn}$.

1.7.2.- Efecto de la densidad de corriente de intercambio.

La densidad de corriente de intercambio de cada reacción de media celda es una medida muy importante y algunas ocasiones vale más que la fuerza conductora termodinámica en la determinación de la velocidad de una reacción. Por ejemplo, la descripción del potencial mixto de corrosión de Fe en un ácido, figura 1.10, es similar en apariencia a la del Zn, porque los potenciales de electrodo de media celda, $e_{Fe/Fe^{2+}}$, para la reacción anódica del Fe,



es aproximadamente igual a -0.44 V contra el electrodo normal de Hidrógeno ENH (SHE escrito en inglés), la velocidad de corrosión que se espera es mucho más baja que para el Zn, cuyo

potencial de electrodo de media celda es mucho más activo, a -0.76. El diagrama de polarización para el Zn se muestra para comparación con las líneas punteadas en la figura 1.10. El potencial de electrodo de media celda para la reducción de Hidrógeno es el mismo para ambos a 0.00 V contra el electrodo normal de hidrógeno ENH, y la fuerza conductora o diferencia entre los potenciales de reacción de media celda es mucho mayor para el Zn que para Fe. Sin embargo, la velocidad de corrosión del Zn, $i_{\text{corr,Zn}}$, es más baja que la velocidad de corrosión para el Fe, $i_{\text{corr,Fe}}$, debido a la baja densidad de corriente de intercambio para la reducción de hidrógeno sobre la superficie del Zn comparada con la del Fe y la comparativamente más baja densidad de corriente de intercambio para la disolución de Zn, como se muestra en la figura 1.10.

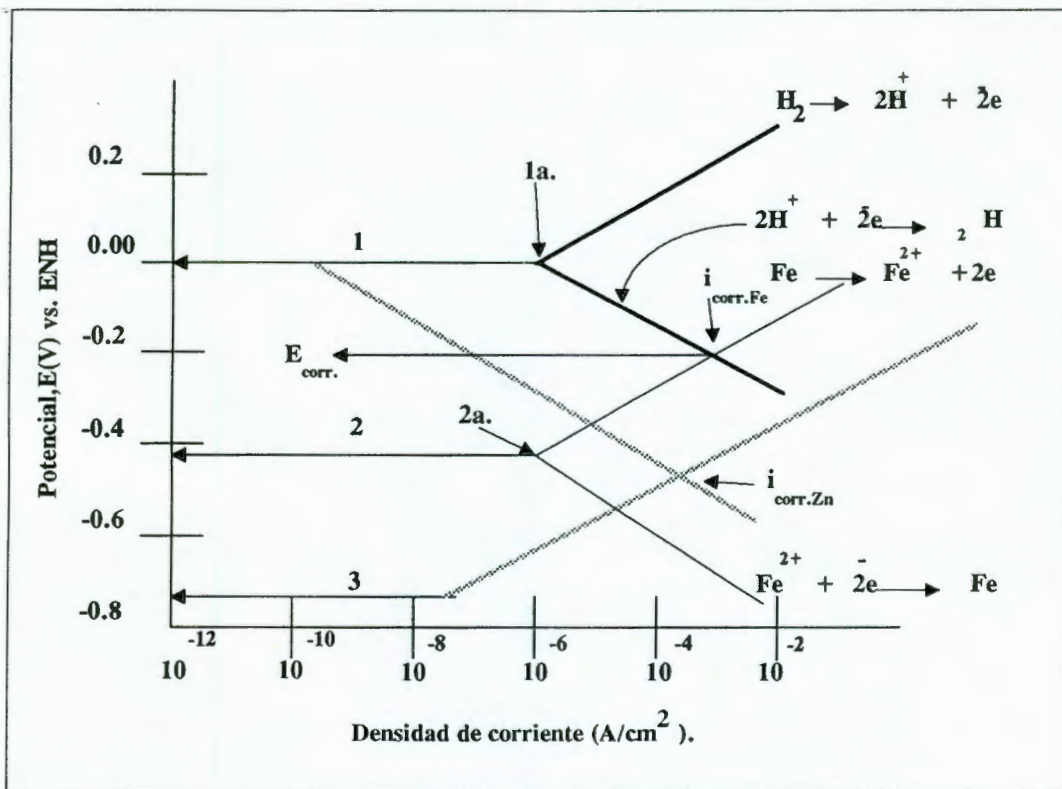


Figura 1.10. Comparación de los parámetros electroquímicos para Fe y Zn en una solución ácida, demostrando la importancia de i_0 sobre la determinación de las velocidades de corrosión. Las líneas punteadas (gruesas) representan las de la figura 1.9, sobrepuestas para comparación. 1. $e_{\text{H}_2/\text{H}^+}$, 1a. $i_{0,\text{H}^+/\text{H}_2}$; 2. $e_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}$, 2a. $i_{0,\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}$; 3. $e_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$.

Este ejemplo ilustra la importancia de la cinética de reacción de media celda sobre las velocidades de corrosión y demuestra el error que puede resultar de conclusiones malinterpretadas a partir de datos termodinámicos (por ejemplo, potenciales de electrodo de media celda).

1.7.3.- Efecto de agentes oxidantes.

Por cuestiones de simplicidad, en los ejemplos de las secciones 1.7.1 y 1.7.2, se mencionan sistemas muy sencillos, en condiciones industriales es muy difícil tener sistemas así, ya que generalmente existen muchas impurezas en nuestras soluciones y más aún el Oxígeno está siempre presente en la naturaleza. Recordemos el caso de las impurezas férricas presentes en el HCl comercial. Este sistema se ilustra esquemáticamente en la figura 1.11. Note que los potenciales reversibles para los tres sistemas redox, metal/(metal ion), ion Hidrógeno/gas Hidrógeno, e iones férrico/ferroso son diferentes. Siempre y cuando existan iones ferrosos en solución, y que existan por lo menos trazas de gas Hidrógeno e ion metálico en el medio.

Para determinar las condiciones de estado estacionario, la velocidad total de oxidación se determina sumando las corrientes de oxidación individuales correspondientes a la disolución del metal, oxidación de Hidrógeno-gas, y la oxidación de iones ferrosos a potenciales constantes. Como se muestra en la figura 1.11, la velocidad total de oxidación sigue la disolución del metal hasta que el potencial reversible de Hidrógeno se alcanza y se nota un incremento debido a la adición de las corrientes de oxidación del Hidrógeno. De forma similar, la velocidad total de reducción se determina sumando las corrientes de reducción correspondientes a la reducción del ion férrico, reducción del gas Hidrógeno, y la reducción del ion metálico, como se muestra en la figura 1.11. El punto en el cual la velocidad total de oxidación iguala a la velocidad total de reducción determina el potencial mixto o potencial de corrosión de este sistema.

Las velocidades de los procesos individuales que ocurren en el sistema se ilustran en la figura 1.12. Una línea horizontal se corre en el E_{corr} , la velocidad de disolución del metal o la corriente de corrosión está dada por i_{corr} , la velocidad de reducción del ion férrico es igual $i_{(Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+})}$ y la velocidad de reducción de Hidrógeno esta dada por $i_{(H^+ \rightarrow H_2)}$. Note que esta construcción gráfica lleva a la ecuación:

$$i_0 = i_{(Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+})} + i_{(H^+ \rightarrow H_2)} \quad (20)$$

esta ecuación satisface el principio de conservación de carga de la teoría de potencial mixto.

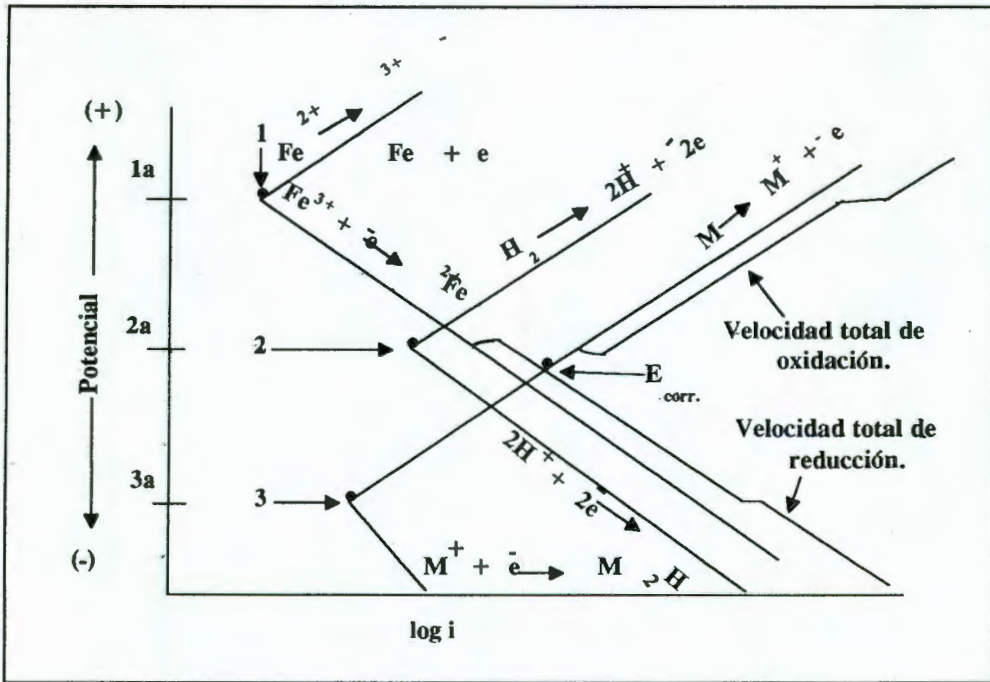


Figura 1.11. Determinación del potencial mixto E_{corr} para un metal M en corrosión en una solución ácida con un segundo oxidante Fe^{3+}/Fe^{2+} presente.

1. $i_{0,Fe^{3+}/Fe^{2+}}(M)$, 1a. $e_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})}$; 2. $i_{0,H^+/H_2}(M)$, 2a. e_{H^+/H_2} ; 3. $i_{0,M^+/M}$, 3a. $e_{M^+/M}$.

La figura 1.12, ilustra algunos principios interesantes concernientes a la corrosión de un metal en un medio ácido conteniendo oxidantes. En ausencia de oxidantes, la velocidad de corrosión del metal está dada por la intersección de las curvas de polarización de la reducción de Hidrógeno y de la disolución del metal. La adición de un oxidante, tal como iones férricos, mueve el potencial de corrosión a E_{corr} y consecuentemente incrementa la velocidad de corrosión desde i'_{corr} hasta i_{corr} y disminuye la evolución de Hidrógeno desde i'_{H_2} hasta $i_{(H^+ \rightarrow H_2)}$. Notese que en los ácidos libres de oxidantes la i_{corr} es igual a la velocidad de evolución de Hidrógeno. Experimentalmente y no de forma general, se observa que la velocidad de evolución de Hidrógeno disminuye marcadamente por la adición de Oxígeno u otros agentes oxidantes a las soluciones ácidas. Este fenómeno frecuentemente es llamado despolarización y se supone que es el resultado de las interacciones entre los agentes oxidantes y el gas Hidrógeno sobre la superficie. La figura 1.12, indica que este no es el caso, la reducción en la velocidad de evolución de Hidrógeno es un

resultado directo de el movimiento en el potencial de corrosión y es completamente independiente del caracter químico del agente oxidante.

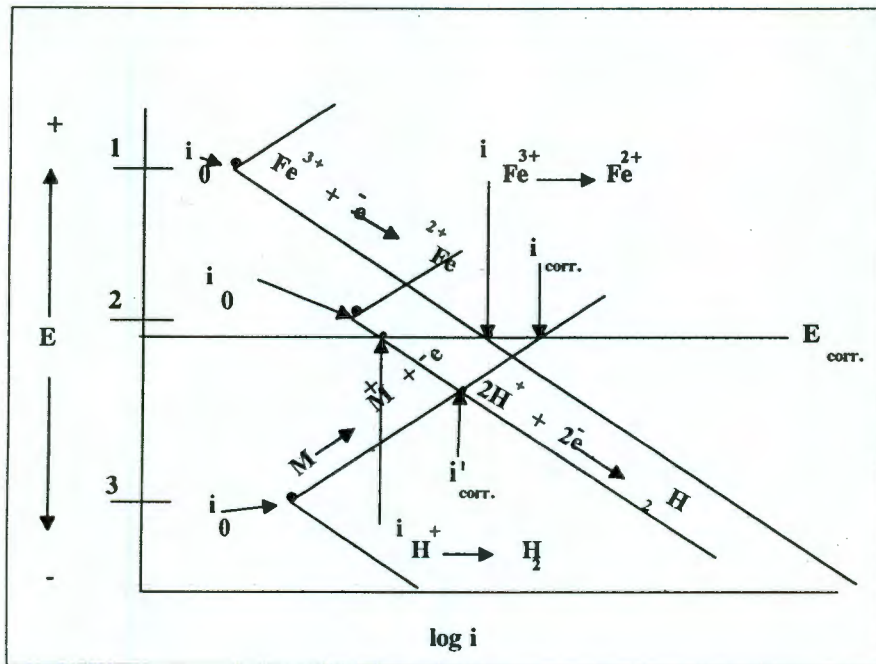


Figura 1.12. Desarrollo de un metal M en una solución ácida conteniendo sales férricas, mostrando el cálculo de las velocidades de corrosión. 1. $e_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$, 2. e_{H^+/H_2} , 3. e_{M/M^+} .

El efecto de un agente oxidante es dependiente de su potencial redox y su particular cinética de reducción.

Tres de los cuatro parámetros utilizados en la teoría del potencial mixto se han mencionado, faltando solamente i_L , la densidad de corriente límite es la máxima densidad de corriente alcanzada al variar el poder oxidante de una solución, ya sea agregando oxidantes o suministrando corriente eléctrica al sistema. En la figura 1.13, se muestra este efecto.

En este ejemplo, el metal M sigue la típica reacción de disolución anódica. En el proceso de reducción, inicialmente la velocidad de reducción de iones Hidrógeno es igual a los ejemplos anteriores, pero llega a un punto en donde la densidad de corriente no aumenta, generalmente se tiene un control por la difusión hacia el electrodo de las especies en la solución. La velocidad de corrosión de este sistema es igual a i_{corr} o i_L , y, como en los ejemplos anteriores, está determinada por la intersección entre las velocidades de reducción total y de oxidación total.

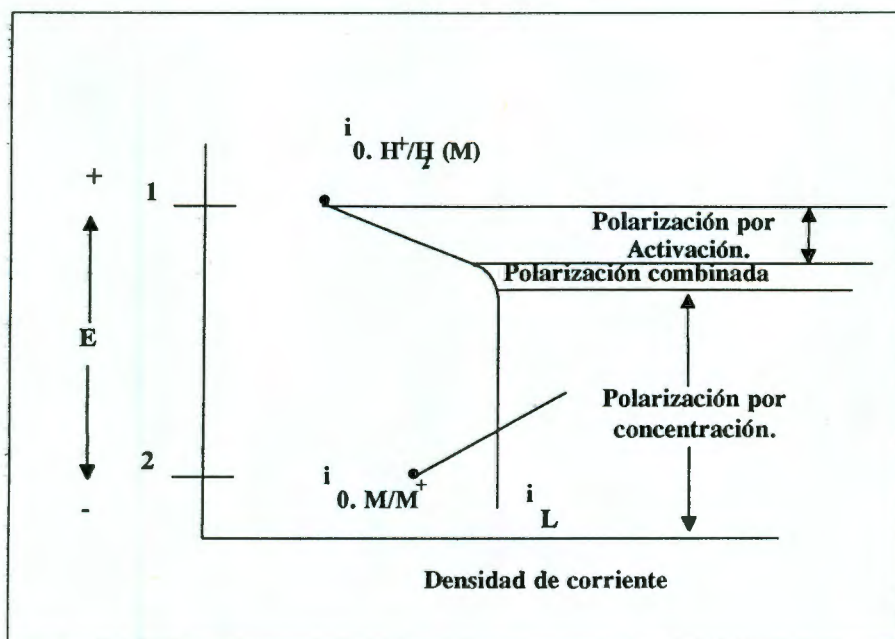


Figura 1.13. Corrosión de un metal M bajo control de polarización por difusión (reducción). 1. e_{H^+/H_2} , 2. e_{MM^+} .

Para este tipo de sistema la ecuación que define la variación de la densidad de corriente con respecto al potencial se simplifica a:

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln\left(1 - \frac{i}{i_L}\right) \quad (21)$$

Y para fines prácticos la densidad de corriente límite i_L , es la densidad de corriente de corrosión i_0 .

1.7.4.- Herramientas útiles para determinar resistencia a la corrosión.

Mediante el uso de la termodinámica se pueden obtener datos en cuanto a la resistencia relativa a la corrosión de los metales.

Las series de fuerza electromotriz tienen valores tabulados de los potenciales de electrodo para determinadas reacciones en una gran variedad de pares redox. Esta información nos puede ser útil, por ejemplo, al unir eléctricamente dos metales tendremos formada una pila Galvánica y a partir de los datos de la tabla podemos conocer cual de los dos metales es más activo y por lo

tanto se corroerá más rápido. No hay que olvidar que las cuestiones cinéticas tienen gran importancia, recuerde el ejemplo de la densidad de corriente de intercambio para el Fe y para el Zn, en donde el potencial mostrado en la tabla de fuerza electromotriz es más negativo para el Zn comparado con el del Fe, a partir de esto es fácil pensar que el Zn se corroerá más rápido que el Fe, pero la realidad es diferente ya que el Fe se corroe más rápidamente en un medio ácido.

La termodinámica nos informa también que un metal se disuelve y forma iones metálicos a un potencial dado por la ecuación:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln[Me^{n+}] \quad (22)$$

en donde no hay disolución a un potencial inferior y que por encima de él, la forma más estable es la forma iónica. Disolviéndose el metal según la ecuación:



que es independiente del pH del medio, puesto que no intervienen en ella los iones H^+ o los iones OH^- .

Sin embargo, de alguna manera los iones H^+ y OH^- , reaccionarán; porque no solamente el potencial condiciona las reacciones de corrosión y así los iones Me^{2+} producidos darán lugar a la formación de óxidos o hidróxidos, por ejemplo. A potenciales que ya dependen del pH, tales compuestos pueden influir sobre la velocidad de corrosión. Además que, por encima de cierto valor de potencial, distinto para cada metal, los metales se disuelven y los óxidos e hidróxidos previamente precipitados también lo harán y pueden formar iones simples o complejos.

Todo esto es importante en el estudio de la corrosión pues en condiciones bajo las cuales se formen productos solubles se puede esperar corrosión y mediante la formación de productos insolubles se puede entorpecer la corrosión, llegando incluso a la pasivación.

Esta información se puede resumir de forma gráfica en diagramas E-pH, conocidos como diagramas de Pourbaix, por ser el primero en sugerirlos en 1945. Dichos diagramas se pueden construir a partir de cálculos basados en la ecuación de Nernst y en las constantes de equilibrio que pueden influir en el sistema, por ejemplo, los productos de solubilidad.

De manera muy general, en un diagrama de Pourbaix se pueden distinguir tres tipos de líneas, : horizontales, verticales y oblicuas; con significados diferentes.

La línea horizontal, número 1 en el esquema de la figura 1.14, representa reacciones con intercambio de electrones, pero independientes del pH. Esto, se representa por la ecuación:



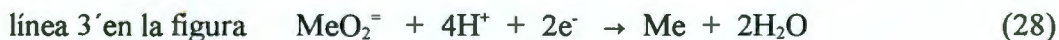
y la ecuación (22) es la ecuación de Nernst correspondiente. Las variaciones en la concentración del catión Me^{2+} , producirán desplazamientos paralelos de tales líneas.

Las líneas verticales, representan reacciones ácido-base que no dependen del potencial, porque no se trata de procesos con transferencia de carga. Por lo tanto, no hay cambio en el número de oxidación por pérdida o ganancia de electrones. Las siguientes reacciones muestran esto:



Estos equilibrios de hidrólisis suceden a cualquier potencial para un pH dado, determinado por el producto de solubilidad de los respectivos compuestos, $\text{Me}(\text{OH})_2$ y MeO_2H_2 .

Finalmente, aquellas reacciones que dependen tanto del pH como del potencial y que pueden tener diversas pendientes. Por ejemplo:



En resumen, podemos observar tres regiones en un diagrama de Pourbaix, una región de corrosión, en donde se encuentran iones. Una región de inmunidad, en la cual el metal permanece sin transformarse y una región de pasividad en donde se encuentran compuestos en forma combinada no iónica.

En las figuras 1.15a y 1.15b, se reproducen los diagramas simplificados para el Zn y el Fe en agua a 25°C. En ellos se introducen las líneas suplementarias a y b, que representan, respectivamente, el equilibrio de descomposición del agua y de desprendimiento de Hidrógeno, según las siguientes reacciones:

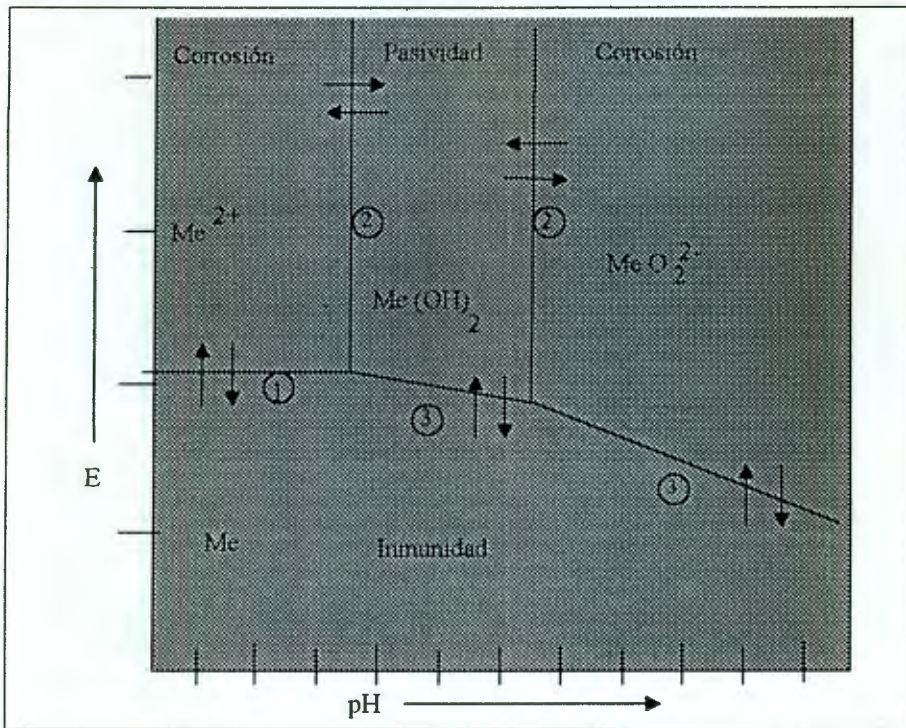


Figura 1.14. Esquema de un diagrama de Pourbaix, indicando las líneas fundamentales.



cuyas ecuaciones de Nernst son las siguientes:

$$E = E_a^0 + \frac{0.059}{4} \log P_{\text{O}_2} [\text{H}^+] \quad (29)$$

$$E = E_b^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{H}^+]}{P_{\text{H}_2}} \quad (30)$$

a las presiones de 1 atm., de Oxígeno o Hidrógeno y teniendo en cuenta los potenciales estándar correspondientes a las reacciones, estas ecuaciones se simplifican a:

$$E_a = 1.23 - 0.059\text{pH} \quad (31)$$

$$E_b = 0.00 - 0.059\text{pH}. \quad (32)$$

Entre ambas líneas el agua es termodinámicamente estable con respecto al Hidrógeno y al Oxígeno a una atmósfera de presión, tendiendo la ecuación:



a proceder hacia la izquierda y se descompone cuando la ecuación (5) se desplaza hacia la izquierda, por el desprendimiento de Oxígeno en forma de gas por encima de la línea "a", o bien por desaparecer los protones en forma de H_2 por debajo de la línea "b".

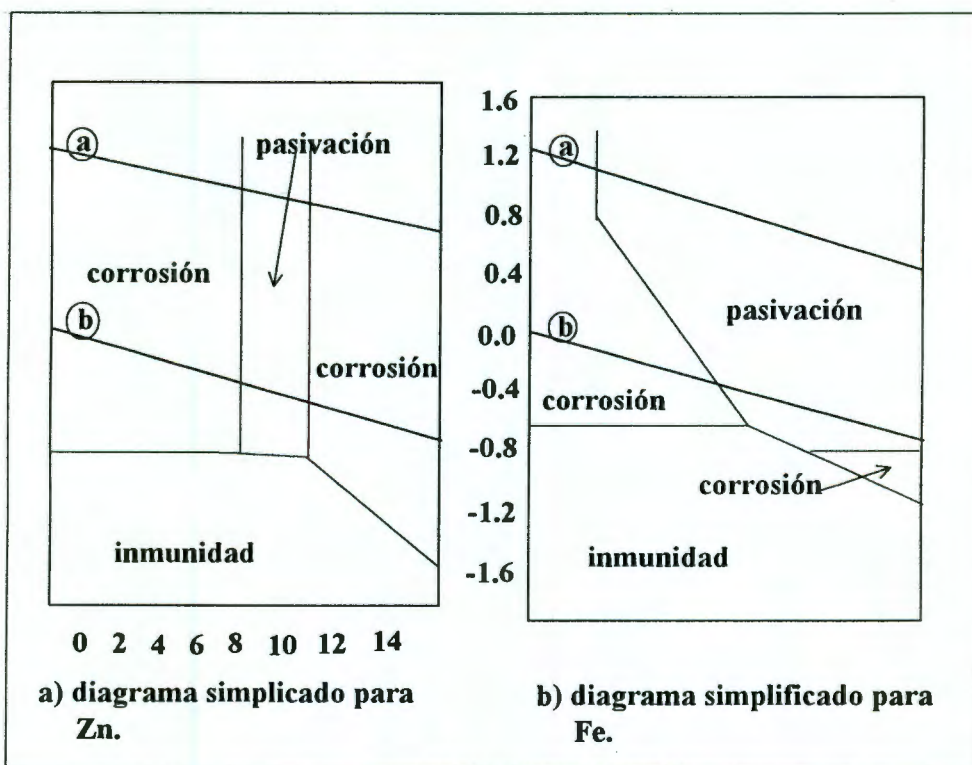


Figura 1.15. Diagramas E-pH simplificados para Zn y Fe.

Ni el Zn, ni el Fe pueden ser estables en presencia de agua, por presentar las reacciones (4) y (5) potenciales estándar más positivos que los equilibrios:





la termodinámica indica que se producirá la oxidación metálica a expensas de la reducción de Oxígeno, de Hidrógeno o ambas. La fase metálica sólo es estable a potenciales inferiores a los de los equilibrios (3) y (19), en la zona denominada de inmunidad en los diagramas. En todas las zonas restantes la termodinámica predice que el metal tenderá a corroerse pasando al estado combinado, transformándose en unos u otros productos de corrosión. Únicamente cuando los productos de corrosión formados son insolubles pueden provocar una reducción de la velocidad de corrosión y, en ciertos casos, si separan totalmente el metal y el medio agresivo, garantizan la estabilidad química a causa de la pasividad.

Los diagramas de Pourbaix, solamente ofrecen una descripción termodinámica del sistema metal/solución y no predicen las velocidades de corrosión. Sin embargo, son muy útiles para:

- Conocer la dirección espontánea de las reacciones,
- Estimar los estados de equilibrio de los productos de corrosión,
- Predicir los cambios ambientales que pueden evitar o reducir la corrosión.

Este tipo de diagramas se utilizan en estudios de baterías, celdas de energía, en electrodeposición y en la metalurgia extractiva.

1.8.- Métodos para la protección y prevención de la corrosión.

Existen diversos métodos para proteger materiales metálicos de la corrosión y algunas recomendaciones para la prevención de ésta. El uso de ellos dependerá de las características del metal o aleación, el medio agresivo y de las condiciones económicas que implica el uso de tales sistemas.

Los principales métodos son:

- La selección de materiales,
- El diseño del sistema,
- La alteración del medio agresivo,
- El uso de recubrimientos,
- El uso de la protección anódica o catódica.

Los materiales metálicos, ya sean metales puros o aleaciones nos dan ciertas propiedades útiles, por ejemplo, resistencia mecánica o conductividad eléctrica. Sin embargo, no existe un material metálico capaz de resistir todos los medios agresivos existentes. Por lo cual, es muy importante considerar la combinación metal/medio con el fin de obtener el máximo aprovechamiento de nuestro material metálico.

También dentro de la consideración del material se debe tomar en cuenta la forma y la construcción del sistema, ya que se pueden formar huecos y generar un ataque preferencial; la aplicación de soldadura altera la constitución de la aleación debido al calentamiento y por lo mismo afecta la resistencia a la corrosión. Las condiciones de flujo pueden alterar el sistema, por ejemplo puede ayudar a evitar las picaduras en aceros inoxidable o ejercer acción conjunta de corrosión-erosión cuando existan sólidos suspendidos.

La alteración del medio agresivo es una forma muy común de reducir los daños causados por la corrosión, y aún cuando no es general para todas las combinaciones posibles metal/medio agresivo, en muchos casos es de gran ayuda modificar factores como la temperatura, la concentración de Oxígeno disuelto (desoxigenar la solución), la velocidad de flujo, utilizar inhibidores de corrosión (ampliado más adelante), materiales desincrustantes de óxidos o decapantes.

El uso de recubrimientos además de proporcionar una mayor resistencia a nuestros materiales nos ayuda a mejorar la estética, por ejemplo, la pintura en las puertas, el cromado de piezas automotrices. Como se puede apreciar los recubrimientos pueden ser de tipo metálico o no metálico. Los de tipo metálico tienen uso en decoración, algunos para dar mayor resistencia mecánica, resistencia a la corrosión o mejor conductividad eléctrica; en el caso de los no metálicos se utilizan como aislante eléctrico o para dar mayor resistencia a la corrosión.

El método de protección catódica se basa en convertir nuestro material de interés en cátodo, es decir, el lugar en donde ocurrirá la reacción de reducción, evitando así la oxidación. Esto se puede lograr de dos formas, mediante el acoplamiento galvánico con un metal menos noble que se corroerá, protegiendo nuestro material de interés, o mediante la aplicación de corriente eléctrica, que mediante el suministro de electrones al sistema suprimirá la reacción de oxidación, evitando la corrosión.

