

Universidad Autónoma De Baja California

Instituto de Ingeniería

Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería



***“Inhibición de Corrosión en Pares Galvánicos Acero al Carbono -
Cobre de Intercambiadores de Calor para Maquinaria Pesada”***

TESIS

Que para obtener el grado

Maestro en Ingeniería

Presenta:

Irene Carrillo Salgado

Director

Dr. Benjamín Valdez Salas

***“INHIBICIÓN DE CORROSIÓN EN PARES GALVÁNICOS ACERO
AL CARBONO - COBRE DE INTERCAMBIADORES DE CALOR
PARA MAQUINARIA PESADA”***

Mexicali, B.C., Junio 2009

AGRADECIMIENTOS

Mediante este medio quiero compartir la felicidad por haber llegado a esta etapa de mi vida, cuyos esfuerzos, aprendizajes y aportaciones, se encuentran plasmados en esta tesis de maestría. Al término de esta etapa de mi vida, quiero expresar un profundo agradecimiento a quienes con su ayuda, apoyo y comprensión me alentaron a lograr esta hermosa realidad.

Mi más sincero agradecimiento quienes han sido mi principal fuerza y apoyo para continuar adelante, mis padres Irene Salgado y Oscar Carrillo, a mi hermana Janín Carrillo, quien con todo su amor de padres y hermana, han sido el apoyo incondicional en mi crecimiento profesional y personal, quienes han luchado junto conmigo para superar cada etapa de mi vida y me han levantado en tiempos difíciles.

Un agradecimiento especial con todo mi cariño a quien sin su apoyo y valiosa contribución no habría sido posible concluir este trabajo, mi director de tesis: el Doctor Benjamín Valdez Salas, quien me abrió las puertas del instituto y que gracias a su conocimiento, apoyo, consejo y orientación he llegado a realizar esta gran meta, la cual constituye la herencia más valiosa que pudiera recibir.

Al Dr. Roumen Zlatev, Dra. Margarita Stoycheva, Dra. Mónica Carrillo, Dr. Juan Cobo, Dr. Nicola Radnev, Dr. Michael Schorr, Dra. Sara Ojeda, del Instituto de Ingeniería de la UABC por su gran apoyo profesional, orientación y ayuda brindada.

A la UABC y a la empresa Honeywell Thermal quien me ha brindado el apoyo y proporcionado el tiempo para el desarrollo de esta tesis.

A mi gran amiga Sayuri por su apoyo incondicional, a Addis García, amigo, compañero de escuela y trabajo por asegurar la aplicación industrial de esta tesis, a mi amigo Néstor Santillán por su apoyo, todos ellos en algún momento han compartido su ayuda para el logro de este trabajo.

ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS	ii
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABLAS	xi
RESUMEN	xii
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Introducción	2
1.2 Objetivos	3
1.3 Delimitación del estudio	3
1.4 Planteamiento del problema	4
CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	5
2.1 Aplicación y manufactura del intercambiador de calor	6
2.2 Corrosión galvánica	13
2.3 Factores que afectan el mecanismo de corrosión galvánica	14
2.3.1 Diferencia de potencial de los dos metales	14
2.3.2 Polarización	15
2.3.3 Naturaleza del ambiente	17
2.3.4 Efectos de la relación de área en contacto, distancia y geometrías de los metales	18
2.3.5 Análisis geométrico del intercambiador de calor	19
2.3.6 Composición de los metales	21
2.4 Predicción de la corrosión galvánica	22

2.5 Técnicas electroquímicas para medición y análisis de la corrosión galvánica	25
2.5.1 Medición del potencial de corrosión de una celda electroquímica	25
2.5.2 Medición de la corriente galvánica	29
2.5.3 Curvas de polarización	30
2.5.4 Espectroscopia de impedancia electroquímica.	35
2.6 Prevención de la corrosión galvánica	46
2.6.1 Inhibidores de corrosión	47
2.6.2 Efectos de los inhibidores en procesos de corrosión	52
2.6.3 Características del molibdato de sodio y nitrito de sodio.	55
2.7 Antecedentes de aplicación de molibdato de sodio y mediciones de corrosión galvánica.	58
CAPITULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	59
3.1 Análisis gravimétrico de acero al carbono y cobre por separado en solución de jabón potásico al 7% y agua de ósmosis inversa.	62
3.2 Análisis de corrosión gravimétrico del par galvánico acero al carbono y cobre en solución de jabón potásico al 7% y en agua de ósmosis inversa.	63
3.3 Simulación geométrica del intercambiador de calor en el proceso de limpieza	64
3.4 Medición del potencial	65
3.5 Curvas de polarización en agua de ósmosis inversa en diferentes concentraciones de inhibidores	67
3.6 Análisis de impedancia electroquímica de las mejores formulaciones	68

CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	69
4.1 Resultados del experimento 1 y 2: acero, cobre y par galvánico en solución de lavado.	70
4.2 Resultados del experimento 1 y 2: acero, cobre y par galvánico en agua de enjuague.	71
4.3 Resultados del experimento 3: Simulación geométrica del intercambiador de calor.	74
4.4 Resultados de medición del potencial a circuito abierto	75
4.5 Resultados de curvas de polarización potenciodinámicas	76
4.6 Resultados de espectroscopia de impedancia electroquímica	84
CONCLUSIONES	87
GLOSARIO	90
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93
ANEXOS	97

ANEXOS

Anexo 1. Tablas de resultados de pruebas gravimétricas	98
Anexo 2. Observación morfológica de las muestras expuestas en los análisis gravimétricos.	104
Anexo 3. Precipitados de la simulación geométrica del experimento 3 en agua de enjuague.	111
Anexo 4. Tablas de medición del potencial de circuito abierto.	112
Anexo 5. Implementación de los inhibidores de corrosión en el proceso de manufactura real.	113
Anexo 6. Pruebas de filtrado del intercambiador de calor.	114
Anexo 7. Artículo “Inhibición de corrosión de pares galvánicos acero al carbono-cobre de intercambiadores de calor para maquinaria pesada”	115

LISTA DE FIGURAS

2.1	Aplicación del intercambiador de calor, “enfriador de aceite Cat 175” para Caterpillar.	6
2.2	Aplicación de un enfriador de aceite.	7
2.3	Componentes generales de un enfriador de aceite.	7
2.4	Enfriador de aceite para un generador de energía C175.	8
2.5	Diagrama de flujo de fabricación del enfriador de aceite.	9
2.6	Fabricación del cuerpo núcleo.	10
2.7	Proceso de expansión de tubos.	10
2.8	Procesos finales de fabricación.	10
2.9	Piezas que presentaron corrosión en placas y tubos laterales de acero.	11
2.10	Pieza Cat 175 corroída	12
2.11	Proceso de inmersión de calor en el aceite desplazador de humedad.	12
2.12	Diagrama del par galvánico.	13
2.13	Serie galvánica para agua de mar.	16
2.14	Tinas del proceso de limpieza: jabón, agua y cámara de secado.	18
2.15	Análisis geométrico del intercambiador de calor.	20
2.16	Esquemáticos de los electrodos de referencia Ag/AgCl y Calomelanos.	28
2.17	Medición experimental del potencial de corrosión.	29
2.18	Predicción del potencial del par y la corriente galvánica de los diagramas de polarización	31
2.19	Aplicación de la teoría del potencial mixto.	33
2.20	Diagrama del vector correspondiente al potencial alterno de la ecuación 10	37
2.21	Representación de Corriente I y Potencial E, con el	38

	tiempo t, para un sistema resistivo puro	
2.22	Diagrama de Nyquist	42
2.23	Diagrama de bode	42
2.24	Espectro en diagrama de Nyquist de un recubrimiento perfecto.	43
2.25	Componente Real (Z') e imaginario (Z'') de la impedancia total (Z), para un circuito en paralelo	44
2.26	Representación de un modelo mixto, en diagrama de Nyquist.	45
2.27	Diagrama de impedancia de un electrodo de acero 316, en $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ a 65°C .	45
2.28	Diagrama de medios de control contra la corrosión	46
2.29	Diagrama mostrando el efecto de un inhibidor anódico sobre la velocidad de disolución del hierro.	54
2.30	Diagrama mostrando el efecto de un inhibidor anódico sobre la velocidad de disolución del hierro.	54
3.1	Modelo de la metodología experimental para el desarrollo de la solución del problema.	60
3.2	Esquema del par galvánico acero al carbono - cobre	63
3.3	Muestras simulando la geometría de la aplicación en campo.	64
3.4	Exposición de las muestras.	65
3.5	Celda galvánica para medir el potencial.	66
3.6	Arreglo de placas disimilares conectadas eléctricamente para inducir el par galvánico.	66
3.7	Esquema del electrodo donde se induce el par galvánico acero/cobre	67
3.8	Potenciostato "Gamry" modelo FAS-1 PC4	68
4.1	Resultados gravimétricos de la exposición de cobre, acero al carbono y acero-cobre en solución de jabón	70

	potásico.	
4.2	Resultados gravimétricos de la exposición de cobre, acero, acero-cobre en solución de enjuague (agua de ósmosis inversa).	72
4.3	Pieza después de 5 días de exposición en jabón potásico al 7% sin inhibidores de corrosión.	73
4.4	Pieza después de 5 días de exposición en jabón potásico al 7%, con la adición de molibdato y nitrito de sodio.	73
4.5	Pieza después de 5 días de exposición en agua de enjuague, sin inhibidores de corrosión.	74
4.6	Pieza después de 5 días en agua de enjuague con la adición de molibdato y nitrito de sodio.	74
4.7	Grafica comparativa de Potencial de circuito abierto a condiciones de tiempo.	75
4.8	Curvas de polarización potenciodinámica del par acero al carbono / cobre en agua de ósmosis inversa en diferentes relaciones de concentración de molibdato y nitrito de sodio.	76
4.9	Curvas de polarización del par acero/cobre en agua de ósmosis inversa en presencia de molibdato de sodio.	77
4.10	Esquema del comportamiento del molibdato de sodio con respecto al acero.	78
4.11	Curvas de polarización de acero al carbono/cobre en relación 1.5 a 1 molibdato de sodio y nitrito de sodio	79
4.12	Esquema del comportamiento del molibdato de sodio con respecto al acero al añadir nitrito de sodio.	79
4.13	Curvas de polarización en presencia de molibdato y nitrito de sodio a diferentes concentraciones.	80
4.14	Comparación de velocidades de corrosión a diferentes	83

	concentraciones de inhibidores.	
4.15	Diagrama de Nyquist acero al carbono / cobre en agua de ósmosis inversa.	84
4.16	Diagrama de Nyquist acero al carbono cobre en formulación de 180 ppm de molibdato de sodio y 120 ppm de nitrito de sodio.	85
4.17	Diagrama de Nyquist acero al carbono / cobre en formulación de 250 ppm de molibdato de sodio y 166 ppm de nitrito de sodio	86

LISTA DE TABLAS

2.1	Potenciales de electrodo estándar a 25 °C	15
2.2	Parámetros del proceso de lavado de la unidad	18
2.3	Composición de la lámina de cobre, tipo UNS C10300, libre de oxígeno, extra bajo en fosforo (OFXLP)	21
2.4	Composición de los platos laterales de acero al carbono, SAE D400	21
2.5	Propiedades mecánicas típicas de este grado de acero dúctil.	22
2.6	Comparativa de componentes de un sistema electroquímico.	39
4.1	Relación de concentración de inhibidores de corrosión molibdato / nitrito.	81
4.2	Intensidades de corriente obtenidas por el tratamiento de pendientes de Tafel	81
4.3	Fórmulas ensayadas de inhibidores de corrosión.	82

Resumen

El presente trabajo plantea la propuesta del uso de inhibidores para evitar el fenómeno de corrosión que se presenta en el par galvánico de acero al carbono y cobre, en la manufactura de intercambiadores de calor, tales como los enfriadores de aceite utilizados en la industria automotriz y maquinaria industrial. Con fundamento en trabajos anteriores realizados en el Laboratorio de Corrosión del Instituto de Ingeniería de la UABC y la bibliografía consultada, se han seleccionado los compuestos químicos: molibdatos y nitritos, los cuales serán aplicados como inhibidores de corrosión en soluciones acuosas de tinas de limpieza y de enjuague, procesos de la manufactura de intercambiadores de calor donde se genera el problema de corrosión a controlar. Se exponen los métodos experimentales a seguir para la caracterización de los inhibidores de corrosión, como son: concentraciones, par galvánico, productos de corrosión, análisis fisicoquímico del baño y enjuague, análisis de superficie para caracterizar la morfología de ataque de corrosión y comportamiento electroquímico del proceso de inhibición de la corrosión.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción

Los metales se degradan inexorablemente con el tiempo de muy diversas formas, dejan de ser funcionales, perdiendo sus propiedades decorativas o mecánicas. La corrosión es la causa general de la alteración y destrucción de la mayor parte de los materiales naturales o fabricados por el hombre.

En la industria manufacturera, la corrosión representa uno de los mayores problemas que a menudo generan altos costos por desgaste del material, pérdida de propiedades y funciones mecánicas, entre otros. Los problemas de corrosión tienen mucho que ver con el grado de avance tecnológico y, desgraciadamente, muchas veces no se conocen las verdaderas limitaciones de un material, hasta que este falla.

Los diseños de maquinaria y equipo y los materiales de sus componentes, pueden propiciar la presencia de corrosión, tales como la corrosión galvánica. Debido a los altos costos que la corrosión en un proceso industrial puede generar, así como la pobre calidad del producto y la disminución del tiempo de vida útil, es verdaderamente necesario comenzar a desarrollar metodologías para evitar y controlar la corrosión.

La predicción de la corrosión en la fabricación de intercambiadores de calor tales como enfriadores de aceite para la industria automotriz y maquinaria pesada, es parte importante que se debe tomar en cuenta en su diseño y en el diseño del proceso. Utilizar un equipo y/o pieza con tendencia a corrosión en un corto plazo, constituye no sólo a la pérdida de vida útil de la unidad si no también en su aplicación e inclusive la probabilidad del daño que pueda causar a la máquina donde el intercambiador de calor será utilizado.

Normalmente en un proceso metal-mecánico donde hay ensamble de metales y que por las condiciones de fabricación se forma un par galvánico, en la mayoría de los casos se opta por recubrir o aislar a uno de los metales, o realizar un cambio en la elección de los materiales.

Sin embargo hay estudios realizados donde se utiliza la aplicación de inhibidores de corrosión para aceros al carbono, así como también para celdas galvánicas de acero-cobre.

Caterpillar, una importante empresa en la construcción de tracto camiones y maquinaria pesada, rechazó nuevos intercambiadores de calor recién lanzados al mercado, debido a la corrosión que mostraron las piezas en la coraza de acero del cuerpo. Estos intercambiadores se utilizarán en un generador de energía para máquinas industriales. Claramente esto representa un alto costo para el proveedor y elevar el esfuerzo para cumplir con el compromiso en la calidad de sus productos, mediante el desarrollo de procesos controlados.

1.2 Objetivos

Objetivo Específico. Desarrollar y validar concentraciones de inhibidores de corrosión, para pares galvánicos que se forman en el ensamble de intercambiadores de calor acero al carbono – cobre durante el proceso de limpieza de la unidad.

Objetivo Estratégico. Implementar un plan de control mediante el análisis teórico y experimental del mecanismo de corrosión y mecanismo de inhibición del par galvánico, en el proceso de limpieza de intercambiadores de calor a través de la aplicación y análisis de inhibidores de corrosión en diferentes condiciones (concentración y tiempo de reacción).

1.3 Delimitación del estudio

Resolver un problema específico industrial donde se contrarresta un tipo de corrosión bastante común como es la corrosión galvánica, donde la caracterización del mecanismo de inhibición puede ser aplicada a ensambles de procesos similares cuyos metales sean cobre y acero. Las variaciones estarían en las características del medio acuoso y la concentración de los inhibidores. Por otra parte al desarrollar formulaciones experimentales para condiciones específicas limita el uso de esta misma formulación para otros procesos, sin embargo, se puede adoptar la metodología. Otro reto es encontrar el producto comercial con las propiedades requeridas para su aplicación en el proceso industrial que nos ocupa.

1.4 Planteamiento del problema

Primordialmente, para cumplir el objetivo de inhibir la corrosión en pares galvánicos acero al carbono – cobre de intercambiadores de calor de maquinaria pesada es necesario describir en detalle el problema incluyendo los factores que afectan directamente el proceso. Intercambiadores de calor frecuentemente son contruidos por materiales disimilares, tales como aletas de cobre que por convección enfrían el fluido, tubería interna de cobre y la coraza de acero al carbono que constituye el cuerpo del intercambiador de calor y como consecuencia de ello, nos enfrentamos a la corrosión galvánica. Esta se presenta durante la manufactura del intercambiador, en el proceso de limpieza de la unidad. La corrosión de este tipo de intercambiadores se presenta en forma muy agresiva, cada sección del proceso de limpieza dura 24 minutos y la relación geométrica de los componentes favorece la corrosión, donde el cobre que es el metal más noble, constituye la mayor parte del intercambiador de calor, y el resto es acero al carbono. La relación de área es de 2.34 a 1 cobre / acero al carbono, respectivamente.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. Aplicación y manufactura del intercambiador de calor

El intercambiador de calor que a continuación se describe (Figura 2.1 y 2.2) se conoce también como “Enfriador de aceite”. Es un dispositivo utilizado en sistemas hidráulicos, con el objeto de reducir la temperatura del fluido para mejorar su rendimiento, utilizando el intercambio de calor por convección.

El enfriador de aceite provee enfriamiento al fluido del sistema. Su aplicación es en el área automotriz y maquinaria industrial.



Figura 2.1 Intercambiador de calor, “enfriador de aceite Cat 175” para Caterpillar.

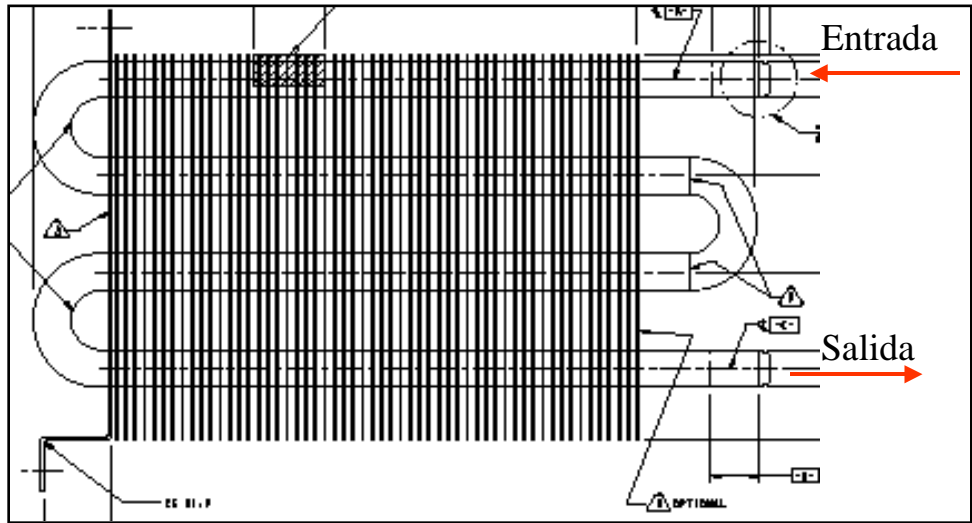


Figura 2.2 Diagrama de flujo de un enfriador de aceite. El fluido caliente que proviene del sistema, es conducido a través de los tubos de cobre del intercambiador, estos a su vez hacen contacto con las aletas del serpentín (fins), el fluido cede calor y es conducido de regreso al sistema.

El objetivo del enfriador de aceite es aumentar la eficiencia de equipos industriales, principalmente en maquinaria que se aplica como generadora de energía. Si éste falla, se puede ocasionar daños graves al equipo.

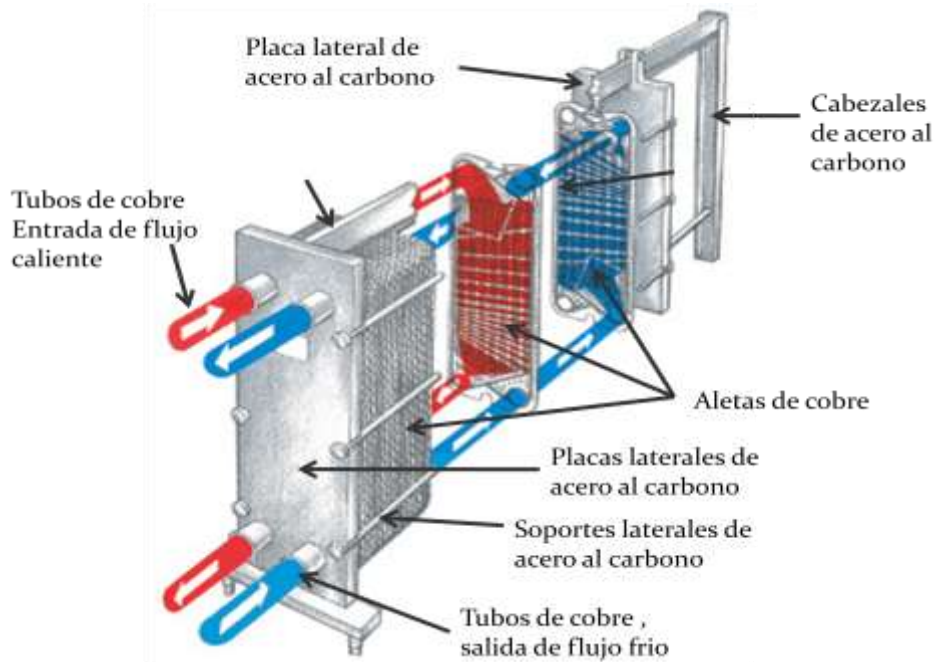


Figura 2.3 Componentes generales de un enfriador de aceite.

Los materiales utilizados para la fabricación de esta unidad constan de acero y cobre, principalmente, en la Figura 2.3 se muestra un esquema de los componentes del intercambiador. En el interior de las aletas de cobre hay dos placas de bronce a la misma altura de lo tubos de acero y empaques de plástico en las esquinas del intercambiador de calor. Dado estas condiciones de diseño, que no hay nada que impida el contacto directo entre el cobre y el acero al carbono..



Figura 2.4 Enfriador de aceite de Honeywell CAT 175, para un generador de energía para maquinaria industrial manufacturada por Caterpillar.

En la Figura 2.4 podemos ver la unidad final, lista para enviarse al cliente, construida con aletas de cobre y la coraza de acero al carbono. Considerando los diferentes materiales con que está construido formaría fácilmente un *par galvánico*, que tiene como consecuencia que el acero se corroa de una manera agresiva y rápida. Si durante el proceso de manufactura del intercambiador de calor tenemos un paso que incluya estos elementos, el daño a la unidad puede ser bastante severo.

Para comprender mejor el proceso de manufactura de ensamble se muestra el siguiente diagrama de flujo (Figura 2.5).

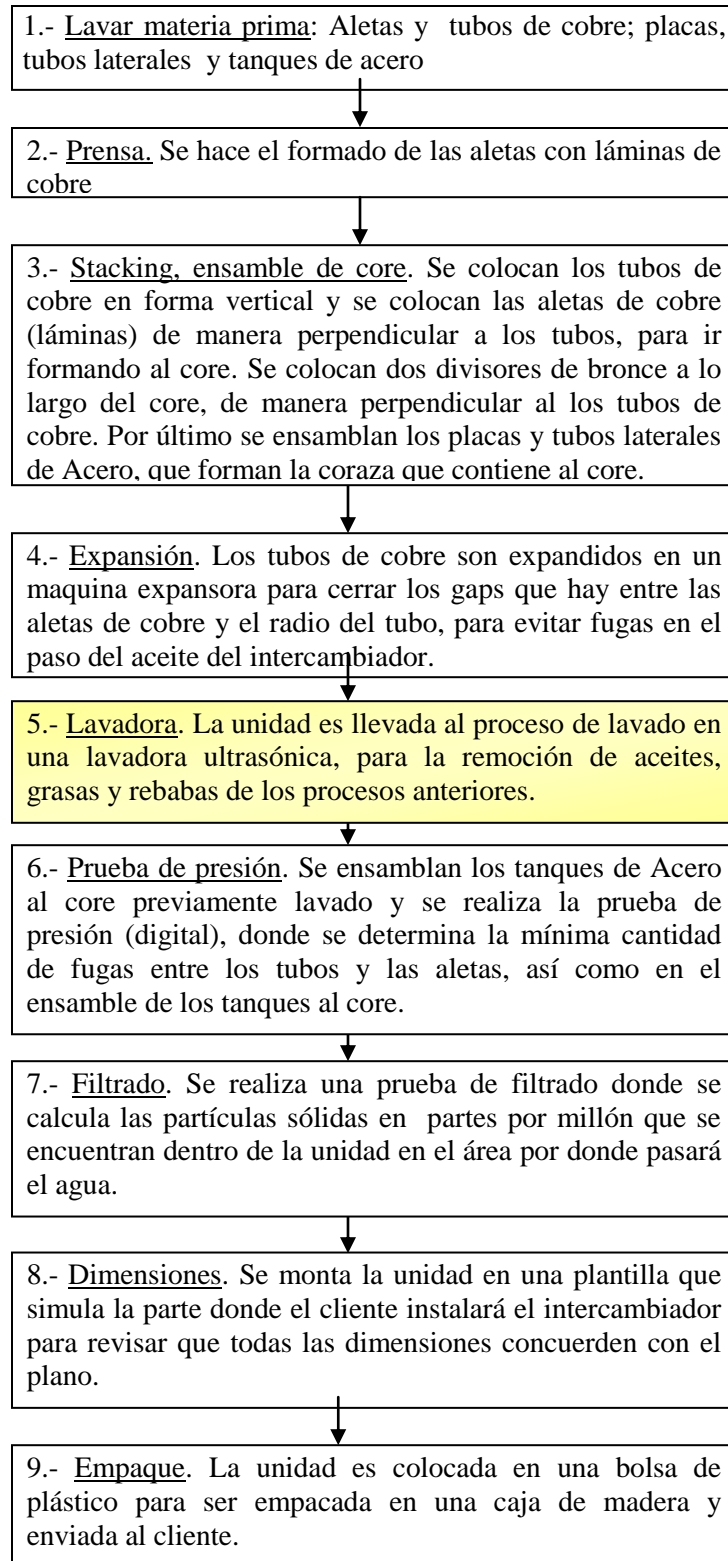


Figura 2.5 Diagrama de flujo de fabricación del enfriador de aceite Caterpillar.



Figura 2.6 Fabricación del cuerpo núcleo. Se puede observar las aletas de cobre insertadas en tubos de cobre, envueltos en una coraza de acero al carbono



Figura 2.7 Proceso de expansión de tubos de cobre para evitar fugas entre éstos y la placa de acero.

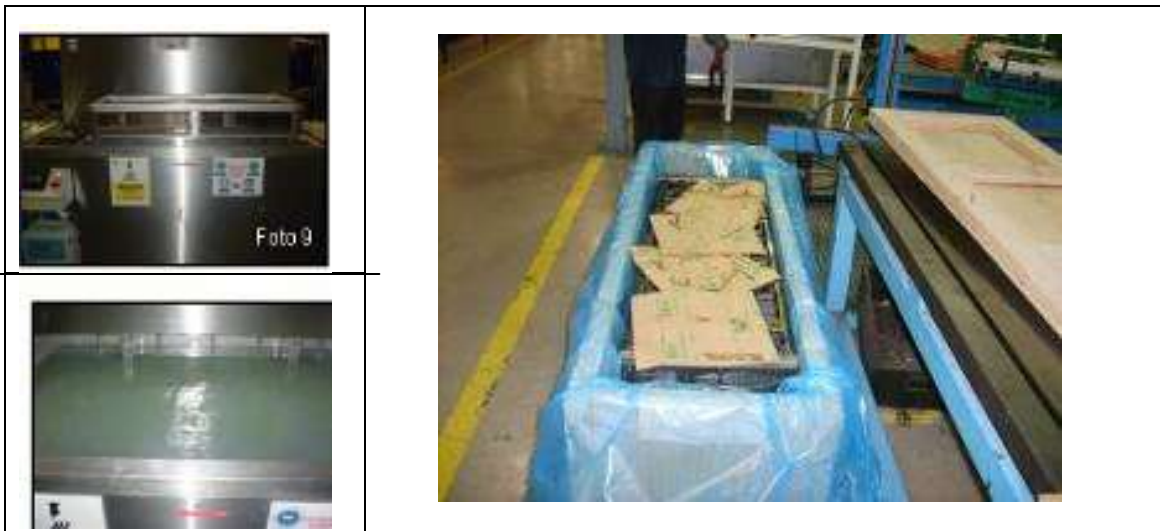


Figura 2.8 Procesos finales de fabricación. La unidad se lava para remover aceites, suciedad y residuos metálicos de procesos anteriores. Se realiza la prueba de presión y de filtrado para posteriormente empacar la unidad que quede lista para el embarque.

Como se puede observar en el proceso de manufactura mostrado en las figuras 2.6, 2.7 y 2.8, durante el ensamble de material no hay nada que impida el contacto directo entre el

acero al carbono y el cobre, sobre todo en el *proceso de limpieza* de la unidad donde se forma la *celda galvánica* por la diferencia del potencial de oxidación de los dos metales al entrar en contacto en la solución acuosa de las tinas de limpieza.

En enero de 2007 una unidad para Caterpillar fue rechazada por el cliente debido a la corrosión que presentó la unidad en las placas laterales y coraza del enfriador, así como el agua residual en la bolsa utilizada como parte del empaque (Figura 2.9 y 2.10)



Figura 2.9 Piezas que presentaron corrosión en las placas y tubos laterales de acero después de un mes de haber sido enviadas al cliente.

La composición de la coraza metálica que cubre a las aletas y tubos de cobre corresponden a un acero al carbono, con un contenido de silicio de 2.4 – 3.00, de acuerdo a la especificación 1E628 de Caterpillar [43]. Por otra parte, el metal del que están compuestos tubos y aletas es una aleación C10300, (99.95 % Cu y puede incluir fósforo y plata sin tener más del 0.05%).

El proceso de corrosión que se presentó en el enfriador fue de origen galvánico por el par metálico acero al carbono-cobre en contacto con soluciones acuosas. En este caso el acero siendo el metal más activo es el que presenta mayor deterioro por corrosión debido al carácter anódico que adquiere.

La configuración de las aletas de cobre en la parte interior del intercambiador permite la estancia de agua residual en la unidad, favoreciendo la continuidad del proceso de corrosión.



Figura 2.10 Pieza CAT 175 que presentó corrosión en las placas laterales de acero tres semanas después de ser lavada.

Las siguientes acciones fueron implementadas para contener el problema:

- Se incrementó el tiempo de secado de la unidad de 20 a 40 minutos
- La posición del enfriador en el proceso de secado y en el empaque, fue cambiada, de manera que fluyera cualquier líquido residual remanente en los interiores de la unidad.
- Se implementó un proceso de inmersión en un tanque que contiene un aceite desplazador, el cual es un compuesto destilado de petróleo cuya función es remover la oxidación que se generó en el proceso de lavado y prevenir una futura corrosión (Figura 2.11).