Otro método que utiliza corriente eléctrica es la protección anódica, éste se basa en la creación de una película de óxido sobre la superficie de nuestro material, que le dará resistencia a la corrosión, por ejemplo, el anodizado de Aluminio.

1.8.1.- Inhibidores.

Los inhibidores de la corrosión, son sustancias que, cuando se agregan en pequeñas concentraciones a un medio agresivo, disminuye su corrosividad.

Dentro del fenómeno de la corrosión existen 4 procesos básicos:

- La reacción de oxidación (anódica),
- La reacción de reducción (catódica),
- La transferencia de electrones y
- La transferencia de iones.

De estos, el proceso más lento es el que determina la velocidad de la reacción. El inhibidor actuará en algún o algunos de los procesos de la corrosión haciendo disminuir la velocidad de la reacción y por lo tanto la velocidad de corrosión.

Existen varias maneras de clasificar a los procesos de inhibición de la corrosión. La más simple de ellas es de acuerdo a la reacción en la cual intervienen, por ejemplo, como inhibidores:

- Anódicos,
- Catódicos, o
- Mixtos.

Dentro de esta clasificación se menciona que la inhibición catódica resulta en un movimiento del potencial de corrosión hacia la dirección catódica o negativa, mientras que la inhibición anódica resulta en un movimiento del potencial de corrosión hacia la dirección anódica o positiva.

De acuerdo a su naturaleza química los podemos clasificar como:

- Orgánicos, o
- Inorgánicos.

De acuerdo a sus características como:

- Oxidantes, y
- No oxidantes.

También, dependiendo de su campo tecnológico de aplicación como:

- De decapado,
- Desincrustadores,

De limpieza ácida,

De sistemas de enfriamiento de agua, etc.

Hausler [9], menciona que la cinética total del proceso de corrosión está determinada por un complejo juego entre las velocidades de reacción y las dos interfases creadas por los límites de la interfase y el fenómeno de transporte en la interfase misma. Si la corrosión se interpreta de esta manera, la corrosión puede considerarse:

- 1) como una interacción de la sustancia química con la superficie externa de la interfase,
- 2) como una interacción con la interfase misma, cambiando su naturaleza química, o la
- 3) como la creación de una nueva interfase.

Subrayando que la inhibición de la corrosión está basada en la adsorción del inhibidor.

Fischer [9], considerando el lugar y no la forma en que la inhibición ocurre, visualiza la interfase metal/electrólito como:

- i) la interfase por sí misma, y
- ii) una película de electrólito interpuesta entre la interfase y el seno del electrólito.

Definiendo la inhibición como:

- 1) inhibición interfacial, e
- 2) inhibición por película de electrolito o membrana.

Dentro de la inhibición interfacial, menciona que puede producirse por efecto de adsorción, de electrosorción, por formación de películas polimoleculares o polímeros.

En cuanto a la inhibición por película de electrólito, menciona 3 posibles mecanismos.

- i) químico, causado por sustancias que reaccionan con los compuestos de las reacciones parciales homogéneas de la reacción de electrodo.
- ii) electroquímico, causados por el cambio de potencial en la doble capa difusa dependiente de la cobertura de la interfase con sus iones.

iii) mecánico, causada por coloides o suspensiones, soluciones viscosas, poros en películas polimoleculares o polímeros.

Lorenz y Mansfeld [10] clasifican los procesos de inhibición como:

Inhibición interfacial e,

Inhibición de interfase.

La inhibición interfacial es causada por adsorción específica, llevando a la creación de películas bidimensionales sobre la superficie del electrodo. Esto presume una fuerte interacción entre el sustrato en corrosión (metal) y el inhibidor. En este caso, existe una adsorción dependiente del potencial del inhibidor.

Pueden distinguirse tres casos:

- i) bloqueo geométrico de la superficie.
- ii) bloqueo de sitios superficiales activos.
- iii) el adsorbato sea reactivo.

El bloqueo geométrico se basa en el grado de cobertura de la superficie.

El bloqueo de sitios superficiales activos puede llegar a tener una eficiencia de inhibición muy alta sin tener un grado de cobertura superficial grande.

Cuando el adsorbato es reactivo, pueden distinguirse dos casos:

- 1) el inhibidor funciona como catalizador, ya sea positivo o negativo.
- 2) el inhibidor participa en un proceso redox, oxidándose o reduciéndose; por lo cual se pueden tener 2 clases de inhibición:

Inhibición primaria e

Inhibición secundaria.

La inhibición primaria se debe al efecto del inhibidor sin reaccionar y la inhibición secundaria es causada por los productos de reacción del inhibidor.

La inhibición de interfase presume la formación de una película protectora tridimensional entre el sustrato en corrosión y el electrólito. Tales películas tridimensionales generalmente consisten de compuestos débilmente solubles tales como los productos de corrosión, inhibidores o recubrimientos.

La inhibición de interfase ocurre en medios neutros en ausencia o presencia de oxígeno en donde se forman las películas tridimensionales de óxidos porosos. En este caso, la eficiencia de inhibición puede estar relacionada con la principal reacción de reducción catódica que controla la velocidad de transporte que toma lugar en los poros de la película tridimensional.

La eficiencia del inhibidor es función del tiempo, tanto en la formación de la película como de la reacción de reducción catódica; del grosor, la porosidad de la película y de las condiciones hidrodinámicas del medio.

1.8.1.1.- Inhibidores en sistemas ácidos.

Generalmente la corrosión de metales y aleaciones en soluciones ácidas es muy severa, no obstante, este tipo de ataque puede ser inhibido por muchas sustancias. Incluyendo hidrocarburos de triple enlace, alcoholes acetilénicos, sulfóxidos, sulfuros y mercaptanos, compuestos alifáticos, aromáticos o heterocíclicos que contengan nitrógeno y muchas familias de compuestos orgánicos simples o de productos de condensación formados por la reacción entre dos especies diferentes tales como aldehídos y aminas.

La primera etapa que se supone en el mecanismo de acción de los inhibidores es la adsorción sobre la superficie del metal. Los procesos de adsorción están influenciados por la naturaleza y carga superficial del metal, por la estructura química del inhibidor orgánico y por el tipo de electrólito agresivo. Los principales tipos de adsorción son la adsorción física (electrosorción) y la quimisorción.

La adsorción física es el resultado de las fuerzas electrostáticas entre los iones inhibidores orgánicos o dipolos y la superficie eléctricamente cargada del metal. La carga superficial del metal se debe al campo eléctrico en el plano externo de Helmholtz de la doble capa eléctrica existente en la intercara metal/solución. Tiene baja energía de activación y es independiente de la temperatura.

La quimisorción involucra la carga compartida o una transferencia de carga desde las moléculas de inhibidor a la superficie del metal para formar un enlace coordinado. Es un proceso más lento que la electrosorción, tiene alta energía de activación, depende de la temperatura, es específica para ciertos metales y no es completamente reversible. El enlace que ocurre con la

transferencia de electrones claramente depende de la naturaleza del metal y del inhibidor orgánico. De hecho la transferencia de electrones es típica para elementos de transición que tienen vacantes orbitales de electrones de baja energía. Con respecto a los inhibidores, la transferencia de electrones puede esperarse en compuestos que contienen bastantes electrones de enlace. La presencia de heteroátomos con electrones sin aparear en la molécula adsorbida favorecerá la transferencia de electrones. La fuerza de adsorción se relaciona con la densidad de electrones de los heteroátomos.

1.8.1.2.- Inhibidores en sistemas neutros o alcalinos.

Generalmente, la eficiencia de los inhibidores en soluciones ácidas tienen muy poco o ningún efecto en soluciones acuosas cercanas a la neutralidad. Esto se debe a las diferencias en el mecanismo del proceso de corrosión. En soluciones ácidas se debe a la adsorción sobre superficies libres de óxidos. En este medio el principal proceso catódico es la evolución de Hidrógeno.

El proceso de corrosión de metales en contacto con soluciones acuosas casi neutras, por lo regular, tiene como resultado la formación de productos superficiales poco solubles como óxidos, hidróxidos o sales. La principal reacción catódica es la reducción de Oxígeno.

La acción del inhibidor se ejercerá sobre la superficie cubierta de óxido incrementando o manteniendo las características protectoras del óxido o de las películas superficiales en las soluciones agresivas. Puede considerarse como paso fundamental el desplazamiento de las moléculas de agua preadsorbida por la adsorción de las moléculas de inhibidor.

Como resultado de la reacción de adsorción o desorción del inhibidor sobre la superficie de metal cubierta de óxido, habrá diferentes mecanismos de inhibición. Por ejemplo, la formación de gruesas películas con características de poca conductividad, que restringen la difusión de Oxígeno, o la formación de películas pasivantes que inhiben la disolución del metal.

El uso de inhibidores inorgánicos es muy amplio en este tipo de soluciones. Se utilizan iones Ca^{2+} y Mg^{2+} ya que su acción puede estar relacionada a la precipitación e intervienen sobre la reacción catódica; aniones tipo fosfato, polifosfato, silicato y borato, que contribuyen a la formación y mantenimiento de películas protectoras, que generalmente alteran la reacción catódica, restringiendo la difusión de Oxígeno; algunas veces se agregan iones como, Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , intentando modificar las propiedades de la película protectora. También se utilizan

inhibidores oxidantes como los cromatos y nitritos, que funcionan causando auto-pasivación del material, pero su empleo es muy delicado, ya que mal empleado puede provocar ataques de corrosión.

El uso de sales orgánicas como benzoato, salicilato, cinamato, tartrato y azelato se ha sugerido como una alternativa de inhibición, relacionando la acción de estas sustancias a la adsorción del anión a la superficie del óxido, o mediante un proceso de intercambio de iones, el cual toma lugar cuando los aniones inhibidores son substituidos por los iones de óxido que salen del retículo del óxido.

1.9.- Aceros inoxidables.

El uso de materiales metálicos en la industria es muy amplio y variado. Estos se eligen de acuerdo al trabajo que deberán realizar y a las condiciones que deben soportar, ya sean esfuerzos mecánicos, conducir electricidad o bien presentar buena resistencia a la acción de agentes corrosivos.

Con el paso del tiempo el hombre ha logrado crear aleaciones capaces de resistir ambientes y condiciones de trabajo muy severas; sin embargo, no existe material que pueda resistir todo.

Se sabe que desde principios del siglo XIX, existe la fabricación de aleaciones de hierro con adiciones de Cr o Ni, en las cuales se reconocía la mayor resistencia a la oxidación comparada con la del hierro. A este tipo de aleaciones comenzaron a llamarseles aceros inoxidables, a pesar de que estos materiales se oxidan y presentan varios problemas de corrosión.

Existen 5 familias de aceros inoxidables, de las cuales 3 son las más comerciales:

Martensíticos,

Ferríticos y

Austeníticos.

Los aceros inoxidables martensíticos contienen Cr como aleante principal, lo que les da buena resistencia a la corrosión, así como buena resistencia mecánica ya que se puede templar. De éstos, el más comercial es el tipo AISI 416.

Los aceros inoxidables ferríticos que tienen también como aleante principal al Cr, pero en mayor proporción que los martensíticos. Estos aceros tienen mejor resistencia a la corrosión, sacrificando la resistencia mecánica, comparados contra los martensíticos. De estos el tipo más comercial es el AISI 430 y seguido del AISI 409.

Los aceros inoxidables austeníticos tienen como aleantes principales al Cr y al Ni, presentando mejores características de resistencia a la corrosión que los 2 anteriores, además de buena resistencia mecánica. De éstos, el tipo más comercial es el AISI 304 (conocido comunmente como 18-8), pero existe un tipo que además de los aleantes citados contiene Mo y un bajo contenido de C, lo que le proporciona mejores propiedades de resistencia a la corrosión y disminuye los problemas causados por la aplicación de soldadura, este tipo es el AISI 316L.

Como ya se mencionó, los aceros inoxidable "se oxidan" y presentan el fenómeno de ataque por corrosión, tanto uniforme como localizada. Las formas comunes de ataque son:

- Corrosión general.
- Corrosión galvánica.
- Corrosión por grietas.
- Corrosión por picaduras
- Corrosión intergranular.
- Fractura de corrosión por esfuerzo.

En la industria moderna, en base a las pérdidas de peso de metal, la corrosión general causa gran destrucción de material metálico. Sin embargo, a partir del punto de vista técnico, el ataque uniforme no es la forma más importante de corrosión. Una evaluación de varias compañías con frecuentes fallas de metales en plantas químicas demostró que cerca del 70% de todas las fallas de corrosión se debieron a SCC (fractura de corrosión por esfuerzo), corrosión por fatiga, picaduras y corrosión-erosión y solamente el 30 % a la corrosión general [11].

1.10.- Uso de inhibidores contra la corrosión de aceros inoxidable.

La corrosión por grietas y por picaduras frecuentemente se produce en soluciones con pH cercano a la neutralidad. Generalmente se utilizan los inhibidores inorgánicos para prevenir ataques de corrosión por grietas. Se ha propuesto que el uso de inhibidores orgánicos en el seno de la solución puede inhibir la reacción anódica dentro de las celdas ocluidas (pilas de aireación diferencial). También se ha sugerido el uso de materiales sellantes e incluso de pinturas para llenar las grietas y prevenir la entrada de humedad.

Es bien conocido que el picado depende no solamente de la concentración del anión agresivo dentro de la solución, sino también de la concentración de los aniones no agresivos en la misma, por esta razón, se ha puesto atención especial a los efectos de los aniones inhibitorios en la solución agresiva. La presencia de estos aniones no agresivos produce diferentes efectos como:

- Movimiento del potencial hacia valores más positivos;
- Incrementa el periodo de inducción para el picado; y

Reduce el número de picaduras.

Bui reportó la acción inhibitoria del ion tungstanato sobre un acero 16Cr-14Ni en medios neutros conteniendo cloruros [12].

Por otro lado, Vetter y Strehblow [12] mostraron que los iones sulfato pueden reducir la densidad de corriente en el área del fondo de la picadura, inhibiendo la etapa de propagación de la picadura. Atribuyendo esto a la adsorción competitiva de los iones cloruro y los aniones inhibidores sobre la superficie del metal.

Rozenfel'd y colaboradores llegaron a la conclusión de que el ion sulfato incrementa la cantidad de inhibidor necesaria para suprimir la corrosión sobre hierro [13].

Existen evidencias mostradas por Szklarska-Smialowska [12] que muestran que los inhibidores pueden cambiar la cinética del proceso de picado. Se ha demostrado que el exponente que gobierna el crecimiento de picado, b ,

$$i = a t^b \quad (46)$$

es dependiente de la relación cloruro-sulfato, en la cual, estando por debajo de 0.25 da un exponente mayor que la unidad (máx. 2.5). Teniendo altas relaciones se encuentran valores menores que la unidad con un mínimo de 0.15. En muestras de aceros Fe-13Cr y Fe-16Cr en soluciones de sulfato de sodio + cloruros, variando las concentraciones de cloruro; se obtuvieron valores de b entre 2 y 6. Engell y Stollica [12] comparando sus resultados obtenidos teóricamente llegaron a un valor de $b = 2$ cuando el número de picaduras es independiente del tiempo y $b = 3$ cuando el número de picaduras se incrementa a una velocidad constante.

La adsorción de moléculas orgánicas también puede producir inhibición. Horvath y colaboradores[11], trabajando con aminas (butilamina, bencilamina, ciclohexilamina) contra el picado de un acero AISI 304 en NaCl 0.1 N a 25° C, llegaron a la conclusión de que el efecto sinérgico entre los cationes y los aniones previamente adsorbidos debe ser efectivo en el retardo del proceso de picado. Estas sustancias por acción sinérgica con los iones cloruro, son capaces de retardar el proceso de iniciación o propagación de las picaduras; creando un incremento en el valor de pH dentro de la picadura y pueden prevenir la migración de los aniones agresivos.

Grigoriev y colaboradores [11] trabajaron con derivados de la anilina y benzaldehído sobre la corrosión por picaduras en un acero tipo 18-8 (AISI 304) en ácido sulfúrico, acético, fórmico

y propiónico conteniendo NaCl, estos no afectan el valor del potencial de picaduras, pero, redujeron el ataque en un factor entre 2 y 10. Esto parece demostrar que la adsorción por substancias orgánicas puede ser de interés para la prevención o reducción de las picaduras.

De igual forma para un acero 304 sensibilizado, sumergido en ácido sulfúrico o sulfámico diluido a 70°C, se observaron resultados muy buenos contra el ataque intergranular.

También sobre aceros inoxidable probados en ácido sulfúrico + Cl⁻ o ácido clorhídrico diluido a temperatura ambiente, se obtienen buenos resultados contra la fractura de corrosión por esfuerzo (SCC).

Trabanelli [11], reporta buenos resultados al utilizar 0.2% de n-decilamina, ciclohexilamina y piperidina en un acero 304 probado en NaCl 4N a 107°C.

Schmid y Huang [11] utilizaron 4,7-difenil,1-10 fenantrolina en HCl 0.1M contra la corrosión por picado de un acero 304. Obteniendo resultados similares trabajando con acero 304 en KCl 0.1M y en agua más algunos solventes orgánicos.

Bavarian, Moccari y McDonald [11] concluyeron que en Na₂SO₄ 10mM a 100°C, un acero 403 presentó buena inhibición con Na₂SiO₃.

Newman, Isaacs y Alman [12] utilizaron compuestos que contienen sulfuros y encontraron que algunos de ellos como el Na₂S₂O₃, KSCN, Na₂S y Na₂SO₃ inhiben el picado o disminuyen el potencial de picado sobre un acero 304.

Leckie y Uligh [12] mencionan que ciertos aniones como el hidróxido, carbonato, bicarbonato, sulfato, fosfato, perclorato y cromato desplazan el potencial de picado a valores más anódicos.

Hetherington menciona en U.S. Pat. 2 462 438 (Feb,22,1949), el uso de 5 a 20 ppm de CaSO₄.5H₂O, para la inhibición de aceros inoxidable expuestos a ácido sulfúrico 2.5% [19].

Swain, en la patente 2 512 590 (junio, 20, 1950), utiliza de 50 a 500 ppm de fosfato de amonio para inhibir la corrosión de aceros inoxidable en cianamida [19].

Robinson menciona el uso de silicato de sodio para inhibir la corrosión de un acero 18-8 (AISI 304) en permanganato de sodio contenido en los blanqueadores [19].

Mathews y Uligh utilizaron hidróxido de sodio 0.8% en un acero inoxidable 18-8 expuesto a NaCl 4% [19].

1.11.- Inhibición de la corrosión con lantánidos.

D.J. de Renzo [41] presenta una recopilación de datos acerca de procesos en los que intervienen sales de tierras raras en diferentes condiciones de trabajo y en la mayoría de los casos presentan velocidades de corrosión muy bajas o por lo menos más bajas que trabajando en sistemas sin sales de tierras raras, estos datos se muestran en la tabla 1.2.

En trabajos anteriores [25-30], se publicaron resultados referentes al efecto del ion Samario sobre electrodos de platino, ya sea estando el ion en solución o realizando un pretratamiento de inmersión en una solución que contuviera al ion Samario. Los efectos observados son:

Efecto catalítico en la reacción de desprendimiento de Hidrógeno.

La inhibición de la reacción de reducción de Oxígeno.

Anteriormente se habló del efecto que tiene la reducción de Oxígeno sobre el desarrollo de la corrosión, ya que en soluciones que contengan Oxígeno disuelto tanto en medios ácidos, neutros o alcalinos se llevará a cabo e incrementará la velocidad de corrosión del sistema metal/medio agresivo que se estudie.

El efecto sobre la inhibición de la reacción de reducción de oxígeno [25-27] en electrodos de platino nos hacen pensar en la posibilidad de utilizar el ion samario en algún material de uso comercial.

En el trabajo del Arturo Becerril [25], parte del estudio se dedica a obtener depósitos por métodos electroquímicos, utilizando una sal de Samario. Como sustratos utiliza cátodos de platino o de acero inoxidable, obteniendo resultados favorables tanto en las reacciones ya mencionadas sobre el platino, así como en el acero inoxidable, cuyos resultados se presentan en una patente [28].

Solución.	Aireación	Agitación	Temperatura °C.	Tipo de proceso	Tipo de prueba	Tiempo de prueba	304 mil/año	316 mil/año
Cloruros de tierras raras. Residuo compuesto de arena. Tierras raras y torio. HCl libre 0.04-0.2N	Ligera	Rápida	41-50	Químico		15.6 días	0.046 y 0.087 con picado severo y grietas	0.04 con picado severo y grietas.
Sulfato de cerio, anhídrido sulfúrico 11 %, P ₂ O ₅ 4.5 %, ácidos sulfúrico 10.66 % y clorhídrico 0.25 % en ciclo de lavado.	Ligera	Ligera	21.11	Separación de tierras raras (filtración)	Campo	22 y 63 días	0.0015 y 0.015	0.0005 y 0.005
Cloruro de cerio(II) pH 5	Ligera	ligera	100 a 135	Químico evaporación.		30 días	0.0075 picado severo y grietas	0.0087 grietas.
Cristales de sulfatos de tierras raras, ácido sulfúrico 25 %, fosfórico 17 %, Cu en solución.		Rápida	10 a 21.1	Químico		4 días	0.0002 y 0.0004	0.0004
Sulfato cérico y de cerio, ácido sulfúrico 0.5 a 0.8 N, suspensión con arena y sulfato de bario.		Rápida	70.55	Químico	Campo	2.5 y 65 días	0.29 y 0.19 picado severo y grietas. 0.012 y 0.008	0.31 grietas 0.012
Suspensión de sulfatos de tierras raras, ácidos sulfúrico 18-20 % y fosfórico 16-17 %	Ligera	Rápida	13	Químico	Campo	23 días	< 0.0001	0.0001
Sales dobles de tierras raras, sulfato de sodio, ácido fosfórico y sulfúrico 1.4- 2N.		Rápida	45	Químico	Campo	7.5 días.	nada y 0.0004	0.0002
Acido sulfúrico 10 %.		Ligera	65.55	Invest.	Lab.	0.08 días	1.83	0.081

Tabla 1.2. Velocidades de corrosión para algunos procesos que involucran sales de tierras raras [41].

Otro punto de importancia reportado en los trabajos mencionados [28], es el desplazamiento del potencial de equilibrio hacia valores más anódicos. Este desplazamiento está en función del tiempo de pretratamiento, llegando a obtener desplazamientos hasta de 300 mV.

El uso de los lantánidos no es algo nuevo, ya que algunos de ellos se han utilizado en diversas industrias como la televisión, iluminación e incluso con fines médicos. En trabajos recientes encontramos algunos usos como en la producción de superconductores, magnetos y en investigaciones para la inhibición de la corrosión.

Hinton y colaboradores [31, 32, 36, 86-88], mencionan el uso de lantánidos para la inhibición de la corrosión en aceros en agua común, en aleaciones de Aluminio (Al) en soluciones de NaCl, además de Zn puro en NaCl con diferentes sales de tierras raras, por ejemplo, cloruro de Cerio, lantano, neodimio, Ytrio y Praseodimio; sulfato de lantano, Cérico y Ceroso, así como acetato y perclorato de Cerio. Obteniendo resultados alentadores en los renglones de disminución de la corrosión general, corrosión galvánica, corrosión por grietas, fractura de corrosión por esfuerzo y corrosión por fatiga. De todas las sales estudiadas la que obtuvo mejores resultados fue el cloruro de Cerio (III), con la que se realizaron un mayor número de experimentos.

El mecanismo de inhibición que proponen es la formación de una película de óxido de tierra rara sobre la superficie del metal en cuestión, que suprime la reacción catódica de reducción de Oxígeno. Dicha película se forma debido al aumento de pH a nivel interfacial, el cual provoca la precipitación de un óxido de tierra rara [34, 86-88].

Mansfeld y colaboradores [33-35, 37, 39, 85] han trabajado en la reducción de la corrosión con aleaciones y materiales compósitos de Al, utilizando algunas sales de tierras raras, como por ejemplo, cloruros de Neodimio, Praseodimio, lantano, Ytrio y Cerio. Obteniendo resultados semejantes a los de Hinton y colaboradores en cuanto a la eficiencia del cloruro Cerio (III).

Los resultados que presentan son favorables tanto en el renglón de la disminución de la reducción de Oxígeno [35], como en el aumento de la resistencia al ataque por picaduras, corrosión por grietas, fractura de corrosión por esfuerzo y corrosión por fatiga [35], en las aleaciones mencionadas expuestas a medios conteniendo cloruros. El mecanismo de inhibición que proponen es el mismo que Hinton señala.

También se tiene conocimiento de el uso de lantánidos como elementos aleantes en bronce al Aluminio. Para los cuales, en algunos casos, se encuentran buenos resultados de inhibición de la corrosión cuando son probados en ácidos minerales [37].

Uno de los procesos de refinación de aceros está basado en el uso de escorias que contienen compuestos de tierras raras. En un estudio realizado para comprobar que las inclusiones

contenidas en una metal son puntos preferenciales para el ataque por picaduras, en el cual se utilizó el proceso de escorias de tierras raras, se encontraron inclusiones de óxidos de tierras raras dentro del acero. Estas aleaciones presentaron mayor resistencia a la corrosión que una aleación purificada por el método de escorias que no contiene tierras raras [38].

En vista de estos resultados, tanto la inhibición de la reacción de reducción de Oxígeno, así como el desplazamiento en el potencial de equilibrio (que es una medida de la susceptibilidad a la corrosión), y la eliminación de la corrosión por picaduras; podemos pensar en la utilización del ion Samario como inhibidor de la corrosión en aceros inoxidable.

1.12.- Evaluación de la corrosión o de la resistencia a la corrosión.

La corrosión como ya se ha mencionado es un fenómeno que lleva a la deterioración del material. Por lo cual, es muy importante calcular el daño que se tiene y a que velocidad procede la destrucción de nuestro material.

Mediante la utilización de algunos métodos (detallados a continuación), se puede realizar la evaluación de la corrosión o el cálculo de la resistencia a la corrosión. Esto basado en la determinación de las velocidades de corrosión o mediante comparaciones, tanto numéricas, como del ataque físico al material o bien; comparando el comportamiento electroquímico seguido por el sistema en cuestión.

Para evaluar la corrosión o la resistencia a la corrosión podemos utilizar dos tipos de métodos:

Métodos gravimétricos (pérdida de peso),

Métodos electroquímicos (extrapolación de Tafel, resistencia de polarización, etc.).

Quizás el método más antiguo para evaluar la corrosión de un material en un medio agresivo dado, es la exposición y examinación periódica tanto visual como gravimétrica. La examinación gravimétrica se basa en calcular la pérdida o ganancia de peso que experimenta la pieza expuesta. Esto nos dará una idea de la velocidad a la cual el material se está oxidando y, a partir de esta velocidad se puede inferir el tiempo de vida en operación.

Las unidades más comunes para expresar una velocidad de corrosión al realizar una prueba de pérdida de peso son $\text{mg}/\text{dm}^2/\text{día}$, estas unidades son un poco vagas tratando de interpretar la destrucción del material, pero con un sencillo argumento se pueden convertir a unidades de $\text{mm}/\text{año}$ (se discute en la sección de resultados). Estas, en cambio dan una idea más amplia de los efectos de la corrosión y el tiempo de vida útil del material estudiado en el ambiente de prueba a que se sometió.

La evaluación de la corrosión o de la resistencia a la corrosión, hablando en términos de duración de un material, es de primordial importancia en cuestiones de ingeniería. Comparamos diversas aleaciones para unas mismas condiciones dadas (por ejemplo, medio agresivo, temperatura, aireación, agitación, etc.), con el fin de obtener la máxima duración de nuestro metal, pero, ¿qué sucede cuando los costos se elevan por tener una aleación muy resistente a la corrosión?

Existen diversos métodos para reducir la corrosión, como por ejemplo los recubrimientos, ya sean metálicos o pinturas, el uso de inhibidores, entre otros. Y de igual forma se evaluará el uso de estos sistemas de protección con el fin de obtener un máximo rendimiento de nuestra aleación aunado a los costos de operación.

En resumen, generalmente la evaluación de la corrosión o de la resistencia a la corrosión se basa en la comparación de las condiciones imperantes en un sistema metal/medio dado sin uso de algún método de reducción de la corrosión y el mismo sistema utilizando un sistema de protección contra la corrosión.

1.12.1.- Pérdida de peso:

El método tiene sus ventajas y sus limitaciones. Las ventajas que éste presenta son:

Da información de la cantidad de material atacado por corrosión en un período de tiempo y bajo condiciones de operación.

Es económico.

Es relativamente sencillo.

Puede realizarse tanto en laboratorio como en campo; las muestras pueden colocarse en sistemas de distribución actual con el propósito de monitoreo.

No requiere equipo sofisticado.

Las desventajas que presenta son:

Es útil solamente para procesos de corrosión uniforme, cuando se requiere calcular la velocidad de corrosión.

En algunos casos se requiere de tiempos demasiado largos para obtener resultados tangibles y confiables.

El método no indica alguna variación en las velocidades de corrosión que haya ocurrido durante la prueba.

La remoción de los productos de corrosión sin remover metal base, algunas veces es difícil.

1.12.2.- Curvas I-V:

Las curvas I-V, corriente-potencial o voltamperogramas, son representaciones gráficas que permiten evaluar el comportamiento de un sistema electroquímico electrodo(metal)/solución(electrólito), al aplicar una variación de corriente (I) o de potencial (V).

En este tipo de curvas podemos distinguir dos regiones básicas (éstas se muestran en la figura 1.16):

Región de oxidación, y

Región de reducción.

Como su nombre lo indica en cada una de estas zonas se registrarán los fenómenos de oxidación o de reducción que sucedan dentro del sistema en estudio, ya sea con las especies que se encuentren en solución o en el electrodo de trabajo. Algunos ejemplos de esto son la oxidación de un metal en pruebas de corrosión, o la oxidación de alguna especie en el medio. Las reacciones de reducción más comúnmente estudiadas que se han mencionado con anterioridad, son la reducción de Hidrógeno, de Oxígeno o de alguna especie metálica en solución.

Para la obtención de estas gráficas se pueden emplear diversas técnicas, mediante la utilización de un potenciostato/galvanostato, ya sea:

Aplicando un potencial (V) o barrido de potencial (V/s) constante y obteniendo una respuesta en corriente (A).

Aplicando una corriente (A) o barrido de corriente (A/s) constante, para obtener una respuesta de potencial (V).

Aplicar un potencial y cambiarlo a intervalos de tiempo dado.

Aplicar una corriente, cambiándola a intervalos de tiempo dado.

De acuerdo al tipo de técnica utilizada se pueden conocer parámetros característicos del sistema estudiado, como la densidad de corriente límite o el potencial al cual ocurren ciertas reacciones, ya sean oxidaciones o reducciones.

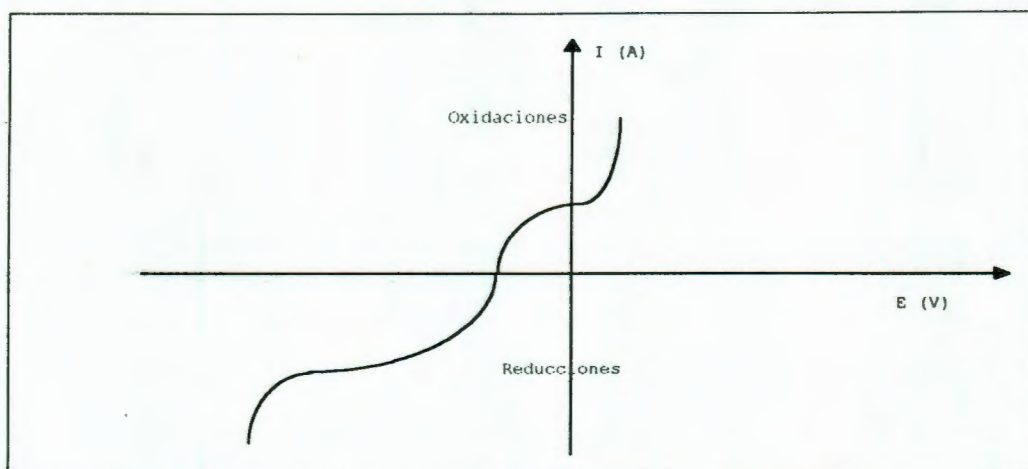


Figura 1.16. Esquema de un voltamperograma o curva I-V

1.12.2.1.- Interpretación de curvas I-V.

Como ya se mencionó, las curvas $I = f(V)$ sirven para estudiar el comportamiento de nuestro sistema en cuestión, por ejemplo, en la figura 1.17 se puede observar el desarrollo típico de sistemas bajo control por transferencia de carga (polarización por activación), un sistema gobernado por control por difusión (polarización por concentración) y el efecto de tener un sistema con control combinado de activación y difusión.

Otro ejemplo al estudiar curvas $I = f(V)$, es aquel en donde se modifica alguna condición del sistema, como el aumento de la temperatura o la disminución de la concentración de alguna especie electroactiva; observando las variaciones en el comportamiento electroquímico del sistema, ya sean estos movimientos en el potencial o en la densidad de corriente, los cuales se observan para una reacción de oxidación o de reducción.

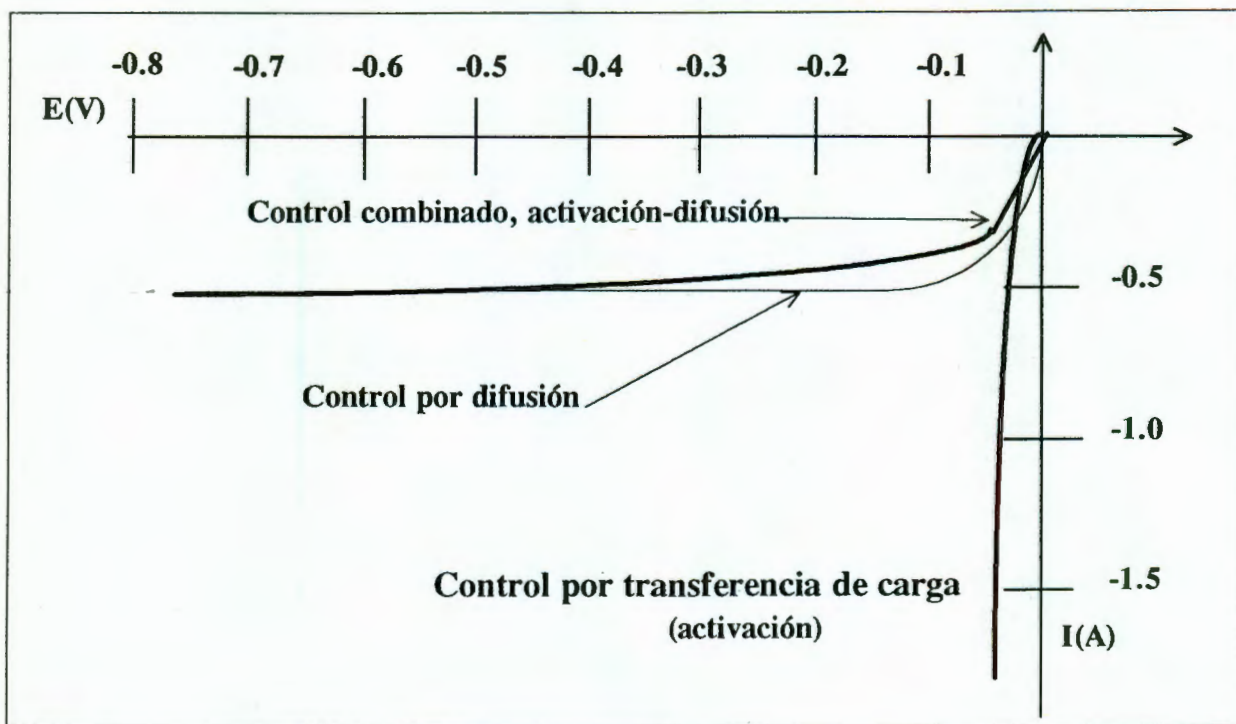


Figura 1.17. Esquema de una curva I-V hipotética sobre el desarrollo de sistemas bajo control por activación, difusión y control combinado de activación-difusión

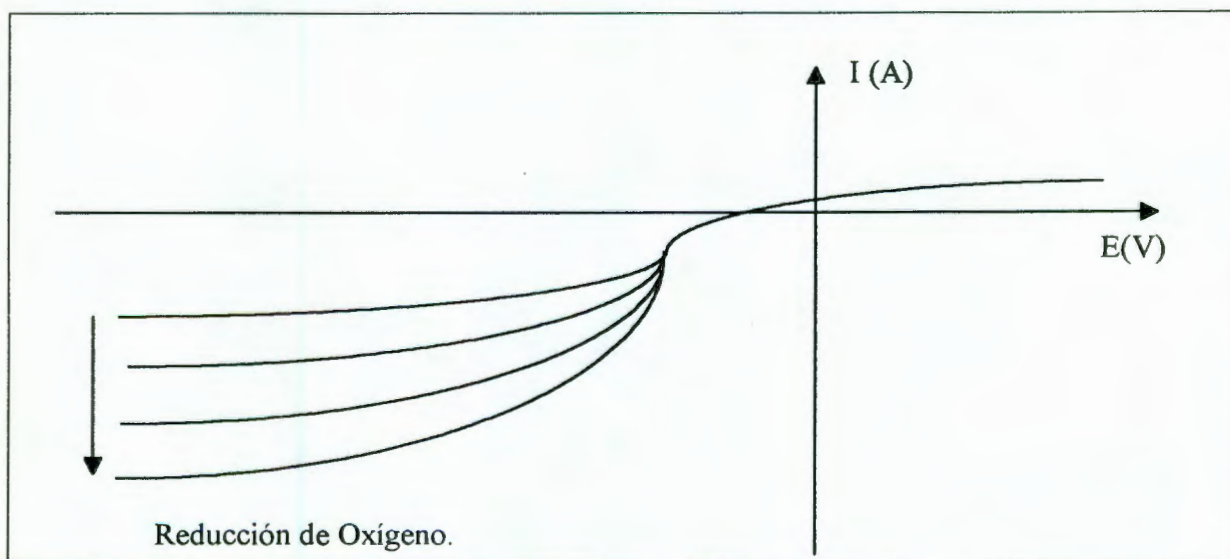


Figura 1.18. Esquema del aumento de corriente debido a la modificación del transporte de la especie reducible, por modificación de la agitación, elevación de la temperatura o aumento en la concentración de la especie reducible.

A partir de estas gráficas (figura 1.18) se puede monitorear el efecto de variar alguna condición del sistema, por ejemplo, un sistema que contiene Oxígeno disuelto estará gobernado en la zona de reducción por un régimen de control por difusión, a medida que el electrodo se polarice catódicamente, las moléculas más cercanas al electrodo reaccionaran dejando una menor cantidad de especie reaccionante cerca del electrodo, creando así una capa de difusión. Dicha capa de difusión puede disminuirse mediante la aplicación de movimiento ya sea al electrodo o a la solución, aumentando la temperatura o incrementando la concentración de la especie electroactiva; teniendo así el Oxígeno mayor posibilidad de reaccionar en el electrodo y por lo tanto obteniendo una lectura mayor de acuerdo a las leyes de Faraday, sobre la proporcionalidad entre el paso de corriente y las especies transformadas.

En la figura 1.19, se ilustra un ejemplo de un método para determinar la susceptibilidad al ataque localizado en aleaciones de Ni-Fe y base Co, de acuerdo a la norma estándar ASTM G 61-86 [40]. En esta técnica el análisis se basa en la comparación del comportamiento electroquímico de diferentes aleaciones a las mismas condiciones de prueba. Estas se desarrollan en la región anódica de oxidación.

En cierto valor de potencial (E), la corriente comienza a aumentar bruscamente, indicando el comienzo y propagación del ataque localizado.

La aleación cuyo potencial de comienzo y propagación de ataque sea más anódico (más positivo), será la que tenga mayor resistencia al ataque localizado.

La realización de curvas de este tipo son de gran ayuda en los estudios electroquímicos, no solamente en el renglón referente a la corrosión. En nuestro caso el objetivo es, la inhibición de la corrosión. En este sentido, la comparación de curvas I-V en presencia y ausencia de algún inhibidor son de gran ayuda para conocer el desarrollo de ciertos reactivos como inhibidores de la corrosión.

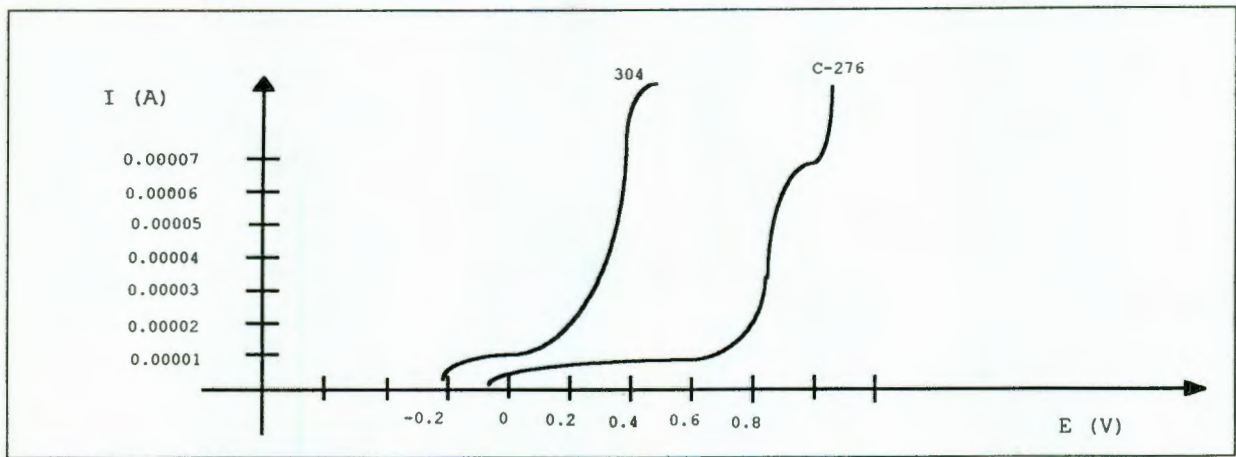


Figura 1.19. Curva $I = f(V)$ comparación idealizada de la resistencia al ataque localizado entre un acero inoxidable 304 y una aleación C-276.

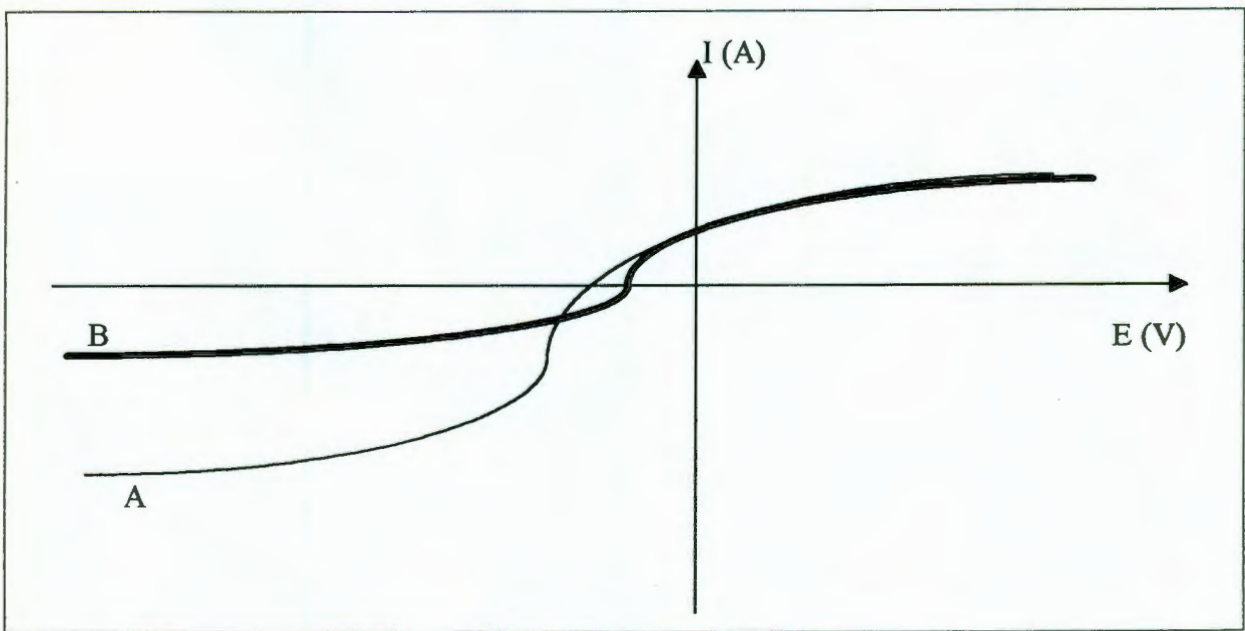


Figura 1.20. Esquema idealizado del comportamiento de un inhibidor en solución, sobre la reducción de Oxígeno. Curva A sin inhibidor, curva B con inhibidor.

En la figura 1.20, se muestra un sistema idealizado de un metal en corrosión, para el cual la reacción de reducción principal es la reducción de Oxígeno (curva A). Si se agrega algún inhibidor y se mantienen las mismas condiciones de prueba, se obtiene algo como la curva B. Aquí el punto de intersección de la curva B se desplazó hacia valores más positivos y lo más importante,

la señal para la reducción de Oxígeno se ve disminuida por efecto del inhibidor agregado al sistema.

1.12.2.2.- Previsión de la corrosión a partir de las curvas I-V.

La corrosión es fácil de identificar cuando se observan los materiales que se han sometido a alguna prueba dentro de un medio agresivo, pero, existen algunos materiales que presentan óxidos transparentes o el ataque que presentan no es muy severo. Esto no significa que no sean susceptibles a algún tipo de corrosión. En este sentido las curvas I-V, son de gran ayuda ya que el desarrollo del sistema metal/medio agresivo en cuestión, se reflejará en la gráfica obtenida durante el desarrollo del experimento. En los ejemplos anteriores (figura 1.18) se analizaron casos de la determinación de la reducción de Oxígeno, en el cual al disminuir la velocidad o eliminar la reacción de reducción de Oxígeno, se asegura que la corrosión no será tan severa. En otro de los ejemplos (figura 1.19), se mostró la determinación de la susceptibilidad al picado, en donde un metal o aleación que presenta un potencial (E) de inicio y propagación de picaduras más positivo, será más resistente que los demás comparados en las mismas condiciones. De esta misma forma en la figura 1.17, se comparó el comportamiento catódico de sistemas bajo diferente régimen de polarización. En esta figura hay que notar la diferencia en el comportamiento de las curvas, por ejemplo, en la curva correspondiente al régimen de activación, el incremento en la densidad de corriente depende del potencial y en el caso del régimen de difusión, la densidad de corriente llega a ser independiente del potencial, ya que al variar el potencial la densidad de corriente permanece constante; por lo que respecta al régimen de activación-difusión, presenta características de los dos anteriores, es decir una región dependiente del potencial y otra independiente de este.

Las técnicas electroquímicas I-V de estado estacionario (Voltamperometría lineal o cíclica, Rp), aunque son una herramienta muy útil en la comparación de los comportamientos electroquímicos, no siempre sirven para determinar las velocidades de corrosión en sistemas que contienen inhibidores o en los casos que deseamos determinar el mecanismo o tipo de efecto inhibidor. Para estos casos es necesario conjugar una serie de técnicas, entre las cuales se encuentran la espectroscopía de impedancia electroquímica, medidas electroquímicas transientes,

técnicas impulsionales, determinación de doble capa capacitiva , elipsometría, espectroscopía de reflexión ultravioleta, espectroscopía de electrones Auger, espectroscopía infrarroja, entre otras.

1.13.- Electroquímica del Oxígeno.

El Oxígeno tiene una gran aplicación a nivel industrial, tanto en forma purificada o el que se encuentra contenido en el aire común. Por ejemplo, se emplea en la producción de peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Una de las desventajas en el uso o producción de Oxígeno, es que promueve la corrosión metálica actuando como un despolarizador catódico, que puede acelerar la velocidad de corrosión.

En el estudio de la corrosión o mejor dicho en el estudio de la reducción de Oxígeno, podemos nombrar varios parámetros que influyen marcadamente en la cinética de la reducción de Oxígeno. Estos son la difusividad, la solubilidad y los potenciales redox. La difusividad y solubilidad son parámetros fisicoquímicos que nos ayudan a estimar las velocidades de reacción limitadas por el transporte. Son altamente dependientes de la temperatura, la presión y la composición del electrólito. Estos parámetros son muy importantes en la determinación de la densidad de corriente límite, la cual es muy importante en las determinaciones electroquímicas de la reducción de Oxígeno.

Probablemente la reducción de Oxígeno secunda a la oxidación anódica de Hidrógeno en cuanto a estudios se refiere. Aún con esto los mecanismos de la reacción de reducción de Oxígeno no están totalmente esclarecidos. Probablemente el gran interés demostrado por esta reacción se debió al desarrollo de celdas de combustible a baja temperatura. Pero, los altos sobrepotenciales para la reducción de Oxígeno, fueron un bloqueo para su comercialización. A partir de esto, las investigaciones se han enfocado a desarrollar electrocatalizadores que aumenten la velocidad de reducción de Oxígeno.

En este trabajo nos dedicaremos a comprobar si una sal de samario puede retardar la velocidad de reducción de Oxígeno o eliminarla, ya que acelera el proceso de corrosión.

La cinética y el mecanismo de la reducción catódica del Oxígeno está en función de muchos factores, incluyendo el tipo de material del cátodo y del electrólito utilizado.

El mecanismo y cinética se pueden dividir en dos grandes caminos:

Vía directa de 4 e⁻, y

Vía formación de peróxido.

Ambas dependientes de las condiciones de acidez del sistema.

Vía directa 4 e⁻:

Soluciones alcalinas.

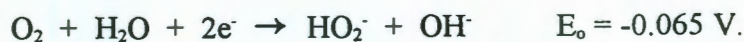


Soluciones ácidas.



Vía peróxido:

Soluciones alcalinas.



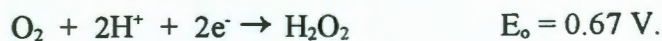
seguida por la reducción de peróxido,



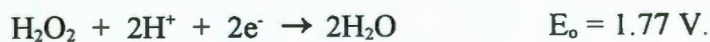
o la descomposición del peróxido.



Soluciones ácidas.



seguida por la reducción de peróxido,



o la descomposición del peróxido.



2.- Capítulo 2. Parte experimental.

En esta sección se detalla el procedimiento experimental, los equipos y materiales utilizados; así como los materiales y el medio de estudio.

2.1.- Materiales de estudio (Sustratos).

Los materiales de estudio en este trabajo fueron aceros inoxidable ferríticos tipo AISI 430, 409L y aceros inoxidable austeníticos tipo AISI 304 y 316L. Las composiciones químicas de dichos aceros, se presentan en la tabla 2.1.

Acero	Cr.	Ni.	C.	Mo.	Ti.	Co.	Mn.	Si.	S.	N.	Cu.
430	16.31	"0.102	"0.04	"0.012	---	"0.013	"0.324	"0.351	"0.001	"0.035	"0.045
409L	11.29	"0.12	"0.008	"0.02	"0.18	---	"0.41	"0.47	"0.001	"0.012	"0.058
316L	16.71	"11.03	"0.022	"2.14	---	---	"1.26	"0.45	"0.003	"0.043	"0.13
304	18.16	"8.55	"0.045	"0.4	---	---	"1.24	"0.49	"0.003	"0.047	"0.1

Tabla 2.1. Composición química de los aceros inoxidable estudiados (% en peso).

2.2.- Medio de estudio.

Los experimentos se realizaron con NaCl 0.6 M (aproximadamente 3.5 % en peso).

2.3- Estudio electroquímico de los aceros.

El estudio del efecto del samario (Sm) en el comportamiento electroquímico de los aceros se realizó en dos condiciones diferentes:

- 1) Estando el Sm (III) presente en el medio de estudio, o
- 2) Pretratando los electrodos en una solución de Sm (III), antes de ser introducidos en el medio de estudio.

El estudio del comportamiento electroquímico se realizó mediante el trazo y análisis de las curvas intensidad - potencial ($I = f(V)$), en las diferentes condiciones estudiadas. Dichas curvas permiten evaluar las diferencias en el comportamiento electroquímico de los aceros estudiados en función del medio considerado y de la presencia de Samario. Es posible también la evaluación de las velocidades de corrosión a partir de los datos obtenidos de las curvas $I = f(V)$. Lo anterior permite evaluar la resistencia a la corrosión, así como su modificación para los diferentes aceros considerados.

2.3.1.- Equipo.

El equipo utilizado para la obtención de las curvas $I = f(V)$ y para la preparación y caracterización de los electrodos se enlista a continuación.

Potenciostato/Galvanostato marca EG&G PAR 273A, acoplado a una computadora personal, mediante una tarjeta GPIB-PCII/IIA y el NI-488.2 MS-DOS Handler y el Model 270/250 Research Electrochemistry Software 4.00.

Potenciostato/Galvanostato Tacussel PJT 35-2, conectado a una interfase programable Tacussel IMT-1, y acoplado a una computadora personal con un software modelo IMT1VOLT.

Baño recirculador de temperatura controlada marca Fisher Scientific 9001.

pH/ion analyzer 350 marca Corning.

Balanza analítica marca Mettler AE 200.

Baño ultrasónico marca Buehler, Ultramet II Sonic Cleaner.

Mesa de lijado Handimet II Roll Grinder marca Buehler.

Cortadora de disco Presi, Mecatome T 255.

Rotámetro Cole Parmer, modelo KAC 03216-45.

Calibrador de carátula Mitutoyo modelo 505-666.

Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5400 LV con sistema de microanálisis Kevex delta plus.

Microscopio óptico Iroscope MG-64.

Celda de corrosión de 5 bocas, de acuerdo a ASTM G 5 [56].

Electrodos de referencia de calomel saturado, Tacussel XR 110.

Cilindros de platino.

Resina Epóxica marca Buehler Epo-kwick 460 y Araldite HY.

Reactivos grado analítico, agua destilada y desionizada.

Papel abrasivo de SiC números 80, 100, 240, 400 y 600.

Material común de laboratorio.

2.3.2.- Preparación de electrodos.

La preparación de los electrodos y la secuencia de pasos seguidos para llevar a cabo las determinaciones dependen de las condiciones estudiadas y se detallan a continuación. De manera general, se siguieron las indicaciones de las normas ASTM G 3 [65], ASTM G 102 [66], ASTM G 59 [57], ASTM G 61 [40], ASTM G 15 [67]. Los electrodos fueron placas del acero estudiado de 1 cm^2 , montadas en resina epóxica, dejando sólo una cara expuesta, como se muestra en la figura 2.1.

En los dos diferentes casos considerados para el estudio del efecto del Sm, el proceso seguido para la preparación de la superficie de los electrodos fue sensiblemente el mismo: las muestras fueron desbastadas con papel abrasivo de SiC desde número 80 hasta 600, se enjuagaron en agua común, se desengrasaron con acetona, se enjuagaron con agua desionizada y se secaron al aire, antes de ser introducidos en la solución de prueba.

Cuando el estudio se realizó en presencia de Sm en solución, el medio de estudio se preparó disolviendo $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$ previamente secado en estufa, para obtener una concentración de ion Sm^{3+} de 10^{-3} M , ajustándose el pH a 6.4 con NaOH 0.1 N. Este pH corresponde al pH medido experimentalmente para una solución de NaCl 0.60 M., en ausencia de Sm.

La preparación de los electrodos para el tratamiento por inmersión fue similar al caso anterior. La solución de inmersión se elaboró disolviendo $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$ para tener una concentración de ions Sm^{+3} de 10^{-3} M , en una solución de Na_2SO_4 0.3 M con un pH ajustado a 4. Los electrodos

se mantuvieron inmersos dentro de esta solución el tiempo fijado, después del cual fueron enjuagados con una solución de Na_2SO_4 0.3 M con $\text{pH} = 4$ sin Sm, para introducirlos posteriormente en la solución para la determinación electroquímica. Estas condiciones de prueba han mostrado ser efectivas para poner de manifiesto el efecto inhibitorio del Sm sobre las reacciones involucradas en la corrosión acuosa [25,27].

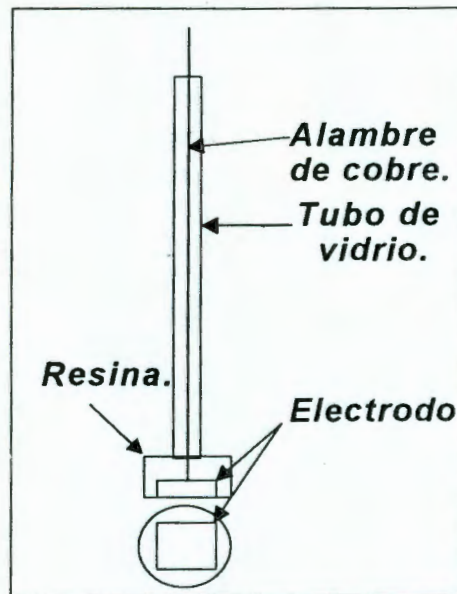


Figura 2.1. Esquema de la preparación de electrodos para mediciones electroquímicas.

2.4.- Obtención de curvas $I = f(V)$.

Al igual que para la preparación de los electrodos, para la obtención de las curvas $I = f(V)$ se siguieron las indicaciones de las normas ASTM G 3 [65], ASTM G 102 [66], ASTM G 59 [57], ASTM G 61 [40], ASTM G 15 [67].

Las curvas $I = f(V)$ se obtuvieron en ausencia y en presencia de Sm o de pretratamiento y en ausencia o en presencia de Oxígeno. Durante el trazo de las curvas, la temperatura se mantuvo constante a $25\text{ }^\circ\text{C} \pm 0.5\text{ }^\circ\text{C}$.

Cuando los experimentos se realizaron en presencia de Oxígeno, antes de la introducción de los electrodos de acero el medio de estudio fue saturado mediante burbujeo de Oxígeno de grado ultra alta pureza (UAP), a un flujo constante de 200 ml/min durante 3 horas; experimentos preliminares permitieron determinar que este tiempo de burbujeo permite alcanzar el nivel máximo de saturación en Oxígeno.

Una vez saturada la solución con Oxígeno, se introdujo el electrodo y se mantuvo el burbujeo durante 40 minutos más, después de los cuales se quitó el burbujeo, manteniendo el suministro de gas sobre la solución durante todo el transcurso de la prueba.

Cuando las curvas de polarización fueron obtenidas en ausencia de Oxígeno, la eliminación del Oxígeno se logró mediante burbujeo de Nitrógeno a la solución de estudio durante 90 minutos.

Para la obtención de las curvas $I = f(V)$, se trabajó con un arreglo de 3 electrodos utilizando como electrodo de referencia un electrodo de calomel saturado (ECS), introducido en un capilar de Luggin, como electrodos auxiliares se utilizaron dos barras cilíndricas de platino, y como electrodo de trabajo los electrodos del acero a estudiar. El capilar de Luggin se llenó con la solución de prueba y se posicionó lo más cercano al electrodo de trabajo, sin tocarlo.

En la figura 2.2. se muestra un esquema de la celda de corrosión empleada.

Las curvas fueron obtenidas mediante barridos cíclicos de potencial, en ausencia de agitación. Los barridos comenzaron una hora después de haber introducido el electrodo a la solución de prueba, según recomendaciones de la norma ASTM G 5 [56].