Figura 2.11 Proceso de inmersión del intercambiador de calor en el aceite desplazador de humedad.

Tal proceso ha incrementado el tiempo de fabricación de la unidad elevando el costo, además de que por la viscosidad del compuesto es difícil removerlo de la unidad. Por otro lado no se obtuvieron los resultados deseados en esta parte del proceso por lo que se

procedió a buscar soluciones que implantadas en el proceso prevengan la corrosión en vez de corregirla. De ahí surgió la necesidad de realizar el análisis de aplicación de inhibidores de corrosión. La propuesta elegida entre un grupo de primeras formulaciones fue la de utilizar compuestos base de molibdatos y nitritos.

2.2. Corrosión galvánica

El *par galvánico* es uno de los fenómenos más comunes que generan corrosión, sobre todo en la industria metal mecánica. La corrosión galvánica se presenta cuando dos metales que tienen potenciales diferentes son eléctricamente conectados y sumergidos en una solución electrolítica conductora, ya que se genera un flujo de electrones del metal más activo o anódico (acero al carbono) hacia el metal más noble o catódico. En la figura 2.12 se muestra el mecanismo mediante el cual dicho proceso ocurre.

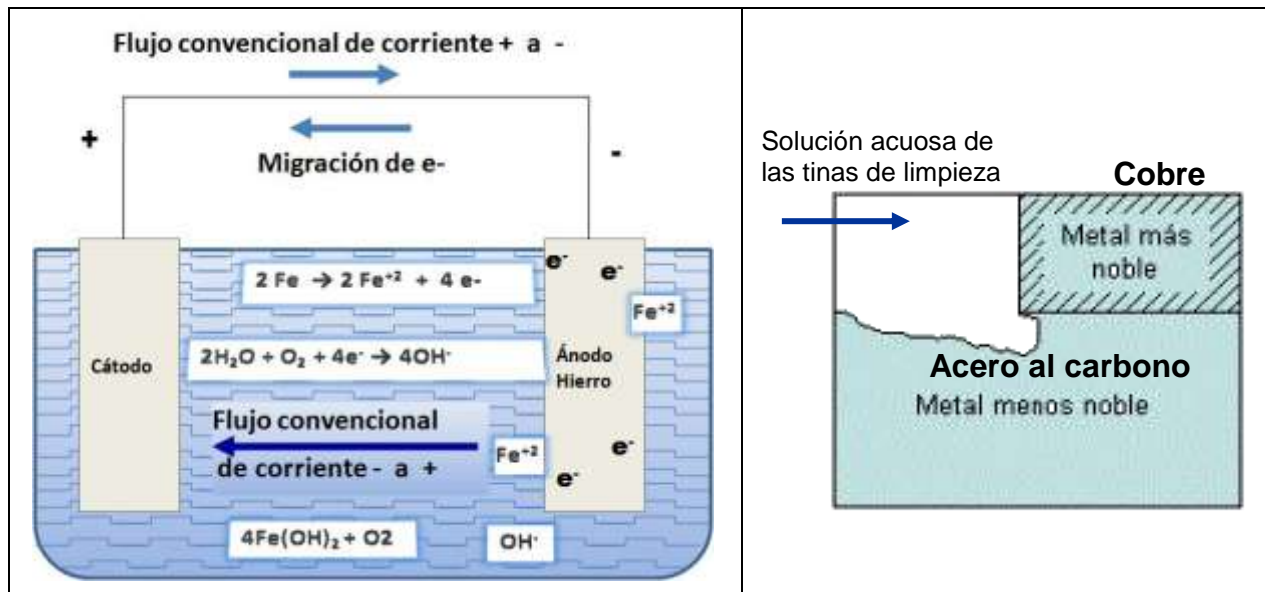


Figura 2.12 Diagrama del par galvánico, que se forma en el intercambiador de calor construido de acero al carbono y cobre.

En el caso del enfriador de aceite, su diseño permite fácilmente la formación del par galvánico, y las tinas de limpieza con la solución acuosa conforman el electrolito, favoreciendo el flujo de electrones entre ambos metales y acelerando la corrosión.

2.3. Factores que afectan el mecanismo de la corrosión galvánica

El mecanismo de la corrosión galvánica, se ve afectada por distintos factores entre los que destacan:

- La diferencia de potencial entre los dos metales (Posición en la serie galvánica).
- La naturaleza del ambiente. (Composición de las soluciones, pH, conductividad eléctrica, temperatura, tiempo de exposición, concentración de cloruros, entre otros)
- El comportamiento de polarización de los metales o aleaciones, en el medio específico.
- La relación geométrica de los componentes metálicos.

El método más común para predecir la corrosión galvánica es por pruebas de inmersión del par galvánico en el ambiente de interés.

2.3.1. Diferencia de potencial de los dos metales.

La serie galvánica (Figura 2.13) nos puede ayudar a predecir la corrosión de los metales, determinando metales activos y metales nobles. Mientras más grande es la diferencia de potencial entre dos metales, mayor es la probabilidad de que se presente la corrosión galvánica debiéndose notar que este tipo de corrosión sólo causa deterioro en uno de ellos, es decir el metal más activo, mientras que el otro al que llamamos metal más noble, casi no sufre daño.

El potencial de cada metal, también es afectado por los factores ambientales, ya que pueden variar para cada medio específico, por lo que una serie galvánica en agua de mar (Figura. 2.13), puede no ser siempre fiable para predecir el grado de magnitud de la corrosión.

Otra referencia importante es la serie de los potenciales tipo (estándar) de óxido-reducción, utilizando el electrodo de hidrógeno como referencia (Tabla 1.1).

2.3.2. Polarización

Cuando ocurre un flujo de electrones entre los metales en el par galvánico, se generan cambios en el potencial, debido a la polarización, ya que los potenciales de los metales tienden a aproximarse al otro.

Si el metal más noble, es más fácilmente polarizado, su potencial se modificará hacia el potencial del metal más activo. Por lo tanto, el cambio en el potencial del metal más activo en dirección del cátodo (metal más noble) se reduce al mínimo, de tal forma que la aceleración de la corrosión galvánica no sea tan grande como de otra manera se esperaría. En el otro caso, cuando el metal más noble no se polariza fácilmente, el potencial del metal más activo cambiará hacia el cátodo (esto significa, en dirección de polarización anódica), de tal forma que la corrosión galvánica, se acelerará apreciablemente. La magnitud de este cambio de potencial también depende del ambiente así como del potencial inicial.

Tabla 1.1 Potenciales de electrodo estándar a 25°C

	Reacción de oxidación (corrosión)	Potencial del Electrodo, E° (Voltios frente al electrodo estándar de hidrógeno)
Mas catódico (Menor tendencia a la corrosión)	$\text{Au} \rightarrow \text{Au}^{3+} + 3\text{e}^-$	+ 1.498
	$2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	+ 1.229
	$\text{Pt} \rightarrow \text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^-$	+ 1.200
	$\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$	+ 0.799
	$2\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^-$	+ 0.788
	$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$	+ 0.771
	$4 (\text{OH})^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	+ 0.401
	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	+ 0.337
	$\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^-$	+ 0.150
	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	+ 0.000
Mas anódico (Mayor tendencia a la corrosión)	$\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 0.126
	$\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 0.136
	$\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 0.250
	$\text{Co} \rightarrow \text{Co}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 0.277
	$\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 0.403
	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 0.440
	$\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^-$	- 0.744
	$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 0.763
	$\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$	- 1.662
	$\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 2.636
	$\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$	- 2.714

Las reacciones se escriben como semiceldas anódicas. La reacción de semicelda más negativa, la más anódica, presenta la mayor tendencia a que aparezca la corrosión u oxidación.

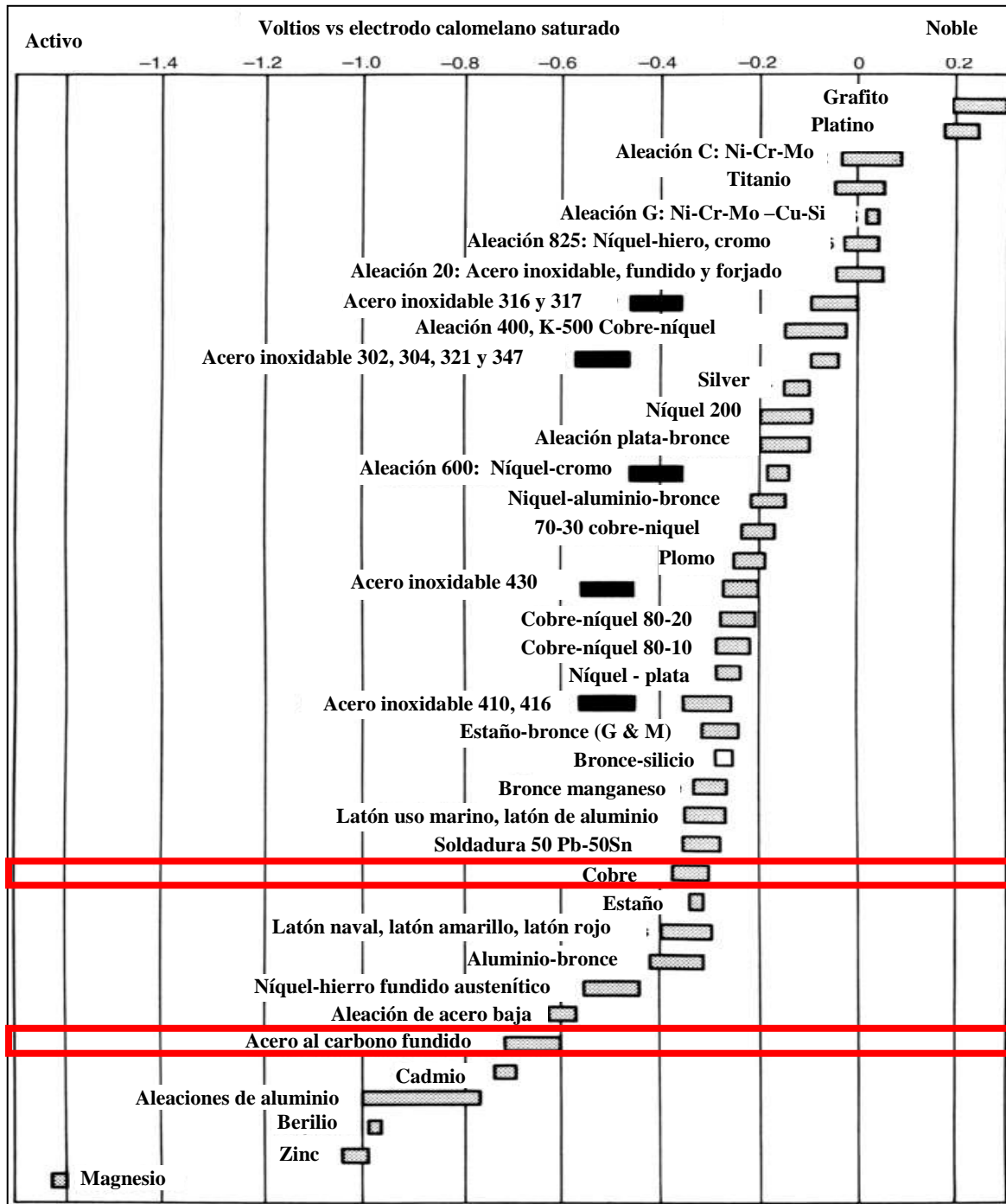


Figura 2.13. Serie galvánica para agua de mar. Los cuadros oscuros indican el comportamiento activo de aleaciones activas/pasivas. Como referencia podemos observar la distancia entre el cobre y el acero al carbono en la tabla.

2.3.3 Naturaleza del Ambiente

La naturaleza del ambiente es un factor que podría determinar enormemente un cambio apreciable de potencial entre dos metales disimilares, por lo que es muy importante su análisis. Dentro de los factores para describir su naturaleza se encuentran: composición y sus concentraciones, temperatura, pH, velocidad de flujo, conductividad eléctrica, contenido de aniones agresivos, como cloruros o sulfatos.

El enfoque para determinar de alguna manera el grado de corrosión galvánica, es la polarización individual de cada metal en cada solución, dependiendo de la susceptibilidad del metal en ese ambiente específico.

El proceso crítico donde ocurre la corrosión galvánica en el intercambiador de calor, es en el lavado de la unidad, proceso que consiste en los siguientes pasos:

1.- Se sumerge la unidad en una tina de lavado ultrasónico conteniendo una solución acuosa de detergentes y jabones al 7% en volumen, pH 11 y 77 °C durante 24 minutos.

La composición de la solución limpiadora es silicato de potasio (5% en el total de la mezcla, 70% agua suavizada y el resto son otros compuestos de silicato de sodio, etoxil fosfato alcohol, pirofosfato de potasio, polietilen glicol octil fenil eter e hidróxido de potasio en composiciones menores de 5 %) [31].

2.- Posteriormente se lleva a la tina de enjuague, con agua de ósmosis inversa a una temperatura de 77 °C y rango de pH de 5.5 a 6.5, durante 24 minutos.

3.- Por último se somete a una cámara de secado, durante 40 minutos, donde alcanza una temperatura de 85 °C. Al salir la unidad de la cámara, se inyecta aire comprimido manualmente mediante una manguera, a temperatura ambiente para retirar cualquier remanente de agua.



Figura 2.14. Tinas del proceso de limpieza: jabón, enjuague y cámara de secado.

En la Figura 2.14 se muestra una secuencia grafica del proceso y en la Tabla 1.2 se describen los parámetros a controlar durante el mismo.

Tabla 1.2 Parámetros de proceso de lavado de la unidad

Proceso	Solución	Concentración	pH	Temperatura (°C)	Conductividad eléctrica (µS/cm)	Tiempo (min.)
Tina de lavado	Jabón Potásico (Silicato de potasio 5%/ Agua suavizada)	7% Vol.	11-12	77	2500-3500	24
Tina de enjuague	Agua de ósmosis inversa	N/A	5.5-6.5	77	50-150	24
Cabina de secado	Aire Comprimido	N/A	N/A	85	N/D	40

2.3.4 Efectos de la relación de área en contacto, distancia y geometría de los metales.

Efecto de la relación de área.- La relación del área es desfavorable cuando la superficie del metal más noble o de la aleación es más grande con respecto al miembro más activo y el par galvánico está bajo control catódico. Bajo estas condiciones la densidad de corriente anódica sobre el metal más activo se incrementa favoreciendo la corrosión del metal más activo.

La relación de área opuesta, es decir, mayor superficie del ánodo en relación al cátodo y el par está bajo control catódico, produce solo efectos ligeros de aceleración de la velocidad de corrosión galvánica, porque la polarización predominante es la del material más noble, por lo tanto el proceso de corrosión es demasiado lento [25].

Efecto de la Distancia. - Metales disimilares en un par galvánico, que son físicamente muy cercanos entre ellos, usualmente sufren grandes efectos de corrosión galvánica que aquellos donde la distancia es mas grande. El efecto de la distancia depende de la conductividad de la solución, ya que la primera consideración es el camino que tomará el flujo de la corriente.

De esta manera, si se sueldan los extremos de dos tubos de metal disimilares entre ellos, y un fluido como electrolito fluye por su interior, los efectos de corrosión más severos, se presentarán en la parte adyacente de la soldadura sobre el miembro anódico.

Efecto de la geometría.- Aun cuando el comportamiento galvánico de los materiales es conocido, el arreglo geométrico de los materiales puede hacer difícil la predicción debido a los efectos de la resistencia de la solución en la velocidad de corrosión.

Un ejemplo, es el intercambiador de tubos y aletas, donde la geometría del circuito, afecta el comportamiento de la corrosión galvánica, ya que la corriente no fluye tan fácilmente alrededor de las esquinas. Esto es simplemente una extensión del principio anteriormente descrito, donde la corriente toma el camino con menor resistencia.

2.3.5 Análisis geométrico del intercambiador de calor

Para el intercambiador de calor descrito en la Figura 2.15, tanto la distancia como la geometría entre los dos metales, favorece la corrosión puesto que prácticamente se encuentran pegados, y la superficie de contacto entre ellos es grande.

Otro factor determinante es que la relación de área es desfavorable, puesto que la mayor parte del intercambiador de calor está constituido de cobre. El grado de corrosión que presenta la estructura después del proceso de limpieza es básicamente destructivo.

En la Figura 2.15 se muestra la estructura y dimensiones del intercambiador de calor en cuestión, aquí podemos observar la geometría de la pieza y las relaciones de área entre el acero al carbono y cobre.

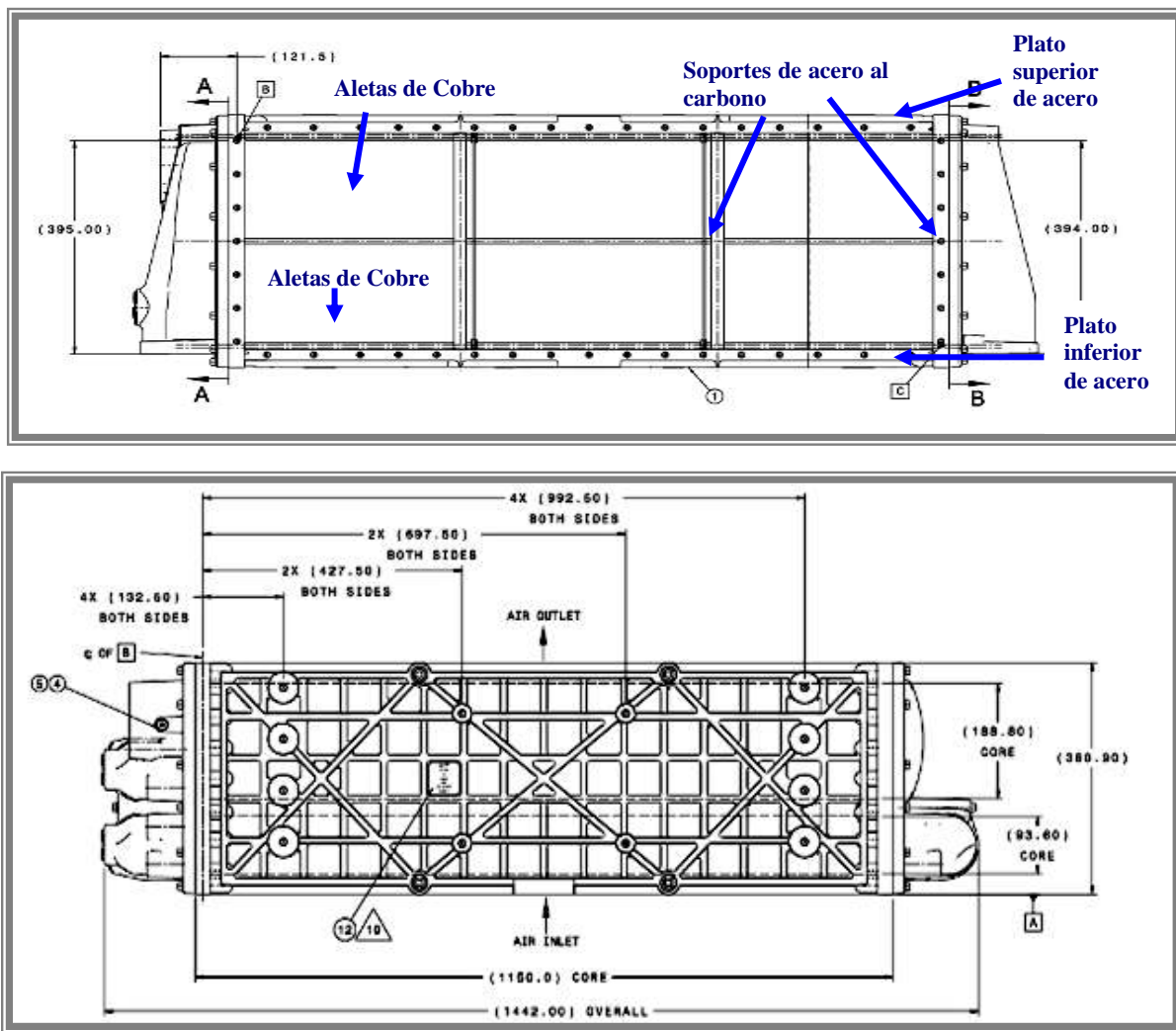


Figura 2.15 Vista lateral (Figura superior), esta vista se constituye de cobre principalmente, y vista superior del intercambiador de calor (Figura inferior). El plato que se observa, es el plato superior del intercambiador, el cual se construye de acero al carbono.

- Superficie de exposición del Acero al carbono = $.7519 \text{ m}^2$.
- Superficie de exposición del Cobre = 1.7595 m^2 .
- Superficie de exposición total de la pieza. = 2 m^2 .
- La relación de área de exposición al medio de Cobre: Acero es de 2.34:1.

Se puede observar claramente que el área de la superficie de exposición de cobre es mucho más grande que el área de exposición del acero. Esta situación favorece la disolución del acero, ya que el par galvánico está bajo control catódico, haciendo de esta manera que el ánodo ceda sus electrones con mayor velocidad, y se acelere la corrosión.

2.3.6 Composición de los materiales

Es importante conocer la composición y estructura de los metales para poder caracterizar y proponer el mecanismo de corrosión. Ya se mencionó que el intercambiador de calor se compone de las aleaciones de cobre, cuya composición se muestra en la tabla 3 y acero al carbono con la composición que se muestra en la tabla 4.

Tabla 1.3 Composición de la lámina de cobre, tipo UNS C10300, libre de oxígeno, extra bajo en fósforo (OFXLP)

Elemento	Mínimo (% en peso)	Máximo (% en peso)
Cobre	99.95 *	-----
Fósforo	0.001	0.005
Otros elementos	-----	0.05

* Incluye cobre + plata + fósforo

El espesor de la lámina de cobre es de = 0.1016 cm. Esta lámina es la materia prima para el formado de las aletas del intercambiador de calor, cuya principal función es enfriar por convección el aceite que pasa por el interior de los tubos de cobre. El material de cobre debe de estar libre de óxidos de cobre, tal como se especifica en el estándar ASTM B-577 [37].

Tabla 1.4 Composición de los platos laterales de acero al carbono SAE D400 (UNS G10200).

Elemento	Mínimo (% en peso)	Máximo (% en peso)
Carbono	3.20	4.10
Silicio	1.80	3.00
Manganeso	0.10	1.00
Fósforo	--	0.050
Azufre	--	0.035
Magnesio	0.025	0.060
Hierro	Balance	

Microestructura del acero. La microestructura del componente de grafito deberá consistir en por lo menos 80 % de grafito esferoidal conforme a los Tipos I y II (Estándar ASTM A247, [36] [43]. La matriz de la microestructura consiste en ferrita y debe estar sustancialmente libre de cementita primaria y carburos.

La microestructura de este grado de acero dúctil comúnmente debe estar hecha por recocido, donde el tiempo y el ciclo de temperatura es tal que los carburos primarios son descompuestos y el resultado de la matriz es ferrita.

Propiedades mecánicas. Las propiedades mecánicas del acero al carbono utilizado se describen en la tabla 5. El rango típico de dureza debe ser de 143 a 170 BHN (1402 a 1667 MPa) [36].

Tabla 1.5 Propiedades mecánicas típicas de este grado de acero dúctil.

Espesor relativo de la pared, mm.	Resistencia de tensión, (extensible) MPa (ksi)	Tension de rendimiento, MPa (ksi)	% Alargamiento
≤ 20	400 (58)	275 (40)	18
> 20 - ≤ 40	400 (58)	260 (38)	18
> 40 - ≤ 60	400 (58)	250 (36)	18

2.4 predicción de la corrosión galvánica.

El método más común para predecir la corrosión galvánica es por pruebas gravimétricas de inmersión que consiste en sumergir en el medio de interés las muestras conectadas eléctricamente para generar el par galvánico. Sin embargo por el consumo de tiempo es un método aunque confiable en resultados, no muy útil en la práctica, cuando se requiere obtener información con urgencia.

Las pruebas gravimétricas se aplican cuando la velocidad de corrosión es constante, la ventaja es que proporciona datos más reales a lo que sucede en la práctica, nos indica el tipo de corrosión y es un método muy económico. Se toman los promedios de corrosión de por lo menos tres muestras expuestas y se reportan los resultados ya sea por ganancia o pérdida de peso. Es necesario para obtener resultados reproducibles, seguir los estándares aplicables donde se tiene que tomar en cuenta principalmente:

- Geometría / relación de área de los especímenes, sea lo más similar posible a la aplicación en campo.
- El contacto eléctrico de ambos metales para inducir la corrosión galvánica.
- El diseño del rack que sostendrá el par, de manera que no afecte en la velocidad de corrosión y/o el mecanismo, por ejemplo, que promueva la corrosión por hendidura o contaminación de las especies o del electrolito, entre otros, (Estándar G31-72 Estándar para pruebas de corrosión de materiales por inmersión en laboratorio).
- La similitud de las composiciones químicas de los especímenes con los materiales en campo.
- La preparación previa de los especímenes a la exposición del electrolito. (Estándar G1 “Preparación, limpieza y evaluación de especímenes en pruebas de corrosión”)
- La similitud del electrolito del experimento y sus condiciones ambientales con las de la aplicación en campo.
- Tiempo de exposición definido, en función de condiciones reales del material, en campo.
- La limpieza y remoción de los productos de corrosión de los especímenes, después de la exposición. (Estándar G1).

Estos mismos aspectos son aplicables para los *ensayos electroquímicos*.

La aplicación de pruebas electroquímicas principalmente se enfoca en el control y medición de las propiedades fundamentales de las reacciones electroquímicas. El potencial electroquímico, viene siendo el equivalente a la energía libre de las reacciones y determina la reacción que puede ocurrir en el ánodo y/o cátodo de una celda electroquímica. La corriente es equivalente a la velocidad de reacción en una celda de corrosión. Cuanto mayor es la corriente de la celda, mayor es la velocidad de corrosión; esto es, la polarización de una celda de corrosión es debida a la polarización por activación, polarización por concentración y polarización por resistencia. La suma de todos estos elementos de resistencia a través de la celda de corrosión determina la corriente resultante para un valor dado de la diferencia del potencial entre el ánodo y cátodo. Aplicando técnicas electroquímicas es posible el control del potencial a niveles deseados para medir la corriente resultante. De manera similar, el potencial puede ser medido en celdas donde la corriente es controlada. La resistencia o

polarización, son elementos que a través de la celda pueden ser medidos y por lo tanto permiten conocer el comportamiento de corrosión y detalles de mecanismo.

Las pruebas electroquímicas son conducidas inicialmente para eliminar tantas variables como sea posible, y es una manera de obtener información más rápida. En corrosión galvánica, las pruebas más comunes consisten en el empleo de técnicas electroquímicas, entre las que destacan:

- Mediciones de Potencial de circuito abierto
- Mediciones de Corriente con resistencia zero.
- Mediciones de Polarización por resistencia
- Mediciones de polarización electroquímica de Tafel.
- Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

Las *mediciones de potencial* son útiles para construir las series galvánicas de metales y aleaciones, las cuales son herramientas muy útiles como aproximación. Sin embargo, también tiene serios inconvenientes ya que los metales y aleaciones que forman películas mostrarán gran variedad de valores de potencial, con respecto al tiempo y por lo tanto son difíciles de posicionar en la serie con exactitud. Otro inconveniente es que no proveen información de la característica de polarización de los metales, por lo que no ayuda para predecir la magnitud del efecto galvánico.

Las *mediciones de la corriente galvánica* entre el par de metales se basan en el uso de un miliamperímetro de cero resistencia (ZRA). La continuidad eléctrica de cero resistencia entre los miembros del par galvánico, es mantenida electrónicamente en el cual el resultado de la corriente es medida. El uso de esta técnica podría tener algunas limitaciones, por ejemplo cuando sea posible que se presente corrosión localizada en el par, pueden ser requeridos periodos largos de inducción antes de que estos efectos se observen, por lo que los periodos de prueba deben ser lo suficientemente largos para tomar en cuenta efectos de corrosión localizada.

Otro inconveniente es que estas mediciones no siempre son propias de la corriente de corrosión actual, porque la corrosión galvánica algebraicamente es la suma de las corrientes de las reacciones anódica y catódica. Se han observado grandes diferencias entre la verdadera velocidad de corrosión calculada por la pérdida de peso y la obtenida por mediciones de electroquímicas.

Las *mediciones de polarización resistencia o activación de Tafel* en un par galvánico proveen información precisa de su comportamiento electroquímico. Las curvas de corriente-potencial para metales galvánicamente conectados en un ambiente particular, pueden ser utilizadas para determinar la magnitud del proceso de corrosión. Una aplicación importante es la predicción de corrosión localizada. Cabe mencionar que la aplicación de un barrido de potencial sobre el sistema metálico en estudio, inducirá un proceso de corrosión acelerada y por ende, la velocidad de corrosión obtenida diferirá de aquella obtenida por técnica gravimétrica.

2.5 Técnicas electroquímicas para medición y análisis de la corrosión galvánica

Para medir los comportamientos, características y velocidades de corrosión se usan diferentes equipos y métodos. La unidad de medida más común de la velocidad de corrosión es en mdd ($\text{mg}/\text{dm}^2 \text{ día}$) o $\text{mm}/\text{año}$. La corriente galvánica de corrosión puede ser expresada como “pérdida de peso” o velocidad de penetración, del material anódico empleando la Ley de Faraday y conversiones que involucran la densidad del metal y el área de exposición del ánodo. Recopilando todos los datos para un experimento dado, se estudia el cambio en la velocidad de la corrosión en el tiempo. Los datos obtenidos también se utilizan para determinar el mecanismo de la corrosión en presencia y ausencia de inhibidores. Es así como se puede optimizar la concentración del inhibidor para un ambiente dado de corrosión.

2.5.1 Medición del potencial de corrosión de una celda electroquímica.

El potencial electroquímico es la derivada parcial de la energía libre electroquímica total de un componente con respecto al número de moles de este componente donde todos los factores se mantienen constantes. Es análogo al potencial químico de un componente salvo que

incluye una componente eléctrica así como contribuciones químicas a la energía libre. También se toma como el potencial de un electrodo en un electrolito concerniente a un electrodo de referencia.

La medición del potencial de un electrodo de trabajo es un aspecto importante en los estudios de corrosión y su prevención. Este es incluido en la determinación de una velocidad de corrosión de metales y aleaciones en varios ambientes de interés y el control del potencial en protección catódica y anódica. Una de las características más importantes de la interfaz electrificada entre el electrodo y el electrolito en la corrosión acuosa de metales, es la existencia de una diferencia de potencial a través de la doble capa. El potencial de electrodo es uno de los parámetros más importantes de la termodinámica y de la cinética de la corrosión.

El potencial de un electrodo puede ser determinado por la medición del voltaje de una celda electroquímica entre el electrodo de trabajo y un electrodo de potencial constante, llamado electrodo de referencia. El potencial de electrodo no incluye ninguna pérdida de la resistencia en el potencial ni en la solución o del circuito externo. Representa el trabajo reversible para mover una unidad de carga desde la superficie del electrodo a través de la solución al electrodo de referencia.

Muchos errores y problemas pueden ser evitados cuidando la selección del mejor electrodo de referencia para un caso específico y por el conocimiento de los principios electroquímicos que controlan las mediciones de los potenciales para obtener mediciones significativas.

Un electrodo de referencia, una vez seleccionado, debe ser propiamente utilizado, tomando en cuenta la estabilidad de su potencial y el problema de la caída de resistencia (IR). Cada electrodo tiene su valor de potencial característico que se utiliza para convertir los valores potenciales medidos con respecto a esta referencia en los valores expresados con respecto a otras referencias.

Bottom of Form

Características de selección de electrodo de referencia. Un buen electrodo de referencia debe alcanzar su potencial rápidamente, ser reproducible, y permanecer estable con el tiempo, se debe tener prácticamente una interfaz de metal-solución no polarizable, esto es, su potencial no debe ser significativo del valor del equilibrio sobre el pasaje de la pequeña corriente que cruza con la interfaz.

El electrodo de referencia que arbitrariamente se escoge para establecer una escala de potencial universal es el electrodo normal de hidrógeno (EEH). Consiste en un alambre de platino negro o una hoja platinada sumergida en una solución acuosa de la actividad 1 de protones saturada con gas hidrógeno con una fugacidad de un bar de presión (14.5 psia). La reacción de la media celda es $H^+_{(aq)} + 2e^- \leftrightarrow H_{2(g)}$. Cualquier electrodo de hidrógeno reversible no estándar con actividad de H^+ y fugacidad de H_2 bien controlada, se puede utilizar como referencia. El potencial del equilibrio (E_{eq}) de un electrodo de hidrógeno reversible no estándar contra EEH es dado por la ecuación de Nernst:

$$E_{eq(H^+/H_2)} = E^\circ_{(H^+/H_2)} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{\sqrt{f_{H_2}}} \quad (1)$$

Donde R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta y F es la constante de Faraday, a_{H^+} es la actividad de protones en la solución, y f es la fugacidad del hidrógeno cerca del electrodo. El potencial de electrodo estándar de hidrógeno (EEH) es por convención igual a cero.

El electrodo de hidrógeno, tiene sus desventajas en condiciones reales: el electrolito debe ser preparado con exactitud conociendo la actividad de protones, el gas hidrógeno debe ser purificado, particularmente exento de oxígeno; además el electrodo platinado debe ser frecuentemente replatinado porque fácilmente puede contaminarse por la adsorción de impurezas presentes en la solución, lo que previene el establecimiento del potencial de equilibrio. Por estas razones, las mediciones prácticas de corrosión usualmente no se desarrollan con el EEH, si no con electrodos de referencia secundarios que son más fáciles de construir y manejar, menos sensibles a las impurezas y de potencial muy estable y bien conocido con respecto al EEH.

Un electrodo comúnmente utilizado, entre otros, es el de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl), el cual consiste de lo siguiente:

$$E^{\circ}_{(Ag, Cl / AgCl/Ag)} = E^{\circ}_{(Ag+/Ag)} + \ln K_s(AgCl) \quad \text{a } 25^{\circ}\text{C}, \quad (2)$$

Porque, $E^{\circ}_{Ag+/Ag} = 0.800 \text{ V/EEH}$ y $K_s(AgCl) = 1.78 \times 10^{-10}$, $E^{\circ}_{(Ag+, Cl^- / AgCl/Ag)} = +0.222 \text{ V/SHE}$. (3)

De acuerdo a la ecuación de Nerst y el potencial de este electrodo de referencia depende de la actividad del anión en la solución (Cl^-), y esta actividad es controlada por la adición de una sal soluble de este anión (KCl). Si una solución de KCl de concentración de 1 mol/L es usada (donde $a_{Cl^-} < 1$), el potencial de equilibrio del electrodo Ag/AgCl toma el valor de +0.237 V/EEH a 25°C. En una solución saturada de KCl (donde $a_{Cl^-} < 1$), este es +0.198 V/EEH. La Figura 2.16 muestra un electrodo típico de Ag/AgCl y un calomelano. El recubrimiento de AgCl es hecho por anodización del cable de plata en una solución que contiene cloruro. Este electrodo es fácilmente de construir y puede ser colocado directamente dentro de la celda electroquímica.

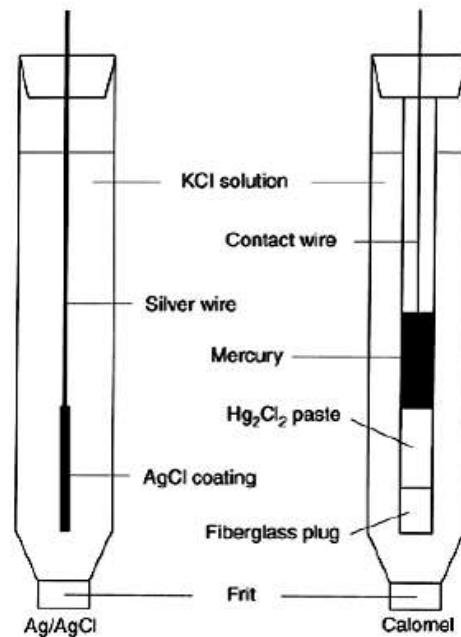


Figura 2.16. Esquemático descriptivo de los electrodos de referencia plata/cloruro de plata y calomelano.

Como vimos anteriormente, el potencial de un metal que se corroe es muy útil en los estudios de corrosión se puede obtener fácilmente en el laboratorio y en condiciones de

campo la diferencia de potencial existente entre el metal sumergido en un medio corrosivo y un electrodo de referencia apropiado. La medición de la diferencia de potencial entre el metal que se corroe y el electrodo de referencia se lleva a cabo con la ayuda de un potenciómetro, como se muestra en la Figura 2.17:

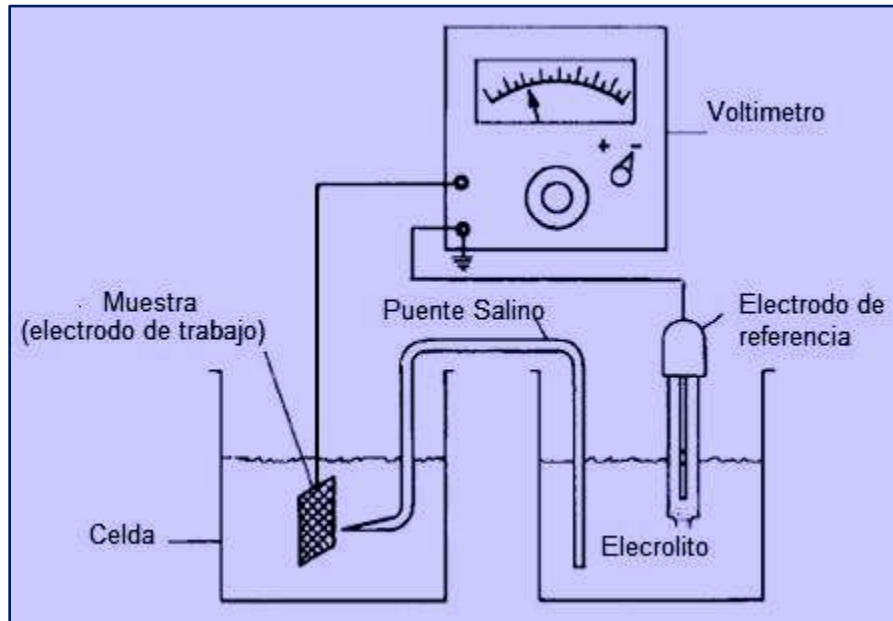


Figura 2.17 Medición experimental del potencial de corrosión. ASTM G3-72, 2004

Al medir y reportar los potenciales de corrosión es necesario indicar la magnitud y el signo de voltaje obtenido. La magnitud y el signo del potencial de corrosión son una función del metal, la composición del electrolito, la temperatura y la agitación del medio [23].

2.5.2 Medición de corriente galvánica.

Como se mencionó anteriormente, los procesos electroquímicos requieren de un ánodo y un cátodo en contacto eléctrico y de un camino de conducción de aniones a través de un electrolito. El flujo de electrones entre las áreas anódicas y catódicas cuantifica la velocidad de reacciones de reducción y oxidación. Cuando los ánodos son físicamente separados de los cátodos, la corriente puede ser medida por el reemplazo directo del contacto eléctrico con un amperímetro de cero-resistencia (ZRA). La conversión de la velocidad de reacción por unidad de área, J , de unidades de $\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ a unidades de densidad de corriente eléctrica (A/cm^2), de acuerdo con la constante de Farady F y el número de electrones transferidos para completar la reacción electroquímica en un tiempo determinado:

$$i = I/A = nFJ \quad (4)$$

i = Corriente resultante de la reacción electroquímica sobre área del electrodo (muestra).

n = es el numero de electrones transferidos (equivalente/mol),

F = es la constante de Farady (96,484.6 Coulombs/mol.)

A = es el área del electrodo

2.5.3 Curvas de polarización

Una información más completa de la velocidad de corrosión galvánica puede ser obtenida investigando el comportamiento de polarización de los materiales involucrados. El objetivo es obtener un buen indicador de la cantidad de corriente requerida para mantener cada material a un potencial dado. Porque todos los materiales en un sistema galvánico deben estar al mismo potencial en sistemas con baja resistividad en la solución, tal como el agua de mar, y porque la suma de todos los flujos de corriente entre los materiales debe ser igual a cero, por la Ley de Kirchoff's, el potencial del par de los materiales y del flujo de todas las corrientes galvánicas puede ser determinado únicamente para el sistema en particular. La ley de Faraday puede ser entonces usada para relacionar la velocidad de corrosión a la corriente galvánica si el potencial resultante del material anódico, se encuentra lejos de su potencial de corrosión, ó la velocidad de corrosión puede ser encontrada como una función del potencial, por mediciones independientes.

Las curvas de polarización potenciodinamicas son generadas por la conexión del espécimen de interés al escaneo de un potenciostato. En modo galvanostático el equipo aplica la corriente necesaria entre el espécimen o electrodo de trabajo y un contraelectrodo para mantener el electrodo de trabajo a un potencial dado contra el electrodo de referencia de media celda, ubicado cerca de la muestra. La corriente requerida es trazada como una función del potencial sobre un rango que comienza en el potencial de corrosión y procede en la dirección (anódica o catódica) requerida por el material. Tales curvas podrían ser generadas para cada metal del par galvánico. La velocidad de barrido para el potencial, debe ser elegida,

de tal manera que proporcione el tiempo suficiente que permita completar la carga eléctrica de la interface.

La polarización potenciodinámica es particularmente efectiva para materiales que su comportamiento de polarización es independiente del tiempo. Es rápido, relativamente fácil y da una razonable predicción cuantitativa de la velocidad de corrosión en diferentes sistemas. Las técnicas potencioestáticas se prefieren para la polarización dependiente del tiempo.

Los procesos de comportamiento de polarización para la predicción de corrosión galvánica, se pueden ejemplificar en un sistema de acero-cobre. El acero tiene el potencial de corrosión más negativo y por lo tanto sufrirá el aumento de corrosión sobre su superficie si se encuentra en contacto con el cobre, pero la cantidad o magnitud de corrosión puede ser predicha de las curvas de polarización. Si la polarización de cada material es trazada como un valor absoluto del logaritmo de la densidad de corriente contra el potencial y si el eje de la densidad de corriente de cada una de estas curvas es multiplicado por el área de la superficie expuesta al electrolito (en su aplicación de servicio) el resultado será una grafica del total de la corriente anódica del acero y el total de la corriente catódica del cobre, como una función del potencial tal como se muestra en la Figura 2.18.

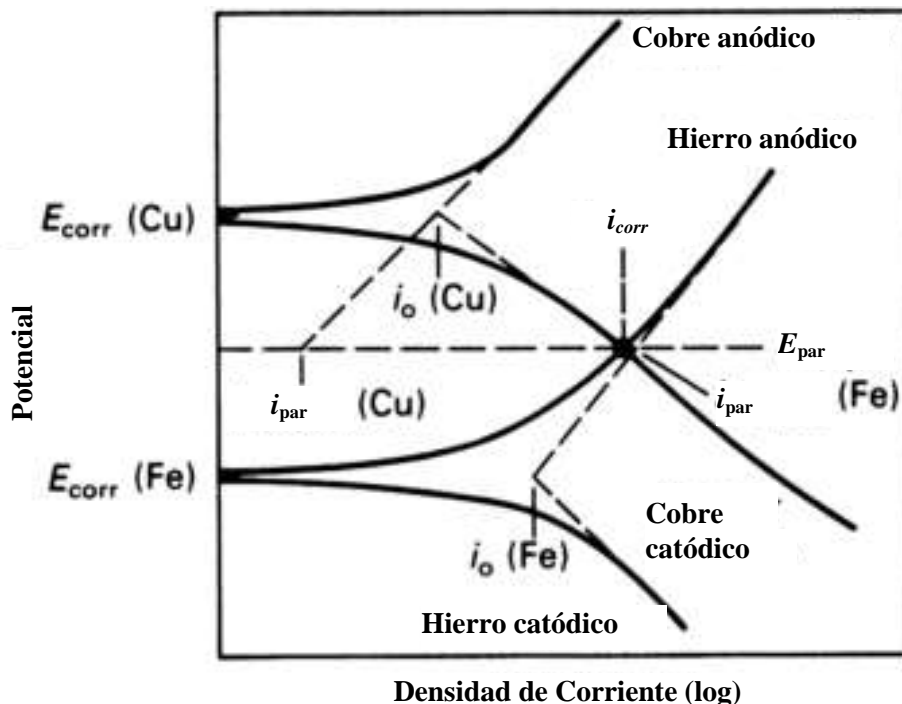


Figura 2.18. Predicción del potencial del par y la corriente galvánica de los diagramas de polarización i , corriente i_0 , corriente de intercambio; E_{corr} Potencial de Corrosión.

Cuando los dos metales son conectados eléctricamente la corriente anódica del acero debe ser igual a la reducción del cobre, esto es, la suma algebraica de las corrientes anódica y catódica debe ser igual a cero. Si las curvas de polarización para los dos metales normalizadas para una área específica, son graficadas juntas, el valor de corriente se satisface donde las dos curvas se interceptan. Este punto de intersección permite la predicción del potencial del par metálico y el flujo de la corriente galvánica. Este procedimiento funciona si no hay una resistencia significativa del electrolito entre los dos metales, de otra manera, esta resistencia debe ser tomada en cuenta.

El seguimiento y medición de esta corriente provee datos para evaluar no solamente las tendencias termodinámicas para la corrosión o la pérdida de masa del metal registrado después de la prueba, sino también la cinética del proceso de corrosión.

Los procesos típicos de corrosión ocurren bajo condiciones abiertas o libres, que involucran por lo menos una reacción anódica y una catódica. La termodinámica dicta las circunstancias donde estas reacciones procederán de manera espontánea. Por otro lado, la corriente medida durante un experimento de polarización, i_{app} , involucra un proceso de oxidación y reducción controlada por transferencia de carga.

$$i_{app} = i_{corr} \left[e^{\frac{\alpha_a F (E - E_{corr})}{RT}} - e^{\frac{-\alpha_c F (E - E_{corr})}{RT}} \right] \quad (5)$$

Donde i_{corr} es densidad de corriente, E es el potencial aplicado, R es la constante de los gases, T es la temperatura, y α es el coeficiente de transferencia de carga.

El potencial de corrosión E_{corr} , es cinética y termodinámicamente determinado por el potencial "mixto" dado por la intersección antes mencionada para el comportamiento de las velocidades de reacción anódica y catódica.

A E_{corr} , $i_{\text{ox}} = i_{\text{red}}$, e i_{corr} es descrito por la magnitud de i_{ox} a E_{corr} como se muestra en la figura 2.19:

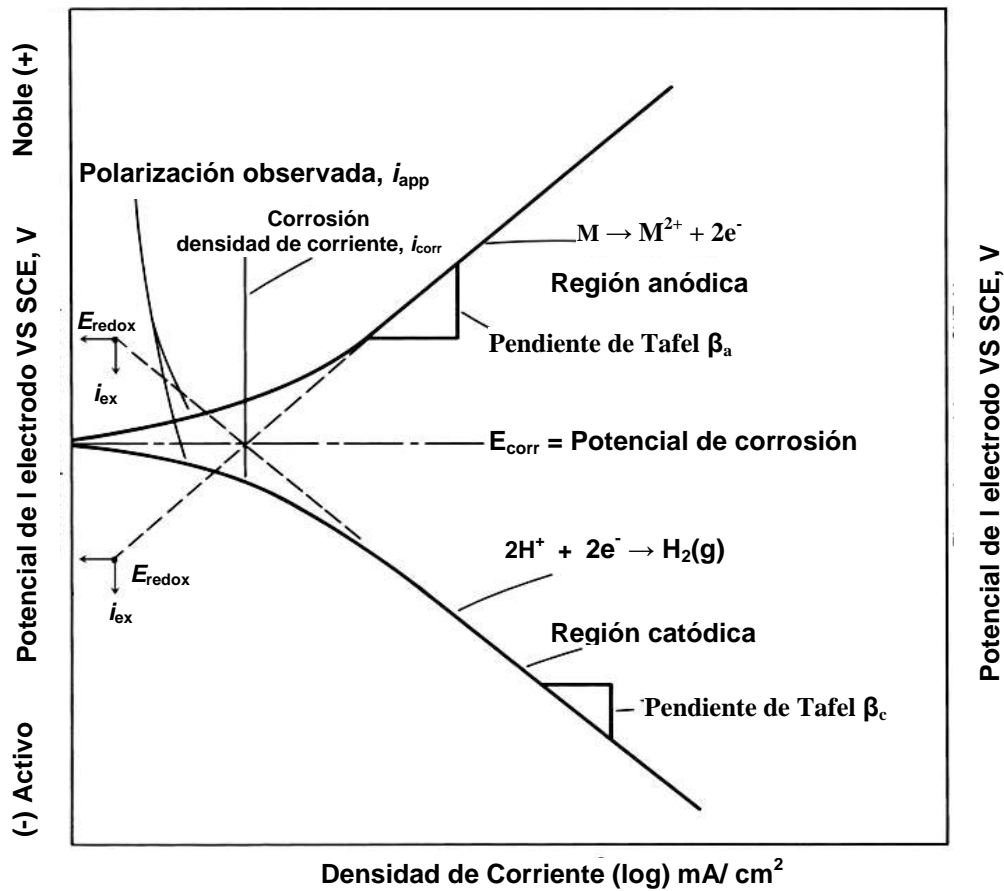


Figura 2.19 Aplicación de la teoría del potencial mixto, muestra la relación potencial-corriente para un sistema de corrosión que consiste de una reacción catódica y reacción anódica de transferencia de carga controlada. β_c y β_a son las pendientes de Tafel [25].

La corrosión en circuito abierto ocurre en la ausencia de la aplicación de potencial y la oxidación del metal y la reducción de alguna especie de la solución ocurre, simultáneamente a la interface = metal / electrolito descrito por la ecuación 5. Bajo estas circunstancias la medición neta de la densidad de corriente, i_{app} , es cero. De cualquier forma, una velocidad finita de corrosión definida por i_{corr} ocurre en sitios anódicos locales sobre la superficie del metal, como lo indica la Figura 2.19. Cuando el potencial de corrosión E_{corr} , es desplazado al potencial que es diferente del potencial del electrodo reversible (E_{redox}) de cualquier otro metal corroído o las especies en la solución que son catódicamente reducidas, la oxidación de reactantes catódicos o la reducción de cualquier ión metálico es despreciable o se puede omitir. Porque la magnitud de i_{ox} a E_{corr} es la cantidad de interés en el sistema de corrosión.

Este parámetro debe ser determinado independientemente de la velocidad de reacción de oxidación de otros reactantes adsorbidos o disueltos [23].

La información obtenida en un experimento de polarización es i_{app} como función del potencial, E , como se muestra por la línea sólida y gruesa en la Figura 2.19. Donde $i_{app} = i_{ox} - i_{red}$. Para obtener i_{app} como función de E , el potencial aplicado entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo es controlado y sujeto a un barrido de potencial a velocidad constante (potenciodinámica). También se pueden aplicar pulsos puntuales para lograr incrementos a una cantidad fija en una o varias ocasiones (Potenciostático).

La corriente aplicada i_{app} es medida y normalizada con respecto al área de la superficie (i.e., $i_{app} = I_{app}/A$). La i_{app} es aplicada también entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo bajo control galvanostático y el resultado del potencial entre el electrodo de trabajo y electrodo de referencia puede ser monitoreado. Varios estándares de la ASTM discuten métodos para el desempeño de estos experimentos, donde se puede aproximar la i_{corr} de la información experimental.

Conversión de velocidades de corrosión a pérdidas de masa y velocidad de penetración. La determinación de i_{ox} a potencial de circuito abierto u otro potencial de interés donde $i_{ox} / A = i_{ox}$ (area), en un periodo conocido de tiempo, nos conduce a la determinación de la pérdida de masa:

$$M = \frac{i_{ox} t (AW)}{nF} \quad (6)$$

Donde M es la pérdida de masa (g), $i_{ox}t$ es el producto de corriente y el tiempo (coulomb) y AW es el peso atómico de la especie electroactiva, (g/mol) Esta relación es conocida como la Primera Ley de Farady. El arreglo de la ecuación 6 conduce directamente a la determinación de la velocidad de penetración de corrosión (aplicable solamente cuando i_{ox} , $\mu A/cm^2$, es distribuido uniformemente sobre la superficie completa de exposición al medio o donde el área corroída por actividad localizada A , es conocida), como sigue:

$$CR = \frac{K_1 i_{ox} (EW)}{\rho} \quad (7)$$

Donde CR es la velocidad de penetración de corrosión (en mm/y, EW , es el peso equivalente y ρ la densidad del metal o aleación. La constante $K_1 = 3.27 \times 10^{-3}$ cuando i_{ox} es expresado como $\mu A/cm^2$. K_1 tiene unidades $mm \ g \ \mu A^{-1} \ cm^{-1} \ yr^{-1}$ cuando CR está en mm/y. El estándar ASTM G 102, proporciona otros valores para esta constante cuando CR es expresado en otras unidades.

Existen expresiones para el cálculo de velocidad de pérdida de peso por unidad de área, MR , disponibles, a partir de parámetros electroquímicos:

$$MR = K_2 i_{ox} (EW) \quad (8)$$

donde $K_2 = 8.954 \times 10^{-3} \ g \cdot cm^2 \ \mu A^{-1} \cdot m^{-2} \ d$ cuando MR es expresado como $g/m^2 \cdot dia$. En el caso de aleaciones, el peso equivalente podría ser calculado como se indica en la referencia del estándar ASTM G 102.

$$EW = \frac{1}{\sum (nf_i / AW_i)} \quad (9)$$

donde f_i es la fracción de peso de cada componente en la aleación., AW_i es el peso atómico de cada componente (g/mol) y n es el numero de electrones transferidos por oxidación de cada componente bajo las condiciones del proceso de corrosión (equivalentes/mol), para las i componentes en la aleación [23].

2.5.4 Espectroscopia de impedancia electroquímica

La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) es utilizada para evaluar las propiedades de los sistemas de electrodo/electrolito en función de una señal de voltaje de corriente alterna (IE), de baja de frecuencia que es aplicada a un punto fijo de trabajo (E, I) y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. La EIS es una poderosa herramienta que permite cuantificar los tres parámetros que definen un proceso de corrosión:

- a) Velocidad de corrosión a través de resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) en $\Omega \text{ cm}^2$. utilizando la Ley de Faraday en $\mu\text{m/año}$.
- b) El proceso de transporte de masa (difusión) definido por el parámetro (σ_w) en $\Omega \text{ cm}^2 \text{ S}^{1/2}$.
- c) Capacitancia de la doble capa electroquímica en la interface solución / metal (C_{dl}) en F cm^2 .

La diferencia con la técnica de polarización potenciodinámica es que esta técnica no “acelera” el proceso ya que solo aplica pequeñas señales de voltaje a baja frecuencia sin alterar, en el tiempo normal, la superficie del metal. Este método ha sido ampliamente utilizado para caracterizar la interface solución/metal, y obtener información del tipo de corrosión, reacciones electroquímicas, transporte de masa, procesos de adsorción y desorción y la capacitancia de la región interfacial [40].

El equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial–tiempo y corriente–tiempo, lo que da como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. La relación entre los valores de impedancia y frecuencia se denominan espectros de impedancia, los cuales pueden ser analizados mediante circuitos eléctricos cuyos elementos son: resistencia, capacitancia, inductancia, etc, éstos pueden ser combinados de tal manera que reproduzcan espectros de impedancia medidos, los cuales son llamados “Circuitos eléctricos equivalentes”. La impedancia es la medida de la habilidad de un circuito a resistir el flujo de la corriente eléctrica pero a diferencia de la resistencia depende de la frecuencia. La impedancia es un término que describe la resistencia eléctrica (R) utilizando circuitos de corriente alterna (AC).

En el caso de una señal alterna (variación con respecto al tiempo) la expresión equivalente es:

$$E(t) = I(t)Z \quad (10),$$

Donde: Z es la impedancia del circuito en ohms (Ω)

Para comprender la teoría que soporta la técnica de EIS es conveniente describir a la corriente y al voltaje como vectores giratorios que pueden ser representados en un plano complejo o “Diagrama de Argand”. Un voltaje sinusoidal puede ser representado:

$$E = - \Delta E \text{ sen } \omega t \quad (11)$$

Donde E es el valor instantáneo del potencial, ΔE es la amplitud máxima y ω es la frecuencia angular, relacionada a la frecuencia f de acuerdo a: $\omega = 2\pi f$ (Figura 2.20 derecha)

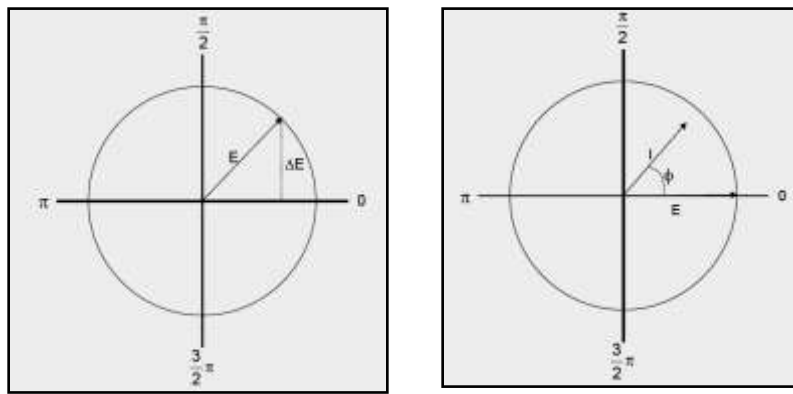


Figura 2.20 Diagrama del vector correspondiente al potencial al alterno de la ecuación.

Comúnmente la corriente (I) asociada a una potencial sinusoidal, de la misma frecuencia (ω) pero de amplitud y fase diferente a la del potencial, se representa:

$$I = \Delta I \text{ sen } (\omega t + \Phi) \quad (12) \quad (\text{ver figura 2.19 izquierda})$$

En un sistema lineal, la señal de respuesta I(t) está desfasada con cierto ángulo de fase ϕ y tiene diferente amplitud, I_0 :

$I(t) = I_0 \cos (\omega t - \phi)$ (13), como el ángulo de fase es positivo se dice que la corriente está desfasada.

En términos matemáticos los componentes real e imaginario del vector E y vector I, pueden representarse en un diagrama de Argand, con el eje de las abscisas correspondiente al componente real y el eje de las ordenadas correspondiente al componente imaginario.

La Figura 2.21 muestra la representación de los vectores E y I para un circuito puramente resistivo y para un circuito con una capacitancia reactiva.

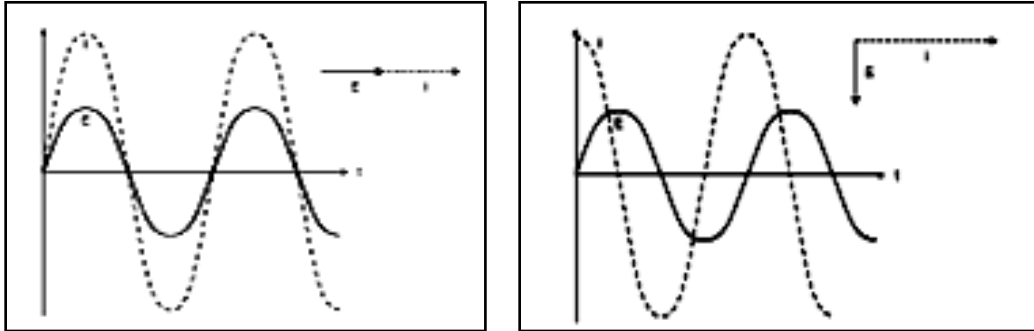


Figura 2.21. Izquierda, representación de Corriente I y Potencial E, con el tiempo t, para un sistema resistivo puro con ángulo de fase $\phi = 0$. Derecha, es la representación grafica de Corriente y Potencial con el tiempo para una relación entre corriente y potencial en un circuito con una reactancia capacitiva de ángulo de fase $\phi = 90^\circ$.

La impedancia puede representarse como la suma de una parte real y una parte imaginaria

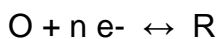
$$Z = R + jX \quad (14)$$

R es la parte resistiva o real de la impedancia

jX es la parte reactiva o reactancia de la impedancia

La reactancia puede ser capacitiva o inductiva

a) *Impedancia de una reacción simple de transferencia de carga.* En una reacción rápida con potencial de equilibrio E_0 y corriente neta cero, bajo una excitación alterna de una baja amplitud menor a 5mV, la corriente neta sigue siendo igual a cero y la relación entre la corriente y el potencial puede considerarse lineal:



Para evaluar la respuesta de excitación alterna, se requieren las velocidades de reacción o la densidad de corriente de intercambio (I), el cual es un dato que se puede obtener a partir de ensayos de EIS. Otros datos que se requieren son las velocidades de difusión de las especies O y R, cerca del electrodo de trabajo, en función del tiempo durante el ciclo alterno. Cuando la señal alterna se aplica, se crea una capa de difusión que depende del tiempo. Debido a que la corriente neta que circula en el sistema es cero, el estado estacionario se alcanza después de unos cuantos ciclos [32].

b) Elementos de circuitos eléctricos y electroquímicos de un sistema para estudio en EIS. Los datos EIS son analizados ajustando el modelo del circuito equivalente, comúnmente resistencia, capacitancia e inductancia para explicar el comportamiento electroquímico y/o mecanismo de reacciones durante el proceso (Tabla 6).

Tabla 6. Comparativo de componentes de un sistema electroquímico.