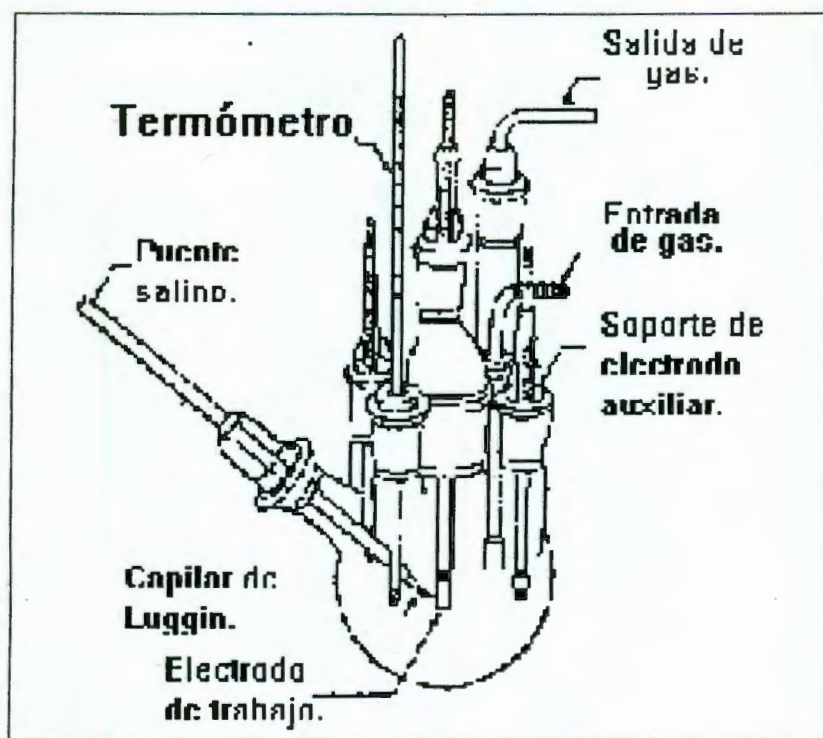


Figura 2.2. Esquema de la celda de corrosión empleada para la realización de pruebas electroquímicas.

Los barridos se realizaron de dos maneras diferentes:

1) Partiendo de valores catódicos, predeterminado en experimentos preliminares y que corresponde al potencial en donde ocurre la reducción del medio (-1.1 V/ESC), a una velocidad de barrido de potencial generalmente de 0.2 mV/s , hacia valores anódicos e invirtiendo el sentido hacia valores catódicos a la misma velocidad [7] ó,

2) Partiendo del potencial de equilibrio hacia valores catódicos e invirtiendo el sentido hasta valores anódicos, a las velocidades de barrido de potencial indicadas en el punto anterior.

Para el estudio de la evaluación de la resistencia a la corrosión de aceros a partir de curvas de polarización, en la literatura [88] se recomienda realizar primeramente una prepolarización del electrodo a un potencial suficientemente negativo por un tiempo dado antes de comenzar el barrido de potencial, esto tiene como finalidad reducir la capa de óxidos presente en la superficie del electrodo y que se forma invariablemente al contacto de los aceros con la atmósfera y que puede modificar la resistencia a la corrosión del acero evaluado, debido a su carácter pasivante.

Por ello, para determinar el comportamiento electroquímico del acero 430 en NaCl 0.60 M., se obtuvieron las curvas de polarización potenciodinámicas, partiendo de un potencial suficientemente negativo (-1.1V/ECS) hacia potenciales más positivos y realizando la inversión del barrido de potencial a 0.200V/ECS. Aún cuando la forma de realizar los barridos de potencial no implica someter el electrodo a una prepolarización prolongada, permite trabajar en principio con una superficie libre de óxidos.

Nota. La velocidad de barrido para los experimentos fue un poco mayor que la recomendada por la norma ASTM G 5 y G 59, la cual es 0.1666 mV/s, esto debido a limitaciones técnicas.

2.5.- Resultados.

2.6.- Comportamiento electroquímico del acero 430 en NaCl, 0.6 M., en ausencia de Sm.

2.6.1.- Curvas $I = f(V)$ en ausencia y en presencia de Oxígeno.

En las figuras 2.3 y 2.4 se muestran las curvas intensidad-potencial obtenidas en ausencia y en presencia de Oxígeno, en las regiones catódica y anódica, respectivamente.

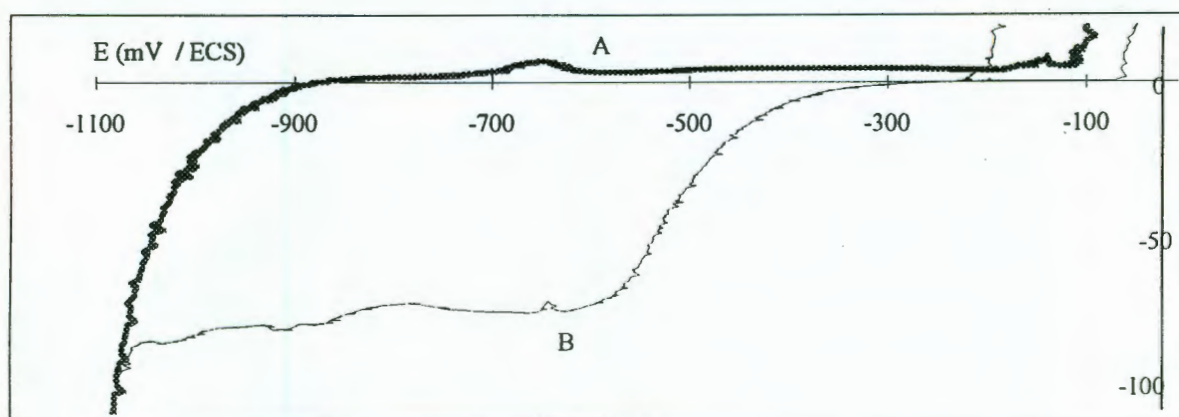


Figura 2.3. Curvas $I = f(V)$ en la región catódica obtenidas sobre acero 430 en ausencia (A) y en presencia (B) de Oxígeno en una solución de NaCl 0.6 M., a 25°C. $V_{\text{barrido de potencial}} = 0.2$ mV/s.

A partir de las curvas mostradas en la figura 2.3 se observa que en ausencia de Oxígeno (curva A) a potenciales menores a aproximadamente -900 mV/ECS se tiene un aumento en la corriente catódica a medida que el potencial disminuye; esta corriente puede ser asociada a la reacción de electrólisis del agua dado que no existen especies electroactivas en solución a las que pueda asociarse dicha señal; en presencia de Oxígeno (curva B) se observa la aparición de una nueva señal a partir de aproximadamente -300 mV/ECS, con una zona de densidad de corriente límite a partir de aproximadamente -600 mV/ECS. La presencia de una zona de densidad de corriente límite indica que la reacción de reducción de una de las especies presentes en solución es

controlada por la difusión en esta región. Dado que la única diferencia entre las curvas (A) y (B) es la presencia de Oxígeno en la solución de trabajo, esta señal puede por lo tanto ser asociada a la reacción de reducción de Oxígeno. Así, en presencia de Oxígeno, ésta será la reacción de reducción involucrada en el proceso de corrosión del acero. Para la señal observada, la zona previa a la zona de densidad de corriente límite corresponde a la zona de limitación por transferencia de carga en la que es posible determinar los parámetros cinéticos de la reacción electroquímica que se lleva a cabo; estos parámetros permiten a su vez determinar las velocidades de corrosión.

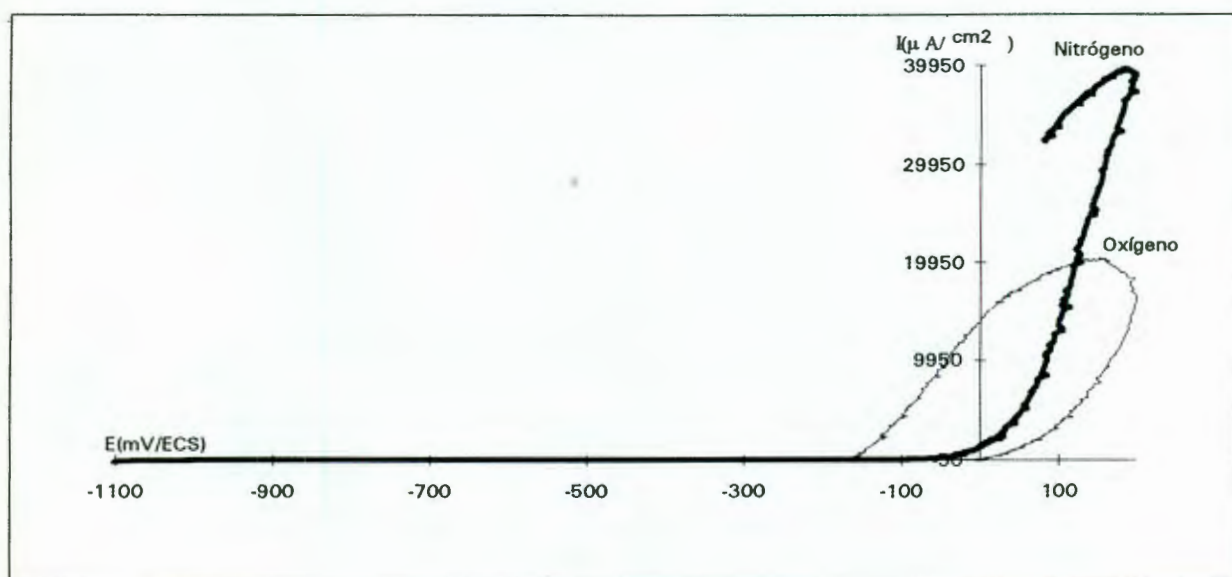


Figura 2.4. Curvas $I = f(V)$ en la región anódica obtenidas sobre acero 430 en ausencia y en presencia de Oxígeno en una solución de NaCl 0.6 M., a 25°C. $v_{\text{barrido de potencial}} = 0.2 \text{ mV/s}$.

Con respecto a las curvas mostradas en la figura 2.4, se observa un comportamiento similar en ausencia y en presencia de Oxígeno: en ambos casos se observa un aumento de corriente a partir de potenciales suficientemente positivos, al invertirse el sentido del barrido de potencial se observa que las corrientes de oxidación obtenidas son de mayor magnitud que las observadas antes de invertir el barrido para los mismos potenciales. El comportamiento observado puede asociarse a la corrosión del acero estudiado y corresponde a un comportamiento típico de picado: el hecho de que las corrientes observadas a un mismo potencial sean mayores después de invertir el sentido de barrido de potencial indica efectivamente un aumento del área activa del

electrodo debido a la formación de picaduras; este tipo de ataque es frecuente en soluciones que contienen cloruros. En la zona considerada (zona de picaduras) es posible determinar algunos parámetros ligados al ataque del acero por picaduras y que permiten determinar su resistencia a la oxidación. Dichos parámetros son los siguientes:

El potencial de picado o de ruptura (E_p), que es el valor de potencial en el cual la densidad de corriente comienza a aumentar y las picaduras comienzan a crecer.

El potencial de repasivación o de nucleación de picaduras (E_{rp}), por arriba del cual comienza la nucleación de picaduras y por debajo del cual no existe picado.

La densidad de corriente máxima en la zona de picaduras ($i_{m\acute{a}x}$).

En la figura 2.5 se muestran los parámetros E_p y E_{rp} para un acero inoxidable.

Las diferencias observadas debido a la presencia de Oxígeno en la solución son, por un lado, los valores de los potenciales de picado y de repasivación, siendo éstos menores en ausencia de Oxígeno y, por otro, el valor de la corriente máxima de oxidación, siendo ésta mayor en ausencia de Oxígeno. Los valores correspondientes a los parámetros anteriores son mostrados en la tabla 2.2.

Acero.	Condición.	E_p (mV).	E_{rp} (mV).	$i_{m\acute{a}x}$ ($\mu A/cm^2$) . .
430	Oxígeno.	-60	-233	20.42
430	Sin oxígeno	-100	---	39.5

Tabla 2.2. Efecto de la presencia de Oxígeno sobre los parámetros de picado (E_p , E_{rp} , $i_{m\acute{a}x}$) de un acero 430 en una solución de NaCl 0.6 M a 25 °C.

Considerando las diferencias observadas en ausencia y en presencia de Oxígeno, puede concluirse que la corrosión del acero es más difícil en presencia de Oxígeno; en este caso, un potencial más positivo tanto de picado como de repasivación es señal de mayor resistencia al

ataque por picaduras. Lo anterior puede explicarse considerando que el Oxígeno facilita la formación de una capa pasiva durante la oxidación del acero y que da las propiedades de resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables.

Los resultados anteriores permiten concluir que en el medio de estudio el acero se corroerá por picado y que las reacciones involucradas en la corrosión del acero serán la reacción de reducción del Oxígeno y la reacción de oxidación del acero. En el medio de estudio, el Oxígeno tendrá entonces un papel muy importante, ya que además de estar involucrado en la reacción de reducción, contribuirá a la formación de una película pasivante durante la oxidación del acero.

Con base en los resultados obtenidos, pueden definirse tres zonas características que serán consideradas posteriormente en la evaluación de la resistencia a la corrosión de los aceros, en presencia de Oxígeno. Dichas zonas se muestran en la figura 2.5 y corresponden a:

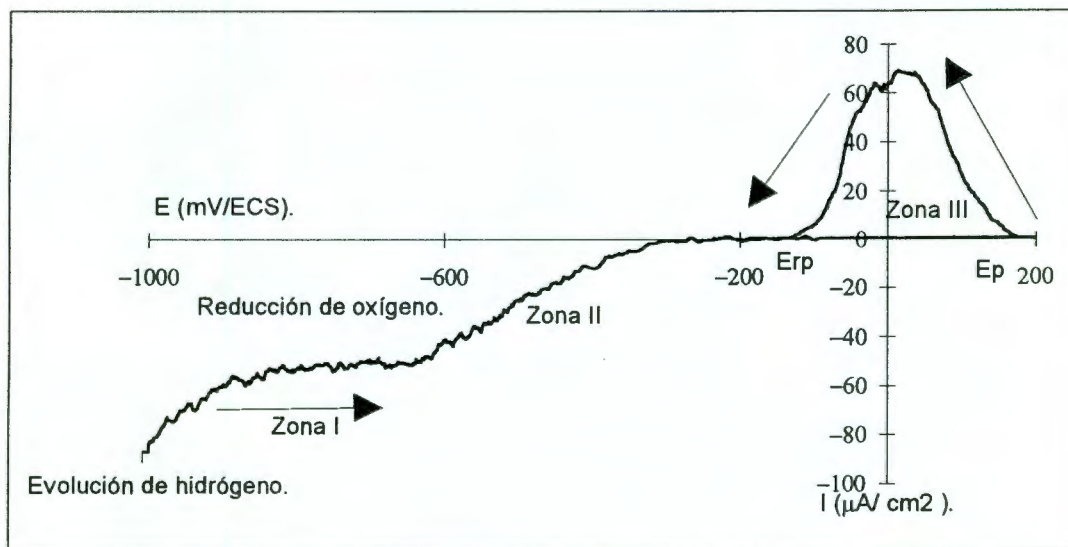


Figura 2.5. Curva de polarización obtenida sobre un acero 316L en NaCl 0.6 M. 25°C. Saturado con Oxígeno. $v_{\text{barrido de potencial}} = 0.166 \text{ mV/s}$.

Para la región de reducción:

- I. Zona de densidad de corriente límite.
- II. Zona de transferencia de carga.

Para la región de oxidación:

III. Zona de picaduras.

2.6.2.- Efecto del sentido de barrido de potencial sobre las curvas $I = f(V)$.

Con el objeto de determinar si la capa pasiva formada sobre el electrodo en contacto con la atmósfera influye en la respuesta electroquímica de los aceros, se determinó el comportamiento electroquímico del acero realizando el barrido de potencial partiendo del potencial de equilibrio, E_{eq} , hacia la dirección catódica o partiendo de un potencial catódico (-1.1V/ECS) y barriendo hacia la dirección anódica, observando que la forma de las curvas es sensiblemente la misma, independientemente del potencial de inicio de barrido de potencial. Esto permite concluir que la capa pasiva tiene poca influencia sobre el comportamiento electroquímico del acero estudiado.

2.7.- Estudio del comportamiento electroquímico de aceros 316L, 304, 430 y 409L, en presencia de Oxígeno en NaCl 0.6 M.

Con el objeto de determinar las diferencias en resistencia a la corrosión de los aceros 316L, 304, 430 y 409L, en el medio de estudio en presencia de Oxígeno, se trazaron las curvas $I = f(V)$ utilizándolos como electrodos de trabajo. Las curvas obtenidas son mostradas en la figuras 2.6 para la zona catódica y 2.7 para la zona anódica.

A partir de las curvas mostradas se observa que el comportamiento en la región catódica es similar para los cuatro aceros estudiados, ocurriendo la reacción de reducción de Oxígeno a potenciales sensiblemente iguales y siendo las densidades de corriente límite del mismo orden de magnitud. De esta manera, puede concluirse que la naturaleza del acero estudiado tiene poca influencia sobre la reacción de reducción de Oxígeno y que los parámetros cinéticos de esta reacción son similares en los cuatro aceros estudiados. Las diferencias en las densidades de corriente límite pueden atribuirse a la incertidumbre experimental en su determinación, ya que las diferencias observadas entre los aceros son del mismo orden de magnitud (aproximadamente $\pm 5\%$) que las observadas al evaluar la reproducibilidad de las determinaciones.

Acero.	E_{corr}	$E_{\text{corr}} + \text{Sm en solución.}$	i_{L} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{p} (mV)	E_{rp} (mV)
430	-140	-180	-78.5	-60	-233
409L.	-120	-175	-74	-175	-330
304	-170	-190	-74	90	-170
316L	-180	-145	-75	130	-180

Tabla 2.3. Efecto del Sm sobre el potencial de equilibrio, las densidades de corriente límite y los parámetros de picado (E_{p} y E_{rp}) para los aceros estudiados en NaCl 0.6 M a 25°C.

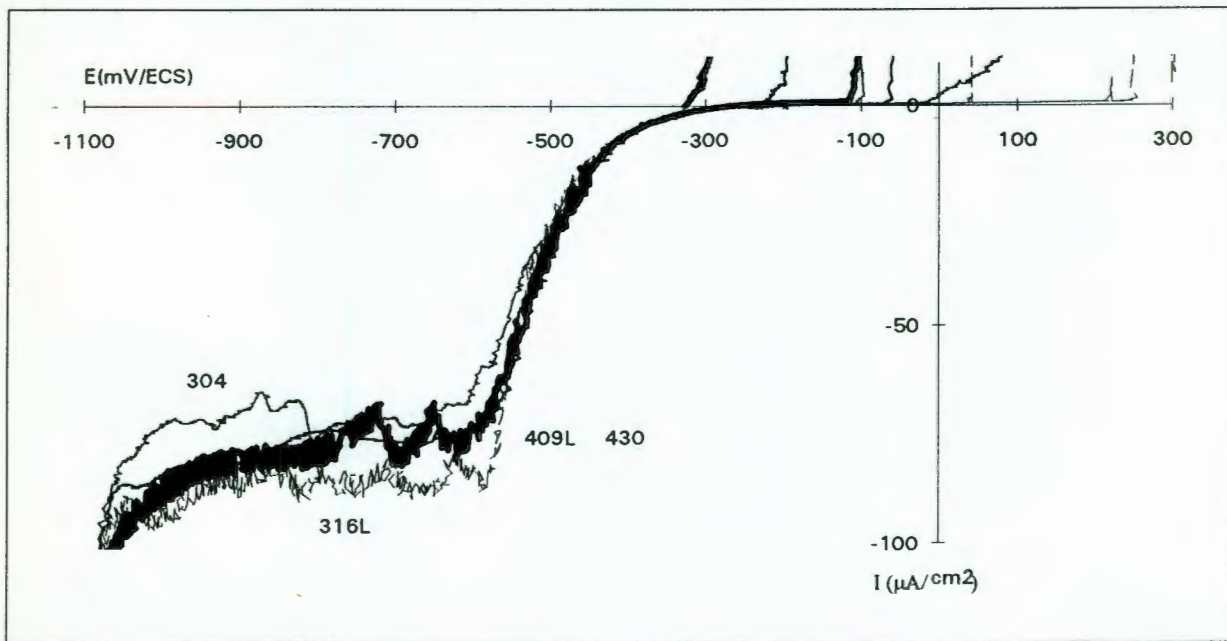


Figura 2.6. Curvas $I = f(V)$ para aceros 316L, 304, 430 y 409L a 25°C en NaCl 0.6 M. Saturado con Oxígeno. $v_{\text{barrido de potencial}} = 0.2 \text{ mV/s}$.

En lo que respecta al comportamiento en la región anódica se observa por el contrario que el comportamiento depende del tipo de acero estudiado. Los valores de E_{p} y E_{rp} observados se muestran también en la tabla 2.3 y en la figura 2.7.

A partir de estos valores, puede establecerse el siguiente orden de resistencia al picado de los aceros considerados:

316L > 304 > 430 > 409L.

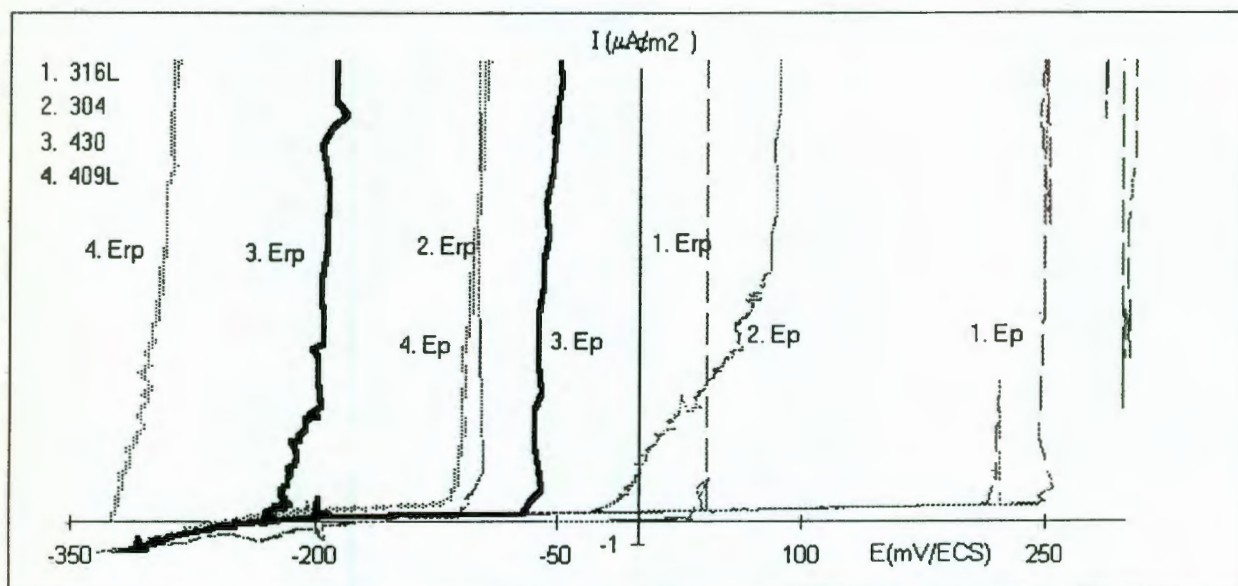


Figura 2.7. Curvas $I = f(V)$ para aceros 316L, 304, 430 y 409L a 25°C en NaCl 0.6 M. Saturado con Oxígeno. $v_{\text{barrido de potencial}} = 0.2 \text{ mV/s}$.

2.8.- Efecto de la presencia de Sm en solución sobre el comportamiento electroquímico del acero inoxidable 430.

Considerando los resultados de estudios anteriores [25-30] sobre la influencia del Sm en la inhibición de la reducción de Oxígeno sobre electrodos de platino y en el desplazamiento del potencial de equilibrio, E_{eq} , sobre electrodos de platino y de acero inoxidable 304 pretratados en soluciones de Sm, se llevo a cabo el estudio del efecto de la presencia de Sm sobre el comportamiento electroquímico de los aceros, observando modificación en el comportamiento anódico y catódico en presencia de Oxígeno y de Sm.

Aunque los aceros inoxidables presentan una resistencia a la corrosión muy buena en diversos medios oxidantes, los cloruros tienen un potencial de ataque muy elevado para este tipo de materiales. Es bien sabido que tienden a producir picaduras, ataque en grietas y fractura de corrosión por esfuerzo, entre otros.

Tomando en cuenta esto y los datos citados por Hinton y col.[31,32,36,86-88], sumados a los trabajos de Mansfeld y col.[33-35,39,85]; los cuales trabajando independientemente hacen referencia al uso de metales de tierras raras como inhibidores de la corrosión, proponiendo un mecanismo de disminución de la corriente asociada a la reducción de Oxígeno en aleaciones de Aluminio, acero al carbón y Zinc; así como en un aumento de la resistencia a la corrosión por picaduras en aleaciones de Aluminio; se ha propuesto determinar el efecto del ion Samario en un acero tipo AISI 430, ya que este es más económico comparado con los otros 3 aceros utilizados en este estudio, que sufre el fenómeno de la corrosión y que tiene demanda a nivel industrial.

2.8.1.- Efecto de la concentración de Sm.

2.8.1.1.- Comportamiento en la región catódica.

En la figura 2.8 se presentan las curvas $I = f(V)$ obtenidas sobre acero 430 a diferentes concentraciones de Sm en solución.

Considerando las curvas mostradas en la figura 2.8, pueden hacerse las siguientes observaciones:

En ausencia de Oxígeno y en presencia de Sm (curva 1), se observa la aparición de una onda de reducción a partir de aproximadamente -900 mV, que no se observa en ausencia de Sm y de Oxígeno (figura 2.3).

En presencia simultánea de Sm y de Oxígeno en la solución, se observa que la densidad de corriente límite de reducción de Oxígeno disminuye a medida que se incrementa la concentración de Sm en solución (curvas 3 y 4); a concentraciones de Sm suficientemente altas se observa la desaparición total de la onda asociada a la reducción de Oxígeno (curvas 5 y 6). Aparentemente, no existe una correlación directa entre la disminución de la densidad de corriente límite y la concentración de Samario en solución. A partir de concentraciones de Sm superiores a 10^{-3} M se observa además una modificación en la zona de transferencia de carga; en estas condiciones se observa que la zona de transferencia de carga aparece en un intervalo más amplio de potenciales, lo que indica una modificación de los parámetros cinéticos de la reacción de reducción de Oxígeno por

efecto del Sm en solución. Así, puede decirse cualitativamente, que en presencia de Sm en solución la reacción de reducción de Oxígeno sobre el acero es más lenta.

Para explicar el comportamiento observado puede considerarse:

Que el Sm (III) reacciona químicamente con el oxígeno. Sin embargo, esto no es posible, dado que ambos son oxidantes y no tienen por lo tanto posibilidad de reaccionar entre sí.

Que el Sm modifica la reactividad de la superficie del acero, inhibiendo la reducción del Oxígeno, disminuyendo además el área activa del electrodo.

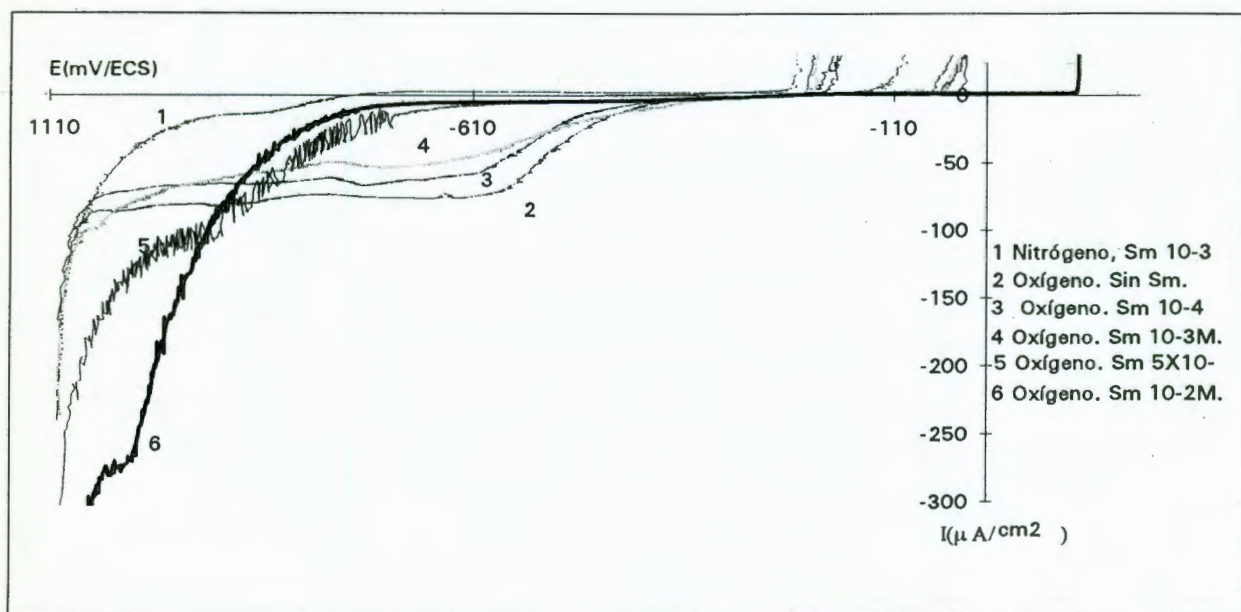


Figura 2.8. Efecto de la concentración de ion Sm. Curvas de polarización sobre un acero 430. 25°C. NaCl 0.6 M. $v_{\text{barrido de potencial}} = 0.2 \text{ mV/s}$.

Por otra parte, considerando la onda que aparece a alrededor de -900 mV en ausencia de Oxígeno, se observa que la densidad de corriente límite aumenta al incrementarse la concentración de Sm en solución (curvas 5 y 6), por lo que puede pensarse que:

Esta onda corresponde a la reducción de Sm (III). Sin embargo, considerando los diagramas de Pourbaix para el Sm en las condiciones impuestas por el medio de trabajo (figura 2.9) es poco probable que la reacción observada pueda asociarse a la reducción de Sm (III) a Sm (II) ya que dicha reacción debería

observarse a potenciales más negativos (< -1.15 V/ECS, a partir de los diagramas). No se puede ser concluyente, en este punto, debido a la incertidumbre de las constantes y a que se tiene una fuerza iónica importante en la solución.

Otra opción sería considerar que dicha onda corresponde a la formación de un hidruro de Sm adsorbido, estando dicha reacción limitada por la concentración de Sm en solución.

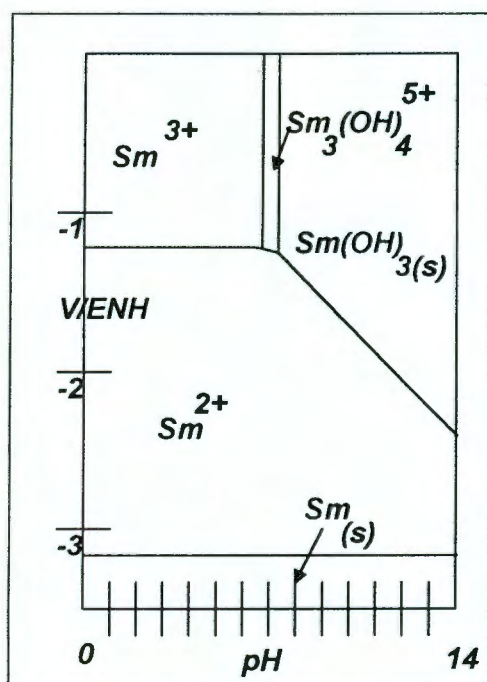


Figura 2.9. Diagramas de Pourbaix, esquematizando las zonas de predominio de las especies con respecto a un potencial dado en medio acuoso.