Componente	I vs E	Impedancia
R (Resistencia)	$E = IR$	R
L (Inductancia)	$E = L \frac{di}{dt}$	$j\omega L$
C (Capacitancia)	$I = C \frac{dE}{dT}$	$1/j\omega C$

Los elementos que componen el sistema para el estudio de EIS, son los siguientes:

- Resistencia del electrolito (R_{sol})
- Capacitancia de la doble capa (C_{dl})
- Resistencia de transferencia de carga (R_{ct})
- Impedancia de Warburg (W)
- Resistencia a la polarización
- Capacitancia de la película (C_c)
- Elemento de fase constante (CPE)

Resistencia del electrolito (R_{sol}). En una celda electroquímica existe también una resistencia eléctrica, asociada a la resistencia del electrolito, entre el punto en el cual se mide el potencial y el electrodo de trabajo. Esta resistencia también se hará manifiesta en impedancia

total del sistema. La resistencia del electrolito es afectada por la concentración y tipo de iones, temperatura, y geometría del área por la cual la corriente pasa. Y se expresa así:

$$R_{sol} = l/kA \quad (15)$$

Capacitancia de la doble capa. (C_d). Todos los electrodos muestran una capacitancia denominada Capacitancia de la doble capa, cuya capa se ubica en la interface que existe entre el electrolito y el electrodo. Esta capacitancia es independiente de reacciones faradáicas. La carga en el electrodo está separada de la carga de los iones, la separación es muy pequeña del orden de angstroms (Å). Esta capacitancia depende del potencial del electrodo, temperatura, concentración iónica, capa de óxidos, tipo de iones, rugosidad e impurezas adsorbidas.

Resistencia de transferencia de carga (R_{ct}). Es un parámetro que está determinado por la corriente de intercambio I_0 y por lo tanto, por las velocidades de reacción de oxidación y reducción, que a su vez son afectadas por la temperatura, tipo de reacción, concentración de los productos y el potencial. Cuando el sobrepotencial es muy pequeño y el sistema electroquímico está en equilibrio, la expresión para la resistencia a la transferencia de carga es:

$$R_{ct} = \frac{RT}{nF I_0} \quad (16)$$

Impedancia de Warburg (W). Si el valor I_0 es muy grande entonces $R_{ct} \rightarrow 0$, y será muy difícil de medir, de tal manera que solo la impedancia de Warburg (Z_w) puede ser observada. La magnitud de Z_w está dada por:

$$|Z_w| = \left[\left(\frac{\sigma}{\omega^{1/2}} \right)^2 + \left(\frac{\sigma}{\omega^{1/2}} \right)^2 \right]^{1/2} = \left(\frac{2}{\omega} \right)^{1/2} \sigma \quad (17)$$

Tanto el componente real Z , como el complejo Z_w , son iguales, esta impedancia se caracteriza por un ángulo de fase constante $\pi/4$ (45°), independiente de la frecuencia. La difusión de las especies del electrolito al electrodo de trabajo genera respuestas distintivas en

el espectro EIS, esta difusión es representada por la impedancia de Warburg en el espectro. El reconocimiento e interpretación en los tipos de espectros de impedancia (Nyquist y Bode, los cuales se estudiarán más adelante) son de suma importancia para determinar el mecanismo de transporte de las especies químicas y el comportamiento electroquímico del sistema. En el diagrama de Nyquist la impedancia de Warburg aparece como una línea de pendiente 1, y en el diagrama de Bode la impedancia de Warburg tiene como ángulo de fase 45°.

Resistencia a la polarización R_p . El potencial de un electrodo es forzado a alejarse de su valor en circuito abierto, que se refiere a la polarización de un electrodo. Cuando el electrodo está polarizado, puede causar que la corriente fluya por medio de reacciones electroquímicas que pueden ocurrir en la superficie del electrodo. La cantidad de corriente es controlada por la velocidad de las reacciones y la difusión de los reactantes hacia y lejos del electrodo.

Capacitancia de la película (C_c). Cuando dos planos están separados por un medio no conductor se da origen un capacitor el cual depende en la distancia entre planos, áreas y permisividad eléctrica. Su expresión es:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{D} \quad (18)$$

Elemento de fase constante (CPE). Es una expresión matemática que representa varios elementos eléctricos: $Z_{CPE} = Z_o (j\omega)^{-n}$ donde n puede tener los valores de 0, 1, 0.5 y -1 que corresponden a resistencia, capacitor, elemento warburg e inductor, respectivamente. Su finalidad es ajustar espectros de EIS con precisión a un circuito eléctrico equivalente.

Diagramas de Nyquist y Bode. Estos dos métodos de describir los datos de impedancia son la base de dos formas de representación gráfica Nyquist y Bode.

Existen dos maneras de reportar los datos de EIS:

- a) Módulo de Impedancia $|Z|$ y ángulo de fase (Φ).
- b) Componente real de la impedancia total (Z') y componente imaginaria de la impedancia total (Z'').

Diagrama Nyquist: Se representa por Z' vs Z'' . Diagrama de componente real e imaginario de Z para un circuito que contiene un capacitor y un resistor en paralelo. (Por ejemplo: una capa con carga en una interface) (Figura 2.22) [34].

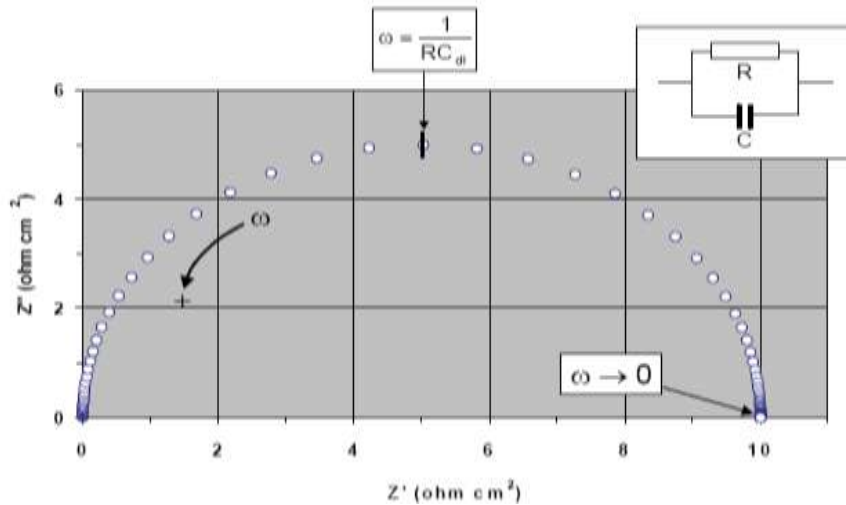


Figura 2.22. Diagrama Nyquist. Componente real (Z') e imaginario (Z'') de la impedancia total (Z) para un circuito en paralelo, resistencia (R) - Capacitancia (C), que considera la resistencia de la solución (R_{sol}) a diferentes frecuencias ($R_{sol}=1$ ohm, $R_{sol}=10$ ohm, $C=0.0001$ F cm^2 , f máxima = 10^5 Hz, f mínima = 10^{-2} Hz). La flecha indica la dirección en la cual aumenta la frecuencia.

Diagrama de Bode: Son representaciones de parámetros de impedancia contra frecuencia, los más comunes son: $\log_{10} F$ vs $\log|Z|$ y $\log_{10} F$ vs Φ . (Figura 2.23)

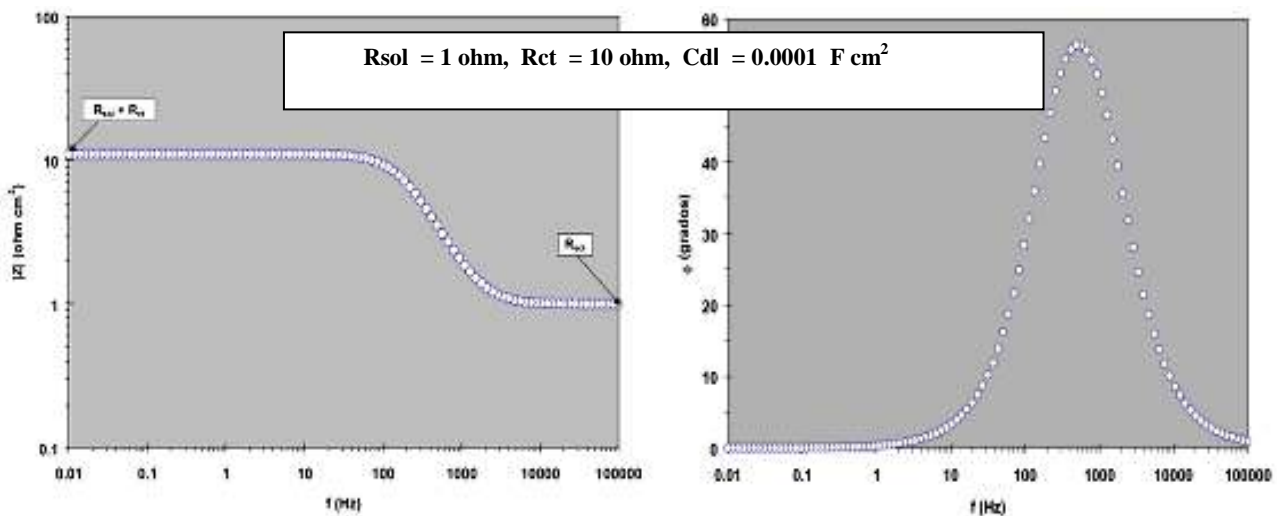


Figura 2.23. Diagrama de Bode. El grafico de la izquierda (Bode: $|Z|$ vs f) corresponde a la impedancia de circuito serie – paralelos a diferentes frecuencias que considera R_{ct} y C_{dl} y R_{sol} . El grafico de la derecha (Bode: ángulo de fase (Φ) vs f) corresponde a la impedancia de circuito serie – paralelos a diferentes frecuencias, que considera R_{ct} y C_{dl} y R_{sol} .

El análisis de datos se realiza mediante la interpretación de los espectros y cálculos referentes a la información que nos proporcionan, ajustando los datos obtenidos, a la respuesta de circuitos eléctricos equivalentes.

c) *Circuitos eléctricos equivalentes para sistemas en corrosión.* Es una combinación de elementos pasivos (Resistencia, capacitancia, inductor y otras formas de impedancias distribuidas) que dan la misma respuesta a toda frecuencia, de una celda de corrosión. Al ajustar los datos experimentales a un circuito equivalente eléctrico, se obtiene valores de parámetros eléctricos utilizados que permiten calcular la velocidad y conocer acerca de los mecanismos de corrosión. Una desventaja de la técnica de EIS, es que su análisis puede ser muy complejo y varias propuestas de circuitos equivalentes pueden formar un mismo espectro. Básicamente, los circuitos equivalentes se pueden clasificar en tres: capacitivo, inductivo y mixto.

Recubrimiento puramente capacitivo (recubrimiento perfecto). Un metal recubierto sin daño generalmente tiene una alta impedancia (Figura 2.24). El circuito equivalente junto con el diagrama de Nyquist (incluye la resistencia de la solución electrolítica) es:

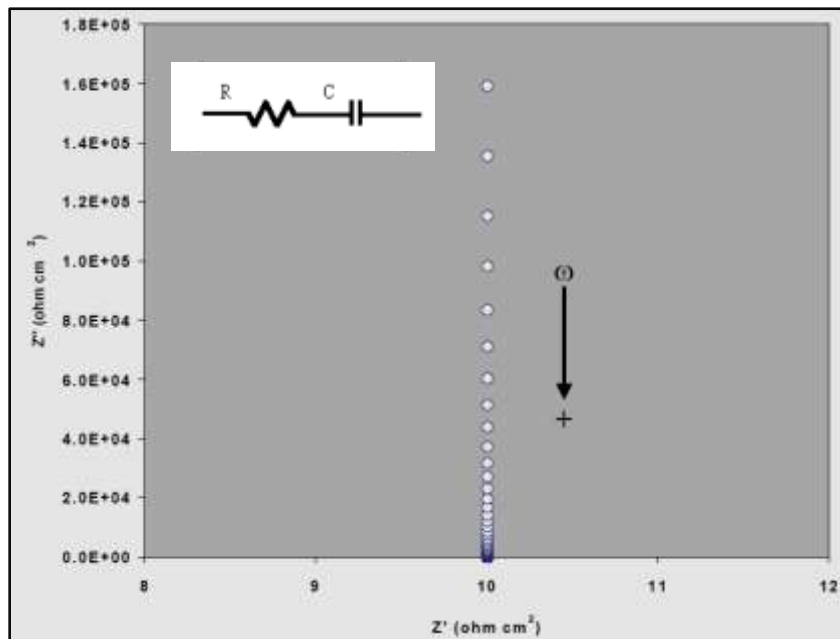
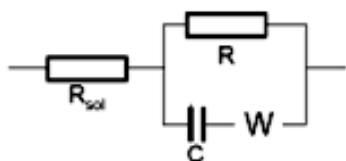


Figura 2.24 Espectro en diagrama de Nyquist de un recubrimiento perfecto, donde no hay transferencia de carga. (Ideal).

Circuito Randles. Es un circuito eléctrico equivalente de una reacción electroquímica simple.



En este circuito, la R_{ct} se encuentra en serie con la impedancia de Warburg. El diagrama de Nyquist de la Figura 2.25, es una representación más real, de una reacción donde existe un proceso de transferencia de carga. Incluye la resistencia de la solución, capacitancia de la doble capa y resistencia a la transferencia de carga o polarización.

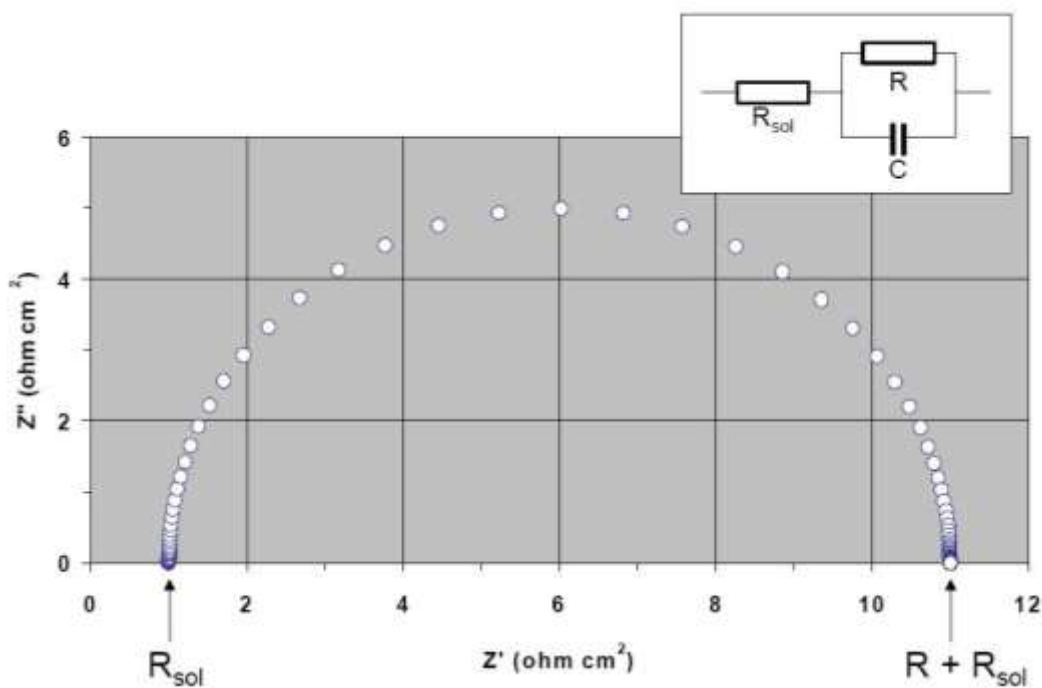


Figura 2.25. Componente Real (Z') e imaginario (Z'') de la impedancia total (Z), para un circuito en paralelo resistencia (R) –Capacitancia (C) que considera la resistencia de la solución (R_{sol}) a diferentes frecuencias. La flecha indica la dirección de aumento de frecuencia.

Mixto: Transferencia de Carga y Difusión. En el diagrama de la figura 2.26 aparece en la región controlada por transferencia de carga (semicírculo), y la región controlada por difusión (región lineal). En este caso, R_{CT} puede ser calculada extrapolando los puntos experimentales sobre el semicírculo hasta la intersección con el eje Z' .

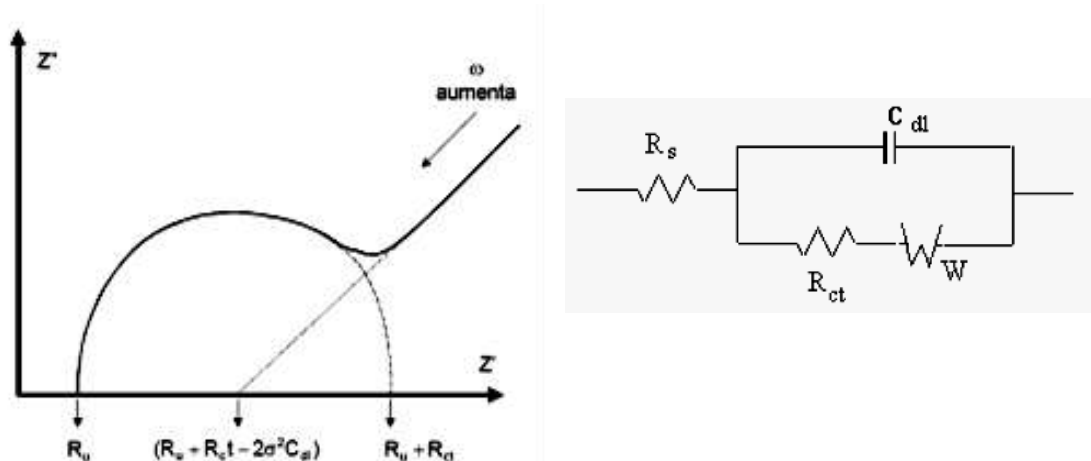


Figura 2.26. Representación de un modelo mixto, en diagrama de Nyquist.

En un sistema real, dentro de un rango realista de frecuencias (de 0.01 a 10^4 Hz), pueden mostrar solo la región controlada por transferencia de carga o la región controlada por difusión. En la Figura 2.27 se muestra la impedancia obtenida en diagrama de Nyquist para un electrodo de acero inoxidable (316) inmerso en un electrolito de $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ a 65°C , donde se puede observar claramente la parte lineal, correspondiente al proceso de difusión, no el semicírculo a altas frecuencias.

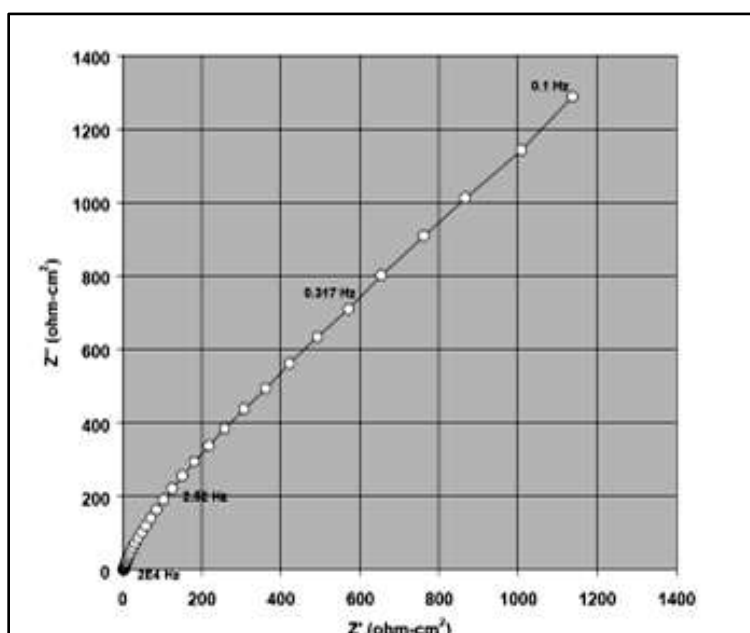


Figura 2.27 Diagrama de impedancia de un electrodo de acero 316, en $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ a 65°C .

Una de las aplicaciones de EIS es el estudio de mecanismo de inhibición de corrosión. Los cambios rápidos de R_p debido al decrecimiento de la velocidad de corrosión y la capacitancia del electrodo debido a la adsorción de las moléculas del inhibidor, puede ser utilizado para determinar la eficiencia de inhibición de corrosión, el grado de recubrimiento de la película del inhibidor. Los cambios en el mecanismo de corrosión pueden ser detectados por cambios en las características en el espectro de impedancia, identificación de zonas donde el proceso es controlado por transferencia de carga y zonas donde es controlado por difusión [34].

2.6 Prevención de la corrosión galvánica

El concepto básico de la mayoría de los métodos de protección contra la corrosión es remover uno o más de los componentes de la celda donde la corrosión esta ocurriendo, con la finalidad de que el material de interés no se corra.

La corrosión puede ser controlada o prevenida por métodos muy diferentes, como los que se muestran en la figura 2.28. Desde un punto de vista industrial, los aspectos económicos de la situación son normalmente los decisivos respecto al método a elegir. En las situaciones prácticas más importantes, la degradación no puede ser totalmente eliminada, pero al menos puede ser controlada, consiguiendo la vida en servicio prevista.

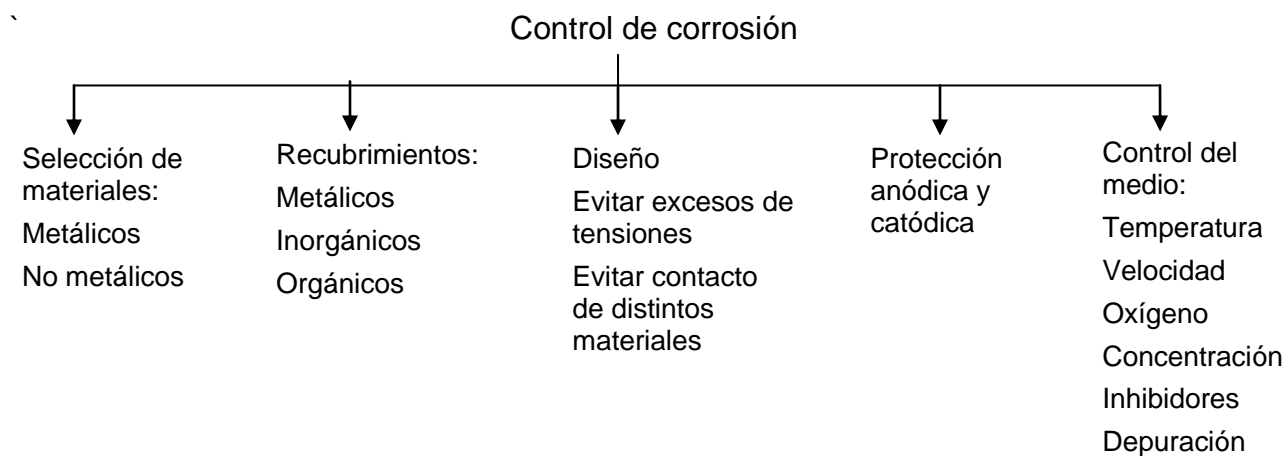


Figura 2.28 Diagrama de métodos para el control de la corrosión

En el caso de la corrosión galvánica existen un número de procedimientos o prácticas que pueden ser usadas para combatirla o minimizarla ya sea en forma aislada o combinada. Los métodos de prevención, se basan en el conocimiento del mecanismo de la corrosión galvánica:

1. Evitando el uso de metales disimilares, siempre que esto sea posible.
2. Si esto no es práctico, tratar de usar metales que estén lo más cercano posible entre sí en la serie galvánica, tomando en cuenta el medio al que estarán expuestos y su comportamiento electroquímico.
3. Es necesario evitar una relación de áreas desfavorables, es decir, bajo ninguna circunstancia conectar una pequeña área anódica a una gran área catódica.
4. Si se utilizan metales diferentes, aislar eléctricamente uno del otro, instalando juntas de aislamiento.
5. Aplicación de recubrimientos para evitar el contacto entre ambos metales, particularmente en el miembro anódico.
6. Utilizar un tercer metal que sea anódico a ambos metales en el contacto galvánico.
7. Si se necesita utilizar metales diferentes, y no pueden ser aislados, las partes anódicas deberán ser diseñadas de manera de poderlas reemplazar fácilmente o construir las de materiales más gruesos para alargar la vida del equipo bajo los efectos de la corrosión.
8. Utilizar *inhibidores de corrosión*.

2.6.1 Inhibidores de corrosión

Un inhibidor es una sustancia química o combinación de sustancias que cuando están presentes en el ambiente previenen o reducen la corrosión sin reaccionar significativamente con los compuestos del ambiente. Los inhibidores de corrosión, son productos que actúan ya sea formando películas sobre la superficie metálica, tales como los molibdatos o fosfatos, o bien entregando sus electrones al medio. Por lo general los inhibidores de este tipo son azoles modificados que actúan sinérgicamente con otros inhibidores tales como nitritos, fosfatos y silicatos. Algunos de ellos son añadidos a alguna formulación de recubrimiento para protección.

La química de los inhibidores no está del todo desarrollada aun. Los inhibidores buscan su mayor uso en ambientes cerrados que tengan buena circulación, por lo que es muy importante tener bien controlada la concentración. Tales condiciones pueden ser conocidas en sistemas de recirculación de agua de enfriamiento, producción de aceite, refinación de aceite, torres de enfriamiento y calderas. Una aplicación importante de los inhibidores es el antifreeze para radiadores automotrices. La aplicación de los inhibidores debe ser revisada con precaución ya que en un momento dado puede inclusive acelerar la corrosión en un sistema. Las reglas, ecuaciones o teorías para la elección y desarrollo de un inhibidor de corrosión o su aplicación, son limitadas. Los inhibidores en los procesos de corrosión pueden actuar por cualquiera de los siguientes mecanismos:

- Incrementan el comportamiento de polarización anódica o catódica (Pendientes de Tafel)
- Reducen el movimiento o difusión de iones en las superficies metálicas.
- Incrementan la resistencia eléctrica de la superficie del metal.
- Formación de películas protectoras sobre la superficie anódica
- La presencia de películas absorbidas
- Formación de precipitados abultados
- La promoción de la pasividad del metal para ser protegido.

Existe una amplia lista de compuestos químicos que exhiben propiedades de inhibición, de los cuales, aunque muy pocos son los que han sido aplicados, debido al costo, la toxicidad, disponibilidad y su relación con el ambiente. Los inhibidores de corrosión han sido clasificados por numerosos autores, algunos, por su grupo funcional, otros por su mecanismo de acción. Los tipos de Inhibidores más comunes se pueden describir:

- Inhibidores Anódicos
- Inhibidores Catódicos
- Inhibidores de precipitación
- Inhibidores mixtos
- Inhibidores de Fase Vapor
- Inhibidores Orgánicos

Inhibidores Anódicos. Funcionan mediante el cubrimiento selectivo de sitios anódicos de superficies metálicas, forzando que éste se encuentre en un rango de pasivación. La adición de un inhibidor anódico en un diagrama de potencial versus logaritmo de la densidad de corriente promueve un cambio en la curva de polarización anódica hacia potenciales mas positivos, con efectos pequeños o ninguno sobre la curva de polarización catódica. El efecto neto, es un incremento en el potencial de corrosión y un decrecimiento en la velocidad de corrosión. Algunos inhibidores anódicos son considerados peligrosos porque en concentraciones insuficientes, pueden acelerar el ataque localizado en sitios desprotegidos. Generalmente, es crítico mantener una concentración definida, para este tipo de inhibidores.

Los típicos inhibidores anódicos incluyen químicos oxidantes como: cromatos, nitritos, nitratos; químicos no oxidantes como fosfatos, tungstenos y molibdatos. Los químicos no oxidantes requieren de la presencia de otras especies oxidantes en el ambiente, para que sean efectivos (por ejemplo el oxígeno). Los inhibidores anódicos pueden actuar:

- a) a través de la formación de películas que ellos mismos forman con los cationes metálicos.
- b) promoviendo la estabilización de óxidos pasivos.
- c) reaccionando con las sustancias potencialmente agresivas.

El inconveniente, generalmente, es que deben utilizarse en concentraciones adecuadas o de lo contrario podrían acelerar la corrosión. El cromato es el más eficiente para el hierro (incorpora óxidos de cromo a la película de óxido de hierro, estabilizándola) pero es muy tóxico. Es un inhibidor considerado menos costoso, y ha sido usado exclusivamente hasta hace unos años en aplicaciones como: sistemas de enfriamiento y recirculación de motores de combustión interna, rectificadores, unidades de refrigeración y torres de enfriamiento. El cromato de sodio, fue utilizado para estas aplicaciones, en concentraciones de 0.04 a 0.1 %. Se utilizan también boratos, benzoatos, molibdatos con efecto similar. Para el aluminio se utilizan fosfatos que bloquean el proceso de disolución en las picaduras por precipitación de fosfatos de aluminio. Se utilizan también acetatos y benzoatos en soluciones de cloruro y también nitratos.

Inhibidores Catódicos. Este tipo de inhibidores suprimen el proceso de corrosión reduciendo la efectividad del proceso catódico en la celda electroquímica de corrosión. Esto sucede por el bloqueo de sitios catódicos por precipitación. Por ejemplo los iones de calcio, magnesio, zinc precipitarán hidróxidos en zonas catódicas, alcalinizando el medio debido a la reacción de reducción a estos sitios. Los inhibidores catódicos, son efectivos, cuando retardan la velocidad de reacción catódica.

Algunos compuestos como el arsénico, bismuto, antimonio, que se consideran como venenos catódicos, reducen la reacción de reducción del hidrógeno, y por lo tanto disminuyen la velocidad de corrosión de la celda. Otros inhibidores catódicos remueven especies reducibles del ambiente. La remoción del oxígeno de ambientes corrosivos reducirá de manera significativa la velocidad de corrosión, esto puede lograrse a través de atrapadores de oxígeno tales como el sulfito de sodio y la hidrazina, o removiéndolo de la solución por deaeración y/o vacío.

Los inhibidores catódicos son más estables, ya que forman una película polarizante que dificulta la reacción de reducción de oxígeno. También se utilizan compuestos orgánicos con grupos polares que se adsorben sobre la superficie desnuda del metal. Tienen átomos de oxígeno, azufre, nitrógeno, con pares disponibles para formar enlaces con el metal. También se utilizan polifosfatos, fosfonatos y Zn. Se consideran menos eficaces que los del tipo anódico, pero más seguros, ya que si se usan en dosis insuficientes no incrementan los riesgos de corrosión como los inhibidores anódicos.

Los *inhibidores de precipitación*, se pueden considerar con una clasificación dentro de los inhibidores catódicos. Estos actúan por la precipitación de compuestos formando una película protectora, que tiene una acción general sobre la superficie del metal, bloqueando ambos sitios anódicos y catódicos, de manera indirecta. Por ejemplo, el agua dura con alta concentración de calcio y magnesio, para este mecanismo, es menos corrosiva que el agua suave, porque la tendencia de las sales en el agua dura es precipitarse sobre la superficie del metal y formar la capa protectora.

Ejemplos de este tipo de inhibidores son los silicatos y fosfatos. El silicato de sodio es utilizado en aguas suaves de uso doméstico, y en sistemas aireados de agua caliente, donde el silicato de sodio puede proteger al acero, cobre y latón. De cualquier forma la protección no es siempre fiable y depende del pH y un índice de saturación que está en función de componentes en el agua y la temperatura. Los fosfatos también requieren del oxígeno para ejercer su efecto inhibidor de manera efectiva. Los fosfatos y silicatos, no siempre alcanzan el grado de protección proveída por un cromato o nitrito, sin embargo se aplican cuando el uso de aditivos menos tóxicos, es requerido.

Inhibidores mixtos: Actúan modificando tanto el comportamiento de polarización anódica, como catódica, para reducir la velocidad de corrosión.

- a) Por lo común se mezclan inhibidores catódicos y anódicos. En el pasado era común mezclar cromato y zinc, cromato y polifosfato, los cuales hoy están prohibidos por su toxicidad.
- b) Mezclas de inhibidores catódicos como polifosfato-zinc, con resultados sinérgicos.
- c) Mezclas de inhibidores anódicos: nitrito-borato.

La elección del inhibidor adecuado depende del sistema en particular. Debe tenerse en cuenta el pH, la calidad del agua, la concentración de iones agresivos, la velocidad de flujo, la concentración de microorganismos, el oxígeno disuelto, entre otros.

Inhibidores de Fase-Vapor (VCI). Son compuestos transportados en ambientes cerrados, a sitios de corrosión por volatilización de una fuente. En calderas, por ejemplo, compuestos básicos volátiles, tales como morfolina o hidrazina son transportados con vapor para prevenir la corrosión en tubos condensadores, por la neutralización de los dióxidos de carbono acidificados o por el cambio del pH en la superficie a valores menos ácidos o corrosivos. Los sólidos volátiles como sales: la dicitclohexilamina, ciclohexilamina, hexametileno amina, son utilizadas en espacios de vapor cerrados, tales como contenedores de embarque o envíos. Al contacto con la superficie del metal, el vapor de estas sales condensadas son hidrolizadas en presencia de humedad, para la liberación de los iones protectores. Esto es deseable, en un VCI, para proveer rápidamente la inhibición la cual durará por largos periodos. Ambos

cualidades dependen de la volatilidad de estos compuestos. La elección del compuesto depende del tipo de metal, ya que su aplicación en un material equivoco puede acelerar el ataque localizado. La protección es más efectiva en espacios cerrados, con poca ventilación.

Inhibidores orgánicos. Ambos efectos anódicos y catódicos, son observados en presencia de inhibidores orgánicos, sin embargo, como una regla general, los inhibidores orgánicos se presentan en concentraciones insuficientes afectan la superficie entera de un metal corroyéndose. Los inhibidores orgánicos usualmente diseñados como formadores de películas, protegen al metal por la formación de una película hidrofóbica sobre la superficie del metal.

La efectividad de estos inhibidores depende de la composición química, su estructura molecular y su afinidad por la superficie del metal, debido a que la formación de la película es un proceso de adsorción, la temperatura y la presión en el sistema son factores importantes. Los inhibidores orgánicos serán adsorbidos de acuerdo a la carga iónica del inhibidor y la carga de la superficie. Los inhibidores catiónicos tales como las aminas, o los inhibidores aniónicos como los sulfonatos, serán adsorbidos dependiendo si la superficie del metal está cargada positiva o negativamente.

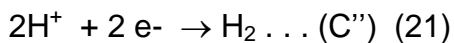
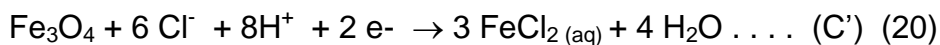
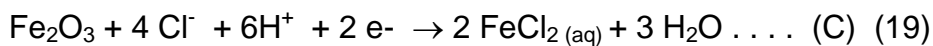
2.6.2. Efecto de los inhibidores en los procesos de corrosión

En soluciones ácidas los procesos anódicos de corrosión consisten en el paso de los iones metálicos de la superficie metálica libre de óxido dentro de la solución, y el principal proceso catódico es la descarga de los iones de hidrógeno para producir H_2 . En soluciones ácidas saturadas de aire, la reducción catódica del oxígeno disuelto también ocurre, pero para el hierro, la velocidad no cambia significativamente comparada a la velocidad de la descarga de los iones de hidrógeno hasta que el pH excede un valor de 3. Un inhibidor puede decrecer la velocidad del proceso anódico, el proceso catódico o ambos procesos.

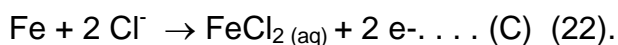
El cambio en el potencial de corrosión al añadir el inhibidor es a menudo un indicador muy útil para conocer cuál es el proceso que se está retardando. El desplazamiento del potencial de corrosión en dirección positiva, indica principalmente que el proceso anódico es el que se

está retardando (control anódico), cualquier desplazamiento en dirección negativa indica principalmente que el proceso catódico es el que se está retardando (control catódico). Pequeños cambios en el potencial de corrosión sugieren que ambos procesos anódico y catódico están siendo retardados.

El siguiente ejemplo (Figuras 2.28 y 2.29) ilustra el uso de inhibidores catódicos y anódicos para limpieza ácida de equipo industrial. La combinación de acciones del crecimiento de la película y la deposición de la solución resulta en lodos que tienen que ser removidos para restaurar la eficiencia de intercambiadores de calor, calderas y generadores de vapor. Los diagramas de Pourbaix o E-pH indican que los óxidos sobre los tubos de acero en calderas Fe_3O_4 y Fe_2O_3 , pueden ser disueltos en otras regiones de corrosión, ácidas o alcalinas. En la práctica, el ácido clorhídrico ha sido repetidamente ensayado por ser el más eficiente método para la remoción de óxidos, mediante operaciones de decapado. Son cuatro ecuaciones básicas que nos sirven para explicar la química de la remoción de escoria y tres de estas ecuaciones representan procesos catódicos (Ecuaciones 19-22):



Y el proceso anódico de disolución del hierro.



Estas ecuaciones indican que el hierro base, funciona como un reductor para acelerar la disolución de los óxidos de hierro. Dado que es difícil determinar el punto final de la disolución de los óxidos, suciedad, un inhibidor es generalmente añadido también por propósitos de seguridad. Ambos inhibidores anódicos y catódicos pueden ser añadidos para retardar la corrosión del metal desnudo, después de la disolución de los óxidos [1].

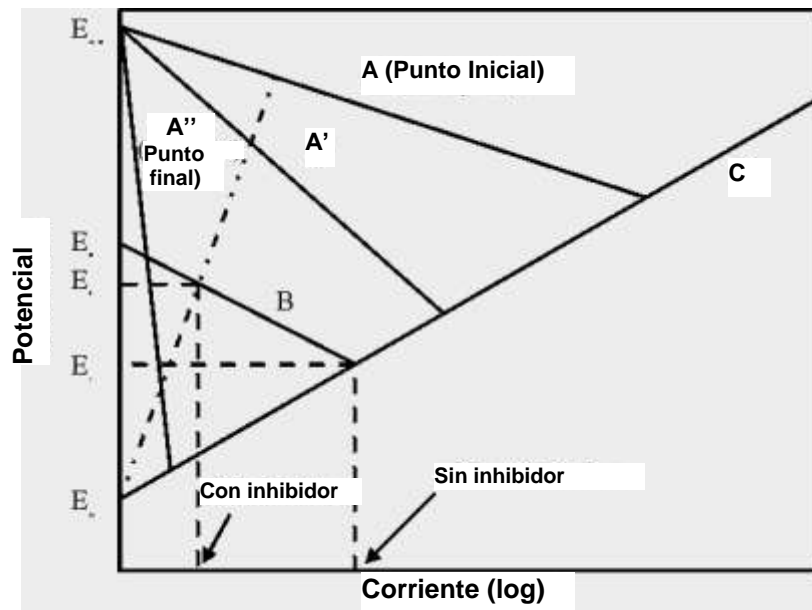


Figura 2.29. Diagrama mostrando el efecto de un inhibidor anódico sobre la velocidad de disolución del hierro y óxido de hierro.

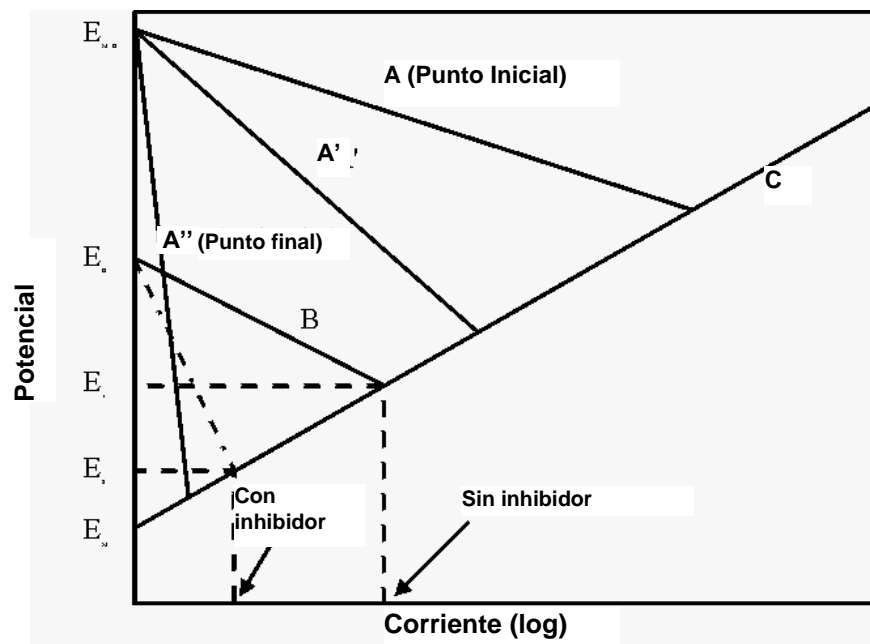


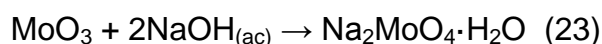
Figura 2.30 Diagrama mostrando el efecto de un inhibidor catódico sobre la velocidad de disolución del hierro y óxido de hierro

En la Figura 2.29 se puede observar que mientras el inhibidor anódico retarda la disolución anódica del hierro en el punto final, disminuye concurrentemente el índice de disolución del

óxido permitido por el sistema químico. En el caso del inhibidor catódico (Figura 2.30), éste retarda ambos procesos de reducción de los protones de hidrógeno y la disolución del metal base, mientras la reducción de los óxidos formados se deja inafectada. Los diagramas de E-pH también indican que la disolución de los óxidos formados es también posible en soluciones alcalinas. Pero la cinética de las reacciones anódicas y catódicas en ambientes con alto pH son mucho más lentas y por lo tanto estas reacciones son menos útiles.

2.6.3 Características del molibdato de sodio y nitrito de sodio

Molibdato de sodio, su fórmula Na_2MoO_4 , generalmente se encuentra en su forma hidratada $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. El molibdato (VI) es un anión tetraédrico y dos cationes de sodio coordinados con cada anión. El molibdato de sodio fue sintetizado por primera vez por el método de hidratación. Una síntesis más conveniente es hecha por la disolución de MoO_3 en hidróxido de sodio, a 50°C y 70°C , mediante filtrado de los productos de cristalización. La sal anhidra es preparada por el calentamiento a 100°C .



El molibdato es aplicado en la bioquímica y química medicinal para seguir los varios productos químicos orgánicos que son descoloridos después de un procedimiento cromatográfico que siempre colorea el azul de molibdeno. También tiene aplicaciones en la industria agrícola y en sistemas de tratamiento de aguas. También se conoce su aplicación como inhibidor de corrosión en aceros y sistemas hidrodinámicos. Tiene la ventaja de ser un inhibidor no tóxico, favorable al medio ambiente y puede ser utilizado para la protección de la corrosión de los sistemas de enfriamiento de agua suavizada.

Los molibdatos han estado disponibles para la protección contra la corrosión por más de 60 años, pero nunca han sido ampliamente utilizados. Los molibdatos se clasifican como inhibidores anódicos. En las aguas que tienen la concentración moderada de cloruros (200 mg/l, o ppm), el nivel del molibdato del sodio (Na_2MoO_4) necesario para la protección es por lo menos 1000 mg/l. En electrolitos diluidos, la concentración se puede reducir a 150 mg/l (ppm). Las prácticas normales del tratamiento consisten en combinaciones de molibdatos con otros

inhibidores para producir tratamientos sinérgicos. Su uso requiere la presencia del oxígeno o de otros agentes oxidantes. La carencia de características de oxidación inherente, permite mezclarse con una gran cantidad de compuestos orgánicos, promoviendo también en ellos sinergia de la inhibición.

Las combinaciones con las sales del zinc, fosfatos inorgánicos, nitritos, y carboxilatos, tales como acrilatos de cadena larga y azoles (benzo o toliotriazoles), son eficaces en el control de la corrosión en sistemas multimetales.

Debido a que el molibdato del sodio es un inhibidor no oxidante, requiere de un agente oxidante auxiliar para poder proporcionar una película protectora. En sistemas aireados, el oxidante más abundante es el oxígeno, sin embargo, se han aplicado varias combinaciones con otros químicos. Un tratamiento típico consiste en MoO_4^{2-} , HEDP, zinc y el benzotriazol en una razón de peso 3:3 : 1:1 (1). Una amplia gama de relaciones se han utilizado en formulaciones específicas.

El uso de molibdatos en sistemas cerrados requiere una sal oxidante, tal como NaNO_2 . La composición óptima para el $\text{Na}_2\text{MoO}_4:\text{NaNO}_2$ consiste en un cociente de peso 60 a 40 de ambos (1) Los tratamientos del molibdato tienen dependencia mínima del pH y se pueden utilizar sobre un rango de pH de 5.5 a 8.5. Son sensibles a la concentración del electrólito y son afectados por los iones agresivos, tales como Cl^- y sobre todo cuando se aplican solos. La dependencia de la temperatura es mínima. Los tratamientos del molibdato se conocen para inhibir las picaduras y ataque de aireación diferencial. La precipitación del molibdato del calcio $[\text{Ca}(\text{MoO}_4)]$ es una preocupación en aguas con dureza media a alta del calcio.

El mecanismo por el cual los molibdatos inhiben la corrosión de metales ferrosos es incierto y complejo. Cuando el hierro se corroe, los iones de MoO_4^{2-} , conjuntamente con otros aniones se fijan por adsorción para formar un complejo no protectoro con los iones de Fe^{2+} . Debido al oxígeno disuelto u otros oxidantes en el agua, algunos de los iones de Fe^{2+} se oxidan al estado férrico (Fe^{3+}), y el ferroso-molibdato se transforma al férrico-molibdato, que es insoluble y protector en aguas neutras y alcalinas.

El nitrito de sodio (NaNO_2), es utilizado como un fijador de color y preservativo en carnes y pescados. Cuando esta puro, es un polvo blanco ligeramente amarillento cristalino. Es muy soluble en agua y es higroscópico. También es oxidado lentamente por el oxígeno en el aire a nitrato de sodio NaNO_3 . El compuesto es un fuerte agente oxidante. Es utilizado en la manufactura de compuestos nitrosos y orgánicos, en el teñido de telas en material textil, en fotografía como un reactivo de laboratorio, productos químicos de goma y también como inhibidor de corrosión.

Se le reconoce por ser un inhibidor anódico y requiere una concentración crítica para la protección del acero. Los nitritos se utilizan extensivamente como inhibidores en sistemas de recirculación cerrados. El nivel de inhibidor depende de la especie agresiva en la solución. Los iones del sulfato interfieren con la protección del nitrito en mayor medida que los iones de cloro. El nivel de tratamiento debe ser por lo menos una concentración de NaNO_2 requerido para producir el peso cociente de 1 con la concentración del ion ($[\text{NaNO}_2]/[\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4] = 1$). Esta concentración está normalmente en la gama de 500 a 750 mg/l (ppm) en el pH sobre 7.5 y el nitrito puede contribuir a las picaduras del acero de carbón si la concentración se encuentra por debajo de este nivel crítico.

Los nitritos se oxidan fácilmente a nitratos y por lo tanto no son convenientes para el uso en circuitos de agua de enfriamiento de recirculación abiertos. Sin embargo, cuando están formulados con bórax, los nitritos son inhibidores de corrosión excelentes para los sistemas cerrados. El bórax protege el agua a un pH superior a 8.5.

Los niveles de la dosificación para los sistemas bórax-nitrito son 1500 a 2000 ppm, con una concentración del nitrito cerca de 800 ppm. Debe comentarse que los iones a menudo son alimento para ciertas especies de bacterias, que pueden oxidar los iones y hacer el tratamiento ineficaz, produciendo depósitos del limo y un pH bajo, debido a la acidificación. Para una protección óptima se usan frecuentemente biocidas en conjunto con sistemas de bórax-nitrito.

2.7 Antecedentes de aplicación de molibdato de sodio y mediciones de corrosión galvánica

Comúnmente en un proceso metalmecánico donde hay ensamble de metales y por las condiciones de fabricación se forma un par galvánico, en la mayoría de los casos se opta por recubrir o aislar a uno de los metales, o realizar un cambio en la elección de los materiales. Sin embargo hay estudios realizados donde se utiliza la aplicación de inhibidores de corrosión para aceros al carbono, así como también para celdas galvánicas de Acero-Cobre, es necesario hacer mención de algunas de las investigaciones anteriores relacionadas al tema, como parte de la investigación de antecedentes de los inhibidores que se aplicaron para el caso que se está estudiando.

- Estudios realizados sobre el efecto de la concentración de molibdato y la hidrodinámica sobre aceros suaves [29], en aguas de enfriamiento con pH básicos mostraron la habilidad del molibdato como inhibidor, sobre el acero St73 en el cual se realizaron experimentos de polarización potenciodinámica y de impedancia electroquímica [29] a pH 8 y temperatura ambiente. Los resultados indicaron que la mejor concentración fue de 300 ppm de Molibdato de sodio, proporcionando mayor resistencia a la polarización. La hidrodinámica en el proceso, favorece la inhibición debido a la promoción de oxígeno que incrementa la eficiencia.
- En otros estudios de corrosión del hierro, la velocidad de corrosión fue calculada a partir de la masa total de hierro en solución obtenida por determinación espectrofotométrica en el periodo de inmersión en días y la superficie total en dm^2 , utilizando molibdato de sodio y nitrito de sodio en agua de enfriamiento como electrolito [15]. Las mejores concentraciones para los inhibidores por separado, rebasaron las 300 ppm en soluciones ácidas y 200 ppm como mínimo en pH mayores a 8.
- Se ha demostrado la capacidad de utilizar métodos electroquímicos en sistemas de tres electrodos, tales como curvas de polarización para el estudio de pares galvánicos acero-cobre [3] [17] las cuales brindan relevante información acerca del comportamiento de corrosión y sus variables críticas.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La metodología a seguir para la solución del problema se muestra en el siguiente diagrama de flujo:

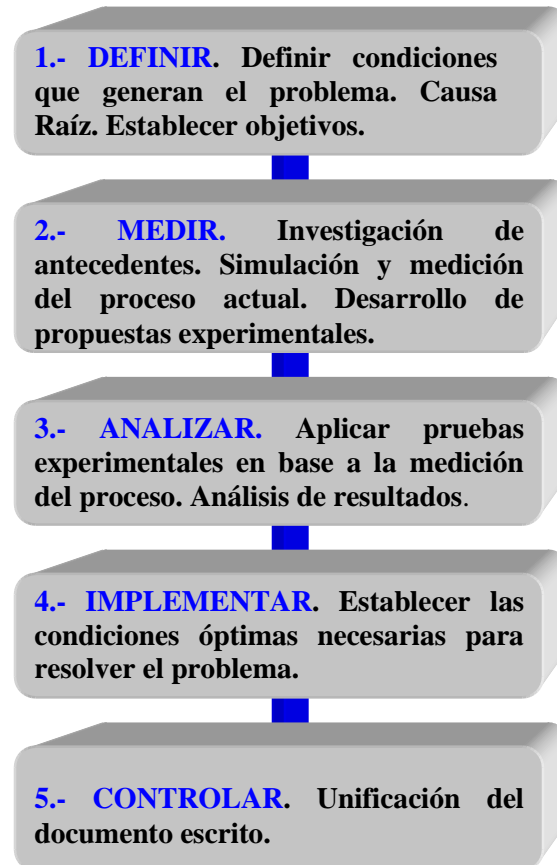


Figura 3.1. Modelo de la metodología experimental para el desarrollo de la solución del problema.

Las actividades específicas para desarrollar el modelo propuesto son las siguientes:

- 1.- *Definir.* Establecer la clasificación del proceso de corrosión que afecta al material y su causa raíz. Establecimiento de variables significativas que afectan el proceso de corrosión y sus impactos en el proceso actual. Definir objetivos, alcances y limitaciones de la solución del problema.
- 2.- *Medir.* Análisis fisicoquímico del proceso de limpieza y características del material. Caracterización, mecanismo y determinación del grado de corrosión en las diferentes

etapas del proceso de limpieza, inducción del par galvánico, experimentalmente mediante pruebas gravimétricas, para el desarrollo de la aplicación de inhibidores de corrosión.

3.- *Analizar*. Desarrollo de ensayos electroquímicos para el análisis de propuestas de formulaciones de inhibidores de corrosión y análisis de los resultados.

4.- *Implementar*. Aplicación de la mejor formulación de inhibidores de corrosión en el proceso actual, en base a los resultados del análisis.

5.- *Controlar*. Caracterización de la protección de la corrosión, mecanismo, morfología, reacciones electroquímicas para establecer los modos de fallas y desarrollo de controles del proceso.

6.-. *Documentar*. Unificación del documento escrito a través de las diferentes etapas. El desarrollo del marco teórico y la investigación de antecedentes durante las 6 etapas de la metodología.

Las siguientes pruebas fueron desarrolladas con la finalidad de caracterizar el mecanismo de corrosión en el proceso de limpieza del intercambiador de calor y comprobar la efectividad de las formulaciones de los inhibidores de corrosión:

- *Experimento #1*.- Pruebas gravimétricas de especímenes de acero al carbono y cobre por separado en solución jabonosa potásica al 7 % y agua de ósmosis inversa.
- *Experimento # 2*.- Pruebas gravimétricas de acero y cobre en contacto eléctrico variando relaciones de área cobre – acero 1 – 1 y 1.4 – 1 respectivamente, en solución jabonosa potásica al 7% y en agua de ósmosis inversa.
- *Experimento #3*- Pruebas gravimétricas simulando la geometría del intercambiador de calor acero al carbono- cobre, en solución jabonosa potásica al 7% y en agua de ósmosis inversa en presencia y ausencia de inhibidores de corrosión (molibdato de sodio y nitrito de sodio).
- *Experimento #4*- Medición de potencial de corrosión del par galvánico acero al carbono y cobre en agua proveniente del sistema de ósmosis inversa.
- *Experimento #5*- Pruebas electroquímicas de curvas de polarización potenciodinámicas del par galvánico acero al carbono – cobre en diferentes concentraciones de inhibidores de corrosión.

- *Experimento #6* – Pruebas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica en las mejores formulaciones como complementación de la caracterización del proceso.

Estas pruebas permitieron detectar los factores principales en el mecanismo de corrosión del par galvánico, la velocidad de corrosión y la determinación de las principales reacciones anódicas y catódicas. Así mismo, permitió el desarrollo de diferentes concentraciones de molibdato de sodio y nitrito de sodio para obtener la formulación más económica y efectiva para su implementación en el proceso.

3.1. Análisis gravimétrico de acero al carbono y cobre por separado en solución jabonosa potásica al 7 % y agua de ósmosis inversa.

Con la finalidad de determinar la susceptibilidad del acero al carbono y del cobre al medio, por separado, se realizaron pruebas gravimétricas en los dos ambientes específicos: solución acuosa de jabón potásico y agua de ósmosis inversa. Las muestras fueron sumergidas durante 1, 3 y 7 días y se monitoreó la pérdida de peso y la apariencia de la superficie. Estas pruebas fueron de suma importancia para determinar de manera general la polarización individual de cada metal, mediante el cálculo de velocidades de corrosión y la morfología de ataque de cada componente en los dos medios de exposición, de manera que proporcione la información necesaria para predecir el grado de corrosión galvánica y su posible mecanismo.

La preparación previa consistió en cortar placas metálicas de acero al carbono y de cobre, 10 x 50 mm perforadas con un agujero de 5mm de diámetro en la parte superior de la placa para que quedaran suspendidas en la solución. La superficie fue preparada de acuerdo al estándar ASTM G1. La primera solución acuosa que se utilizó como medio de exposición fue jabón potásico al 7 %, pH 11, a temperatura 77.7 °C y 3000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ de conductividad eléctrica. La segunda solución fue agua proveniente del sistema de ósmosis inversa, pH de 5.5 a 6.5, conductividad eléctrica de 110 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 77.7 °C de temperatura. Fue de gran importancia monitorear los parámetros anteriores, de acuerdo al proceso de manufactura del intercambiador anteriormente descrito, para que la simulación del proceso fuera lo mas cercano a la práctica.

Se tomaron 9 muestras de cada metal, 3 en grupos de 3 sujetadas con un cincho de plástico, por separado, durante 24, 72 y 168 horas, monitoreando la pérdida de peso. Este proceso se realizó para la solución de lavado y el agua de enjuague.

3.2 Análisis gravimétrico de corrosión del par galvánico acero al carbono y cobre en solución jabonosa potásica al 7 % y agua de ósmosis inversa.

El par galvánico (Figura 3.2) fue inducido uniendo acero al carbono y cobre mediante un tornillo de plástico, considerando relaciones de área similares a las del proceso real, y sumergiéndolos en ambas soluciones. Los parámetros para la solución de lavado se mantuvieron constantes: pH 11 a 77.7 °C y 3000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ de conductividad eléctrica. El agua de enjuague se mantuvo a pH 6, 80 °C, 110 μS de conductividad eléctrica.

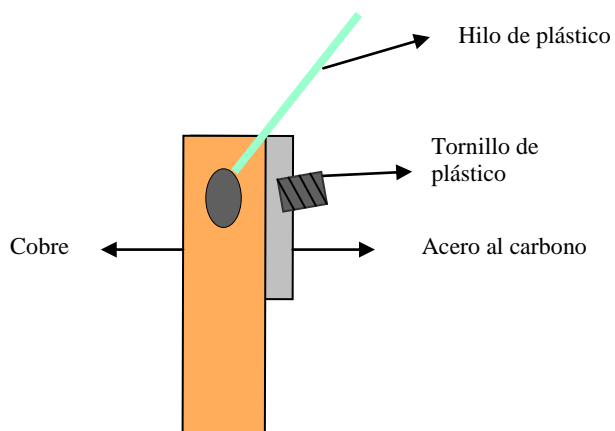


Figura 3.2 Esquema de par galvánico acero al carbono – cobre

Se construyeron 9 pares galvánicos utilizando 3 de ellos en tiempos de 24, 72 y 168 horas para ambos medios, monitoreando la pérdida de peso y el tipo de ataque de las superficies. La preparación previa de las superficies fue realizada siguiendo las mismas técnicas anteriores, antes de unir los metales. En ambos medios, se determinó mediante observación y resultados de pérdida de peso, la velocidad y grado de corrosión así como el comportamiento de los metales unidos eléctricamente en cada electrolito.

3.3 Simulación geométrica del intercambiador de calor en el proceso de limpieza en presencia de inhibidores de corrosión.

Para complementar las pruebas gravimétricas, es necesario considerar la relación geométrica de los componentes del intercambiador de calor. También fue el punto de partida para consolidar el análisis del ataque de corrosión galvánica, y el grado de daño sobre las superficies metálicas. Paralelamente en esta prueba se añadió molibdato de sodio y nitrito de sodio con el objetivo de analizar la superficie del acero que tuvo contacto con ambos compuestos y comparar la superficie con el blanco. Se construyeron 4 muestras, utilizando 240 placas de cobre (99.8 %, libre de oxígeno) de 2 x 1 pulgada y 0.04 pulgadas de espesor, simulando los platos internos del intercambiador de calor. Los platos laterales que contienen al cobre, fueron hechos de acero al carbono, de 2 x 1 pulgada y de 1/8 de pulgada de espesor.



Figura 3.3. Muestras donde la geometría fuera lo más similar posible a la de aplicación en campo.

Las piezas fueron colocadas en un rack de plástico, tal como se muestra en la figura 3.3. Las muestras fueron sumergidas cada una en cuatro soluciones diferentes: Solución jabonosa al 7 %, Solución jabonosa al 7 % con 275 ppm de Molibdato de sodio y 250 ppm de nitrito de sodio, agua de ósmosis inversa y agua de ósmosis inversa con 275 ppm de Molibdato de sodio y 250 ppm de nitrito de sodio.

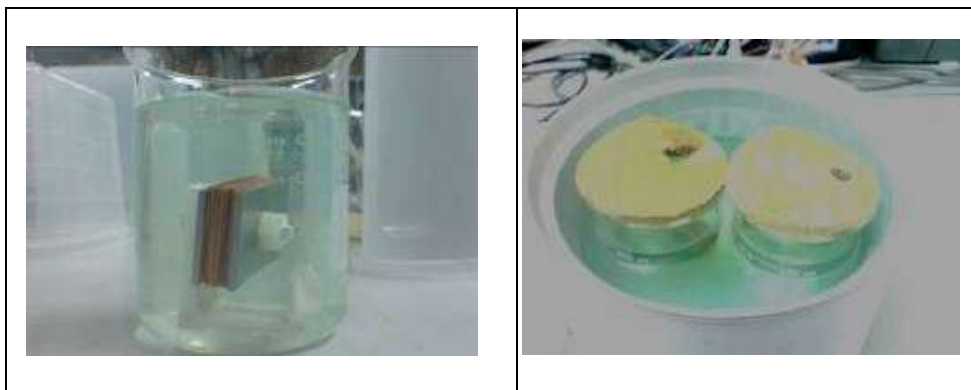


Figura 3.4. Exposición de las muestras, se utilizó recipiente con resistencia, para mantener la temperatura.

Las condiciones de temperatura fueron iguales a los experimentos anteriores. El pH y conductividad solo varió en el agua de enjuague con los inhibidores, puesto que se convirtió en un medio básico. Las piezas fueron sumergidas durante 5 días.

3.4 Medición del potencial.

A partir de los resultados anteriores, las siguientes pruebas serán enfocadas al agua de enjuague, proveniente del sistema de ósmosis inversa, ya que esta, es la que promueve la corrosión en las placas laterales de acero, del intercambiador de calor. Una técnica electroquímica ampliamente usada y relativamente fácil de utilizar es la medición del potencial de circuito abierto del metal en la solución de interés. El comportamiento del potencial monitoreado a través de un tiempo determinado considerando la aplicación de inhibidores de corrosión, nos proporciona información útil del mecanismo electroquímico tanto del blanco como de los inhibidores, con la finalidad de optimizar sus combinaciones.