Con el objeto de elucidar el mecanismo del efecto del Sm sobre la reacción de reducción de Oxígeno, se trazaron curvas $I = f(V)$ a una concentración de Sm (III) de 10^{-2} M., efectuando los barridos a partir del potencial de equilibrio hacia potenciales más negativos y partiendo de la región de desprendimiento de Hidrógeno hacia el potencial de equilibrio. Las curvas obtenidas son mostradas en la figura 2.10.

En dicha figura se observa que efectuando los barridos a partir del potencial de equilibrio, la señal asociada a la reducción de Oxígeno aparece en el intervalo esperado de potenciales, siendo la densidad de corriente límite menor que la observada en ausencia de Sm; sin embargo, se observa que a medida que el potencial es más negativo ocurre una disminución de la densidad de corriente de difusión. La forma de la curva sugiere que la superficie se pasiva durante el barrido de potencial.

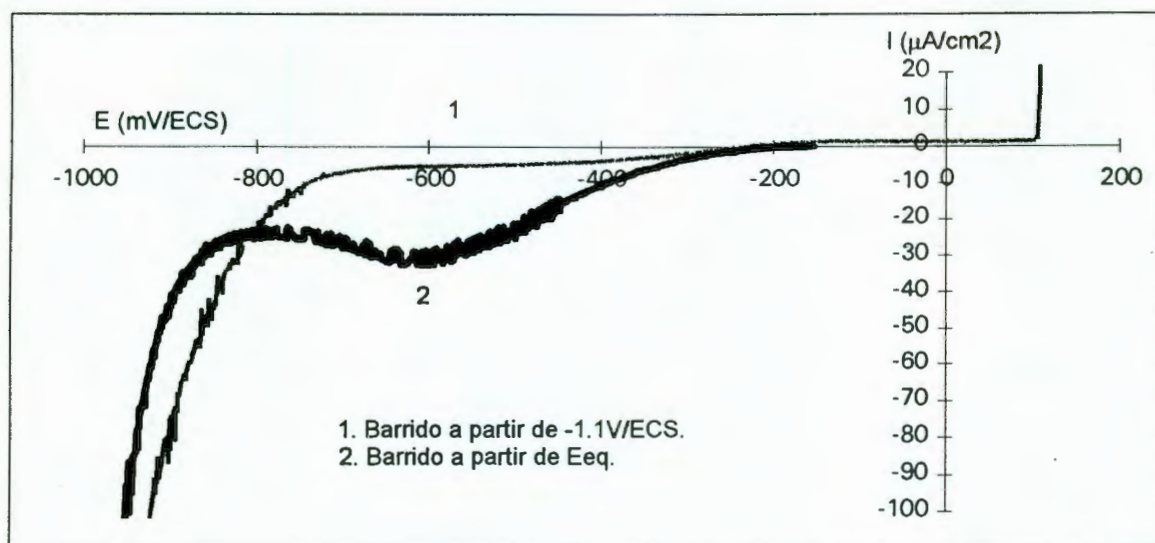


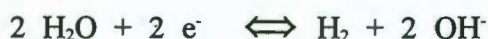
Figura 2.10. Curvas de polarización obtenidas sobre un acero 430. Sm (III) 10^{-2} M. 25°C. Saturado con Oxígeno. $v_{\text{barrido de potencial}} = 0.2$ mV/s. Efecto del sentido de barrido.

1. Barrido a partir de -1.1 V/ECS hacia la dirección anódica. 2. Barrido a partir de E_{eq} hacia la dirección catódica.

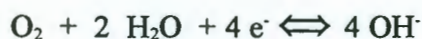
Partiendo de potenciales correspondientes a la zona de desprendimiento de Hidrógeno, se observa una cierta disminución de densidad de corriente, no estando presente la zona de reducción de Oxígeno anteriormente observada. Este comportamiento puede explicarse si se considera que la superficie del electrodo es modificada por formación de un compuesto insoluble en la superficie del electrodo. Cabe mencionar que después de la realización de las pruebas se observa la formación de una película adherente sobre la superficie del electrodo; la cantidad de película formada depende aparentemente de la concentración de Samario en solución. La naturaleza de la película formada no se conoce con exactitud, pero se trata presumiblemente de un hidróxido o de una sal básica de Samario como lo evidencia su ataque por soluciones de ácido y los análisis efectuados por

espectroscopía de dispersión de electrones sobre electrodos después de la realización de los barridos de potencial que muestran la presencia de Sm en la superficie del electrodo (tabla 2.4).

Dado que en el medio de estudio el Sm (III) debe existir en forma soluble como Sm^{3+} , la formación de esta película insoluble sería posible gracias al aumento local de pH en la interfase electrodo/solución debido a la generación de OH^- durante la reacción de reducción del agua:



Por otra parte, dada la modificación de los parámetros cinéticos de la reacción de reducción de oxígeno (fig. 2.8) al aumentar la concentración de Sm en solución puede considerarse que la película insoluble es también susceptible de formarse a través del gradiente de pH generado durante la reacción de reducción de Oxígeno:



Elemento	1. % wt	1. % at	2. %wt	2. % at	3. % wt	3. % at	4. % wt	4. % at
O.	2.28	9.07	6.03	19.5			9.59	22.1
Na.	3.72	10.3	7.36	16.6			16.6	26.7
S.	1.69	3.36	3.35	5.39			13.3	15.3
Cl.	12.5	22.5	22.7	33				
Fe.	29.4	33.5	8.09	7.49	72.2	76.8	28.7	19
Sm.	50.4	21.3	52.5	18.1	11.6	4.56	14.8	3.63
P.							3.33	3.96
Ni.							4.22	2.65
Cr.					16.3	18.6	9.4	6.67

Tabla 2.4. Porcentajes en peso y atómicos obtenidos mediante análisis por dispersión de rayos-X a 100X, obtenidas en las siguientes condiciones:

1 - Acero 430, Sm 10^{-2} M., en solución. Barrido a partir de -1.1V/ECS hacia la dirección anódica. $v_{\text{barrido de potencial}} = 0.2 \text{ mV/s}$. NaCl 0.6 M. Saturado con Oxígeno.

2 - Acero 430, Sm 10^{-2} M., en solución. Barrido a partir de $E_{eq.}$ hacia -1.1 V/ECS con inversión del sentido de barrido hacia la dirección anódica. $v_{barrido\ de\ potencial.} = 0.2\ mV/s.$ NaCl 0.6 M. Saturado con Oxígeno.

3 - Acero 430, Sm 10^{-3} M., en solución. Barrido a partir del $E_{eq.}$ hacia -1.1 V/ECS con inversión del sentido de barrido hacia la dirección anódica. $v_{barrido\ de\ potencial.} = 0.2\ mV/s.$ NaCl 0.6 M. Saturado con Oxígeno.

4 - Acero 304. Inmersión en una solución conteniendo Sm 10^{-3} M., durante 72 hrs.

2.8.1.2.- Comportamiento en la región anódica.

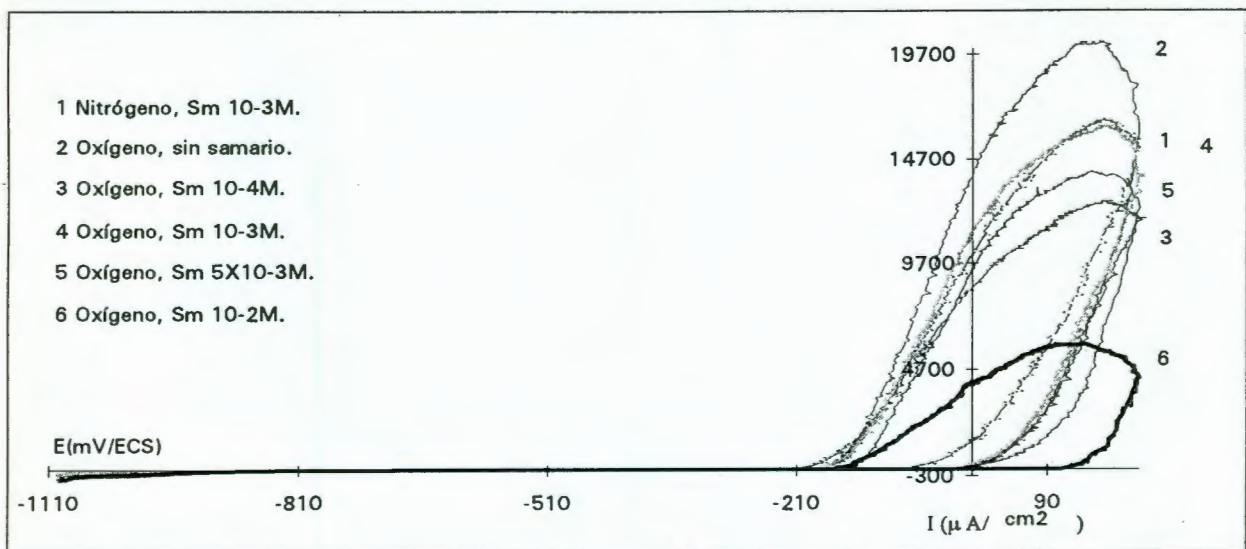


Figura 2.11. Efecto de la concentración de Sm. Curvas de polarización sobre un acero 430. NaCl 0.6 M. 25°C. $v_{barrido\ de\ potencial.} = 0.2\ mV/s.$

En esta parte del trabajo se utilizan diferentes concentraciones de ion Sm, entre 10^{-2} M y 10^{-4} M. Tomando en cuenta que un inhibidor se utiliza en bajas concentraciones.

Pensando en el desplazamiento que sufren los potenciales de picado hacia valores más anódicos, es decir, de mayor resistencia al picado, se analizó la zona de la densidad de corriente máxima para la zona de picaduras, lo cual se muestra en la figura 2.11. En esta, podemos observar el efecto de variar las concentraciones como en el caso de la figura 2.8.

A partir de las curvas graficadas en la figura 2.11 remarcaremos lo siguiente:

La densidad de corriente máxima disminuye conforme aumenta la concentración de ion Sm en solución, a excepción de la concentración 10^{-4} M, que da un efecto mayor a lo esperado.

La mayor densidad de corriente máxima se obtuvo en ausencia de Sm, lo que nos marca el efecto inhibitor del Sm.

a una concentración de ion Sm 10^{-3} M, el efecto de burbujear oxígeno o Nitrógeno dentro de la solución se observa la misma densidad de corriente máxima.

En base a los resultados obtenidos a partir de las figuras 2.8 y 2.11, relacionadas con el efecto de la concentración del ion Sm sobre la reducción de Oxígeno, la modificación de la cinética del sistema y de la reducción de la densidad de corriente máxima para la zona anódica de picaduras; además de la cantidad de reactivo que se debe agregar a la solución, se determina que la concentración de 10^{-3} M., es apta para trabajar en el sistema NaCl 0.6 M. con los aceros inoxidable en cuestión.

2.9.- Cálculo de las velocidades de corrosión a partir del método de extrapolación de Tafel.

El método de extrapolación de Tafel es una herramienta muy útil para la determinación de velocidades de corrosión para resolver problemas asociados con la corrosión de piezas metálicas. Las principales ventajas que proporciona este método son el ahorro en tiempo de prueba y su precisión, comparado con las pruebas de pérdida de peso. En el anexo B, se presenta la metodología para determinar las velocidades de corrosión mediante esta técnica.

2.9.1.- Sistema NaCl 0.6 M/Aceros inoxidables.

Este sistema está gobernado por el regimen de polarización por difusión, ya que suministramos Oxígeno a la solución y se pudo constatar en las determinaciones electroquímicas. Esto nos hará un poco más difícil la interpretación de los resultados por el método de extrapolación de Tafel.

En las tablas 2.5, 2.6 y 2.7 se presentan las velocidades de corrosión obtenidas por los métodos de extrapolación de Tafel y pérdida de peso para los aceros 430, 409L y 316L en NaCl 0.6 M saturados con Oxígeno.

La metodología y procedimiento experimental para la determinación de las velocidades de corrosión por el método de pérdida de peso se presentan en el anexo A.

Acero 430.	v_{corr} - Pérdida de peso, mm/año.	v_{corr} - Extrapolación de Tafel, mm/año.
5 hrs.	0.05	"0.001665
15 hrs.	"0.019	"0.002526
40 hrs.	"0.010427	
90 hrs.	"0.00412	

Tabla 2.5. Comparación entre las velocidades de corrosión obtenidas mediante los métodos de pérdida de peso y de extrapolación de Tafel para un acero 430 en NaCl 0.6 M.

Acero 409L.	v_{corr} - Pérdida de peso, mm/año.	v_{corr} - Extrapolación de Tafel, mm/año.
5 hrs.	"0.059615	"0.00196
15 hrs.	"0.01881	
40 hrs.	"0.007739	
90 hrs.	"0.002876	

Tabla 2.6. Comparación entre las velocidades de corrosión obtenidas mediante los métodos de pérdida de peso y de extrapolación de Tafel para un acero 409L en NaCl 0.6 M.

El principal problema del método de pérdida de peso, es determinar cuál es el tiempo necesario y suficiente para realizar una prueba, obteniendo resultados confiables.

En los experimentos realizados para este sistema NaCl/aceros inoxidable, los tiempos de prueba resultaron ser muy cortos; ya que se detectaron pérdidas de peso muy bajas y por lo tanto

2.10.1.1.- Efecto de la concentración de Sm (III) en solución.

En la sección de pruebas electroquímicas se discutió el efecto de la concentración del ion Samario en solución, apuntando que incrementando la concentración del ion, disminuye la velocidad de corrosión, esto en base a la disminución de la densidad de corriente límite para la reducción de Oxígeno. El efecto que tiene aumentar la concentración de inhibidor, es disminuir la velocidad de corrosión a tal grado que la reacción de reducción de Oxígeno se inhibe al 100 % a una concentración de 10^{-2} M.

Condición.	v_{cor} , Extrapolación de Tafel, mm/año.	% inhibición.
Oxígeno	"0.001665	
Sm 10^{-4} M.	"0.001326	20.36
Sm 10^{-3} M.	"0.0006763	59.38
Sm 5×10^{-3} M.	"0.000034	97.95
Sm 10^{-2} M.	**	100

Tabla 2.9. Velocidades de corrosión. Efecto de la concentración de Sm (III) en solución sobre la velocidad de corrosión de un acero 430 en NaCl 0.6 M.

2.11.- Modificación de las pendientes de Tafel.

2.11.1.- Efecto del ion Sm en solución.

Dependiendo del tipo de análisis que se quiera realizar, existen varios parámetros importantes dentro del comportamiento electroquímico, como la zona de transferencia de carga, la evolución de hidrógeno o la reducción de Oxígeno.

En cuanto a la zona de transferencia de carga, podemos citar el cambio en el comportamiento electroquímico por la variación en la pendiente al modificar nuestro sistema metal/medio de estudio, ya sea en pro o en contra de la reacción involucrada. A continuación se presentan en la tabla 2.10, datos relacionados a la modificación de la pendiente en la zona de transferencia de carga para la reacción de reducción de Oxígeno al agregar Sm (III) a la solución.

En todos los casos, aunque no en la misma magnitud se observa una modificación en las pendientes de Tafel concluyendo con esto que nuestro sistema de estudio tiene una modificación en su mecanismo debido a la presencia de ion Sm.

Para la región anódica no se presentan pendientes de Tafel, ya que este tipo de materiales presentan el fenómeno de pasividad y las densidades de corriente obtenidas son muy pequeñas.

Acero	Beta _{cat} (mV/dec) Oxígeno.	Sm [10 ⁻³ M.]
409L	-143.3	-100
430	-116.62	-103.62
304	-129.36	-118.85
316L	-152	-92.46

Tabla 2.10. Efecto del ion Sm (III) sobre las pendientes catódicas para los aceros 409L, 430, 304 y 316L en NaCl 0.6 M. Saturado con Oxígeno.

2.12.- Efecto del ion Sm sobre el potencial de equilibrio.

En la tabla 2.11 se presentan los datos obtenidos para el potencial de equilibrio cuando el ion Sm se encuentra en solución.

El efecto del Sm observado sobre el potencial de equilibrio es el siguiente:

Para todos los aceros se obtiene un movimiento del potencial de equilibrio, este depende del tipo de acero.

El potencial de equilibrio cuando se encuentra el Sm presente en la solución para los aceros 409L, 304 y 430 sufre desplazamiento hacia potenciales de equilibrio más catódicos, lo cual no ocurre para el acero 316L que tiene un desplazamiento hacia potenciales más anódicos.

Acero.	Sin Sm.	Con Sm.
409L	-120	-175
304	-170	-190
430	-140	-180
316L	-180	-145

Tabla 2.11. Efecto del ion Sm en solución sobre el potencial de corrosión para los aceros inoxidables 409L, 304, 430 y 316L en NaCl 0.6 M. Saturado con Oxígeno a, 25 °C.

2.13.- Efecto del pretratamiento por inmersión, sobre el comportamiento electroquímico de los aceros inoxidables 304, 316L, 430 y 409L en NaCl 0.6 M.

2.13.1.- Sobre el comportamiento catódico.

Previamente en la sección 2.3.2, preparación de electrodos, se describió el procedimiento de pretratamiento a los aceros estudiados. Después de haber permanecido un tiempo determinado dentro de la solución de pretratamiento (entre 17 y 139 hrs), se sujetaron a pruebas de polarización potenciodinámica en NaCl 0.6 M a 25 °C. Los barridos de potencial se comenzaron a -1.1 V/ECS hacia la dirección anódica.

En las figuras (2.12, 2.13, 2.14 y 2.15) se muestran las curvas intensidad-potencial obtenidas en la región catódica para los aceros 430, 409L, 316L y 304 respectivamente; a diferentes tiempos de pretratamiento por inmersión en una solución conteniendo el ion samario.

De estas figuras podemos remarcar lo siguiente:

La señal de reducción de oxígeno no presenta un desarrollo similar para todos los aceros estudiados, es decir la reproducibilidad es un poco difícil.

Existe una modificación de la zona de transferencia de carga, lo cual se comprobará con la variación de las pendientes de Tafel discutida más adelante.

En la tabla 2.12 se muestran las densidades de corriente límite y las pendientes de Tafel para los diferentes tiempos de pretratamiento de los aceros en cuestión.

A partir de los datos mostrados en la tabla 2.12, se observa poca influencia del pretratamiento sobre la densidad de corriente límite para la reacción de reducción de Oxígeno para los aceros estudiados.

La modificación de la región de transferencia de carga para el acero 409L, sólo se observa a 40 hrs., de tratamiento. En los demás aceros 430, 304 y 316L la modificación en la región de transferencia de carga se observa con mayor claridad.

Se observa la modificación de las pendientes para la zona de transferencia de carga, en todos los casos existe disminución en ellas aunque no es proporcional al tiempo de inmersión.

Tiempo de pretratamiento	430 i_L $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	430 β_c mV/dec	409L i_L $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	409L β_c mV/dec	304 i_L $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	304 β_c mV/dec	316L i_L $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ $v_{\text{barrido de potencial}}$ 0.166mV/s	316L β_c mV/dec
0 hrs.	-76 a -81	-143.3	-73 a -75	-116.62	-73 a -75	-129.36	-75	-152.65
17 a 20 hrs.	-60	-76.6	-75	-80	-72	-118.85	-77	-58.17
40 a 45 hrs.	-55	-121.74	-30	-91.9	-60	-100.68	-60	-51.48
67 a 75 hrs.			-70	-77.5		-82.28	-80	-82.3
90 a 96 hrs.			-70	-59.17	-63	-53.6	-80	-111.11

Tabla 2.12. Comparación de las densidades de corriente límite y las pendientes de Tafel catódicas obtenidas sobre los aceros estudiados a diferentes tiempos de pretratamiento por inmersión. Sometidos a polarización potenciodinámica en NaCl 0.6 M. Saturado con Oxígeno a 25 °C.

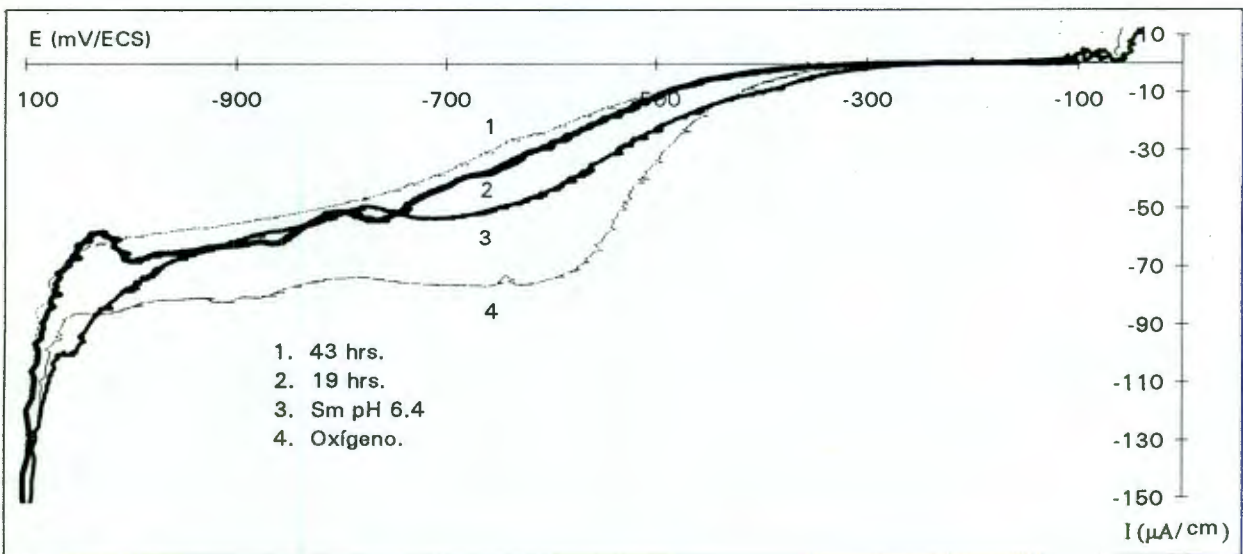


Figura 2.12. Curvas $I = f(V)$ en la región catódica, obtenidas sobre un acero 430 a diferentes tiempos de pretratamiento por inmersión. NaCl 0.6 M. 25°C. $v_{\text{barrido de potencial}} = 0.2 \text{ mV}/\text{s}$. Saturado con Oxígeno.

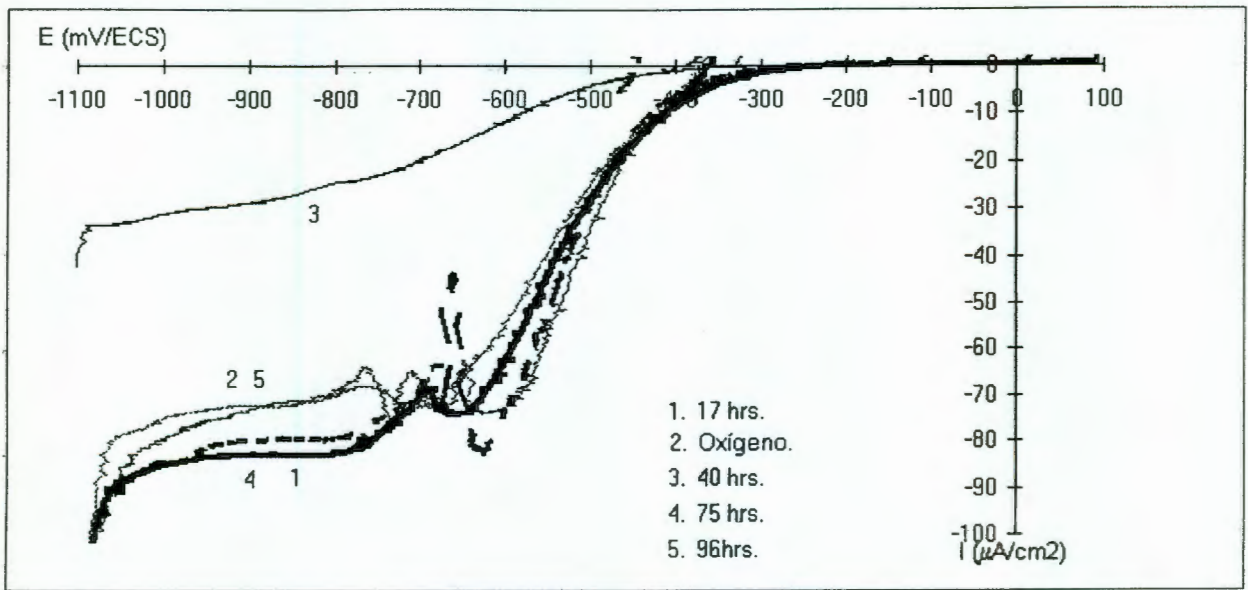


Figura 2.13. Curvas $I = f(V)$ en la región catódica, obtenidas sobre un acero 409L. NaCl 0.6 M. 25°C. $V_{\text{barrido de potencial}} = 0.2 \text{ mV/s}$. Saturado con Oxígeno. A diferentes tiempos de pretratamiento por inmersión .

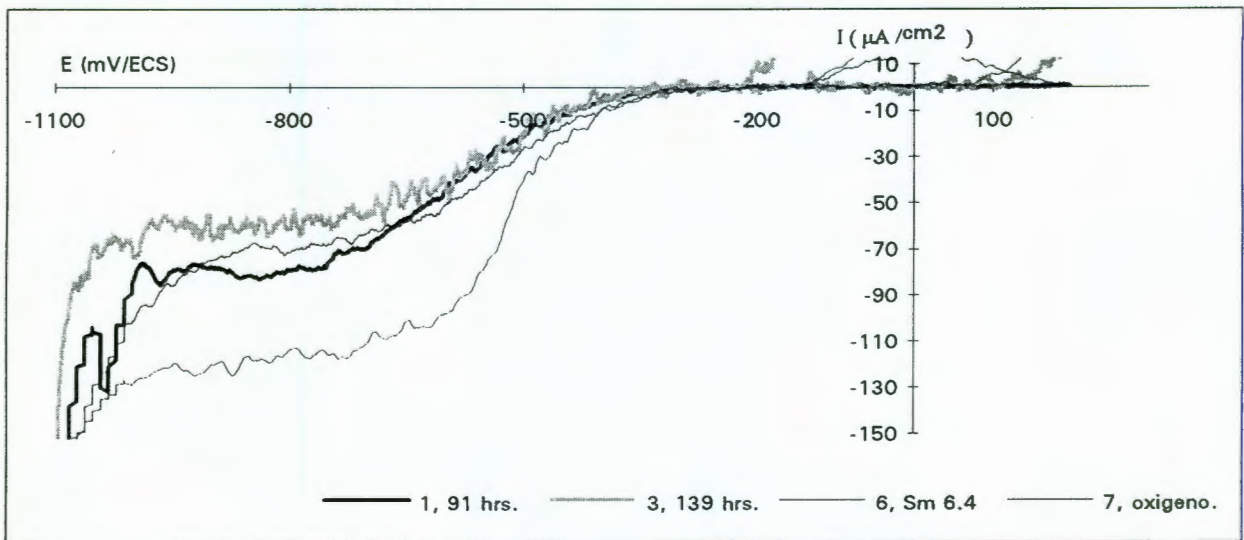


Figura 2.14. Curvas $I = f(V)$ en la región catódica, obtenidas sobre un acero 316L. NaCl 0.6 M. 25°C. $V_{\text{barrido de potencial}} = 0.1666 \text{ mV/s}$. Saturado con Oxígeno. A diferentes tiempos de pretratamiento por inmersión.

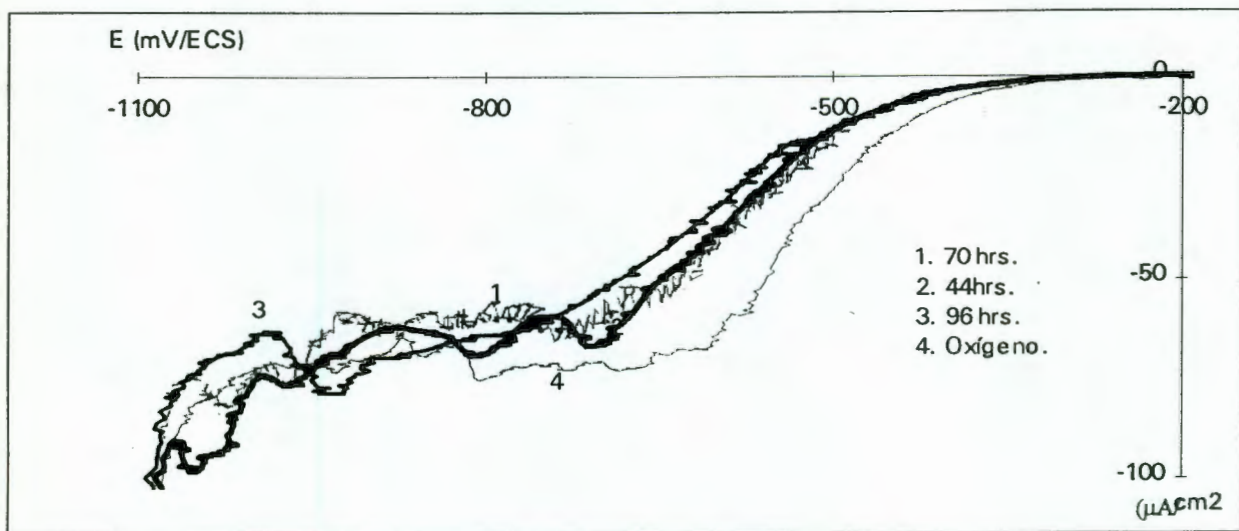


Figura 2.15. Curvas $I = f(V)$ en la región catódica, obtenidas sobre un acero 304. NaCl 0.6 M. 25°C . $V_{\text{barrido de potencial}} = 0.2 \text{ mV/s}$. Saturado con Oxígeno. A diferentes tiempos de pretratamiento por inmersión.