Para la medición del potencial, las placas de cobre y acero fueron separadas 7 cm, conectadas mediante un lagarto de cobre aislado. Se sumergieron tres pares acero al carbono / cobre en tres medios diferentes, un blanco el cual consiste en agua de ósmosis inversa, una solución con 180 ppm de molibdato de sodio y una tercera con la misma concentración de molibdato y 75 ppm de nitrito de sodio, manteniendo los parámetros anteriores del proceso. El esquema a seguir para realizar el experimento, se muestra en la figura 3.5

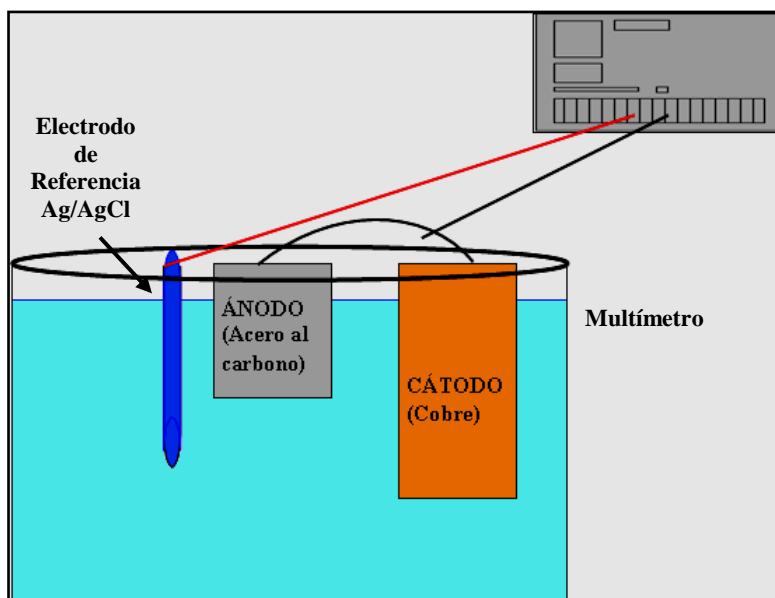


Figura 3.5 Celda galvánica, en la cual se medirá la diferencia del potencial de los dos metales disimilares, utilizando un electrodo de referencia Ag/AgCl con un voltímetro para tomar la medición.

Se utilizó in multímetro Protek Digital Model B-845 para la medición del potencial a circuito abierto en milivoltios de los tres pares galvánicos, mediante un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl). La exposición y monitoreo duró 29 horas.

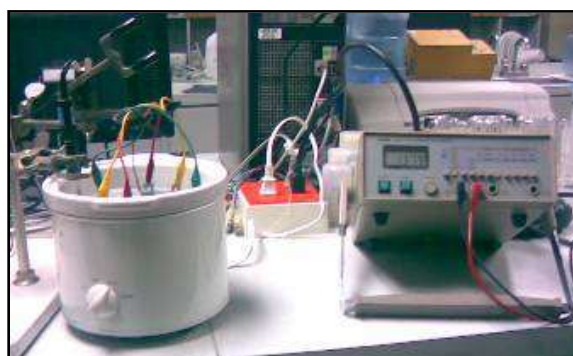


Figura 3.6. Izquierda. Arreglo de las placas disimilares, conectadas eléctricamente, para inducir el par galvánico. Derecha. Voltímetro, aparato para medir el potencial del par galvánico.

3.5 Curvas de polarización en agua de inversa en diferentes concentraciones de inhibidores.

La polarización potenciodinámica de electrodos de trabajo, es otra técnica electroquímica que proporciona información del comportamiento y mecanismo del proceso de corrosión galvánica, a través del análisis de las curvas anódicas y catódicas y sus valores de potencial e intensidad de corriente. También permite calcular velocidades de corrosión y un factor importante, es la determinación de la eficiencia de inhibidores de corrosión en diferentes concentraciones, con la finalidad de encontrar la formulación de molibdato de sodio y nitrito de sodio, más eficiente y económica al aplicarlo industrialmente.

Para construir el electrodo de trabajo se utilizó un corte por espécimen de una ceja de (.30 x .80 cm) con un resaque a la mitad para ser unidas con un alambre de cobre aislado con tubo de plástico de 0.476 cm y resina epóxica alrededor para evitar el contacto con la solución (figura 3.6). Se introdujeron las muestras en un tubo de plástico para facilitar su manejo.

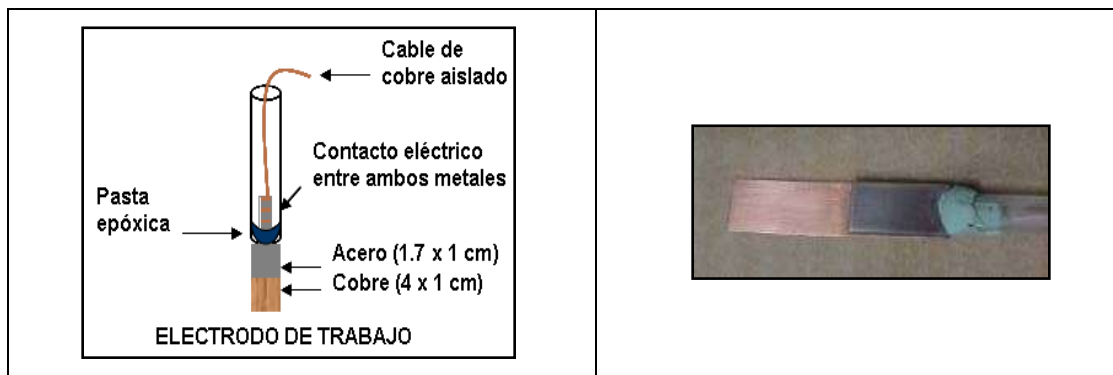


Figura 3.7. Esquema de electrodo donde se induce el par galvánico acero/cobre.

El análisis electroquímico de polarización se desarrolló utilizando un sistema de tres electrodos: un electrodo de trabajo de cobre / acero al carbono en relación de área 2.3 a 1 respectivamente, conectados eléctricamente, un electrodo de referencia de plata-cloruro de plata (Ag/AgCl) y un electrodo de grafito de alta densidad como electrodo auxiliar. Se siguió el estándar ASTM G3-89 y G5-94, [6] [8] para mediciones electroquímicas.



Figura 3.8 Potenciostato "Gamry" modelo FAS-1 PC4 utilizado para medir la polarización de la celda galvánica.

Los electrodos se sumergieron en agua de ósmosis inversa a temperatura de 74 °C (Figura 3.8), pH 6. El rango del potencial que se introdujo fue de -0.5 a 0.5 vs E_{oc} , con una velocidad de barrido de 5 mV/s, el área de exposición fue de 11.55 cm² y se calculó un peso equivalente de 27.9. Primeramente se montaron 4 celdas con compuestos de molibdato de sodio y nitrito de sodio en 4 diferentes relaciones de concentración y de la mejor relación se construyeron 13 electrodos de trabajo, en diferentes concentraciones de molibdato de sodio y al añadir el nitrito se mantuvo la mejor relación, de acuerdo a los resultados, variando el nivel de concentración (Ver tabla 4.1).

3.6 Análisis de impedancia electroquímica de las mejores formulaciones de los resultados anteriores.

A partir de los resultados anteriores de curvas de polarización y el cálculo realizado, se realizaron tres análisis de impedancia: la mejor formulación que fue de 250 ppm de molibdato de sodio y 166.6 ppm de nitrito de sodio, la formulación de aplicación industrial 180-120 molibdato/nitrito, y el blanco (agua de ósmosis inversa). Las pruebas se realizaron utilizando el mismo sistema de tres electrodos, y los mismos parámetros de temperatura y relación de áreas de 2.3 a 1. A diferencia de la polarización potenciodinamica, debido a que la impedancia funciona a partir de la aplicación de pequeñas señales de voltaje, sin alterar la superficie del metal, se expusieron las muestras, 24 minutos en la solución simulando el proceso de limpieza real, después del tiempo estimado, las muestras se corrieron en el potenciostato. La frecuencia inicial fue de 10⁵ Hz, y frecuencia final de 0.05 Hz, voltaje AC 10 mV rms, Z estimada 100 ohms. Se realizó un análisis descriptivo del espectro en diagrama de Nyquist.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 resultados experimento 1 y 2 cobre, acero y par galvánico en solución de lavado

De acuerdo a los resultados, aun después de 7 días de exposición, el acero al carbono muestra numéricamente valores muy pequeños en cuanto a velocidad de disolución, y se pudo observar que en este medio, el acero se pasiva rápidamente mostrando ligera opacidad en la superficie, (Ver Anexo 1 y 2), sin embargo está muy lejos de mostrar un comportamiento acelerado de corrosión, ya que el metal permanece casi intacto, debido a que la diferencia de la superficie es mínima, si la comparamos con la fotografía inicial del acero antes de la exposición.

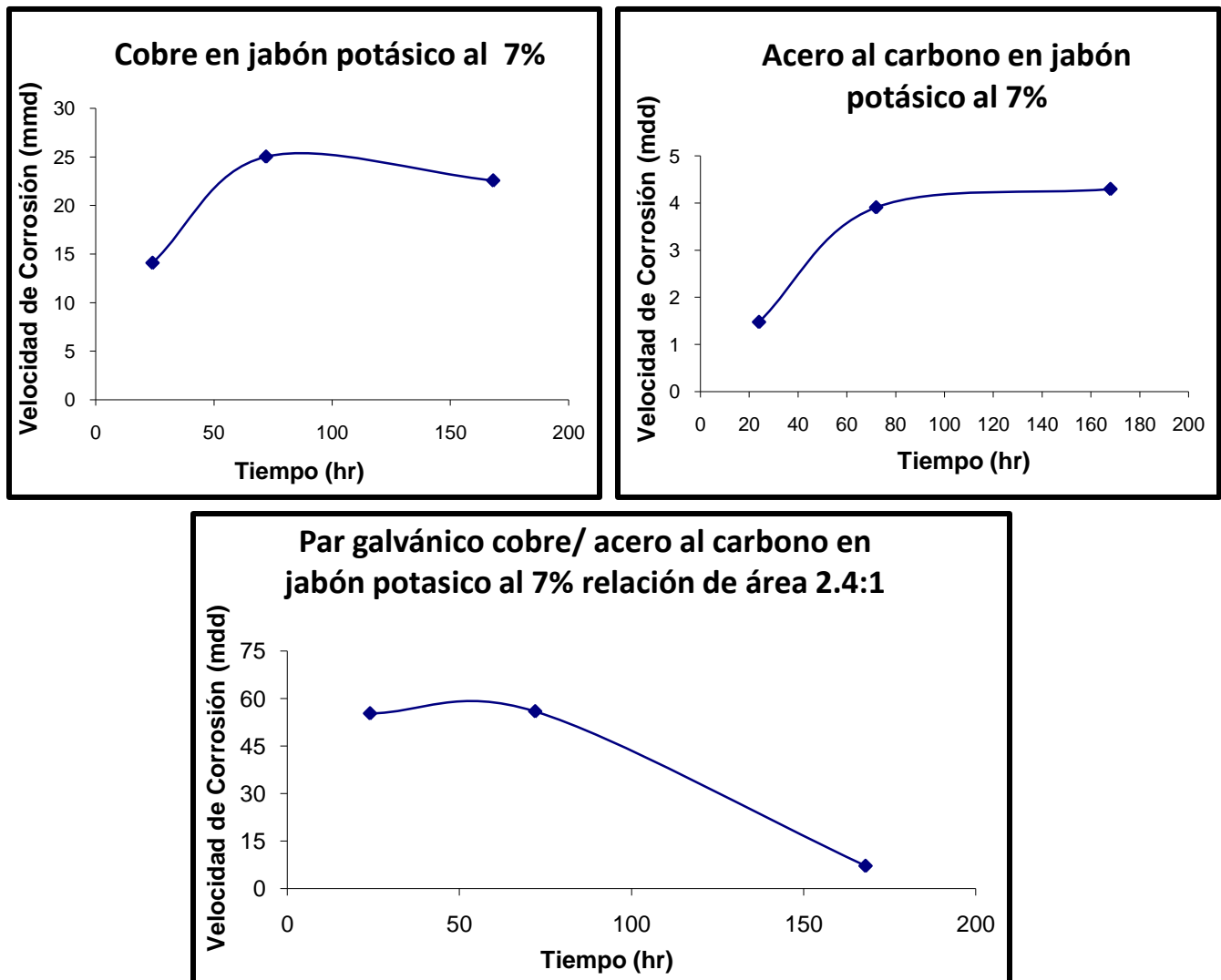


Figura 4.1 Resultados gravimétricos de la exposición de cobre, acero y el par acero-cobre en solución de jabón potásico.

Tomando en cuenta que el tiempo de exposición en campo, es de 24 minutos, la presencia del proceso de corrosión para el acero al carbono para este medio básico, no es significativa

Por otra parte, el comportamiento del cobre se mostró más susceptible al medio básico, y la velocidad de corrosión es mayor que la del acero. Se puede observar claramente las diferencias entre las superficies antes y después de la exposición (Ver Anexo 1 y 2), donde la superficie se torna opaca y manchada, con grandes diferencias en color, desde las primeras 24 horas de exposición la superficie del metal mostró características de ataque sobre su superficie. Estos resultados son de esperarse puesto que los diagramas de Pourbaix donde se muestran comportamientos de los metales con respecto al pH, indica generalmente el acero se pasiva o se mantiene "protegido" en medios básicos con pH entre 8 y 11, y por otro lado, es muy susceptible en medios ácidos. El cobre, por el contrario es susceptible a los medios básicos con pH por arriba de 8, tal como podemos ver tanto en la grafica como en el análisis de las superficies.

Los resultados de la gráficas cobre/acero muestran una disminución drástica de la velocidad de corrosión, y de acuerdo al análisis de la superficie (Ver Anexo 1 y 2) de ambos metales, mantienen su brillo natural metálico y no presentan cambios en su morfología por corrosión. Aun cuando el área del cátodo es mayor al área del ánodo, el proceso de corrosión que se esperaría en forma rápida, se torna de manera muy lenta. La principal contribución a estos resultados es debido a la polarización individual de cada metal. Si el metal más noble, es más fácilmente polarizado, como en el caso del cobre en soluciones básicas, su potencial se modificará hacia el potencial del metal más activo, es decir, el acero. Por lo tanto, el cambio en el potencial del metal más activo en dirección del cátodo se reduce al mínimo, es decir, se reduce la polarización anódica, de tal forma que la velocidad de la corrosión galvánica no es tan grande como se esperaría.

4.2 Resultados experimento 1 y 2 cobre, acero y par galvánico en solución de enjuague.

En forma contraria a la solución de lavado, los dos metales mostraron comportamientos totalmente diferentes. El acero al carbono mostró una morfología de ataque severa, (ver anexos 2) el acero al carbono es susceptible a medios ácidos donde la disolución del metal en este medio y a esta temperatura, no se hace esperar mostrando valores de velocidad de

corrosión altos. Un punto a resaltar es como la velocidad se mantiene y a los 7 días disminuye considerablemente, esto debido a que en el metal se forma una capa de óxidos, sin embargo es de esperarse la disolución de esta capa al continuar la exposición al medio y observar de nuevo la activación donde el metal sigue disolviéndose

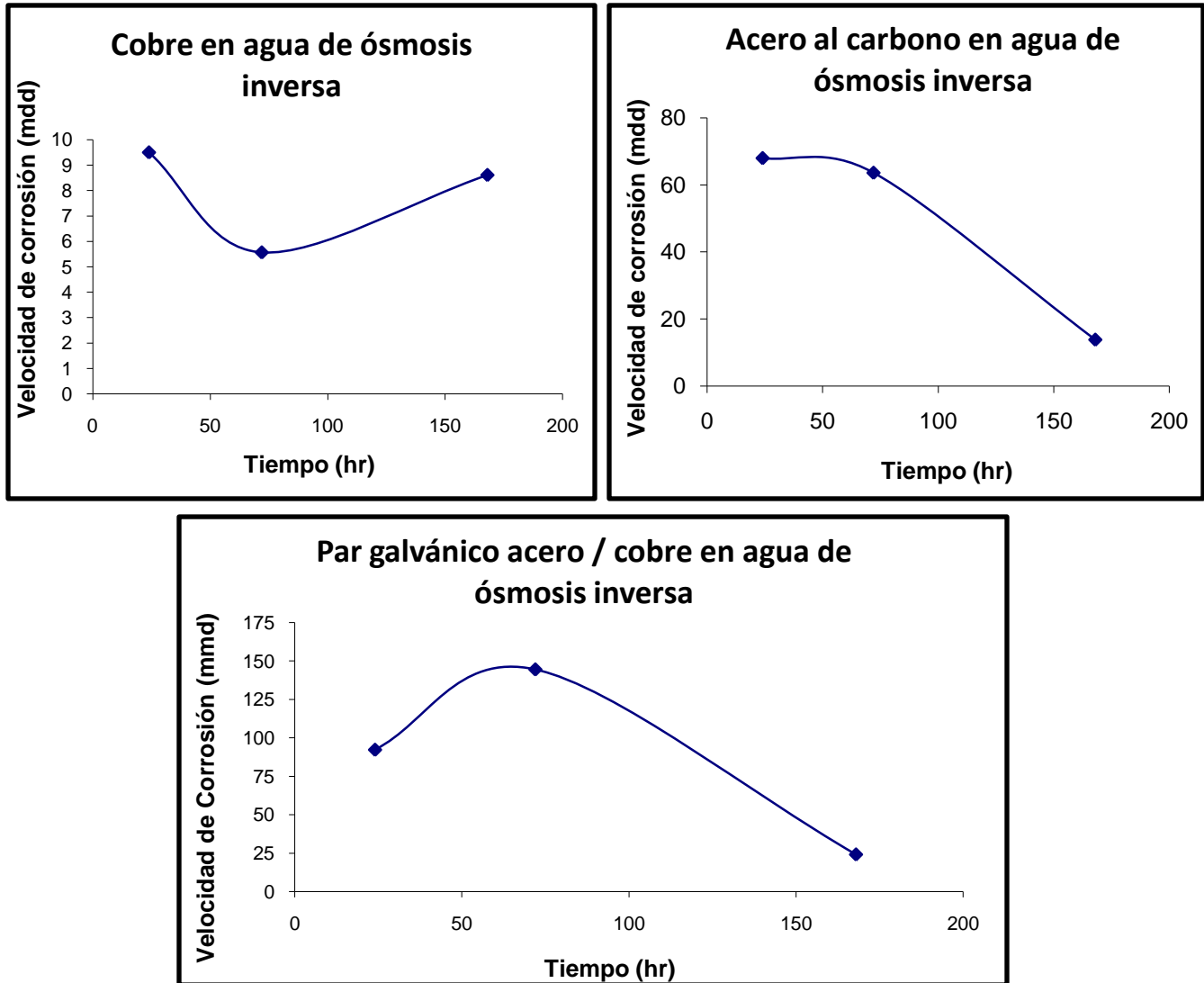


Figura 4.2 Resultados gravimétricos de la exposición de cobre, acero, acero-cobre en solución de enjuague (agua de ósmosis inversa).

Por otra parte, el cobre muestra gran resistencia al medio ya que muestra valores bajos de corrosión y la superficie parece mantenerse lo más parecido posible a su morfología antes de la exposición. Puesto que estamos hablando de un medio ácido (donde se esperaría la formación de protones de hidrógeno H^+), el cobre es un metal noble que no se disuelve anódicamente en una solución de protones.

Una vez que se induce el par galvánico en el medio ácido, el acero al carbono se disuelve en forma más acelerada que cuando éste se encuentra solo. En este caso, debido a que el acero se polariza fácilmente en soluciones ácidas, éste se disuelve. La velocidad de corrosión es alta, ya que contribuyen la relación de área de cátodo-ánodo, la susceptibilidad del metal al medio, el oxígeno disuelto y el bajo pH.

Lo que podemos observar de estos primeros resultados es que se determinó la causa raíz del problema y que el enfoque en las diferentes etapas del proceso se encuentra en el agua de enjuague que contiene agua de ósmosis inversa, cuyo pH promueve la velocidad de corrosión galvánica donde el acero al carbono se sacrifica protegiendo al cobre.

4.3 Resultados del experimento 3, simulación geométrica del intercambiador de calor.

Se puede apreciar en las Figuras 4.3 y 4.4, que no hay diferencia significativa entre un resultado y otro. Tampoco se observa un cambio en la superficie en ambos casos, como consecuencia de un proceso de corrosión, al igual que los resultados en las pruebas anteriores en este medio, y como se mencionó anteriormente, el tiempo de exposición real en campo es de 24 minutos, por lo tanto, es insignificante lo que esta parte del proceso puede aportar al problema en estudio.



Figura 4.3 Pieza después de 5 días de exposición, en jabón potásico al 7%, sin inhibidores de corrosión.



Figura 4.4 Pieza después de 5 días de exposición en jabón potásico al 7%, con la adición de molibdato y nitrito de sodio como inhibidores de corrosión.



Figura 4.5. Pieza después de 5 días de exposición en agua de enjuague, sin inhibidores de corrosión.



Figura 4.6 Pieza después de 5 días de exposición en agua de enjuague, con la adición de molibdato y nitrito de sodio.

En la simulación de la forma geométrica del intercambiador de calor, claramente se observa el acero al carbono “quemado” a consecuencia de la exposición con el agua de ósmosis y principalmente al contacto eléctrico con el cobre (Ver Anexos 3, precipitados) mientras que el cobre mantiene su brillo característico quedando totalmente intacto (Figura 4.5). Sin embargo, al añadir los compuestos de molibdato de sodio y nitrito de sodio se observa un cambio drástico en la superficie del acero (figura 4.6), no presentando así, secuelas de un proceso de corrosión, e incluso se puede observar suavemente la precipitación del molibdato sobre su superficie. El objetivo de este compuesto es formar una película que “aísle” al acero del medio corrosivo. La diferencia mostrada en el ataque de ambos experimentos es enorme, puesto que esto nos demuestra la capacidad de inhibición del molibdato de sodio, en conjunto con el nitrito de sodio.

4.4 Resultados de medición del potencial de circuito abierto.

Se puede observar el potencial de circuito abierto promedio de cada celda de la siguiente manera: Blanco: - 0.6 V; Molibdato de sodio 180 ppm: - 0.4 V y por último, Molibdato de sodio 180 ppm -Nitrito de sodio 75 ppm: -0.18 V (VS Ag/AgCl). La disminución del potencial de corrosión promedio en la celda donde se aplicó molibdato de sodio, indicó un comportamiento inicial, en ausencia de nitrito, la capacidad de reducir el potencial de - 0.6 V del blanco hasta - 0.14 V, lo que indica la formación de una película en el momento inicial en que el acero junto con el cobre entra en contacto con la solución, ennoblecándose. Debido a la pobre capacidad del molibdato para oxidarse, el valor se incrementa a -0.4 V, valor que se mantuvo constante durante el resto de la prueba, lo que significó la disolución rápida de la película, proporcionando menor protección que al inicio.

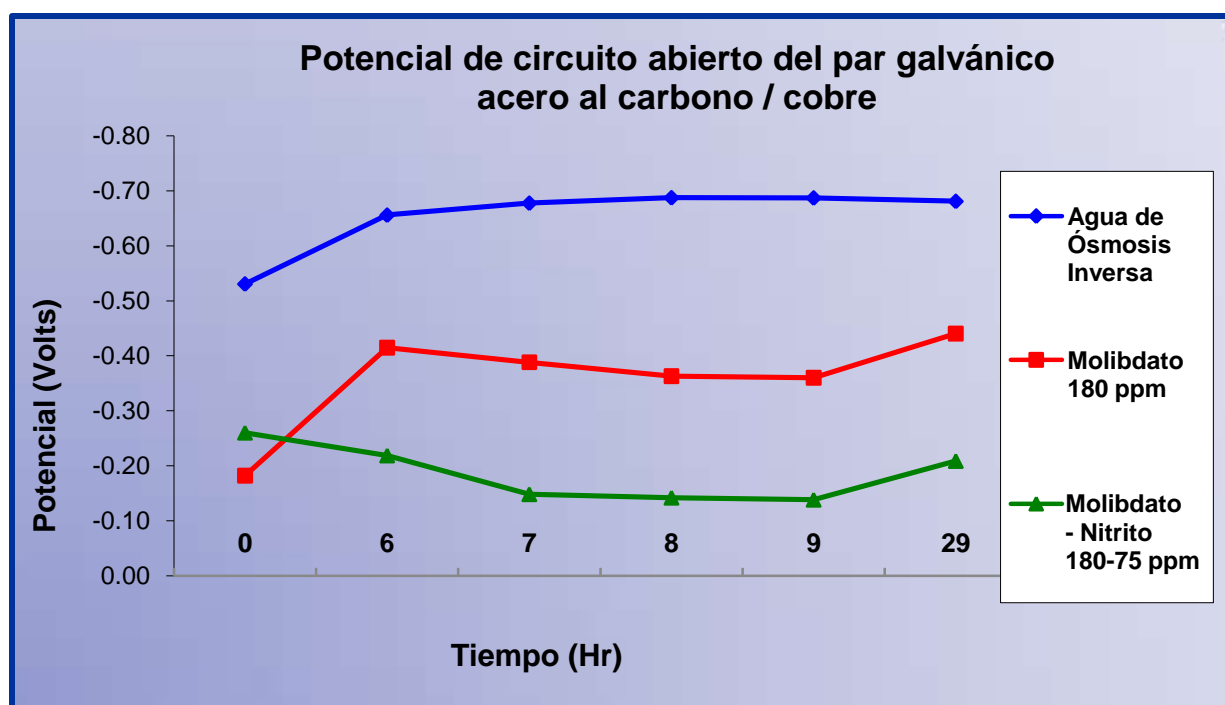


Figura 4.7 Grafica comparativa potencial de circuito abierto a condiciones de tiempo. Línea azul, agua de ósmosis. Línea Roja, Na_2MoO_4 180 ppm. Línea verde Na_2MoO_4 y NaNO_2 180 y 75 ppm respectivamente.

El potencial de circuito abierto disminuyó significativamente al agregar ambos compuestos de molibdato de sodio y nitrito de sodio, obteniendo un valor promedio de -0.2 V, el cual se mantuvo en forma estable por el resto del experimento. La presencia del nitrito mejora la eficiencia de inhibición, puesto que el nitrito actúa como agente oxidante, de manera que evita

que la película pasiva se disuelva y por lo tanto la inhibición se mantenga constante, a diferencia de la celda con ausencia de nitrito de sodio.

4.5 Resultados de las curvas de polarización potenciodinámicas.

Las diferentes relaciones de concentración entre molibdato de sodio y nitrito de sodio que fueron probadas, mostraron una diferencia con respecto al blanco, en parte porque hubo un desplazamiento hacia potenciales más positivos (ennoblecimiento), en los cuatro sistemas aplicados, sin embargo, la relación más efectiva fue de 1.5 a 1 Molibdato / nitrito, por tener los valores de potencial más electropositivos y su tendencia hacia menor intensidad de corriente. De aquí parte, encontrar el nivel de concentración óptimo y de aplicación industrial económica, utilizando diferentes niveles de concentración, manteniendo constante la relación de 1.5 a 1, teniendo en cuenta que fue el mejor resultado de las pruebas electroquímicas anteriores. Estas concentraciones tan pequeñas cambian significativamente la velocidad de corrosión ya que el agua de ósmosis inversa es extremadamente baja en sólidos totales y cloruros, proporcionando gran ventaja para el molibdato.

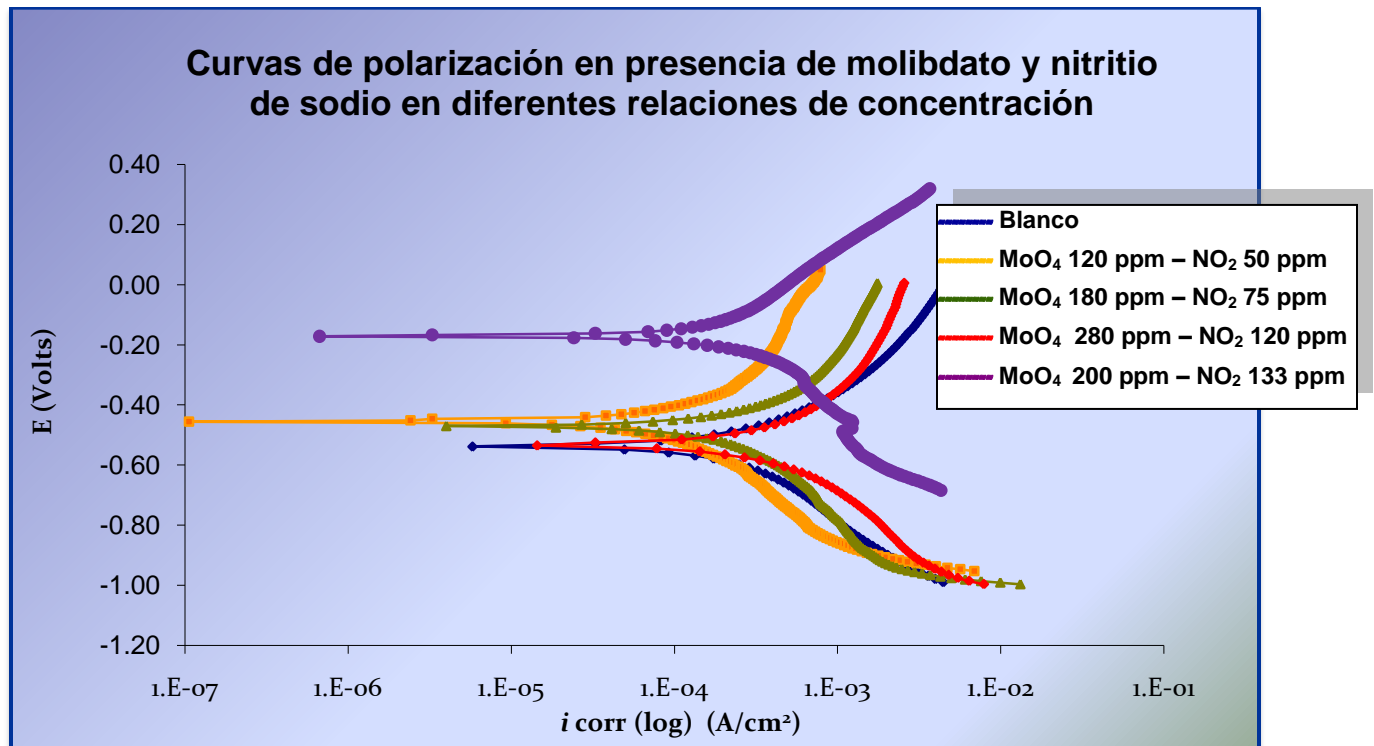


Figura 4.8 Curvas de polarización potenciodinámica del par acero al carbono/cobre en agua de ósmosis inversa, en diferentes relaciones de concentración de molibdato y nitrito de sodio.

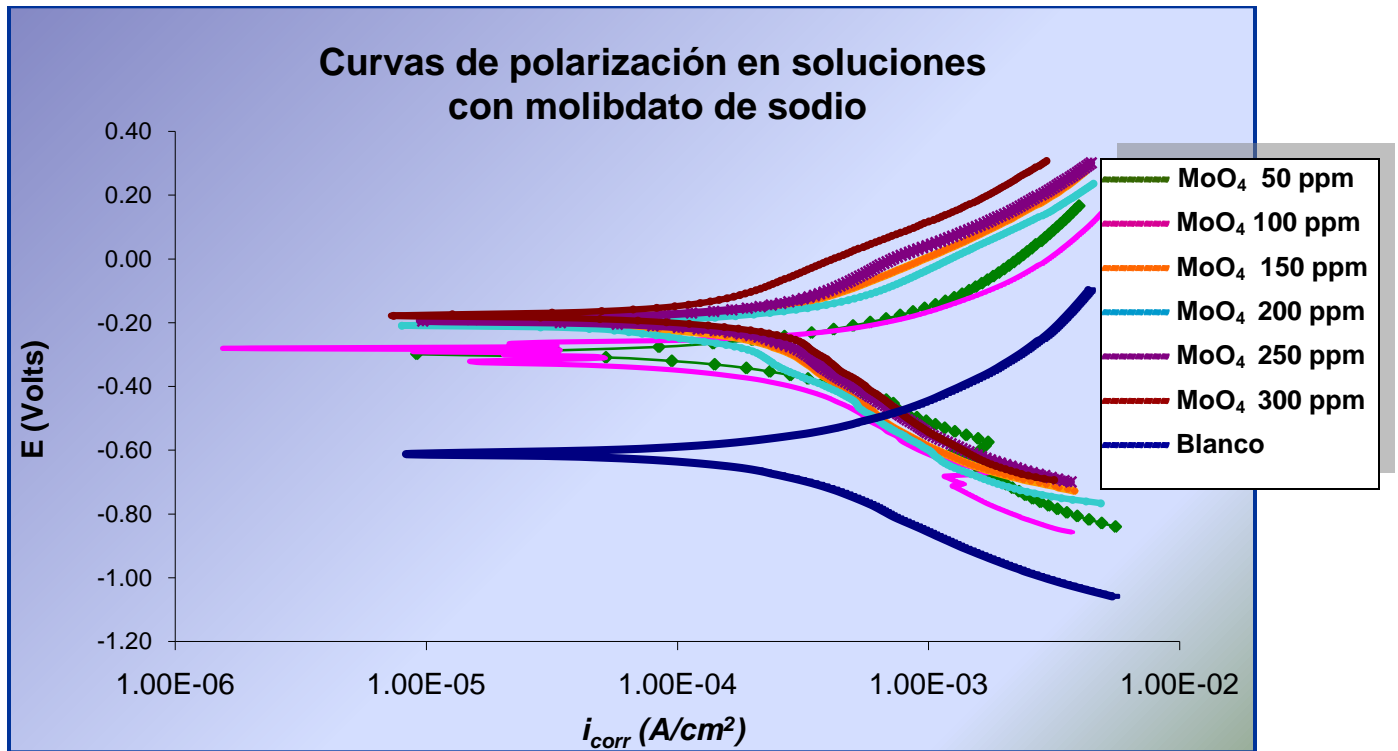


Figura 4.9 Curvas de polarización del par acero/cobre en agua de ósmosis, en presencia de molibdato de sodio.

Antes de continuar con sistemas que incluyan nitrito de sodio, se estudió la inhibición del par galvánico por medio de polarización potenciodinámica en presencia única del molibdato de sodio (Figura 4.9) cuyos resultados mostraron un cambio significativo en el desplazamiento del potencial hacia valores electropositivos, esto implica que el cambio del potencial es dictado por un cambio en la cinética del proceso catódico. Estos cambios también indican que el molibdato es un inhibidor del tipo anódico. Conforme incrementa la concentración, se observa la inclinación de las curvas anódicas con tendencia a disminuir la intensidad de corrosión como resultado del proceso de inhibición; promoviendo sinergia en el proceso.

Sin embargo la forma tan lineal de la curva anódica con una pendiente muy pequeña, indica que probablemente la película formada no es tan resistente, ya que en un momento dado la velocidad se dispara. Esto puede ser debido a que el molibdato es un compuesto no oxidante, como consecuencia, la capa protectora no se adhiere lo suficientemente fuerte a la superficie del metal y los iones de molibdato se disuelven, de manera que el proceso de corrosión se presenta de nuevo.

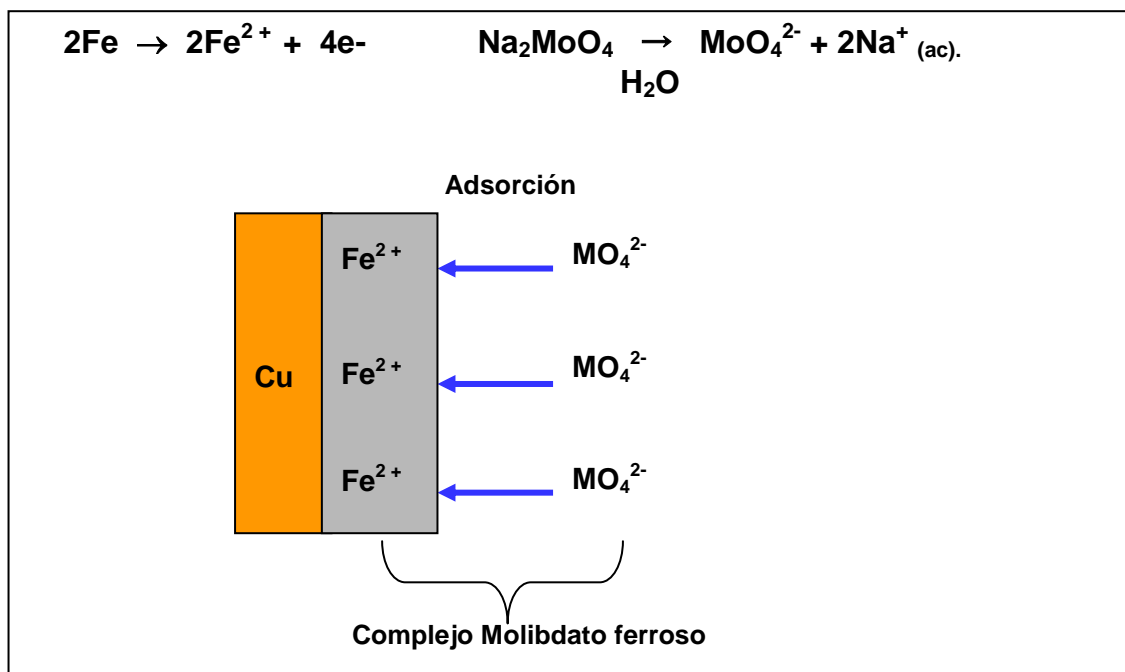


Figura 4.10 Esquema del comportamiento de molibdato de sodio con respecto al acero.

En la Figura 4.10 se muestra el mecanismo general en presencia única del molibdato, cuando el hierro se corroe, los iones de MoO_4 , conjuntamente con otros aniones se fijan por adsorción para formar un complejo de molibdato ferroso no protectoro con los iones de Fe^{2+} . Debido al oxígeno disuelto u otros oxidantes en el agua, algunos de los iones de Fe^{2+} se oxidan al estado férrico (Fe^{3+}), y el ferroso-molibdato se transforma al férrico-molibdato, que es insoluble y protector en aguas neutras y alcalinas, sin embargo la conversión del estado ferroso a férrico, no es suficiente, es necesario la adición de un agente oxidante para hacer mas eficiente la formación de la capa protectora de poliisomolibdatos, sobre el acero al carbono.

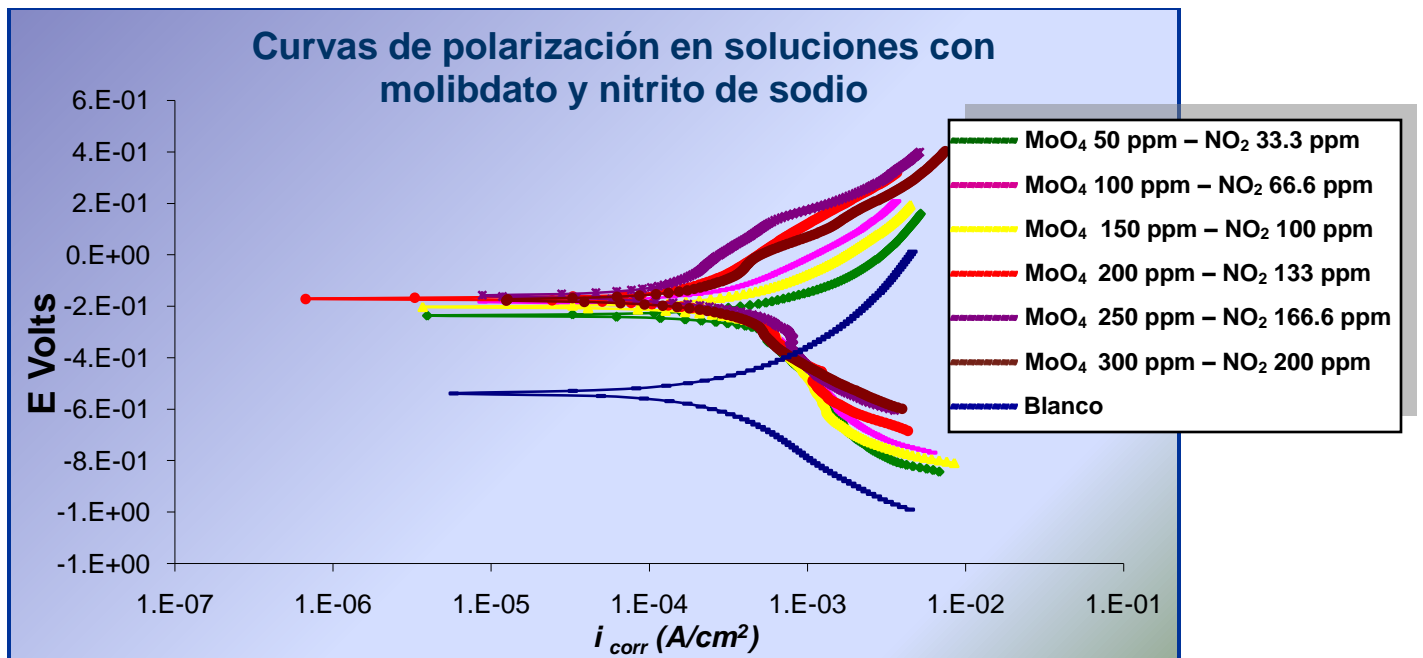


Figura 4.11 Curvas de polarización del acero al carbono/cobre en relación de 1.5 a 1 molibdato de sodio y nitrito de sodio.

Se observa claramente que los resultados mejoran al añadir el nitrito de sodio (Figura 4.11) ya que éste actúa como agente oxidante promoviendo la formación de la película protectora de poliisomolibdatos con gran resistencia de transferencia de carga, de acuerdo a que las prácticas normales del tratamiento consisten en combinaciones de molibdatos con otros inhibidores para producir tratamientos de baja permeabilidad y equilibrio dinámico.

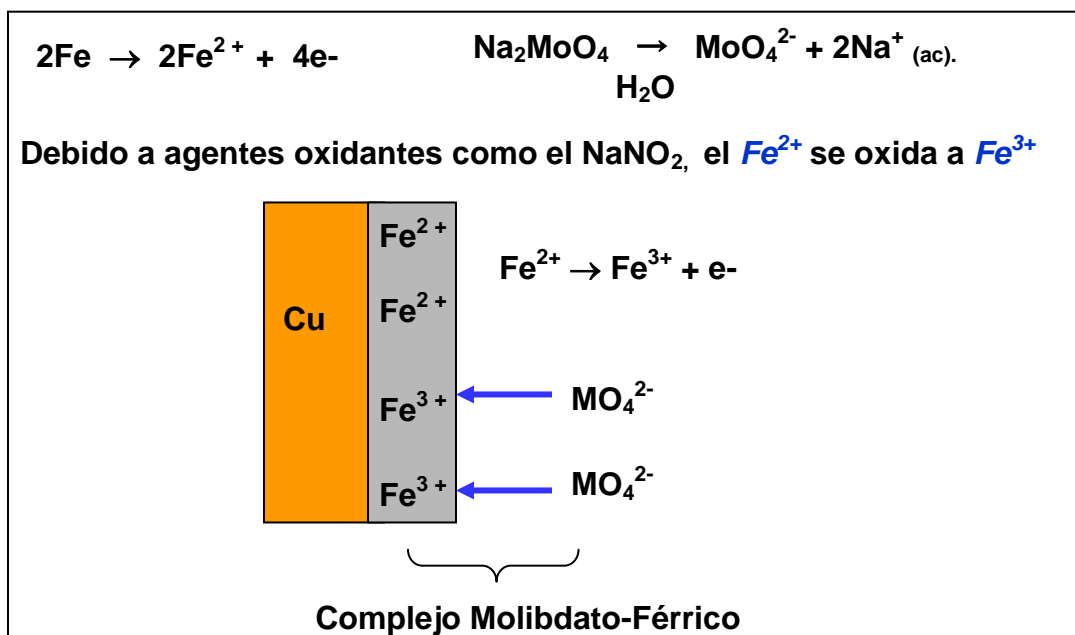


Figura 4.12 Esquema del comportamiento de molibdato de sodio con respecto al acero al añadir nitrito de sodio.

Los aniones de MoO_4^{2-} tienen una fuerza de atracción electrostática con los electrones del metal y su óxido, de tal manera que forma una capa protectora de poliisomolibdatos. Sin embargo, la presencia de un agente oxidante mejora los resultados, puesto que tenemos mayor cantidad de complejo molibdato férrico en la superficie debido a la oxidación del Fe^{2+} a Fe^{3+} . Un exceso de concentración afecta la eficiencia del molibdato para inhibir, relacionado a que el nitrito y el oxígeno disuelto u otros aniones parecen promover una competitividad de adsorción. Por lo tanto es muy importante la relación de concentraciones entre el molibdato y el nitrito de sodio para que el proceso de inhibición sea lo más eficiente posible.

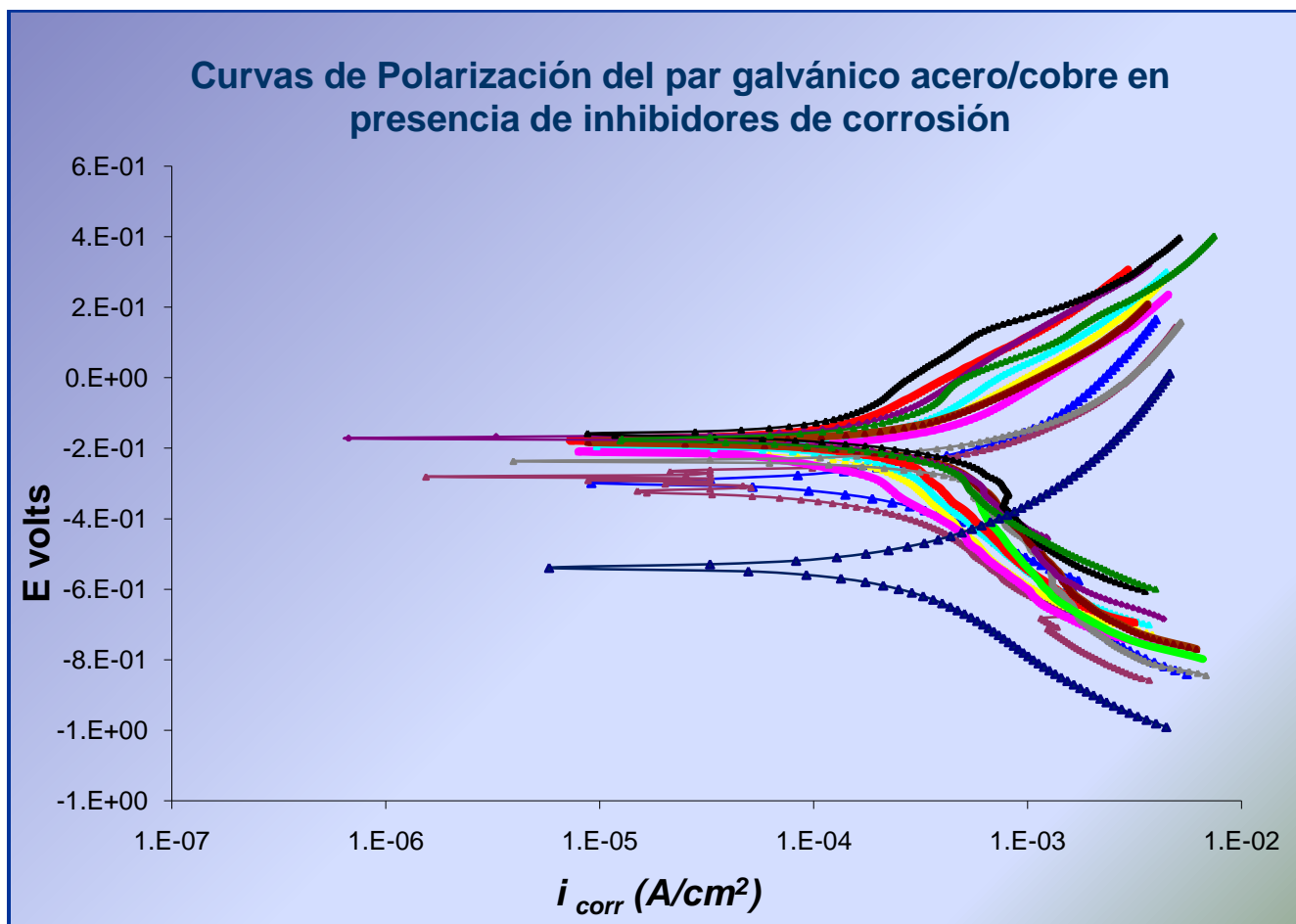


Figura 4.13 Curvas de polarización en presencia de Molibdato y Nitrito a diferentes concentraciones.

Tabla 4.1 Relación de concentración de inhibidores de corrosión molibdato / nitrito.

	Muestra	[Na ₂ MoO ₄] ppm	[NaNO ₂] ppm
■■■■■	Blanco	0	0
■■■■■	1.- MoO ₄	50	0
■■■■■	2.- MoO ₄	100	0
■■■■■	3.- MoO ₄	150	0
■■■■■	4.- MoO ₄	200	0
■■■■■	5.- MoO ₄	250	0
■■■■■	6.- MoO ₄	300	0
■■■■■	7.- MoO ₄ / NO ₂	50	33.33
■■■■■	8.- MoO ₄ / NO ₂	100	66.66
■■■■■	9.- MoO ₄ / NO ₂	150	100
■■■■■	10.- MoO ₄ / NO ₂	200	133.33
■■■■■	11.- MoO ₄ / NO ₂	250	166.66
■■■■■	12.- MoO ₄ / NO ₂	300	200

La Figura 4.13 muestra el comportamiento de la velocidad de corrosión en función de las concentraciones de inhibidor ensayadas. Este comparativo nos muestra la diferencia en sistemas con molibdato de sodio solo y en presencia de nitrito de sodio, cuyas pendientes tienden a ser más pronunciadas al incorporar el nitrito. Los cambios del potencial en dirección positiva indican una aceleración de la reacción anódica, donde el valor de concentración de molibdato y nitrito (250-166 ppm) muestra un potencial de -0.146 volts, con una menor intensidad de corriente debido a la protección del acero.

Tabla 4.2 Intensidades de corriente obtenidas por el tratamiento de pendientes de Tafel.

Concentraciones	Intensidad de Corriente (A/m ²)
Blanco	9.85
MoO ₄ / NO ₂ 50-33	4.87
MoO ₄ 50	4.71
MoO ₄ 200	4.25
MoO ₄ 150	4.22
MoO ₄ 250	3.78
MoO ₄ 300	3.04
MoO ₄ / NO ₂ 150	2.87
MoO ₄ / NO ₂ 100-66	2.85
MoO ₄ / NO ₂ 300-200	2.74
MoO ₄ / NO ₂ 200-133	2.3
MoO ₄ / NO ₂ 250 -166	0.61

De los datos obtenidos de las intensidades de corriente entre ánodo y cátodo de la celda y mediante la ecuación de Faraday, la velocidad de corrosión se puede calcular de la siguiente manera:

$$\text{Velocidad de corrosión: } i_{\text{corr}} / n F$$

Donde

$$i_{\text{corr}} = \text{densidad de corriente (A/m}^2\text{)}$$

$$F = \text{Constante de Faraday} = 96,490 \text{ C/mol e}^- \text{ (A}\cdot\text{S/mol e}^-)$$

n = Moles de electrones por mol del metal corroído

La intensidad de corriente para el blanco fue de 556 μA , entonces, el cálculo queda de la siguiente forma:

$$\text{Velocidad de corrosión} = \frac{(9.85 \text{ (A/m}^2\text{)}) (55.85 \text{ gr/mol Fe)} (86,400 \text{ s/d})}{(2 \text{ mol e}^- / \text{mol Fe}) (96,490 \text{ A}\cdot\text{s/mol e}^-)} = 246.298 \text{ gr/ m}^2 \cdot \text{d}$$

$$\text{Velocidad de corrosión} = \frac{(246.298 \text{ gr/ m}^2 \cdot \text{d}) (1 \text{ m}^3)}{(7.84 \times 10^3 \text{ gr de Fe}) (365 \text{ d/y})} = 11.466 \text{ mm/año}$$

El resto de las velocidades a diferentes concentraciones de inhibidor, se calcularon de la misma manera.

Tabla 4.3. Formulas ensayadas de inhibidores de corrosión.

Formula	Concentración	Velocidad de corrosión de acero al carbono (mm/año)
A	Blanco	11.47
B	50 ppm MoO ₄	5.67
C	150 ppm MoO ₄	5.48
D	200 ppm MoO ₄	4.95
E	250 ppm MoO ₄	4.91
F	300 ppm MoO ₄	4.40
G	50 ppm MoO ₄ / 33.33 ppm NO ₂	3.54
H	100 ppm MoO ₄ / 66.66 ppm NO ₂	3.34
I	150 ppm MoO ₄ / 100 ppm NO ₂	3.32
J	200 ppm MoO ₄ / 133.33 ppm NO ₂	3.19
K	250 ppm MoO ₄ / 166.66 ppm NO ₂	2.68
L	300 ppm MoO ₄ / 200 ppm NO ₂	0.71

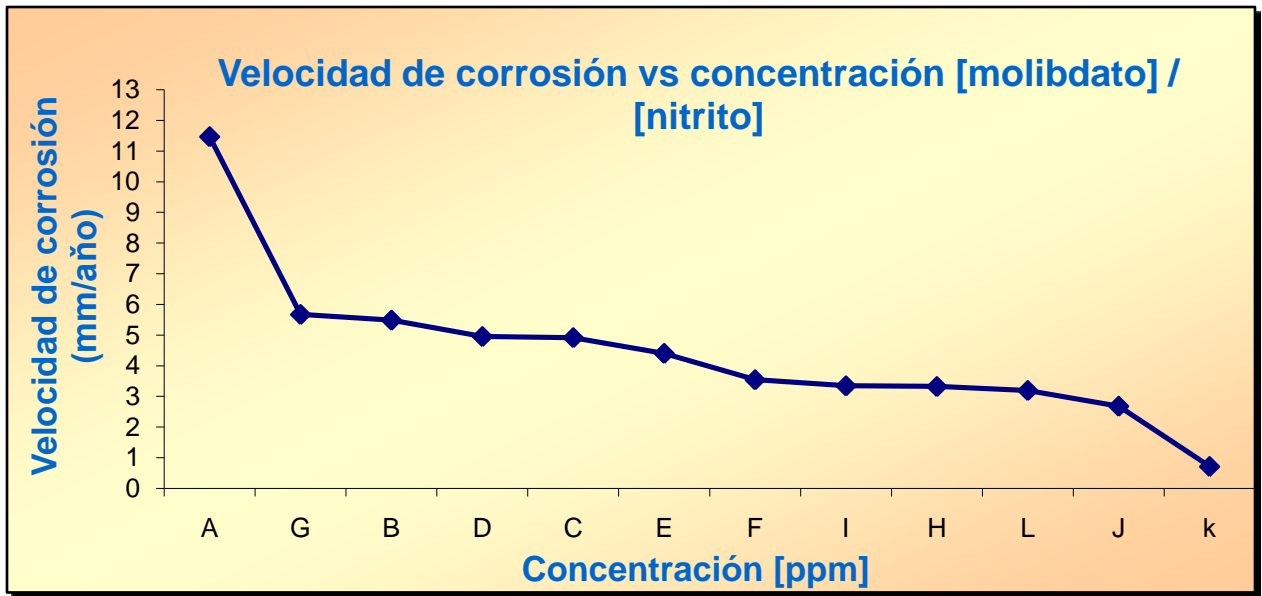


Figura 4.14 Comparación de velocidades de corrosión a diferentes concentraciones de inhibidores (letras descritas en la tabla 4.3).

El pareto de la Figura 4.14 de velocidades de corrosión nos muestra un 94% de eficiencia en la inhibición del par galvánico, para la formulación “K”, lo cual es muy favorable, considerando la velocidad del blanco y el tiempo de exposición en campo.

Considerando que las curvas de polarización son técnicas que aceleran el proceso utilizando un barrido de potencial, no sería cuantitativo comparar la velocidad de corrosión en pruebas gravimétricas hechas y/o en la pérdida de peso que ocurre en la aplicación en campo después de los 24 minutos de exposición, tomando en cuenta que la relación de área se mantuvo igual para las pruebas. Estas observaciones hacen suponer que podemos bajar la concentración en el proceso industrial, manteniendo constante la relación y obtener resultados favorables, de la manera más económica posible.

En el Anexo 5 podemos ver la implementación en campo y el método de prueba para asegurar la calidad del producto y el cumplimiento de la especificación. La formulación mas económica para aplicación industrial fue de 180 ppm /120 ppm de molibdato de sodio y nitrito de sodio respectivamente.

4.6 Resultados de espectroscopia de impedancia electroquímica.

En general, la espectroscopia de impedancia electroquímica se aplicó con la finalidad de confirmar el camino o mecanismo tanto de la corrosión galvanica como el de inhibición utilizando molibdato de sodio y nitrito de sodio en las mejores formulaciones, de acuerdo a los resultados de polarización potenciodinámica.

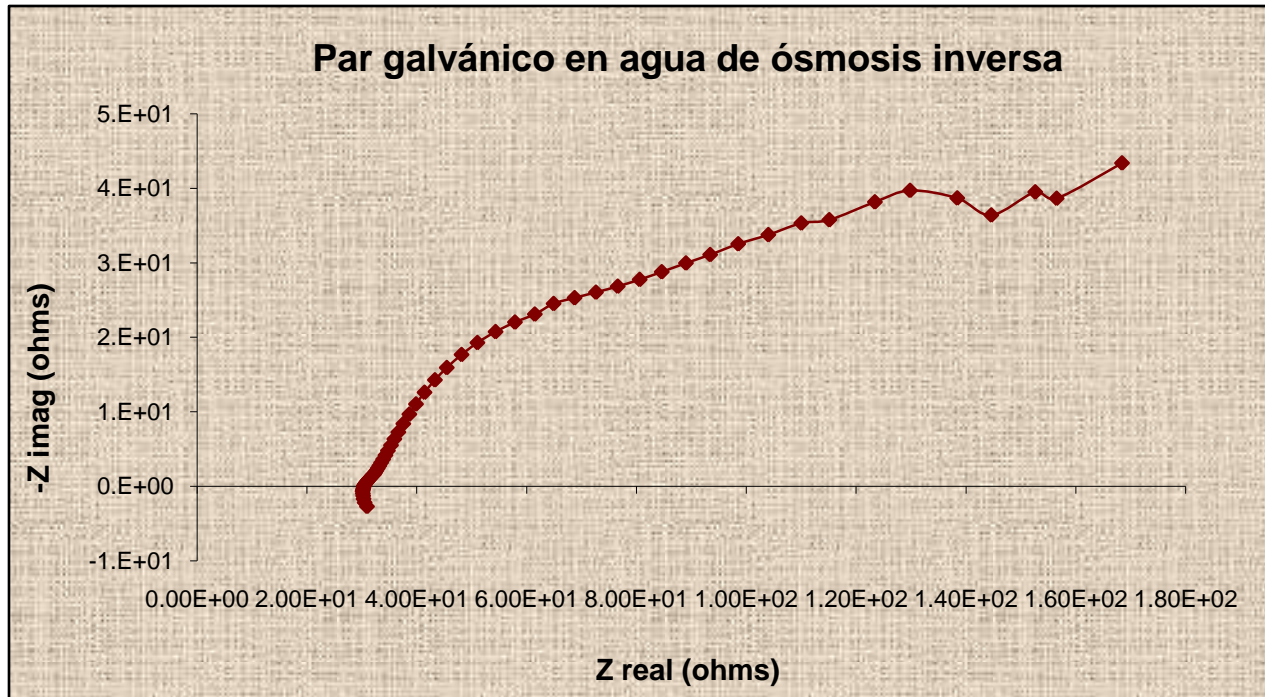


Figura 4.15 Diagrama de Nyquist: acero al carbono/cobre en agua de ósmosis inversa.

En el diagrama de Nyquist de la figura 4.15 se observa el espectro del blanco, de acuerdo a la forma gráfica, podemos ver que el sistema está controlado por un proceso de transferencia de carga, ya que se puede apreciar la formación de un semicírculo en los primeros tres cuartos de la figura, donde se podría obtener el valor de la resistencia a la polarización, si continuáramos la formación del semicírculo e hiciéramos una extrapolación. La primer parte de la gráfica representa la oxidación, proceso donde el acero al carbono pierde sus electrones para llegar a un potencial de equilibrio con respecto al cobre, el cual tiene un potencial positivo. La última parte de la gráfica, donde se observa una linealidad, representa la formación de una capa porosa de óxidos, como consecuencia de la corrosión del acero. El tipo de modelo es mixto ya que se forma lo más parecido al semicírculo que corresponde a

Randles para el proceso de transferencia de carga y la impedancia de Warburg, donde se rige por difusión, al final de la gráfica, donde representa la formación de la capa porosa.