2.13.2.- Sobre el potencial de picado y repasivación en aceros inoxidables.

Para el análisis del comportamiento de los aceros estudiados en la región anódica, se aprovecho el barrido partiendo de -1.1 V/ECS hacia la dirección anódica e invirtiendo el sentido del barrido para obtener una curva de histéresis y con esto los parámetros necesarios para determinar la susceptibilidad a las picaduras (E_p y E_{rp}).

Las curvas fueron obtenidas a diferentes tiempos de pretratamiento por inmersión y muestran resultados similares.

La figura 2.16, se muestra a título de ejemplo del comportamiento obtenido en un acero 409L en la zona anódica, a diferentes tiempos de pretratamiento por inmersión. El potencial de picado para este acero sin pretratamiento es de -175 mV .

El efecto del tratamiento por inmersión en el acero 409L es el siguiente:

Desplazamiento del potencial de picado hacia valores más anódicos, siendo este mayor con el aumento en el tiempo de inmersión. Observe también que a tiempos intermedios entre 40 y

75 hrs., existe una zona en donde aparentemente el tiempo de inmersión no proporciona mayor resistencia, hasta que se tienen un tiempo de inmersión mayor. Para el tiempo de 17 hrs., se observa un efecto diferente, es decir, las picaduras pueden aparecer a potenciales menores que los observados en ausencia de pretratamiento.

El potencial de repasivación no presenta desplazamientos muy significativos, apareciendo éstos en valores cercanos al potencial de repasivación en ausencia de tratamiento por inmersión (-330 mV); a tiempos cortos (17 hrs) el potencial de repasivación es más negativo, indicando menor resistencia a las picaduras.

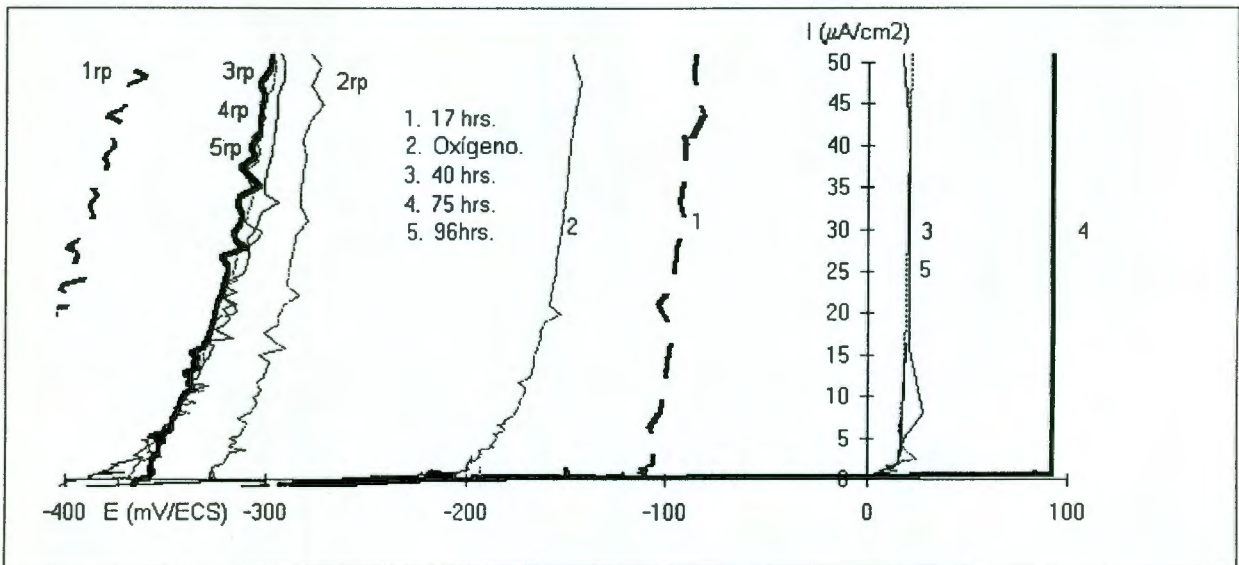


Figura 2.16. Curvas $I = f(V)$ en la región anódica, obtenidas sobre un acero 409L. NaCl 0.6 M. 25°C. Saturado con Oxígeno. $v_{\text{barrido de potencial}} = 0.2 \text{ mV/s}$. A diferentes tiempos de pretratamiento por inmersión.

En la tabla 2.13, se presentan los potenciales de picado y repasivación determinados a partir de las curvas $I = f(V)$ de los diferentes aceros estudiados.

Tiempo de pretratamiento.	409L E _p (mV)	409L E _{rp} (mV)	430 E _p (mV)	430 E _{rp} (mV)	304 E _p (mV)	304 E _{rp} (mV)	316L * E _p (mV)	316L * E _{rp} (mV)
0 hrs.	-175	-330	-60	-233	90	-170	130	-180
17 a 20 hrs.	-103	-447	26	-219	-149	<-162	0	-23
40 a 45 hrs.	21	-393	50	---	135	-127	150	-37
67 a 75 hrs.	92	-365	---	---	---	---	no hay.	no hay.
90 a 96 hrs.	15	-373	---	---	287	-168	no hay.	no hay.

Tabla 2.13. Comparación de los potenciales de picado y de repasivación por el efecto del pretratamiento por inmersión a diferentes tiempos. NaCl 0.6 M. Saturado con Oxígeno. 25°C.

V_{barrido de potencial} = 0.2 mV/s. * V_{barrido de potencial} = 0.166 mV/s.

A partir de los datos mostrados en la tabla 2.13, podemos indicar que:

En todos los aceros, el potencial de picado se desplaza hacia valores más anódicos cuando reciben un pretratamiento de por lo menos 17 hrs., a excepción del 304 a 18 hrs.

El potencial de repasivación sufre ligeros movimientos hacia la dirección anódica, por ejemplo, para el acero 430 a 20 hrs, el acero 304 a 20, 42 y 91 hrs., y para el acero 316L a 20, 43, 67 y 91 hrs., en el cual para la condición de 67 y 91 hrs., no se observa el pico de oxidación.

El desplazamiento del potencial de repasivación parece depender del tipo de acero y del tiempo de inmersión.

Para el acero 409L, el movimiento de E_{rp} se da hacia la dirección catódica, indicando menor resistencia a las picaduras.

2.13.3.- Sobre las densidades de corriente máxima para la región anódica.

La figura 2.17 y 2.18 nos muestran el efecto del pretratamiento por inmersión sobre el comportamiento electroquímico de un acero 409L y 304, respectivamente. De estas figuras apuntaremos lo siguiente:

La densidad de corriente máxima, $i_{m\acute{a}x.}$, disminuye conforme aumenta el tiempo de inmersión, con excepción del tiempo de 17 hrs., (figura 2.17, 409L) en el cual aumenta. Esto también se observa para el acero 304 en un tiempo de 20 hrs (figura 2.18) y 430 a 43 hrs.

El pretratamiento a tiempos cortos parece acelerar el proceso de picado, demostrado tanto por el desplazamiento del potencial de repasivación a valores más negativos, como por el aumento en la densidad de corriente máxima. Este efecto parece depender del tipo de acero.

El efecto observado en nuestro trabajo acerca del efecto nócivo de tratamiento a tiempos cortos puede deberse a la cobertura no homogénea de la superficie, la cual crearía sitios de ataque preferencial, es decir zonas anódicas sin recubrir y zonas catódicas cubiertas con el catión de tierra rara en cuestión.

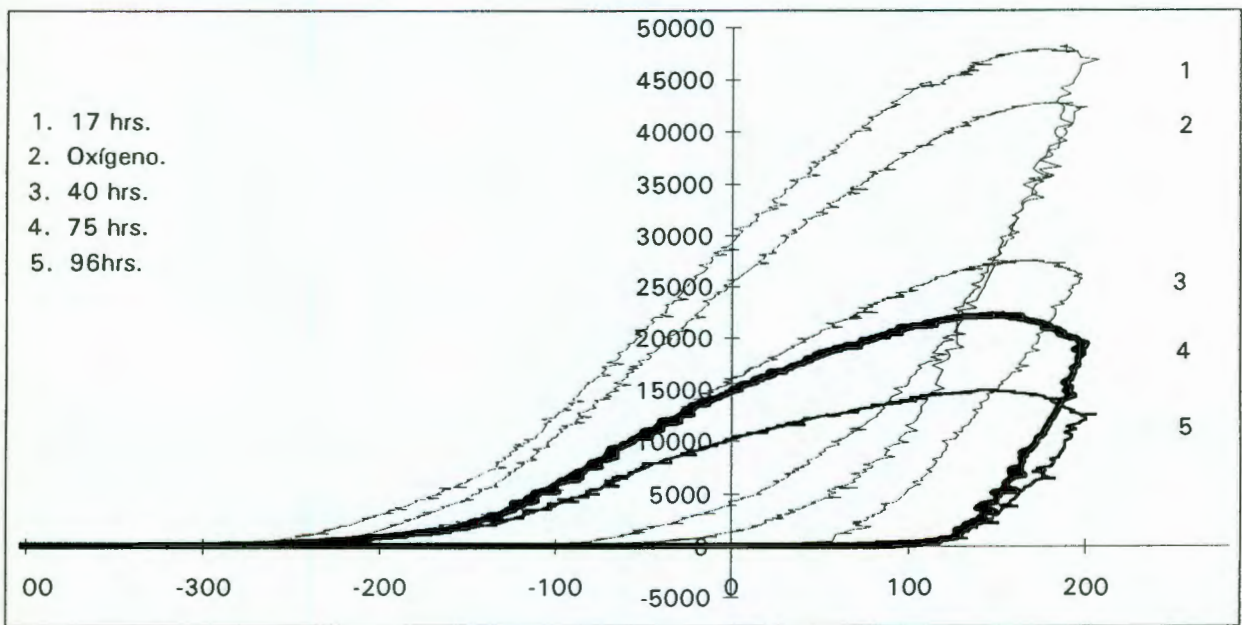


Figura 2.17. Curvas $I = f(V)$ en la región anódica, obtenidas sobre un acero 409L. A diferentes tiempos de pretratamiento por inmersión. NaCl 0.6 M. 25°C. $v_{\text{barrido de potencial}} = 0.2 \text{ mV/s}$. Saturado con Oxígeno.

En la tabla 2.14 se presentan valores de las densidades de corriente máximas en la zona de picado, para los aceros estudiados.

Tiempo de pretratamiento	409L $i_{\text{máx.}} (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	430 $i_{\text{máx.}} (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	304 $i_{\text{máx.}} (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	316L * $i_{\text{máx.}} (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$
0 hrs.	42.74	12.35	16.5	0.5
17 a 20 hrs.	48.31	19.7	87.4	0.11
40 a 45 hrs.	28	22.3	13.46	0.08
67 a 75 hrs.	22.2			"0.0065
90 a 96 hrs.	15		8.6	"0.0015

Tabla 2.14. Comparación de las densidades de corriente máxima para la región de picado a diferentes tiempos de pretratamiento por inmersión. NaCl 0.6 M. Saturado con Oxígeno. 25°C. $v_{\text{barrido de potencial}} = 0.2 \text{ mV/s}$. * $v_{\text{barrido de potencial}} = 0.166 \text{ mV/s}$.

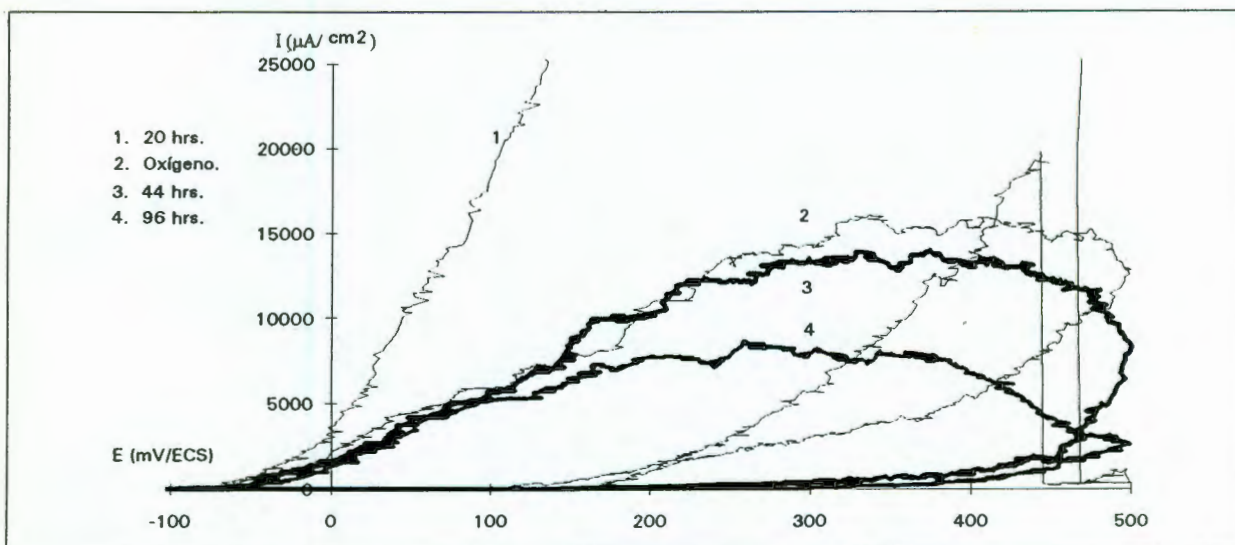


Figura 2.18. Curvas $I = f(V)$ en la región anódica, obtenidas sobre un acero 304. A diferentes tiempos de pretratamiento por inmersión. NaCl 0.6 M. 25°C. $v_{\text{barrido de potencial}} = 0.2 \text{ mV/s}$. Saturado con Oxígeno.

2.13.3.1.- Efecto del sentido de barrido, sobre el comportamiento electroquímico en la región anódica.

El barrido potenciodinámico propuesto para las determinaciones electroquímicas, además de tener como objetivo limpiar la superficie de los electrodos presenta la posibilidad de

aprovechar el sentido del barrido y cubrir una región anódica de manera más rápida. Teniendo así, una combinación de técnicas, ya que un segmento del barrido nos servirá para detectar el efecto sobre la reducción de Oxígeno y otro segmento para determinar la respuesta en la región anódica de picado.

Debemos tomar en cuenta que los resultados obtenidos mediante esta combinación de técnicas pueden no ser del todo confiables. Sin embargo, su utilidad radica en el hecho de que permiten evaluar el comportamiento general del sistema estudiado.

En la figura 2.19 se muestra el desarrollo de la técnica de polarización potenciodinámica cíclica, ASTM G 61 [40], comparada con la técnica utilizada convencionalmente y de esta apuntaremos lo siguiente:

La curva 1, representa el barrido comenzando a partir del potencial de equilibrio hacia valores anódicos e invirtiendo el sentido del barrido en un potencial dado.

La curva 2, 1a es la respuesta obtenida realizando el barrido a partir de un potencial de -1.1 V/ECS hacia la dirección anódica e invirtiendo el sentido del barrido.

Partiendo del potencial de equilibrio se encuentran valores de potencial de picado y potencial de repasivación más anódicos que partiendo de -1.1 V.

La densidad de corriente máxima, es ligeramente mayor cuando se comienza el barrido a partir del potencial de equilibrio.

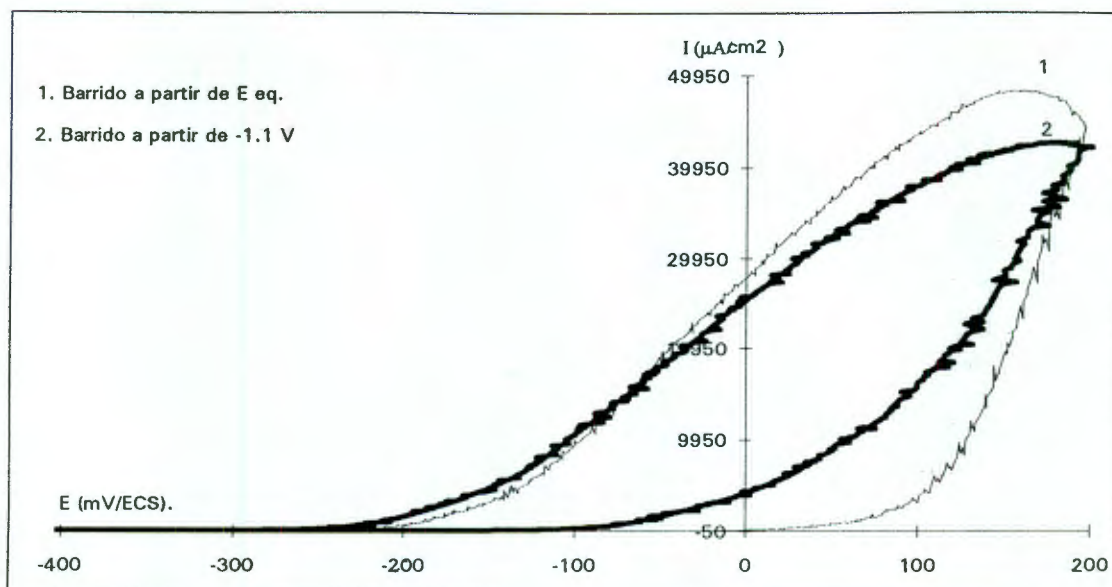


Figura 2.19. Curvas $I = f(V)$ en la zona anódica, obtenidas sobre acero 409L. NaCl 0.6 M. 25°C. $v_{barrido\ de\ potencial.} = 0.2$ mV/s. Saturado con Oxígeno. Comparación de barridos potenciodinámicos a partir de E_{eq} y a partir de -1.1 V.

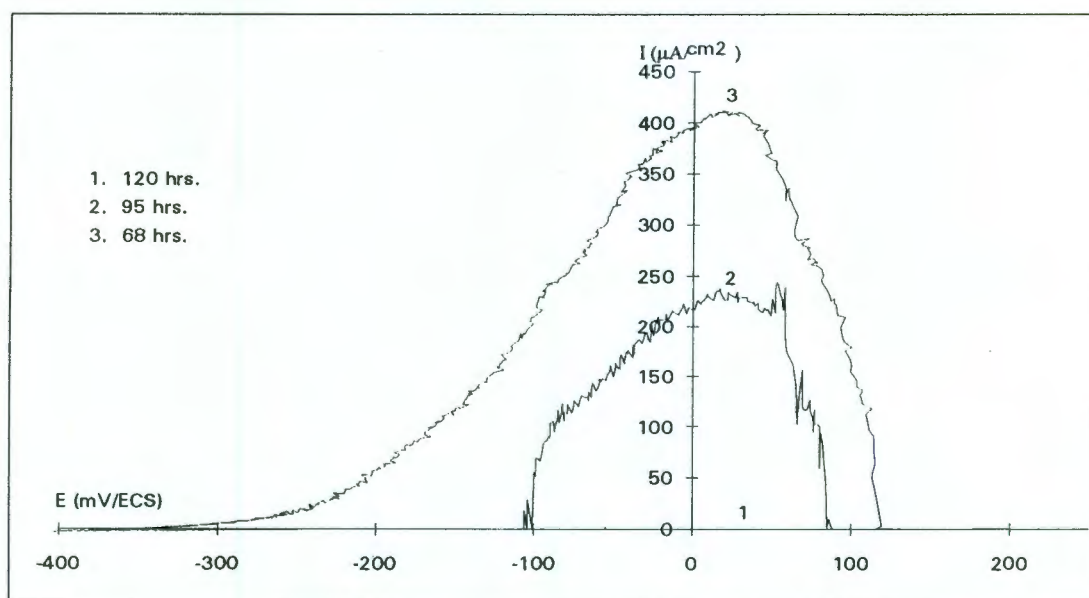


Figura 2.20. Curvas $I = f(V)$ en la región anódica, obtenidas sobre un acero 409L. NaCl 0.6 M. 25°C. $v_{barrido\ de\ potencial.} = 0.2$ mV/s. Saturado con Oxígeno. Barridos potenciodinámicos a partir del potencial de equilibrio sobre electrodos con pretratamientos a diferentes tiempos.

La figura 2.20, muestra el desarrollo de un acero 409L después de recibir pretratamiento por inmersión, utilizando un barrido de potencial a partir del potencial de equilibrio hacia la región anódica. De la cual podemos apuntar lo siguiente:

Los potenciales de picado se desplazan hacia valores anódicos. Estos potenciales de picado aparecen después de invertir el sentido del barrido, es decir, llegaron al potencial de ataque máximo, sin que las picaduras crecieran.

Los potenciales de repasivación después de 95 hrs., se desplazan hacia valores anódicos. las densidades de corriente máxima disminuyeron en todos los casos. Para el tiempo de inmersión de 120 hrs, la densidad de corriente máxima no se observa y el electrodo físicamente no presenta picaduras.

Tiempo de pretratamiento hrs.	68	95	120	75	96
E_p (mV).	119 *	85 *	no hay.*	92	15
E_{rp} (mV).	-355	-118	-85	-365	-373
$i_{m\acute{a}x}$ (mA/cm ²).	0.41	0.24	0.26 μ A/cm ²	22.2	15
Sentido de barrido.	1	1	1	2	2

Tabla 2.15. Comparación entre los valores obtenidos sobre un acero 409L por efecto del sentido de barrido. NaCl 0.6 M. 25°C. Saturado con Oxígeno. $v_{barrido\ de\ potencial} = 0.2\ mV/s$. * Los potenciales de picado aparecieron después de invertido el sentido del barrido. 1. Barrido comenzando en E_{eq} hacia la dirección anódica. 2. Barrido comenzando en -1.1 V/ECS hacia la dirección anódica.

2.13.4.- Efecto del ion Sm sobre el potencial de equilibrio.

El efecto del Sm observado sobre el potencial de equilibrio es el siguiente:

Para todos los aceros se obtiene un movimiento del potencial de equilibrio, este depende del tipo de acero.

Con respecto al potencial de equilibrio en ausencia de Sm, los aceros 430 y 316L se desplazan hacia potenciales más anódicos, lo mismo ocurre con el acero 409L cuando es sometido a bastantes horas de pretratamiento por inmersión (95 hrs.). Por el contrario para el acero 304 el desplazamiento que se obtiene es hacia valores más catódicos y quizás sea necesario someterlo a tiempos largos de inmersión.

Acero.	Sin Sm.	Tratamiento por inmersión.
409L	-120	-150 (20 hrs.).
		-120 (95 hrs.).
		-65 (95 hrs.).
304	-170	-184 (44 hrs.).
		-172 (96 hrs.).
430	-140	-116 (19 hrs.).
		-90 (40 hrs.).
316L	-180	-121 (43 hrs.).
		-90 (90 hrs.).
		-65 (139 hrs.).

Tabla 2.16. Efecto del ion Sm sobre el potencial de corrosión para los aceros inoxidables 409L, 304, 430 y 316L sometidos a pretratamiento por inmersión en una solución que contiene ion Sm y probados en NaCl 0.6 M. Saturado con Oxígeno a 25 °C.

Este desplazamiento parece depender del tiempo de inmersión, es decir, a mayor tiempo de inmersión mayor desplazamiento del potencial de equilibrio.

El desplazamiento del potencial de equilibrio depende de la calidad de cobertura superficial, esto en base a los resultados obtenidos para el acero 430 sumergido 95 hrs., en donde los potenciales son diferentes para el mismo tratamiento. En este sentido,

pensamos que un potencial de equilibrio más anódico nos proporcionará mejores resultados, tomando en cuenta los resultados presentados gráficamente sobre la región anódica en cuanto a los desplazamientos del potencial de picado y la disminución de las densidades de corriente máxima.

2.13.5.- Sobre las velocidades de corrosión, determinadas mediante el método de extrapolación de Tafel.

En las tablas 2.17 a la 2.20 se muestran los resultados obtenidos para las velocidades de corrosión mediante el método de extrapolación de Tafel y los porcentajes de inhibición para los aceros 430, 409L, 304 y 316L.

Acero 430	v_{cor} Extrapolación de Tafel, mm/año.	% inhibición.
Oxígeno	"0.001665	
19 hrs.	"0.0003605	78.34
43hrs.	"0.0000143	99.14

Tabla 2.17. Efecto del pretratamiento por inmersión sobre las velocidades de corrosión obtenidas sobre un electrodo 430 en NaCl 0.6M.

El efecto encontrado al pretratar los electrodos mediante inmersión fue similar en todos los casos, teniendo una disminución en las velocidades de corrosión, aunque no de la misma magnitud para todos los casos.

Hay que hacer notar que mediante el análisis electroquímico de la zona anódica para todos los aceros trabajados, se detectó un efecto inverso a tiempos cortos de pretratamiento, observando un aumento en la densidad de corriente máxima para la zona de picaduras que acelera el proceso de picado.

Acero 409L	v_{corr} . Extrapolación de Tafel, mm/año.	% inhibición.
Oxígeno.	"0.00196	
17-25.5 hrs.	"0.00026	86.73
40 hrs.	"0.0000587	97.01
75 hrs.	"0.0000435	97.78
96 hrs.	"0.0000144	99.27

Tabla 2.18. Efecto del pretratamiento por inmersión sobre las velocidades de corrosión obtenidas sobre un electrodo 409L en NaCl 0.6M.

Acero 304	v_{corr} . Extrapolación de Tafel, mm/año.	% inhibición.
Oxígeno.	"0.0020523	60.35
20 hrs.	"0.0002809	86.31
45 hrs.	"0.0002622	87.22
72 hrs.	"0.0000952	95.36
96 hrs.	"0.0000848	95.86

Tabla 2.19. Efecto del pretratamiento por inmersión sobre las velocidades de corrosión obtenidas sobre un electrodo 304 en NaCl 0.6 M.

316L	v_{corr} Extrapolación de Tafel, mm/año.	% inhibición.
Oxígeno.	"0.00322	
19 hrs.	"0.000476	85.21
43 hrs.	"0.0019	40.99
67 hrs.	"0.00117	63.66
91 hrs.	"0.000177	94.5
139 hrs.	"0.000504	84.34

Tabla 2.20. Efecto del pretratamiento por inmersión sobre las velocidades de corrosión obtenidas sobre un electrodo 316L en NaCl 0.6M.

2.13.5.1.- Modificación de las pendientes de Tafel.

Acero	Oxígeno (mV/dec).	17-25 hrs	40-45 hrs	68-75 hrs	90-97 hrs	> 120 hrs.
430	-143.3	-76.6	-121.74			
409L	-116.62	-80	-91.9	-77.5	-59.17	
304	-129.36	-118.85	-100.68	-82.28	-53.6	
316L	-152.65	-58.17	-51.48	-82.3	-111.11	-76.37

Tabla 2.21. Efecto del pretratamiento por inmersión, sobre las pendientes catódicas para los aceros 409L, 430, 304 y 316L en NaCl 0.6 M. Saturado con Oxígeno.

El efecto del pretratamiento por inmersión realizado sobre los electrodos, presenta diferentes efectos según la zona que se quiera analizar, para nuestro objetivo, tiene un efecto positivo, ya que a tiempos suficientemente largos disminuye la densidad de corriente máxima, además de desplazar en algunos casos los potenciales de picado hacia valores más anódicos.

Hay que tomar muy en cuenta todos los detalles que pueden afectar una determinación de velocidades de corrosión y tratar de tomar todos los datos necesarios. En este caso ya se ha hecho mención de las modificaciones en las pendientes de Tafel, pero, también en el efecto inverso al hacer aumentar la susceptibilidad al picado en tiempos cortos de pretratamiento. Otro punto importante en cuanto a la densidad de corriente máxima es el hecho de que aún cuando la

densidad de corriente máxima disminuya, el peligro de falla de un material dado existe, ya que esta misma corriente puede concentrarse en un punto aislado y por lo mismo tener una penetración mucho mayor que en caso de tener varios puntos con profundidades de ataque menos sévero.

2.14.-Comportamiento electroquímico de aceros inoxidable en H_2SO_4 1 N.

Al igual que en el estudio del comportamiento de los aceros en NaCl, cuando se utilizó H_2SO_4 , el estudio se realizó en dos condiciones diferentes:

Estando el Sm (III) en solución y

Pretratando por inmersión los electrodos en una solución de Sm (III).

El efecto del Sm se estudió en ausencia y en presencia de Oxígeno en el medio; al realizar el estudio del efecto de la presencia de Oxígeno, éste fue introducido por burbujeo de aire o por burbujeo de oxígeno, obteniéndose resultados similares en ambos casos. Sin embargo, el uso de Oxígeno presenta la ventaja de requerir menores tiempos de burbujeo para alcanzar los niveles de saturación en oxígeno, por lo que este fue el procedimiento seguido en la mayoría de los experimentos realizados.

Las diferencias de comportamiento observadas en este medio comparando con el comportamiento en medio neutro, puede asociarse a las diferencias de pH de los dos medios de estudio. Dado que el efecto inhibitor es asociado a la posibilidad de formación de una película insoluble de naturaleza básica, hidróxido [25] o de óxidos hidratados [33-35], dicha película no podría formarse en un medio suficientemente ácido.

2.14.1- Efecto de la presencia de Sm en la solución de estudio.

En la figura 2.21, se muestra el comportamiento catódico de un acero 316L en H_2SO_4 1 N, a $25^\circ C$, en ausencia y en presencia de Sm.

A partir de esta figura se observa primeramente que en presencia de Oxígeno las corrientes catódicas comienzan a observarse a valores de potencial más anódicos que cuando el Oxígeno es eliminado de la solución por burbujeo de Nitrógeno. A pesar de que las corrientes observadas en este intervalo de potenciales no corresponden a una señal bien definida pueden asociarse a la reducción del Oxígeno introducido. En presencia de Sm, la respuesta en esta zona se ve poco modificada, con lo que puede concluirse que el Sm no manifiesta efecto inhibitor de la

reacción de reducción de Oxígeno. Esto permitiría pensar por lo tanto que la velocidad de corrosión del acero no presentará cambios en presencia de Sm.

Estos resultados concuerdan con los obtenidos al realizar las pruebas de pérdida de peso para este mismo acero (316L) en H_2SO_4 1 N, presentados en el anexo A., que indican que la velocidad de corrosión se ve poco influenciada por la presencia de Sm.

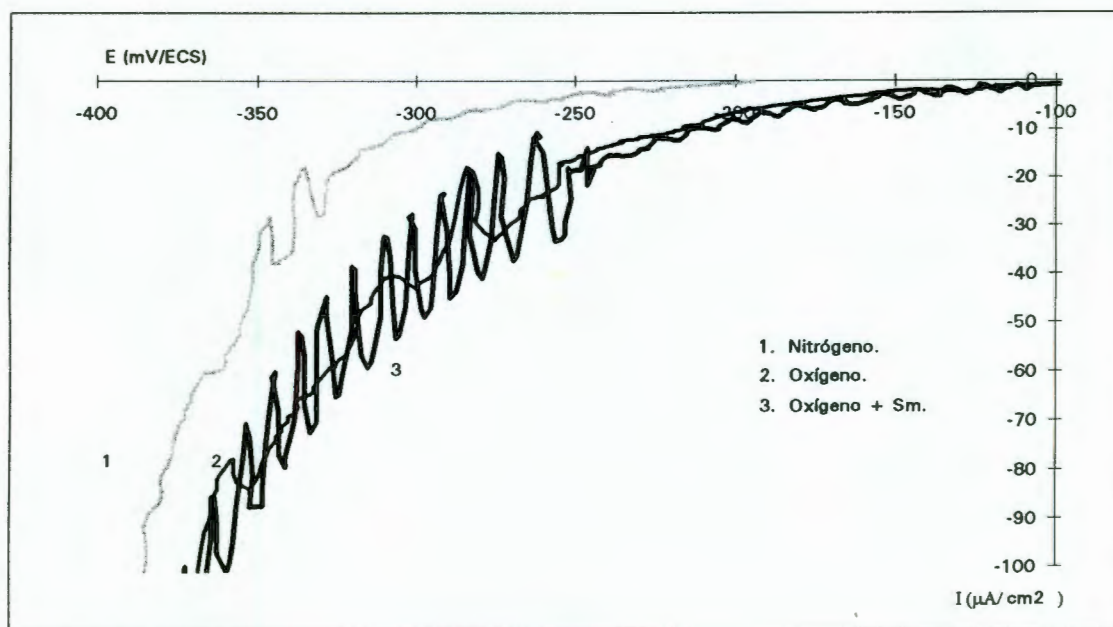


Figura 2.21. Curvas de polarización obtenidas sobre un acero 316L en H_2SO_4 1 N., en diferentes condiciones. 1.- Burbujeando Nitrógeno. 2.- Burbujeando Oxígeno. 3.- Con Sm (III) en solución y burbujeando Oxígeno. $V_{\text{barrido de potencial}} = 0.2$ mV/s. $25^\circ C$.

Los resultados obtenidos al realizar el estudio utilizando acero 430 muestran que comportamiento observado en presencia de Sm, es similar al obtenido para el acero 316L, es decir, no se observa efecto de la presencia de Sm (III).

2.14.2.- Efecto del tratamiento por inmersión.

Las curvas obtenidas para un acero pretratado por inmersión son mostradas en la figura 2.22. A partir de ellas se observa que un pretratamiento por inmersión del acero en soluciones de Sm, produce un desplazamiento de las curvas hacia valores de potencial más negativos.

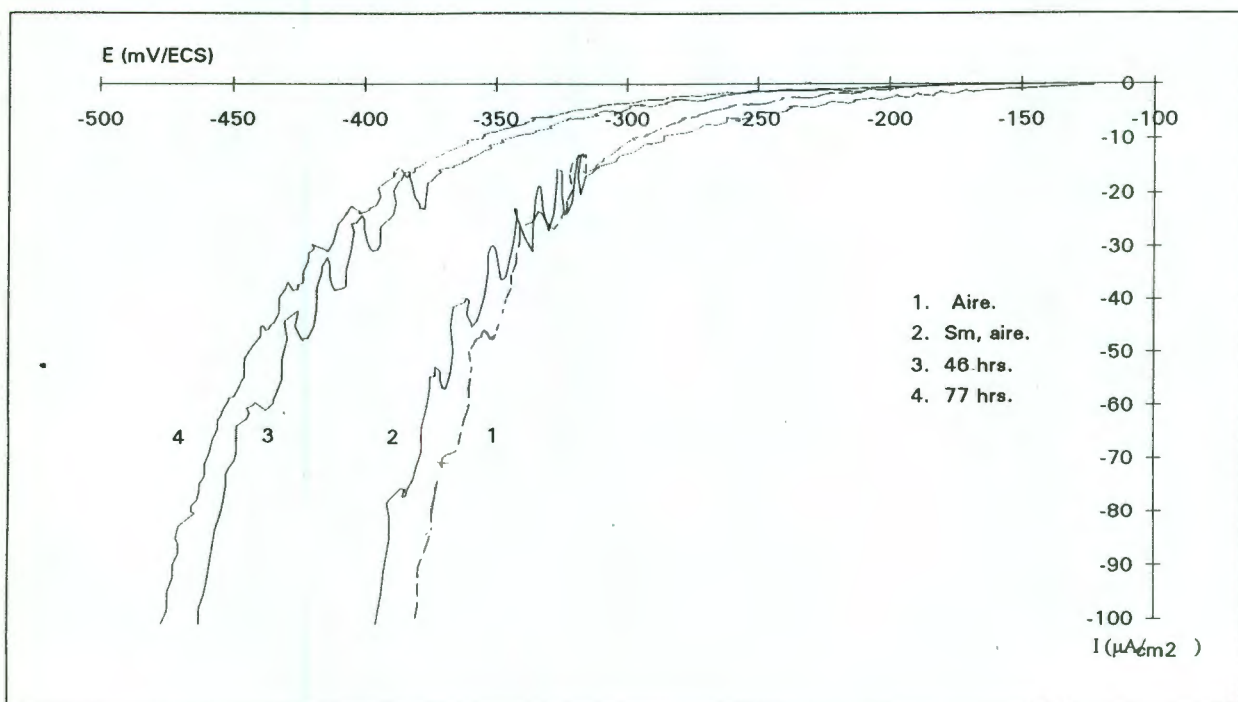


Figura 2.22. Curvas de $I = f(V)$ obtenidas sobre un acero 316L en H_2SO_4 1N., bajo diferentes condiciones. 1.- Burbujeando aire a la solución. 2.- Con Sm (III) en solución. 3.- Pretratamiento de 46 hrs. al electrodo. 4.- Pretratamiento por 77 hrs. al electrodo. $v_{\text{barrido de potencial}} = 0.2 \text{ mV/s}$. 25°C .

Dado que el comportamiento inhibitor observado en NaCl cuando el ion Sm se encuentra en solución es atribuido a la formación de una película insoluble formada vía los productos de reducción del medio; la posibilidad de formación de dicha película dependería de las condiciones del medio (factibilidad de formación y estabilidad, desde el punto de vista químico) y del tipo de acero (condiciones energéticas necesarias para la formación de la película).

En los electrodos de acero 430 que recibieron pretratamiento por inmersión, el efecto observado al introducirlos dentro de la celda de prueba para pérdida de peso en ácido sulfúrico es el siguiente:

Cuando se trabajan sin pretratamiento, al introducirlos dentro de la celda, inmediatamente comienzan a desprender gas (Hidrógeno) como producto de la reacción de reducción y se comienzan a oxidar (corroer).

Cuando se trabaja con los electrodos que han recibido pretratamiento por inmersión, el desprendimiento de gas tarda un poco de tiempo en aparecer, quizás esto se deba a la disolución de la película formada durante la inmersión en la solución de pretratamiento.

El problema al identificar este efecto durante las mediciones electroquímicas, es el hecho de que la solución además de tener burbujeo de gas, debe mantenerse un tiempo determinado para estabilización (1 hr) y al realizar los barridos es probable que ya no exista la película superficial, recordemos que se detectó Sm en la superficie de electrodos con pretratamiento por inmersión, aunque no se haya caracterizado el compuesto.

Esto parece indicar que se formaría por inmersión una película mucho más insoluble que la que se formaría in situ por diferencia de pH local cuando se trabaja en un medio neutro; dado que la película sería más insoluble, esta no se disolvería en medio ácido.

El efecto del ion Sm sobre la inhibición de la corrosión de los aceros inoxidable 304, 316L, 430 y 409L en H_2SO_4 1 N., es nulo.

2.15.- Cálculo de las velocidades de corrosión a partir del método de extrapolación de Tafel.

2.15.1.- Sistema H_2SO_4 1 N/Aceros inoxidables.

El sistema ácido sulfúrico/acero inoxidable nos da la posibilidad de tener una polarización gobernada por activación (transferencia de carga), lo cual teóricamente, debe proporcionar resultados muy cercanos a aquéllos obtenidos mediante pruebas de campo, ó pruebas de pérdida de peso.

Con el fin de comparar los resultados obtenidos por el método de extrapolación de Tafel con aquéllos obtenidos con el método de pérdida de peso consideremos el sistema ácido sulfúrico/acero inoxidable 430. Este sistema es utilizado como una referencia para comprobar equipos y procedimientos al realizar experimentación de corrosión electroquímica bajo las normas estándar ASTM G5 [56] y ASTM G 59 [57] como resistencia de polarización.

En la tabla 2.22, se presenta una comparación entre los resultados obtenidos mediante la utilización de un software marca Tacussel modelo IMT1VOLT, los resultados obtenidos de forma

gráfica manual, los resultados presentados por la norma estándar ASTM G 59 [57,81] y los resultados obtenidos mediante los experimentos de pérdida de peso, todo para un acero tipo AISI 430 en H₂SO₄ 1 N.

Pendiente anódica. mV/dec. *	Pendiente catódica. mV/dec. *	V _{corr.} anódica mm/año. *	V _{corr.} catódica mm/año. *	Pendiente anódica. mV/dec. **	Pendiente catódica. mV/dec. **	V _{corr.} EQ O ₂ mm/año. **	V _{corr.} Pérdida de peso. N ₂ mm/año 18-22°C.	V _{corr.} Pérdida de peso O ₂ mm/año. 18-22°C.
79	108	19.39	15.8	98.65	125.18	18.3	25 (15 hrs.)	21.85
90	105	21.55	21.55	45.55	147.06	21.5	33 (15 hrs.)	28
106	122	25.86	35.6	103.63	129.19	29	39 (40 hrs.)	39
120	150	23.7	25.86				45 (90 hrs.)	43
83	97	16.16	16.16			28.08+		
120	130	17.24	17.24					
79	116	16.16	31.25					
82	118	20.47	26.94					

Tabla 2.22. Velocidades de corrosión obtenidas sobre un acero tipo AISI 430, por diferentes métodos de evaluación. * [81]. ** Calculadas gráficamente a partir de la experimentación realizada. + Calculado mediante software IMTIVOLT de Tacussel.

Pese a las variaciones en la velocidad de barrido, la temperatura de prueba y las condiciones metalúrgicas de las aleaciones utilizadas, los resultados obtenidos son muy parecidos a los reportados en [81]. Además de esto podemos comprobar que la experimentación mediante pruebas de pérdida de peso se puede relacionar de manera confiable con las pruebas de polarización electroquímica.

La experimentación de pérdida de peso, así como los cálculos de las velocidades de corrosión por este método, se tratan con mayor detalle en los anexos A.

A continuación, en las tablas 2.23, 2.24 y 2.25 se presentan las comparaciones en el cálculo de las velocidades de corrosión para los aceros 409L, 304 y 316L, respectivamente, mediante la utilización de las técnicas de pérdida de peso y de extrapolación de Tafel.

Acero. 409L	V_{corr} Pérdida de peso. mm/año. 18-22°C.	V_{corr} . 25°C. Extrapolación Tafel mm/año.
5 hrs.	17.4	30.7
15 hrs.	21.3	57
40 hrs.	24.5	
90 hrs.	29.04	

Tabla 2.23. Comparación entre las velocidades de corrosión obtenidas mediante los métodos de pérdida de peso y de extrapolación de Tafel para un acero 409L en H_2SO_4 1 N, en ausencia de Samario.

Acero 304	V_{corr} por pérdida de peso. mm/año. 18-22°C.	V_{corr} Extrapolación de Tafel. mm/año.
5 hrs.	"0.0541	"0.0687
15 hrs.	"0.0147	"0.0147
40 hrs.	"0.0077	
90 hrs.	"0.00685	

Tabla 2.24. Comparación entre las velocidades de corrosión obtenidas mediante los métodos de pérdida de peso y de extrapolación de Tafel para un acero 304 en H_2SO_4 1 N, en ausencia de Samario.

Acero. 316L.	v_{cor} . Pérdida de peso mm/año. 18-22°C.	v_{cor} . Extrapolación de Tafel. 25°C. mm/año.
90 hrs.	"0.0022	"0.022
120 hrs.	"0.00148	
500 hrs.	"0.003255	

Tabla 2.25. Comparación entre las velocidades de corrosión obtenidas mediante los métodos de pérdida de peso y de extrapolación de Tafel para un acero 316L en H_2SO_4 1 N, en ausencia de Samario.

Efectivamente como lo indicamos al comienzo, los resultados obtenidos en los sistemas ácido sulfúrico/acero inoxidable son muy cercanos entre los dos métodos utilizados. Esto marca la confiabilidad del método de extrapolación de Tafel y remarca la principal ventaja del método que es el ahorro de tiempo logrado al realizar la experimentación por polarización electroquímica.

De igual forma podemos observar como en algunas casos, tabla 2.25, la determinación de la velocidad de corrosión por el método de pérdida de peso no demuestra realmente el ataque que sufre el material ya que este se pasiva.

Otro punto importante y que es bueno remarcar, es el hecho de que los aceros inoxidables *son susceptibles a la corrosión*. Esto se pone de manifiesto si se observan las velocidades de corrosión obtenidas para los aceros 430 y 409L para cualquiera de los dos métodos utilizados.

2.16.- CONCLUSIONES.

Las conclusiones se dividirán en los dos sistemas estudiados aceros inoxidable/ácido sulfúrico y aceros inoxidable/cloruro de Sodio, para las dos condiciones estudiadas, ya sea teniendo Sm en solución ó realizando un pretratamiento por inmersión dentro de una solución que contiene Sm; dentro de estas subdivisiones y de acuerdo a los resultados encontrados se subdividirán para el sistema aceros inoxidable/cloruro de Sodio en resultados para la región anódica y para la región catódica.

2.16.1- Sistema H₂SO₄ 1 N/Aceros Inoxidables.

El ion Sm (III) en medio ácido sulfúrico 1 N., no funciona como inhibidor de la corrosión de los aceros 430, 409L, 304 y 316L. Ya sea estando en solución o mediante un pretratamiento por inmersión de los electrodos en una solución que contenga el ion Sm (III). La película superficial (pérdida de brillantez en la superficie) que se observa cuando se mantienen los electrodos bajo pretratamiento de inmersión, al sumergirse dentro de la solución ácida aparentemente se disuelve, y no proporciona características de inhibición contra la corrosión.

2.16.2.- Sistema NaCl 0.6 M/Aceros Inoxidables.

2.16.2.1.- Ion Sm en solución.

El ion Sm (III) en medio NaCl 0.6 M., funciona como inhibidor de la corrosión estando presente en la solución sobre los aceros 430, 409L, 304 y 316L, por lo siguiente:

2.16.2.1.1.- En la zona catódica.

La densidad de corriente límite para la reacción de reducción de Oxígeno disminuye con la concentración de ion Samario utilizado en solución hasta un valor no apreciable y se obtiene una película depositada sobre el electrodo que contiene un compuesto de Sm como se caracterizó por análisis de energía dispersiva de rayos-X.

Las pendientes de la zona de transferencia de carga, sufren cambios con la presencia de Sm interpretándose como una modificación en el mecanismo de la reacción.

2.16.2.1.2.-En la zona anódica.

Disminuye la densidad de corriente máxima para la zona de picado.

Se desplazan los potenciales de picado a valores más anódicos.

2.16.2.2.- Pretratamiento de inmersión en soluciones conteniendo en ion Sm.

El ion Sm (III) en medio NaCl 0.6 M., funciona como inhibidor de la corrosión de los aceros 430, 409L, 340 y 316L, realizando un pretratamiento de inmersión de los aceros en una solución conteniendo el ion Sm (III), por lo siguiente:

Se desplazan los potenciales de equilibrio hacia valores más anódicos.

2.16.2.2.1.- En la zona catódica.

Se modifican las pendientes de la zona de transferencia de carga.

No se observa gran efecto sobre la reacción de reducción de Oxígeno en cuanto a las densidades de corriente límite.

2.16.2.2.2.- En la zona anódica.

Se desplazan los potenciales de picado a valores más anódicos.

La densidad de corriente máxima para la zona de picado disminuye.

Existe un aparente tiempo mínimo de pretratamiento de inmersión, ya que a tiempos cortos de tratamiento se acelera el proceso de picado.

2.17.- PROPUESTAS:

Estudiar exclusivamente el desarrollo de los aceros inoxidables en NaCl, en la zona de picado, ya que los experimentos demuestran que el ion Sm (III) disminuye el ataque por picaduras, además que tanto Hinton[31,32,86-88], así como Mansfeld[33-35,37,39,84,85] proponen el uso de metales de tierras raras contra otros fenómenos de corrosión localizada como la corrosión por grietas.

Estudiar el efecto del ion Sm (III) sobre la corrosión *por grietas* en aceros inoxidables en medios conteniendo cloruros.

Estudiar el efecto del ion Sm (III) sobre *defectos de fabricación o soldadura (sensibilización)* en aceros inoxidables en medios conteniendo cloruros.

Estudiar el efecto inhibitorio del ion Sm (III) sobre aleaciones de *aceros al carbón* (aceros estructurales).

Estudiar el efecto del ion samario en las condiciones que trabajan tanto Hinton como Mansfeld para aleaciones de Aluminio y comparar los resultados.

Examinar más profundamente las características de las películas formadas durante los barridos potenciodinámicos ó aquellos producidos mediante inmersión con técnicas como espectroscopía Auger.

2.18.- Alternativas al pretratamiento por inmersión:

Polarizar los electrodos para disminuir el tiempo de pretratamiento.

Aumentar la concentración de Sm en la solución de pretratamiento, como una posibilidad de disminuir el tiempo de inmersión.

ANEXO A.

Técnica de pérdida de peso.

Materiales y equipo.

Para la determinación de las velocidades de corrosión mediante la técnica de pérdida de peso se utilizaron los siguientes materiales, equipos y soluciones:

Balanza analítica marca Mettler AE 200.

Baño ultrasónico marca Buehler, Ultramet II Sonic Cleaner.

Mesa de lijado Handimet II Roll Grinder marca Buehler.

Cortadora de disco Presi, Mecatome T 255.

Rotámetro Cole Parmer, modelo KAC 03216-45.

Calibrador de carátula Mitutoyo modelo 505-666.

Microscopio óptico Iroscope MG-64.

Celda de corrosión para pruebas de pérdida de peso de acuerdo a las normas ASTM G 31 [57], NACE TM0169-76 [58], EPA Method 1110A [59].

Papel abrasivo de SiC números 80 y 100.

Cepillo de cerdas flexibles.

Pinzas de tenaza.

Reactivos grado analítico, agua destilada y desionizada.

El estudio del efecto del Sm en la resistencia a la corrosión de los aceros se realizó en dos condiciones diferentes:

- 1) Estando el Sm (III) presente en el medio de estudio, o
- 2) Pretratando los electrodos en una solución de Sm (III), antes de ser introducidos en el medio de estudio.

La preparación de los electrodos y la secuencia de pasos seguidos para llevar a cabo las determinaciones depende de las condiciones estudiadas y se detallan a continuación.

Sm en solución.

Preparación de los electrodos.

La preparación y limpieza de las placas se realizó siguiendo los procedimientos y recomendaciones ASTM G 1 [61], ASTM G 31 [58], NACE TM0169-76 [59].

Los electrodos fueron placas de acero de 2 pulgadas de largo por una pulgada de ancho con un orificio para sostenerlas dentro del envase de reacción como se muestra en la figura (A1).

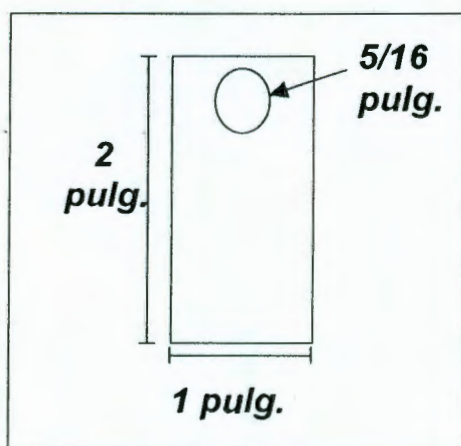


Figura A1. Dimensiones de las muestras utilizadas en la técnica de pérdida de peso.

Antes de introducirse en la solución de estudio, las placas o cupones fueron desbastadas con papel abrasivo de SiC de números 80 y 100, enjuagadas con agua destilada y desengrasadas en acetona dentro de un baño ultrasónico. Posteriormente fueron secadas al aire, guardadas en un desecador y pesadas en una balanza analítica con precisión de 0.1 mg, antes de sumergirse a prueba.

Las muestras fueron introducidas en el medio de estudio (por duplicado), saturado previamente con Oxígeno, mediante el burbujeo de aire a través de la solución, por al menos 48 horas antes de introducir las muestras; el suministro de aire se mantuvo sobre la superficie de la solución durante la realización de las pruebas. Los experimentos se realizaron a temperatura

ambiente, pudiendo ésta variar de 18 a 27°C, según la época del año. Las muestras fueron mantenidas dentro de la solución a diferentes tiempos de prueba: 5, 15, 40 y 90 hrs [62]. El esquema de la celda de reacción utilizada para la realización de las pruebas se muestra en la figura (A2).

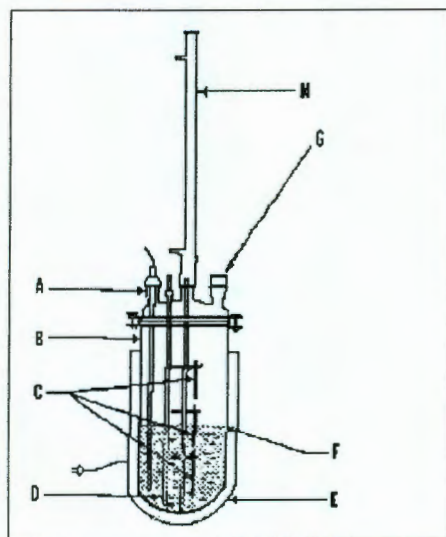


Figura A2. Esquema de la celda utilizada para las determinaciones de pérdida de peso. (A) Reactor. (B) Gancho o soporte de muestras. (C) Entrada de aire. (D) Medio de estudio. (E) Abertura opcional para algún aparato adicional. (F) Condensador de reflujo, (G) Entrada para equipo opcional. [58,59].

Al término del tiempo de prueba programado, las placas fueron sacadas de la celda de reacción, se limpiaron en agua desionizada dentro de un baño ultrasónico. Posteriormente, fueron cepilladas con un cepillo de cerdas flexibles y una solución de alúmina de 1 micra al 10 % en agua, se enjuagaron con agua común, se limpiaron en un baño de ultrasonido con acetona, se

secaron y se guardaron en un desecador evacuado y libre de humedad y finalmente las muestras se pesaron en una balanza analítica. El procedimiento de limpieza se repitió por lo menos 2 veces, hasta no observar variaciones significativas de peso entre dos limpiezas sucesivas.

Este procedimiento fue utilizado cuando se determinaron las velocidades de corrosión en ausencia y en presencia de Sm en el medio de estudio.

Para detectar la posible existencia de picaduras o de ataque localizado en el material, se observaron las placas después de las pruebas con un microscopio óptico a bajos aumentos (20X), de acuerdo a la norma ASTM G 46 [63].

Análisis de resultados para la determinación de velocidades de corrosión a partir de las pruebas de pérdida de peso sobre aceros inoxidables 304, 316L, 430 y 409L.

La determinación de las velocidades de corrosión a partir de los resultados de las pruebas de pérdida de peso se hizo de acuerdo a las normas ASTM G 31 [58] y G 1 [61], NACE TM0169-76[59], utilizando la siguiente ecuación:

$$v_{corr} = \frac{kW}{ATD} \quad [mm/año]$$

en donde:

W = pérdida de peso (g).

A = área del electrodo (cm²).

D = densidad del material (g/cm³).

T = tiempo de inmersión (hrs.).

k = constante = 87600.

El área de las placas fue de aproximadamente 27 cm².

Las densidades de los aceros estudiados se muestra en la tabla A1.

Acero inoxidable.	Densidad g/cm ³
304	7.94
316	7.98
430	7.72
409	7.8

Tabla A1. Densidades de los aceros 304, 316, 430 y 409.

La constante k involucra los factores de conversión necesarios para obtener la velocidad de corrosión en mm/año [58,61].

Dado que la reacción de reducción de Oxígeno puede estar directamente involucrada en el proceso de corrosión, los experimentos se realizaron en presencia de oxígeno y en ausencia de Oxígeno, mediante burbujeo con Nitrógeno.

Resultados de pérdida de peso y velocidades de corrosión para los aceros inoxidables 304, 316L, 430 y 409L en ácido sulfúrico 1 N.

Las pérdidas de peso en gramos, para los aceros estudiados en ácido sulfúrico 1 N., se muestran en la tabla (A2), así como las velocidades de corrosión para los mismos aceros en las mismas condiciones se muestra en la tabla (A3)

También se observa que las pérdidas de peso son ligeramente mayores en ausencia de Oxígeno, por lo que podría concluirse que la reacción de reducción de Oxígeno tiene poca influencia en el proceso de corrosión en este medio.

Tiempo(h)	304, N ₂	304, O ₂	316L, O ₂	430, N ₂	430, O ₂	409L, O ₂
5	"0.0008		"0.00065	"0.29575	"0.25365	"0.19425
5	"0.0006		"0.0005	"0.2939	"0.25035	"0.2053
15	"0.0006			"1.1881	"0.9806	"0.7523
15	"0.0005			"1.11925	"1.0223	"0.7758
16			"0.0005			
16			"0.00006			
40	"0.0007			"3.7424	"3.7757	"2.3776
40	"0.0008			"3.70725	"3.625	"2.4301
64.5			"0.0009			
64.5			"0.0007			
90	"0.00175	"0.0006	"0.0007	"9.3652	"8.76625	"6.08005
90	"0.00125	"0.0004	"0.0006	"9.7434	"8.84635	"6.1724
120		"0.0005				
120		"0.0004				
500		"0.0004				
500		"0.0006				

Tabla A2. Resultados de pérdida de peso para los aceros inoxidable 304, 316L, 430 y 409L en ácido sulfúrico 1 N. Temperatura ambiente entre 18 y 22°C, sin agitación. La solución fue saturada previamente con aire o con Nitrógeno, según el caso.

Tiempo(h)	304 N ₂	304 O ₂	316L O ₂	430 N ₂	430 O ₂	409L O ₂
5	"0.060627		"0.052163	"25.6023	"21.85229	"17.35096
5	"0.047597		"0.038804	"25.51504	"21.47714	"17.57373
15	"0.016173			"33.67304	"28.00189	"21.34797
15	"0.013261			"33.81779	"28.30198	"21.3942
16			"0.012441			
16			"0.015108			
40	"0.007136			"39.70716	"39.28055	"24.64854
40	"0.008338			"39.7615	"38.96596	"25.48895
64.5			"0.005657			
64.5			"0.004383			
90	"0.008069	"0.002688	"0.003191	"45.47599	"43.30136	"29.06744
90	"0.005639	"0.001763	"0.002637	"46.29521	"42.11275	"29.04479
120		"0.001635				
120		"0.001328				
500		"0.000326				
500		"0.00325				

Tabla A3. Velocidades de corrosión (mm/año) para aceros inoxidable 304, 316L, 430 y 409L en ácido sulfúrico 1 N a temperatura ambiente entre 18 y 22°C, atmósfera de Oxígeno (aire) o Nitrógeno.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede establecer que el orden para la resistencia a la corrosión de los aceros estudiados en ácido sulfúrico 1 N es el siguiente:

Acero 316L ~ Acero 304 > Acero 409L > Acero 430.

Efecto del ion Sm en la corrosión de los aceros inoxidable 430 y 409L en H₂SO₄ 1 N., determinado mediante pruebas de pérdida de peso.

En la tabla (A4) se muestran los resultados obtenidos al realizar las pruebas de pérdida de peso para los aceros inoxidable en estudio, estando el ion Sm en solución .

A partir de los resultados obtenidos en cuanto a pérdida de peso, no se observa un efecto apreciable de inhibición de la corrosión por la presencia del ion Sm (III) en solución, sobre los aceros 430 y 409L en H₂SO₄ 1 N.

Tiempo (h)	430 O ₂	430 O ₂ Sm	409L O ₂	409L O ₂ Sm
5	"0.25365	"0.2605	"0.19425	"0.19645
5	"0.25035	"0.2667	"0.2053	"0.1817
15	"0.9806	"0.7921	"0.7523	"0.7576
15	"1.0223	"0.829	"0.7758	"0.76775
40	"3.7757	"3.7787	"2.3776	"2.3309
40	"3.625	"3.7925	"2.4301	"2.3123
90	"8.76625	"8.548	"6.08005	"6.11155
90	"8.84635	"8.4584	"6.1724	"6.5539

Tabla A4. Resultados de pérdida de peso en aceros inoxidables 430 y 409L con la influencia del ion Sm en solución. Temperatura entre 18 y 22 °C.

La experimentación para los aceros 304 y 316L en las condiciones de:

- 1) tener el ion Sm en solución o
- 2) realizar un pretratamiento por inmersión de los aceros en una solución que contenga el ion Sm.

no se realizaron debido a:

Las pérdidas de peso obtenidas en condiciones de trabajo de ausencia de Sm son muy bajas, además que:

Los resultados obtenidos en cuanto a inhibición de la corrosión para los aceros inoxidables 430 y 409L es prácticamente nula.

Estos resultados nos llevan a pensar en la dificultad para analizar los datos que se pudieran obtener al realizar las pruebas de los aceros 304 y 316L en H₂SO₄ 1 N.

Una observación importante al realizar la experimentación con un acero 430 en condición de pretratamiento por inmersión en una solución que contenía el ion Sm es la siguiente:

Al sumergir las placas de acero dentro de la solución ácida, el acero comenzaba a reaccionar inmediatamente, desprendiendo una gran cantidad de gas (Hidrógeno).

Al sumergir las placas del acero después de haber recibido un pretratamiento por inmersión de 40 hrs., dentro de la solución ácida, las placas no desprendieron gases instantáneamente, sino que se retardó un poco la aparición del desprendimiento de gas.

Esto parece estar de acuerdo con el planteamiento de la formación de una película superficial de un compuesto de Sm con características básicas, sobre el acero al realizar un pretratamiento por inmersión; la cual se disolverá en un ambiente ácido y por lo tanto, el desprendimiento de gas se verá retardado mientras se disuelve la película.

Influencia de la temperatura sobre la pérdida de peso y la velocidad de corrosión para aceros inoxidables tipo AISI 409L y 430 en ácido sulfúrico 1 N.

Sin lugar a dudas la temperatura juega un papel importante en el desarrollo de los procesos químicos y electroquímicos, en nuestro caso el incremento de la temperatura no es controlado y por lo tanto las pérdidas de peso y velocidades de corrosión variarían de forma que lo haga la temperatura. Los resultados obtenidos en cuanto a las velocidades de corrosión observadas al incrementar el rango de temperatura se muestran en la tabla (A5).

Tiempo (h)	430 O ₂ 18-22°C.	430 O ₂ 22-27°C.	409L O ₂ 18-22°C.	409L O ₂ 22-27°C.
15	"28.00189	"50.43826	"21.34797	"52.89144
15	"28.30198	"50.60848	"21.3942	"52.92996
90	"43.30136	"60.66806	"29.06744	"57.39364
90	"42.11275	"60.54771	"29.04479	"57.87084

Tabla A5. Comparación de las velocidades de corrosión para los aceros 430 y 409L al aumentar la temperatura.

Los datos presentados en la tabla (A5) demuestran el efecto de aumentar la temperatura unos cuantos grados, ya que al aumentar el rango de temperatura unos 5 °C, la velocidad de corrosión en algunos casos se ve duplicada.

Tiempo (h)	430 O ₂ 18-22°C.	430 O ₂ 22-27°C	430 O ₂ Sm 22-27°C
15	"0.9806	"1.7754	"1.81185
15	"1.0223	"1.7557	"1.7609
90	"8.76625	"12.7791	"14.6148
90	"8.84635	"12.6820	"14.3247

Tabla A6. Efecto del ion Sm en solución, en conjunción con el incremento de la temperatura sobre acero 430 en ácido sulfúrico 1 N.

En la tabla (A6) se observa como al incrementar la temperatura sin adiciones de Sm las pérdidas de peso aumentan y cuando se agrega Sm al sistema, las pérdidas de peso son mayores. El origen de este efecto no es claro; sin embargo, todo indica que el ion Sm (III) en H₂SO₄ 1 N., no inhibirá la corrosión, sino que incrementará la velocidad de corrosión de los aceros 430 y 409L cuando estos se mantengan en soluciones que tengan incrementos de temperatura.

Resultados de pérdida de peso y velocidades de corrosión para aceros tipo AISI 304, 316L, 430 y 409L en NaCl 0.6 M.

Los resultados de las pruebas de pérdida de peso para los aceros 430, 409L, 304 y 316L en NaCl 0.6 M, se muestran en la tabla (A7).

Los resultados obtenidos para las pruebas de pérdida de peso de los aceros inoxidables estudiados en NaCl 0.6 M., muestran que se tienen pérdidas de peso muy bajas y por lo tanto velocidades de corrosión muy pequeñas.

Como los aceros inoxidables en general son susceptibles a la corrosión por picaduras, se procedió a analizar las superficies de las placas expuestas al NaCl 0.6 M, utilizando un microscopio óptico, haciendo la inspección a 20X, de acuerdo a la norma estándar ASTM G 46 [63]. Después de examinar minuciosamente las superficies de las placas expuestas se llegó a la conclusión de que los tiempos de prueba para dichos aceros son muy cortos, ya que, solamente en una placa de acero 409L se detectó una picadura cerca del orificio que tienen las placas para colgarse, aunque este puede deberse a un defecto en el maquinado del material que pudo causar ligera sensibilización del material.

Tiempo (h)	430	430 Sm	409L	409L Sm	304	316L
5	"0.00075	"0.00065	"0.0008	"0.00055		"0.00035
5	"0.0006	"0.00055	"0.0006	"0.00065		"0.0003
15	"0.0007	"0.0006	"0.0007	"0.00085		"0.00035
15	"0.0004	"0.00075	"0.00065	"0.0011		"0.0003
40	"0.0013	"0.0011	"0.0008	"0.0011		"0.0004
40	"0.00135	"0.00085	"0.0007	"0.00115		"0.0003
90	"0.0008	"0.0008	"0.0007	"0.0011		"0.00035
90	"0.001	"0.0009	"0.0005	"0.00095		"0.00045
883					"0.0003	
883					"0.0003	

Tabla A7. Resultados de las pruebas de pérdida de peso (en g) para los aceros inoxidables 430, 409L, 304 y 316L en NaCl 0.6 M., a temperatura ambiente (18-22 °C).

ANEXO B.

Cálculo de las velocidades de corrosión a partir del método de extrapolación de Tafel.

El método de extrapolación de Tafel es una herramienta muy útil para la determinación de velocidades de corrosión para resolver problemas asociados con la corrosión de piezas metálicas. Las principales ventajas que proporciona este método son el ahorro en tiempo de prueba y su precisión, comparado con las pruebas de pérdida de peso.

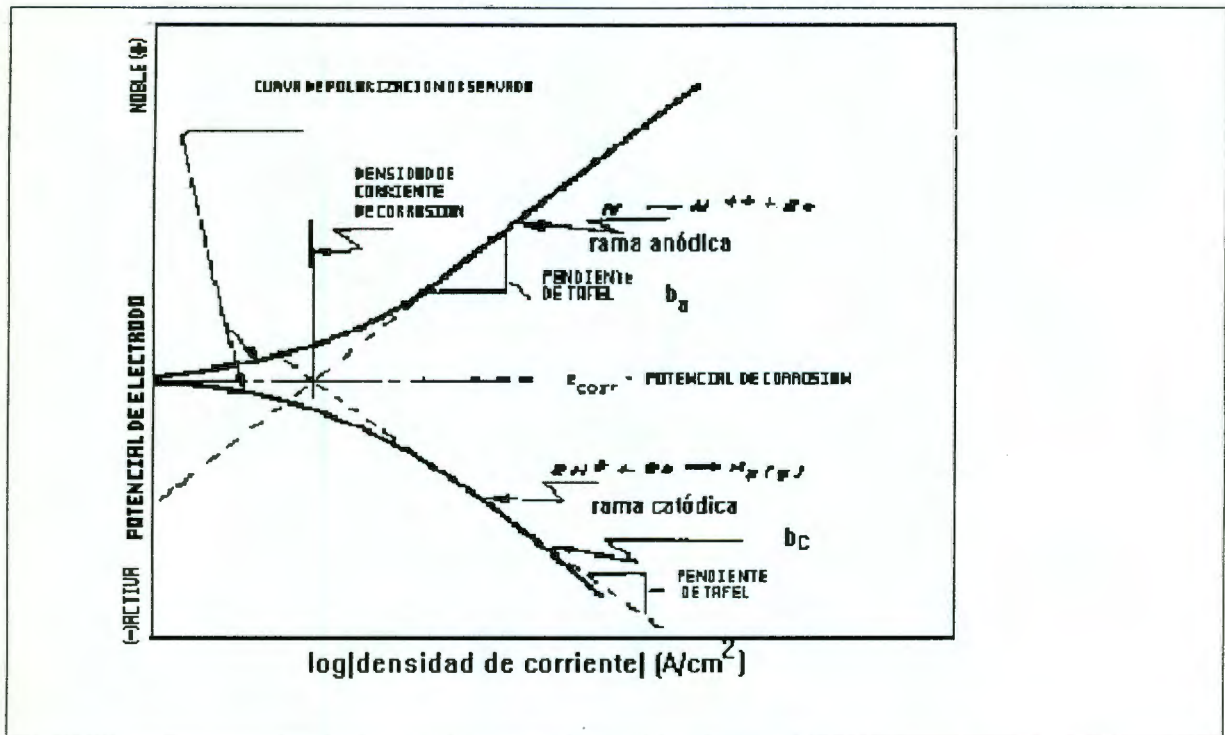


Figura B.1. Diagrama hipotético de polarizaciones anódica y catódica. En donde se muestra la determinación de el potencial de corrosión (E_{corr}), la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) y las pendientes de Tafel (b_a y b_c).

El método de extrapolación de Tafel, utiliza los resultados de barridos potenciodinámicos hacia sobrepotenciales anódicos y catódicos de forma independiente. A partir de los datos obtenidos de los barridos de polarización se construyen diagramas gráficos. La determinación de la zona de Tafel se muestra con el siguiente esquema (figura B.1). La representación de los resultados obtenidos de densidad de corriente en forma de valor absoluto para el eje de las

ordenadas y de potencial en las abscisas, es comunmente conocida como diagramas de Evans, la cual permite la determinación de la zona de Tafel. Dicha zona se localiza en el diagrama mediante el trazo de 2 rectas tangentes a la zona de transferencia de carga; el punto de intersección de las 2 rectas con el valor de potencial de equilibrio, corresponde a la densidad de corriente de corrosión.

Para convertir este valor de corriente a un valor con unidades de penetración con respecto al tiempo se consideran las leyes de Faraday para establecer la relación entre la corriente de corrosión I determinada y la masa transformada:

$$m = \frac{Ita}{nF} \quad (\text{B.1})$$

en donde :

- m = masa que reacciona,
- I = corriente de corrosión,
- a = peso atómico de la especie que reaccionó,
- t = tiempo de reacción,
- F = cte. de Faraday.

para obtener una ecuación de velocidad de corrosión dividimos la ecuación anterior entre el área del electrodo que utilizamos y obtenemos lo siguiente:

$$r = \frac{m}{tA} = \frac{ia}{nF} \quad (\text{B.2})$$

en donde:

- $i = I/A$ = densidad de corriente de corrosión.
- r = velocidad de corrosión y puede tener unidades como, $\text{mg}/\text{dm}^2/\text{día}$.

Para obtener una relación entre la densidad de corriente de corrosión y la unidades de penetración presentadas en la ecuación anterior, se divide entre la densidad del material para obtener:

$$r = 0.129 \frac{ai}{nD} (\text{pu lg/año}) \quad (\text{B.3})$$

$$r = 0.0032766 \frac{a_i}{nD} \text{ (mm/año)} \quad (\text{B.4})$$

Tomando como ejemplo la disolución de zinc,



Si se considera que la corriente de corrosión tiene un valor de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, la velocidad de corrosión de Zn en dicho medio será de:

$$1 \mu\text{A}/\text{cm}^2 = 0.0032766 \frac{(55.8)(1)}{(2)(7.68)} = 0.0119033 \text{ mm/año} \quad (\text{B.6}).$$

$$i = 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2.$$

$$a = 55.8$$

$$n = 2$$

$$D = 7.68$$

En el caso de trabajar con aleaciones que estén compuestas de varios elementos, se debe realizar el cálculo del número de equivalentes promedio intercambiados, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$N_{EQ} = \sum \left(\frac{f_i}{a_i/n_i} \right) = \sum \left(\frac{f_i n_i}{a_i} \right) \quad (\text{B.7})$$

en donde:

f_i = fracción de masa del elemento i.

n_i = electrones intercambiado del elemento i.

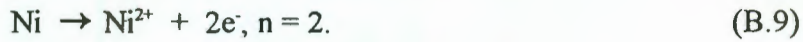
a_i = peso atómico del elemento i.

Cálculo del peso equivalente para una aleación AISI 304 (acero inoxidable). Los elementos aleantes en mayor proporción son:

Cr: 19 % y su correspondiente reacción de oxidación es:



Ni: 9.25% y su correspondiente reacción de oxidación es:



Fe: 71.75% y su correspondiente reacción de oxidación es:



Los constituyentes en proporción menor a 1% no se toman en cuenta para el cálculo.

$$N_{EQ} = \left[\frac{(0.19)(3)}{(52.0)} \right] + \left[\frac{(0.0925)(2)}{(58.71)} \right] + \left[\frac{(0.7175)(2)}{(55.85)} \right] = 0.039 \quad (\text{B.11})$$

$$P_{EQ} = \frac{1}{N_{EQ}} = 25.1 \quad (\text{B.12})$$

Al introducir este resultado en la ecuación,

$$1\mu\text{A}/\text{cm}^2 = 0.0032766 \left(\frac{25.12(1)}{7.94} \right) = 0.01036627\text{mm}/\text{año} \quad (\text{B.13})$$

obtenemos la equivalencia de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ convertido a unidades de penetración de mm/año. Este procedimiento es general para todas las aleaciones y en la norma estándar ASTM G 102[66], se encuentran listados valores de pesos equivalentes de algunos materiales.

Las densidades de los aceros utilizados en el presente trabajo se muestran en la tabla B.1[61].

Acero inoxidable.	Densidad g/cm ³
304	7.94
316	7.98
430	7.72
409	7.8

Tabla B.1. Densidades de los aceros 304, 316, 430 y 409[61].

Bibliografía.

- 1.- Martínez G. L. "El combate a la corrosión". Ciencia y Desarrollo. Abril/Marzo. pp18-27. 1993.
- 2.- Avila M.J. y Genescá Ll. J. "Corrosión y Protección en la Industria Química Mexicana". Desarrollo Científico y Tecnológico. Septiembre/Octubre, CONACYT, No. 64. Año.XI. 1985.
- 3.- Avila M. J. y Genescá Ll. J., "Más Allá de la Herrumbre". La Ciencia desde México. Fondo de Cultura Económica. Noviembre 1986
- 4.- Avila M. J. y Genescá Ll. J., "Más Allá de la Herrumbre". La Ciencia desde México. Fondo de Cultura Económica. 1986.
- 5.- Avila M. J. y Genescá Ll. J., "Corrosión Metálica". Información Científica y Tecnológica., Febrero. CONACYT. Vol. 10, No. 137. pp 47-49. 1988.
- 6.- Urquiza G., "De los Fósiles a la Luz", Información Científica y Tecnológica. CONACYT. Marzo. Vol. 10 , No.138. pp 35-37.1988.
- 7.- Fontana M.G. Corrosion Engineering. pp 66-69. 3rd.Ed. New York. McGraw-Hill, Inc., c1986.
- 8.- Avner. S.H. Introducción a la Metalurgia Física. Traducción de la segunda edición en inglés. 1979. McGraw-Hill. 695p.
- 9.- Hausler R.H. "Corrosion Inhibition and Inhibitors". pp.262-320. Corrosion Chemistry. (ACS Symposium series; Vol.89) Washington, D.C. :American Chemical Society, 1979.
- 10.- Lorenz, W.J. and Mansfeld F. "Interface and Interphase Corrosion Inhibition". pp 467-476. Electrochimica Acta. Vol.31, No.4. 1986. Great Britain.
- 11.- Trabanelli G. "Corrosion Inhibitors". pp.119-163. Corrosion Mechanism. (CHEMICAL INDUSTRIES/28): Florian Mansfeld.
- 12.- Westcott C. "Pitting Corrosion of Ferrous Alloys". pp.85-115. Electrochemistry. (Specialist Periodical Report: Vol.10). London: Royal Society of Chemistry, c1985.
- 13.- Rozenfel'd, I. L.; Persiantseva, V.P. and Gulyaeva I.P.: "Protective Properties of Inorganic Inhibitors In Presence of Others Ions". pp 249-257. Corrosion of Metals and Alloys. Jerusalem: Israel Program for Scientific Translations, 1966.

- 14.- Uhlig H.H. and Revie R.W. Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering. 3rd. Ed. New York: John Wiley and Sons, c1985. 441p.
- 15.- Fontana, M.G. Corrosion Engineering. 3rd. Ed. New York: McGraw-Hill, Inc., c1986. 555p.
- 16.- Droffelaar, H.V. and Atkinson J.T.N. Corrosion and its Control: An Introduction to the Subject. Houston, TX.: NACE International, c1995. 332p.
- 17.- The Making, Shaping and Treating of Steel. United States Steels. Edited by Harold E. McGannon. Ninth Edition. 1971, USA. pp. 1163-1175.
- 18.- ASM Handbook. Properties and Selection Irons, Steels and High-Performance Alloys. Vol. 1. ASM Tenth Edition. 1990, USA.
- 19.- Fontana, M.G. Corrosion Engineering. 3rd. Ed. New York: McGraw-Hill, Inc., c1986. pp. 284-289.
- 20.- Gómez M.R. M. y Cassir K.M. "Importancia de las Tierras Raras". Ciencia y Desarrollo. Sept/Oct. 1987. No. 76. Año XIII.
- 21.- Kirk-Othmer. CD-ROM.
- 22.- Poltox I. Silver Platter International, 1990-1995. CD-ROM.
- 23.- Casarett L. J. Toxicology. The Basic Science of Poisons. p.p. 447, 448. 2nd. Ed. 1980. McMillan Publishing Co. Inc. New York.
- 24.- Clayton G.D. and Clayton F. E. The Lanthanides (Rare Earth Metals) in Patty's Industrial Hygiene and Toxicology. Vol II. Part C. Toxicology. pp. 2048-2065. Fourth Ed. J. Wiley and sons, Inc. 1994.
- 25.- Becerril V. A. Tesis Doctoral. "Obtención Electroquímica de Depósitos de Especies de Samario, Americio y Plutonio. Cálculo de las Probabilidades de Emisión Alfa de Am-241, Pu-239 y Pu-240". UAM-Iztapalapa, presentada en enero 1994.
- 26.- Becerril V.A. y Meas V. Y. "Influencia del Samario Sobre las Reacciones de Evolución de Hidrógeno y Reducción de Oxígeno en Sulfato de Sodio". Memorias del V Congreso de Estudiantes de Postgrado en Química Fernando Romo. Oct 11 y 12. 1992.
- 27.- Morales U., Meas V. Y., "Influencia del Samario Sobre las Propiedades Electrocatalíticas del Platino". Memorias del IX Congreso Nacional de Electroquímica. 16-18 de Agosto de 1994. Cuautla, Morelos.

- 28.- Becerril A., Morales U., Meas Y., "Nuevo Uso Industrial del Samario y Procedimiento Para su Uso". Exp 952031. 5 Mayo 1995.
- 29.- Becerril V.A and Meas V.Y., Proc. 41st Meeting I.S.E., FR-26 Prague (1990).
- 30.- Radosevic J., Aljinov L. and Jaksic M., Proc.42st Meeting I.S.E., 7-048. Montreux (1991).
- 31.- Hinton B.R.W. Corrosion Prevention and Chromates, the End of an Era?. Metal finishing. September 1991.p 55-61.
- 32.- Hinton B.R.W. Corrosion Prevention and Chromates: The End of an Era?. Metal finishing, October 1991.p 15-20.
- 33.- Mansfeld F. "Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) as a New Tool for Investigation Methods of Corrosion Protection". *Electrochimica acta*, Vol.35.No.10,pp.1533-1544,1990.
- 34.- Mansfeld F. Lin S. Kim S. Shih H. "Surface Modification of Al Alloys and Al-Based Metal Matrix Composites by Chemical Pasivation". *Electrochimica acta*, Vol,34, No.8, pp.1123-1132, 1989.
- 35.- Shih H. Mansfeld F. "Passivation in Rare Earth Metal Chlorides-A New Conversion Coating Process for Aluminium Alloys". *New Methods for Corrosion Testing of Aluminium Alloys*, ASTM STP 1134, V.S. Agarwala and G.M. Ugiansky, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1992,pp. 180-195.
- 36.- Bard. A.J. and Faulker L.R. " Electrochemical Methods" Fundamentals and Applications. John Wiley and Sons. 1980.721p.
- 37.- Singh R.N. Tiwari S.K. Singh W.R. "Effects os Ta, La and Nd Additions on the Corrosion Behaviour of Aluminium Bronze in Minerals Acids". *Journal of applied electrochemistry*, 22(1992) 1192-1196.
- 38.- Zaragoza A.A. E. Tesis de Maestría. UNAM. 1990. "Estudios de la Corrosión Localizada en Hierro Provocada por Inclusiones no Metálicas".
- 39.- F. Mansfeld, S.Lin,S.Kim, and H. Shih."Pitting and Passivation of Al Alloys and Al-Based Metal Matrix Composites". In *Transient Techniques In Corrosion Science And Engineering*.. pp. 390-402. The electrochemical Society. 1989. U.S.A.

- 40.- ASTM G 61-86. "Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-Ni or Cobalt Based Alloys". Annual Books of ASTM Standards, Vol., 03.02.
- 41.- De Renzo. D.J. "Corrosion Resistant Materials Handbook". 4th Ed. Noyes Data Corporation. pp New Jersey. USA. 1985
- 42.- Schweitzer. P.A. "Corrosion Resistant Tables". 3rd. Ed. pp. 2301,2505.
- 43.- Perry, R.H. "Manual del Ingeniero Químico". Tomo VI. pp. 23-18-23-40.
- 44.- Bogarerts W. F. and Agema K.S. "Active Library on Corrosion [CD ROM]". Elsevier Science Publishers and NACE. Houston TX. C1992.
- 45.- Bockris J.O'M., and Reddy A.K.N., "Modern Electrochemistry", Vol 2. p.p. 875-883. Plenum/Rosetta Edition 1970.
- 46.- Uhlig H. H. and Revie R.W., "Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering". 3rd. Ed. New York: John Wiley and Sons, c1985. 441p.
- 47.- Babic R. Metikoc - Hukovic. M., "Oxygen Reduction on Stainless Steel." Journal of Applied Electrochemistry, 23(1993), 352-357.
- 48.- Pallota, C. De Cristofaro N., Salvarezza R.C and Arvia A.J., "The influence of Temperature and the Role of Chromium in the Passive Layer of 316 Stainless Steel in NaCl Solution". Electrochimica Acta. Vol.31, No.10, pp. 165-1270. 1986
- 49.- Salvarezza, R.C. De Cristofaro, N. Pallota C. and Arvia. A.J., "Stochastic and Deterministic Behaviours of 316 Stainless Steel in Phosphate-Borate Buffer Containing Sodium Chloride". Electrochimica Acta. Vol.32. No.7. pp.1049-1055. 1987
- 50.- Urretabizcaya, M. Pallota, C.D. De Cristofaro, N. Salvarezza R.C. and Arvia. A.J. "Changes in the Composition of the Passive Layer and Pitting Corrosion of Stainless Steel in Phosphate-Borate Buffer Containing Chloride Ions". Electrochimica Acta. Vol.33. No.11. pp. 1645-1651. 1988
- 51.- Salvarezza, R.C. Arvia. A. J. and Milchev. A. "Spatial Distribution of Pits on Stainless Steel." Electrochimica Acta. Vol. 35, No.1. pp. 289-290. 1990
- 52.- Metikoc-Hukovic M. And Miloev. I. "Electrochemical Methods in the Study of Localized Corrosion Attack." Journal of applied electrochemistry. Vol. 22. pp. 448-455. 1992.

- 53.- Szklarska-Smialowska. S. "Nucleation and Development of Localized Corrosion in Stainless Steel Exposed to Chloride Solutions". In Corrosion: Industrial problems, treatment and control techniques." KFAS proceeding series Vol.2. Pergamon press. 1984
- 54.- Di Paola. A. "Semiconducting Properties of Passive Films on Stainless Steels." *Electrochimica Acta*. Vol. 34. No2. pp. 203-210. 1989.
- 55.- McDonald. and Urquidi-McDonald. M. "Distribution Functions for the Breakdown of Passive Films." *Electrochimica Acta*. Vol. 31. No8. pp. 1079-1086. 1986.
- 56.- ASTM G 5-94. "Standard Reference Test Method for Making Potenciostatic and Potenciodynamic Anodic Polarization Measurements". Annual Books of ASTM Standards, Vol., 03.02.
- 57.- ASTM G 59-91. "Standard Practice for Conducting Potentiodynamic Polarizations Resistance Measurements". Annual Books of ASTM Standards, Vol., 03.02.
- 58.-ASTM G 31-72 (reapproved 1990). "Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metal". Annual Books of ASTM Standards, Vol., 03.02.
- 59.- NACE Standard TM0169-76. "Test Method. Laboratory Corrosion Testing of Metals for the Process Industries".
- 60.- EPA. Method 1110A. Corrosivity Toward Steel.
- 61.-ASTM G 1-90. "Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens". Annual Books of ASTM Standards, Vol.,03.02.
- 62.- Meas V. Y., González W. L., Rodríguez L.P., Avila M. J., Genescá L.I.J., "Tres Métodos Para Evaluar una Velocidad de Corrosión", *Ingeniería Hidráulica en México.*, Enero/Abril 1991.
- 63.- ASTM G 46-92. "Standard Practice for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion". Annual Books of ASTM Standards, Vol., 03.02.
- 64.- Morales, U. Meas, V. Y. Becerril, V. A., "Influencia del Samario sobre las Propiedades Electrocatalíticas del Platino.", *Memorias del IX Congreso Nacional de Electroquímica.*, Cuautla, Morelos., 16-18 de agosto de 1994.
- 65.- ASTM G 3-89.(Reapproved 1994). "Standard Practice for Conventions Aplicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing". Annual Books of ASTM Standards, Vol., 03.02.

- 66.- ASTM G 102-89. "Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements". Annual Books of ASTM Standards, Vol., 03.02.
- 67.- ASTM G 15-85a. "Terminology Relating to Corrosion and Corrosion Testing". Annual Books of ASTM Standards, Vol., 03.02.
- 68.- Manning P.E y Corey S. M., "The Niche for Laboratory Corrosión Testing", Metal Progress., July 1982., pp. 31-37.
- 69.- Forshee A.G. "Accelerated Corrosion Testing, Part I: An Overview of 20 Possible Accelerated Corrosion Test"., Metal finishing., September 1993. pp. 50-54.
- 70.- Forshee.A.G. "Accelerated Corrosion Test, Part I I: Description of Three Test Methods"., Metal Finishing. December 1993. pp.35-38.
- 71.- Forshee A.G. "Accelerated Corrosion Testing, Part III: Cathodic Breakdown Test"., Metal Finishing. May 1994. pp 39-41.
- 72.- Schweinsberg D.P.,Sun B. and Otieno-Alego V."Corrosion and Inhibition of Aged 347 Stainless Steel boiler Tubes". Journal of Applied Electrochemistry. 24(1193). pp. 803-807.
- 73.- Vásquez R.C. Genescá J. Rodríguez P.J. Rodríguez P. "Utilización del Método de Extrapolación de Tafel en el estudio de Inhibidores de la Corrosión". VI congreso Nacional de Electroquímica y Corrosión. pp. 50-56. Sociedad Mexicana de Electroquímica. México D.F. 1989
- 74.- ASTM D 2688-83, "Standard Test Methods for Corrosivity of Water in the Absence of Heat Transfer (Weight Loss Mass)". Annual Books of ASTM Standards, Vol . 11.01.
- 75.- Apraiz B. J. "Aceros Especiales y Otras Aleaciones". 5a. Edición. Ed. Dossat, s.a. 1982. España.
- 76.- Rieger P.H. "Electrochemistry". Second Edition. Chapman & Hall. 483p. 1994.
- 77.- Baboin R. and Haynes G.S."Cyclic Polarization Measurements-Experimental Procedure and Evaluation of Test Data", Electrochemical Corrosion Testing, ASTM STP727, Florian Mansfeld and Ugo Bertocci, Eds., American Society for Testing and Materials, 1981, pp. 274-280.

- 78.- Avila M.J. y Genescá L.J. "Métodos Electroquímicos para la Determinación de la Velocidad de Corrosión". IV Congreso Nacional de electroquímica" pp.42-56. Sociedad Mexicana de Electroquímica. 26-27 enero Universidad de Guanajuato-ININ. 1984.
- 79.- Ashworth V. "Corrosion Protection Techniques-Corrosion:Industrial Problems, Treatments and Control Techniques". KFAAS Proceeding Series Volume 2. pp.1-15.
- 80.- Dominguez C.J. "Selección y Evaluación de Inhibidores de Corrosión Por Métodos Electroquímicos". Electroquímica Tecnología y Protección Ambiental. II Simposio Internacional de Electroquímica Aplicada. VII Congreso Nacional de Electroquímica. pp. 32-56. Querétaro, México.13-17 de Junio 1993.
- 81.- Corbet R.A. "Using Corrosion Test Effectively". Chemical Processing. pp. 28-32. October 1987.
- 82.- Jones D.A. "Principles and Prevention of Corrosion". McMillan Publishing Company. 572p. 1992.
- 83.- Corrosion. ASM HANDBOOK. Vol 13. ASM International. 1415p. 1987. USA.
- 84.- Mansfeld F. "Polarization Resistance-Experimental Procedure and Evaluation of Test Data-Electrochemical Techniques for Corrosión". pp.18-26. NACE 1976.
- 85.- Mansfeld, S. Lin, S. Kim, and H. Shih."Pitting and Passivation of Al Alloys an Al-Based Metal Matrix Composites- Transient Techniques in Corrosion Science and Engineering". pp. 390-402. Electrochemical Society. 1989. U.S.A.
- 86.- Hinton B.R.W: "New Approaches to Corrosion Inhibition with Rare Earth Metal Salts". Paper number 170. corrosion 89. april 17-21, 1989. New Orleans. Louisiana.
- 87.- Hinton.B.R.W., Arnott D.R. "The Characteristic Inhibition Films Formed in the Presence of Rare Earth Cations". Microestructural Science, Vol 17. July 1988.
- 88.- B.R.W., Hinton, N.E. Ryan, D.R. Arnott, P.N. Trathen, L. Wilson and B.E: Williams. " The Inhibition of Aluminium Alloy Corrosion by Rare Earth Metal Cations". Corrosion Australasia, Vol. 10, No. 3, p12, (1985).

- 89.- Rosales, B.M., Ayllon, E.S., and Leiro, M.C., "Accelerated Test for Determining Microbiological-Influenced Corrosion Resistance of Aluminum Alloys," *New Methods for Corrosion Testing of Aluminum Alloys*, ASTM STP 1134, V.S. Agarwala and G.M. Ugiansky, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1992, pp. 50-59.
- 90.- Whitfield, M. and Jagner, D. "Marine Electrochemistry. A Practical Introduction." John Wiley and Sons. 1981. pp. 34.