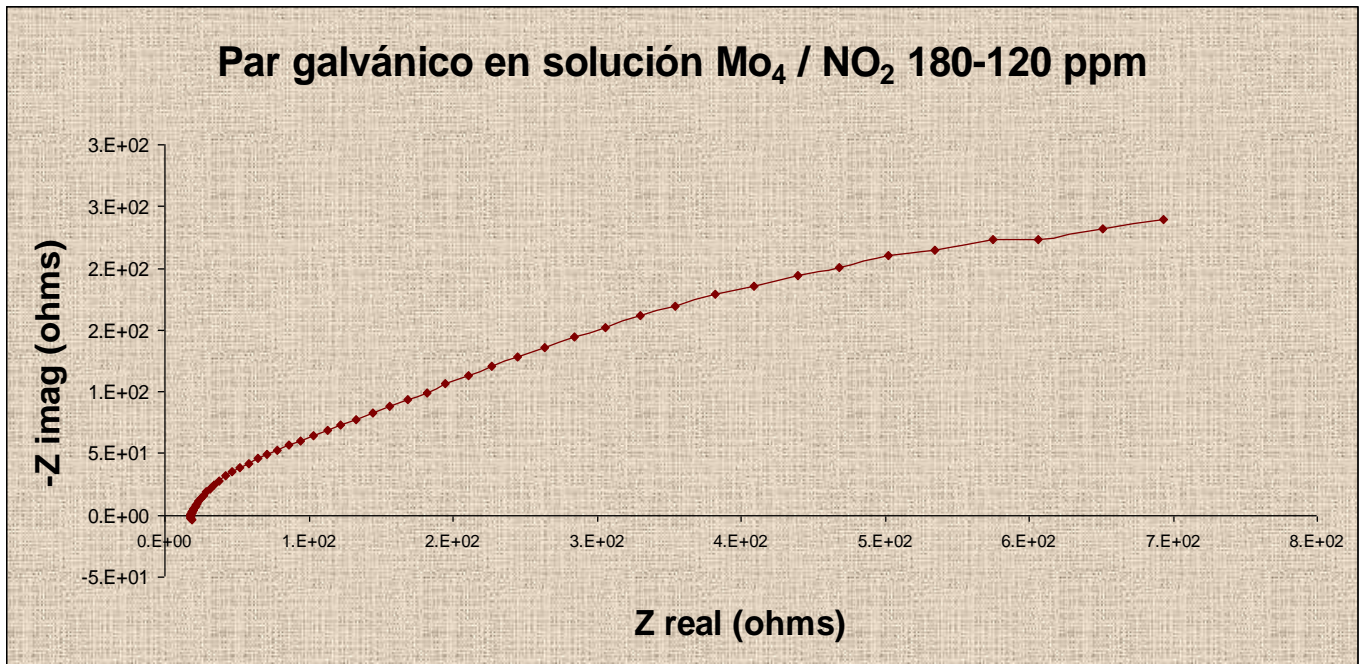


Figura 4.16 Diagrama de Nyquist: acero al carbono/cobre en formulación de 180 ppm de molibdato de sodio y 120 ppm de nitrito de sodio.

Los resultados del segundo experimento aplicando esta técnica, la gráfica 4.16 nos muestra un proceso que corresponde más a un proceso de transferencia de masa por difusión. Es probable que los primeros valores de resistencia en la gráfica, puedan representar la oxidación de los iones de Fe^{2+} a Fe^{3+} , para la formación de la película protectora de poliisomolibdatos compuesta principalmente del complejo molibdato férrico.

Esta formulación de 180-120, actualmente se aplica a intercambiador de calor, considerando que el resultado es favorable y económico, sin embargo de acuerdo a los resultados a la polarización potenciodinámica, la mejor formulación fue la de 250 ppm y 166 ppm Molibdato/Nitrito la cual se estudia en el siguiente resultado.

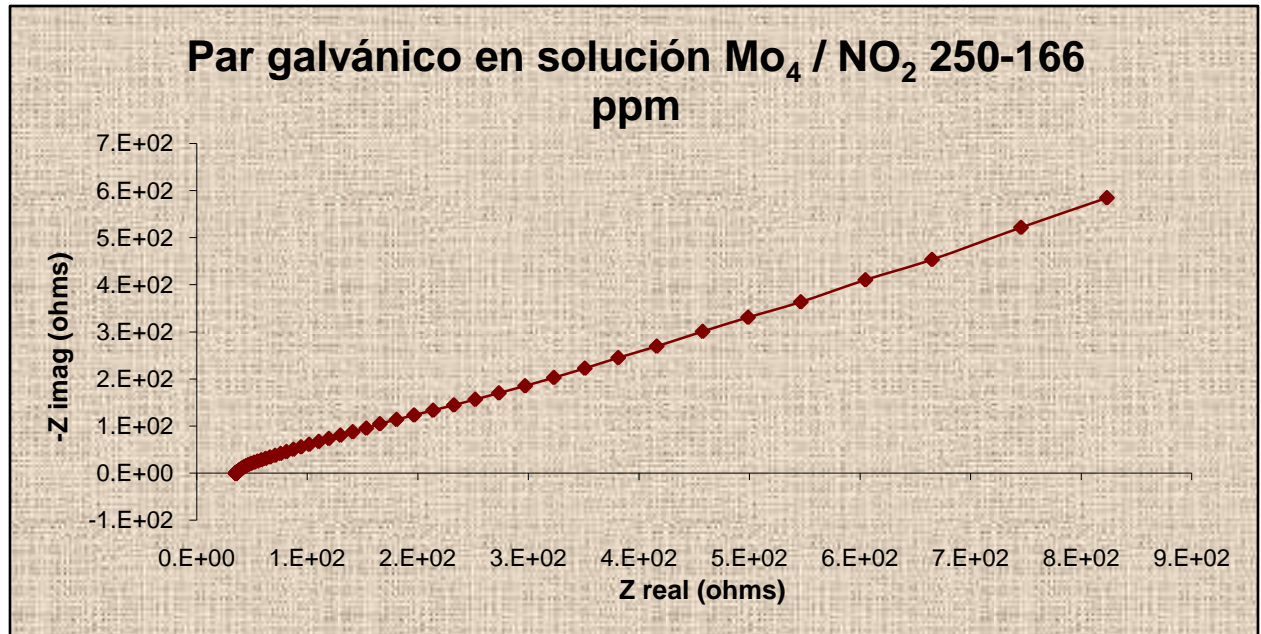


Figura 4.17. Diagrama de Nyquist: acero al carbono/cobre en formulación de 250 ppm de molibdato de sodio y 166 ppm de nitrito de sodio.

La gráfica de la Figura 4.17 nos muestra un proceso totalmente controlado por difusión, la impedancia de Warburg se presenta desde el inicio de la gráfica y confirmando con los resultados de polarización, esta es la mejor formulación. La linealidad de la gráfica nos confirma la formación completa de la película protectora sin señales de disolución o rompimiento, debido a que el nitrito como agente oxidante ayuda a la adherencia de la película y por lo tanto, la protección del acero.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

- Debido a que el cobre es más susceptible en soluciones alcalinas a diferencia del acero que es susceptible en soluciones ácidas, el proceso de lavado del intercambiador de calor que utiliza una solución acuosa de jabón potásico no promueve la corrosión galvánica del acero al carbono, ya que el potencial del metal anódico no cambia significativamente.
- La corrosión galvánica es extremadamente agresiva en campo debido a la relación de área de los metales de dos veces cobre con respecto al acero. También el agua proveniente del sistema de ósmosis inversa utilizada como enjuague, con un pH ligeramente ácido de 5.5 a 6.5, y con valores bajos de resistividad que favorecen el proceso de transferencia de carga.
- El molibdato es un inhibidor de tipo anódico, debido a que desplaza el potencial electroquímico del acero hacia valores más positivos.
- Los aniones de MoO_4^{2-} interactúan física y químicamente con el metal y su óxido, de tal manera que forma una capa protectora de poliisomolibdatos sobre su superficie, inhibiendo de esta manera las reacciones anódicas.
- El molibdato es un inhibidor que se oxida de manera indirecta, por lo que la presencia de nitrito de sodio y el oxígeno disuelto, promueven la participación del molibdato como inhibidor. Sin embargo un exceso de concentración afectará la eficiencia del molibdato para inhibir. El nitrito y las moléculas de oxígeno u otros aniones promueven un proceso de adsorción competitivo influenciado por la relación de concentraciones entre el molibdato y el nitrito de sodio.
- Para un buen desempeño de la inhibición de corrosión, se requiere la formación de la capa de isopolimolibdatos la cual es más consistente con el complejo molibdato férrico. Esta película es baja en permeabilidad y altamente protectora. Para lograr este complejo es

necesario asegurar la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} , por lo que se requiere la presencia del nitrito.

- La mejor relación de concentración de inhibidores fue de 250 ppm de molibdato y 166 ppm de nitrito de sodio, obteniendo 94 % de eficiencia en la celda.
- Para una aplicación económica la formulación de 180/120 con una eficiencia del 77 %, calculada a partir de los datos electroquímicos, ha sido efectiva para atacar el problema en campo, debido a que el tiempo de exposición de la unidad durante el proceso de enjuague es de 24 minutos. Esta formulación añadida a la tina de enjuague en el proceso de limpieza del intercambiador logró resolver el problema de contaminación interna de la unidad, por óxidos de hierro, de tal manera que al hacer la prueba de filtrado después de lavado, se obtuvo un promedio de 3 a 5 mg de peso en partículas internas.
- Las pruebas de impedancia electroquímica mostraron que el proceso de inhibición en la mejor formulación, es un proceso de difusión, debido a la linealidad de la gráfica, es decir, es un proceso de transferencia de masa, no de carga, lo que nos confirma la formación de la película porosa adherida sin tendencia a diluirse y por lo tanto, la inhibición de las reacciones anódicas.
- Es recomendable caracterizar la película formada por el molibdato de sodio, en conjunto con el nitrito de sodio, con el objetivo de conocer la composición de la película, los posibles mecanismos de reacción y su durabilidad en el ambiente de aplicación de la unidad, conocer los principales factores que intervienen para mejorar la eficiencia de inhibición durante el mecanismo del proceso, así como también, variar la formulación aplicando diferentes agentes oxidantes y comparar los resultados.

GLOSARIO*

Agua de enjuague:	Agua proveniente del sistema de ósmosis inversa para retirar el jabón de la unidad, durante el proceso de limpieza.
Ánodo	Describe la superficie del metal desde la cual la corriente deja el metal para entrar a la solución y ésta es el área donde la corrosión ó disolución del metal se lleva a cabo.
Cátodo	El cátodo es la superficie del metal donde la corriente deja la solución y regresa al metal, no hay disolución del metal en el cátodo, en él se llevan a cabo las reacciones de ganancias de electrones o reducción.
Core	Coraza del enfriador de aceite constituida por aletas y tubos. Es la parte media del intercambiador, donde ocurre la transferencia de calor.
Corrosión galvánica	Tipo de corrosión que resulta de un fenómeno de electrólisis entre dos metales de potencial eléctrico diferente que se hallan en contacto y en presencia de humedad
Electrodo de referencia	Es un electrodo que tiene un potencial de equilibrio estable y conocido. Es utilizado para medir el potencial contra otros electrodos en una celda electroquímica.
Electrodo de trabajo	Es la muestra/metall donde se tiene la reacción electrolítica que se va analizar.
Enfriador de aceite	Tipo de intercambiador de calor constituido generalmente por tubos y tanques por donde pasa el fluido y una coraza constituida por aletas para enfriar el fluido por convección. Generalmente los enfriadores de aceite se utilizan para motores diesel, generadores de energía, maquinaria industrial pesada, entre otras aplicaciones
Filtrado	Proceso de control de calidad de manufactura de intercambiadores de calor que mide en un litro de líquido solvente que se hace pasar por donde pasaría el fluido a enfriar dentro del intercambiador, el peso de las partículas que se encuentran en esa área, tales como polvos, suciedad, contaminación.
Fins	Aletas metálicas que se encuentran barrenadas para ser ensambladas en tubos, para formar la coraza de un enfriador de aceite.

Gap	Abertura entre el tubo del enfriador de aceite y el barreno de la placa lateral en la que se apoya, que puede constituir una fuga a la parte donde entra el aire si es muy grande.
Intercambiador de calor	Dispositivo diseñado para transferir calor de un fluido a otro, sea que estos estén separados por una barrera o que se encuentren en contacto. Son parte esencial de los dispositivos de refrigeración, acondicionamiento de aire, producción de energía y procesamiento químico. Un intercambiador típico es el radiador del motor de un automóvil, en el que el fluido refrigerante, calentado por la acción del motor, se refrigera por la corriente de aire que fluye sobre él y, a su vez, reduce la temperatura del motor volviendo a circular en el interior del mismo.
Par galvánico	Se llama par galvánico al formado por dos partes distintas de una superficie metálica o de dos metales distintos, que en contacto con un electrólito, tienen una diferencia de potencial, por lo que se forma una pila galvánica en la que el ánodo (potencial más negativo) se corroe mientras que el cátodo (potencial menos negativo) no sufre corrosión. El flujo de corriente es del ánodo al cátodo (en el electrólito por medio de iones y en el metal por medio de electrones). Al formarse el par galvánico el ánodo se polariza positivamente (a potencial menos negativo) y el cátodo se polariza negativamente (a potencial más negativo).
Polarización	Es el cambio de potencial de un elemento, muestra, metal, que como consecuencia de un medio, modifica su potencial electroquímico hacia valores contrarios a su estado inicial, para alcanzar el equilibrio.
Polarización potenciodinámica	Técnica electroquímica donde se aplica un barrido de potencial de circuito abierto a un electrodo de trabajo (muestra), independiente del tiempo, donde se grafica la corriente resultante (log) en función del potencial aplicado. El aparato que realiza estas mediciones se le llama potenciostato, y se aplica utilizando un arreglo de tres electrodos: electrodo de trabajo, electrodo de referencia y un contraelectrodo.
Potencial de circuito abierto	Es el potencial al cual se halla la probeta cuando se deja evolucionar naturalmente, sin imponer una sobretensión continua. Suele ser habitualmente el potencial de corrosión E_{corr} . El potencial de circuito abierto representa el estado de equilibrio de la probeta en el medio considerado del punto de vista del potencial

Potencial electroquímico	El potencial de un metal en una solución se relaciona a la energía que libera cuando el metal se corroe. Este potencial puede medirse con un punto de referencia. (Electrodo de referencia, ejemplo: Ag/AgCl, EEH, Calomelano).
Potenciostato	Instrumento electrónico que controla la diferencia de voltaje entre un electrodo de trabajo y un electrodo de referencia. Ambos electrodos están contenidos en una celda electroquímica. El potenciostato lleva a cabo este control inyectando corriente en la celda a través de un electrodo auxiliar o contador. En la mayoría de las aplicaciones, el potenciostato mide el flujo de corriente entre los electrodos de trabajo y los electrodos auxiliares. La variable controlada en un potenciostato es el potencial de la celda, y la variable medida es la corriente de la celda.
Solución acuosa de jabón	Solución de jabón, cuya composición principal es silicato de potasio al 7%.
Solución electrolítica	Es una solución que, al someterse a electrólisis, sus componentes se pueden separar en cargas eléctricas opuestas. Se llaman soluciones electrolíticas a todas aquellas en las que el soluto se encuentra disuelto en el solvente formando iones
Stacking	Proceso de manufactura donde se ensamblan los componentes de un intercambiador de calor, tales como tubos y aletas, para armar la coraza del intercambiador, que constituye la parte de la pieza por donde pasa el aire.
Voltímetro	Es un instrumento que sirve para medir la diferencia de potencial entre dos puntos de un circuito eléctrico cerrado pero a la vez abiertos en los polos.

*De acuerdo al estándar ASTM G-15-08, 2008 [9]

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A Bard and L Faulkner, (2000), "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications", Wiley. New York. US. 1980. xviii, pp 718 ;
- http://www.gamry.com/G2/Appnotes/Reference/eistheory/theory/EIS_Theory.htm
- [2] A. M. Shams El Dina, b, and Liufu Wangb, a, 1996, "Mechanism of corrosion inhibition by sodium molybdate", Material Testing Laboratory, Government of Abu Dhabi Water, Abu Dhabi, UAE, and Electricity Department, Umm Al Nar Station, POB 219, Abu Dhabi, Tel.&Fax: +971-2-772530, UAE, Proceedings Vol. V, pp. 181–202
- [3] Ajit Roy, 1996, "Galvanic Corrosion Testing Using Electrochemical and Immersion Techniques", Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA, Technical Report, UCRL-ID-131584, pp. 2-5.
- [4] ASTM 16-95, "Standard Guide for Applying Statistics to Analysis of Corrosion Data", American Society for Testing and Materials, Book Vol. 03.02
- [5] ASTM G1-03, 2003 "Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens", American Society for Testing and Materials, Book
- [6] ASTM G3-89, 2004, "Standard Practice for Conventions Applicable to electrochemical Measurement". American Society for Testing and Materials.
- [7] ASTM G4-01, 2008, "Guide for Conducting Corrosion Coupon Test in Field Applications". American Society for Testing and Materials. Vol. 03.03
- [8] ASTM G5-94, 2004 "Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements", American Society for Testing and Materials, Book Vol. 03.03
- [9] ASTM G15-08, 2008 "Standard Terminology Relating to Corrosion and Corrosion Testing ", American Society for Testing and Materials, Book
- [10] ASTM G31-72, 2004, "Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals" American Society for Testing and Materials
- [11] ASTM G71-81, 2003, "Guide for Conducting and Evaluating Galvanic Corrosion Test in Electrolytes". American Society for Testing and Materials.

- [12] ASTM G82-98, 2003, "Guide for Development and Use of a Galvanic Series for Predicting Galvanic Corrosion Performance". American Society for Testing and Materials.
- [13] ASTM G161-00, 2006, "Standard Guide for Corrosion-Related Failure Analysis" American Society for Testing and Materials.
- [14] ASTM G162-99, 2004, "Standard Practice for Conducting and Evaluating Laboratory Corrosions Tests in Soils", American Society for Testing and Materials, Book Vol. 03.02
- [15] C.M. Mustafa and S.M. Shahinoor Islam Dulal, 1996, "Molybdate and Nitrite as Corrosion Inhibitors for Copper-Coupled Steel in Simulated Cooling Water". Corrosion Science NACE International, Vol. 51, issue 1 pp 16-22
- [16] Christophe Chandler, Margarita Kharshan, Alla Furman, 1995, "VCIs - A novel approach to corrosion control in the water treatment industry", Cortec Corporation, WATERTECH '95 pp 1-9
- [17] D. P. Abraham, J. J. Peterson and N. K. Katyal And D. D. Keiser and B. A. Hilton, 2000 " Electrochemical Corrosion Testing of Metal Waste Form". Chemical Technology Division National Laboratory Argonne, IL 60439 And Nuclear Technology Division Argonne National Laboratory-West Idaho Folk, NACE publications ID 83403, Marzo 2000 pp 26-31
- [18] D.M. Bastidas, E. Cano, E.M. Mora y J.M. Bastidas. "Impedance Measurements in Corrosion Studies". A review. Journal of Applied Electrochemistry. JACH251, pp 3-6
- [19] Darling D. & Rakshpal R. 1998 "Green Chemistry Applied to Corrosion and Scale Inhibitors", Corrosion 98 Paper 201, Environmental Protection Agency, 461 "M" Street, SW, Washington, D.C. 20460
- [20] E. Gregory, 98 "Material Specification Copper Sheet" Material Identification Specification, Revision E, pp 3-4
- [21] F.M. Song, D.W. Kirk, J.W. Graydon, and D.E. Cormack, 2002 "Effect of Ferrous Ion Oxidation on Corrosion of Active Iron under an Aerated Solution Layer" NACE Corrosion Science section Vol. 58 (02). Pp 145- 52
- [22] Guannan Mu, , Xianghong Li, Qing Qu and Jun Zhou, 2005, "Molybdate and

tungstate as corrosion inhibitors for cold rolling steel in hydrochloric acid solution " Corrosion Science, Vol. 148, Issue 2, P. 445-459

- [23] J.-G. Kim, Y.-S. Choi,* H.-D. Lee, and W.-S. Chung, 2003, "Effects of Flow Velocity, pH, and Temperature on Galvanic Corrosion in Alkaline-Chloride Solutions" NACE Corrosión Science Section, Vol. 59 pp 121-129
- [24] Jin Koryta, Win Dvorak, Ladislav Kavan, 1993, "Principles of Electrochemistry", Second Edition, JOHN WILEY & SONS, Chichester • New York • Brisbane • Toronto • Singapore, pp 3,4, 201, 202
- [25] JR Davis, 2000, "Corrosion Fundamentals, Testing and Protection", ASM International and The materials Information Society, Ohio, EE.UU. <http://www.asm.intl.org> , pp 40-49, 117-121, 130-131, 187-190, 530-539, 1445-1454, 2287-2290, 2305-2310.
- [26] L. Dhouibi a, E. Triki a,* , A. Raharinaivo b, 2001, "The application of electrochemical impedance spectroscopy to determine the long-term effectiveness of corrosion inhibitors for steel in concrete", Unit e de Recherche: Corrosion et Protection des M etalliques, , Tunisia Laboratoire Central des Ponts et Chauss ees France, Paris Cedex 1, ELSEVIER, Vol, 24 pp 35-43
- [27] M Meziane, F Kermiche, c fiaud, 1998, "Effect of molybdate ions as corrosion inhibitors of iron in neutral aqueous solutions", British Corrosion Journal - Cat.inist, 1998, Vol. 33, no4, pp. 302-308
- [28] M. D. Danford George C. Marshall, 1990 "Electrochemical Studies of Corrosion Inhibitors" NASA Technical Paper 3066. pp 2, 12-13.
- [29] M. Saremi, 2006, "The effect of molybdate concentration and hydrodynamic effect on mild steel corrosion inhibition in simulated cooling water", Department of Metallurgy and Materials. Corrosion Science, Vol. 48, no. 6, pp. 1404-1412.
- [30] Mars G. Fontana/Norbert D. Greene, 1978, "Corrosion Engineering", Second edition, MC Graw Hill pp 21, 23, 29-40, 134-136, 328-331, 342, 345.
- [31] Material Safety Data Sheet , 2002, "Gillite 0650", PPG Industries, Inc. Ohio, EE.UU. pp 1-5
- [32] Material Safety Data Sheet, Nalco 2006 , "Trac 100", Producto Trasar pp 2, 5.
- [33] Material Safety Data Sheet, Nalco 2006 , "Trac 100", Producto Trasar pp 2, 5.

- [34] Mendoza Flores Juan, Duran Romero Rubén, “Espectroscopia de Impedancia Electroquímica en Corrosión”. Instituto Mexicano del Petróleo, Facultad de Química UNAM. pp. 4, 9-15, 23-24
- [35] N. N. Voevodin, , b, N. T. Grebaschc, W. S. Sotod, F. E. Arnolda and M. S. Donleya, 2001 "Potentiodynamic evaluation of sol-gel coatings with inorganic inhibitors" , Surface and Coating Technologies, Vol 140, issue 1, pp 24-28
- [36] Orinion B., 1998, "Ferritic Ductile Iron Casting, SAE D400 (formerly D4018) Modified" , Material Identification Specification, Initial Revision , pp 3-5
- [37] Orinion B., 2006, "Copper Sheet, UNS C10300, OFXLP Designation" , Material Identification Specification, IDM 4548, Honeywell , pp 3.
- [38] Philippe Marcus, Florian Mansfeld, "Analytical Methods in Corrosion Science and Engineering", CRC, Taylor & Francis Group, pp 65-77, 362-365, 463, 470
- [39] R. L. Martin, 1995, “Corrosion Consequences and Inhibition of Galvanic Couples in Petroleum Production Equipment”, NACE International, New Orleans L.A. Vol. 51, pp 482.
- [40] Román Cabrera-Sierra, Jesús Marín-Cruz, Ignacio González, 2007, “La utilización de la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) para identificar diferentes estados superficiales en el proceso de corrosión del acero al carbono en medios amargos". Sociedad Química de México. ISSN 1870-1809, Vol. 1 (1), pp 32-41
- [41] S.O. Pehkonen,* A. Palit,** and X. Zhang, 2002, "Effect of Specific Water Quality Parameters on Copper Corrosion" NACE Corrosion Science Section, Vol. 58 (2), pp 156-165
- [42] Samuel A. Bradford , Ph, D, P. Eng, 2000, "Practical Handbook of Corrosion Control in Soils". University of Alberta, Canada.Casting Publishing, Pp 59-65, 1790-180
- [43] Samuel A. Bradford , Ph, D, P. Eng, 2002, "Corrosion Control ". University of Alberta, Canada. Casting Publishing, 2da edicion 46-47, 56-57, 64-65, 85-87.
- [44] Technical data Sheet , 2000, " 1E628 standard Ductile Iron Casting-Ferritic SAED 4018 Modified”, Corporate Product and Process Specification, Caterpillar Inc. pp 1-2
- [45] W. D. Robertson, 1951 “Molybdate and Tungstate as Corrosion Inhibitors and the Mechanism of Inhibition, Journal of The Electrochemical Society”, Vol. 98, pp 94-100

ANEXOS

ANEXO 1. TABLAS DE RESULTADOS DE PRUEBAS GRAVIMÉTRICAS

Anexo 1.1 Resultados de los análisis gravimétricos de las placas de acero al carbono y cobre en solución de jabón potásico al 7%.

Resultados de exposición del Acero al carbono

Medio	Concentración	pH	Conductividad eléctrica	Temperatura
Solución jabonosa	7 %	11	2000 μ S/cm	77 ° C

24 horas de exposición

Muestras	Peso Inicial (g)	Área Inicial dm^2	Grosor inicial en mm	Peso Final (g)	Diferencia de peso (g)	Dif. (mg)	Miligramos (mg) por dm^2 por día (mdd)
Acero 1	12.3835	0.1122	2.2	12.3834	0.0001	0.1	0.8912
Acero 2	12.3926	0.1122	2.2	12.3924	0.0002	0.2	1.7825
Acero 3	12.3852	0.1122	2.2	12.3851	0.0002	0.2	1.7825

72 horas de exposición

Muestras	Peso Inicial (g)	Área Inicial dm^2	Grosor inicial en mm	Peso Final (g)	Diferencia de peso (g)	Dif. (mg)	Miligramos (mg) por dm^2 por día (mdd)
Acero 1	12.9071	0.116	2.2	12.9035	0.0036	3.6	10.3448
Acero 2	13.0251	0.1162	2.2	13.0207	0.0044	4.4	12.6219
Acero 3	13.1023	0.1162	2.2	13.0973	0.0050	5.0	14.3430

168 horas de exposición (7 días)

Muestras	Peso Inicial (g)	Área Inicial dm^2	Grosor inicial en mm	Peso Final (g)	Diferencia de peso (g)	Dif. (mg)	Miligramos (mg) por dm^2 por día (mdd)
Acero 1	12.0052	0.1122	2.2	12.0003	0.0049	4.9	6.2388
Acero 2	12.2098	0.1122	2.2	12.2047	0.0051	5.1	6.4935
Acero 3	12.0576	0.1122	2.2	12.0528	0.0048	4.8	6.1115

Resultados de exposición de cobre

Medio	Concentración	pH	Conductividad eléctrica	Temperatura
Solución jabonosa	7 %	11	2000 μ S/cm	77 ° C

24 horas de exposición

Muestras	Peso Inicial (g)	Área Inicial dm^2	Grosor inicial en mm	Peso Final (g)	Diferencia de peso (g)	Dif. (mg)	Miligramos (mg) por dm^2 por día (mdd)
Cobre 1	6.3935	0.1017	1.5	6.3919	0.0016	1.6	15.7257
Cobre 2	5.9797	0.1017	1.5	5.9784	0.0013	1.3	12.7771
Cobre 3	6.0827	0.1017	1.5	6.0813	0.0014	1.4	13.7600

72 horas de exposición

Muestras	Peso Inicial (g)	Área Inicial dm ²	Grosor inicial en mm	Peso Final (g)	Diferencia de peso (g)	Dif. (mg)	Miligramos (mg) por dm ² por día (mdd)
Cobre 1	6.5635	0.1017	1.5	6.5566	0.0069	6.9	22.6057
Cobre 2	6.4791	0.1017	1.5	6.4725	0.0066	6.6	21.6228
Cobre 3	6.6896	0.1017	1.5	6.6819	0.0077	7.7	25.2267

168 horas de exposición (7 días)

Muestras	Peso Inicial (g)	Área Inicial dm ²	Grosor inicial en mm	Peso Final (g)	Diferencia de peso (g)	Dif. (mg)	Miligramos (mg) por dm ² por día (mdd)
Cobre 1	6.4303	0.1017	1.5	6.4165	0.0138	13.8	19.3763
Cobre 2	6.4041	0.1017	1.5	6.3908	0.0133	13.3	18.6743
Cobre 3	6.4176	0.1017	1.5	6.4027	0.0149	14.9	20.9208

Resultados de exposición del par acero-cobre.

Relación de área 1 a 1

Medio	Concentración	pH	Conductividad eléctrica	Temperatura
Solución jabonosa	7 %	11	2000 µS/cm	77 °C

24 horas de exposición

Muestras	Peso Inicial (g)	Área Inicial dm ²	Grosor inicial en mm	Peso Final (g)	Diferencia de peso (g)	Dif. (mg)	Miligramos (mg) por dm ² por día (mdd)
Acero 1	11.6248	0.1131	2.2	11.623	0.0018	1.8	15.9131
Cobre 1	6.514	0.1017	1.5	6.5138	0.0002	0.2	1.9657
Acero 2	11.5678	0.1131	2.2	11.5663	0.0015	1.5	13.2609
Cobre 2	6.4378	0.1017	1.5	6.4377	1E-04	0.1	0.9828
Acero 3	11.4689	0.1131	2.2	11.4674	0.0015	1.5	13.2609
Cobre 3	6.6219	0.1017	1.5	6.6218	1E-04	0.1	0.9828

72 horas de exposición

Muestras	Peso Inicial (g)	Área Inicial dm ²	Grosor inicial en mm	Peso Final (g)	Diferencia de peso (g)	Dif. (mg)	Miligramos (mg) por dm ² por día (mdd)
Acero 1	12.2032	0.11443	2.2	12.1963	0.0069	6.9	20.0993
Cobre 1	6.6152	0.10174	1.5	6.6148	0.0004	0.4	1.3104
Acero 2	12.3267	0.11311	2.2	12.3199	0.0068	6.8	20.0387
Cobre 2	6.6701	0.10174	1.5	6.6697	0.0004	0.4	1.3104
Acero 3	11.8799	0.11311	2.2	11.8732	0.0067	6.7	19.7440
Cobre 3	6.4372	0.10174	1.5	6.437	0.0002	0.2	0.65523

168 horas de exposición (7 días)

Muestras	Peso Inicial (g)	Área Inicial dm ²	Grosor inicial en mm	Peso Final (g)	Diferencia de peso (g)	Dif. (mg)	Miligramos (mg) por dm ² por día (mdd)
Acero 1	12.0856	0.1144	2.2	12.0759	0.0097	9.7	12.1095
Cobre 1	6.3527	0.1017	1.5	6.3521	0.0006	0.6	0.8424
Acero 2	11.9862	0.1131	2.2	11.9771	0.0091	9.1	11.4928
Cobre 2	6.5121	0.1017	1.5	6.5116	0.0005	0.5	0.70204
Acero 3	12.2364	0.1131	2.2	12.2269	0.0095	9.5	11.9980
Cobre 3	6.3179	0.1017	1.5	6.3171	0.0008	0.8	1.1232

Relación de área 2.4-1

Medio	Concentración	pH	Conductividad eléctrica	Temperatura
Solución jabonosa	7 %	11	2000 µS/cm	77 ° C

24 horas de exposición

Muestras	Peso Inicial (g)	Área Inicial dm ²	Grosor inicial en mm	Peso Final (g)	Diferencia de peso (g)	Dif. (mg)	Miligramos (mg) por dm ² por día (mdd)
Acero 1	6.8778	0.0686	2.2	6.8662	0.0116	11.6	168.9533
Cobre 1	6.2993	0.1017	1.5	6.2975	0.0018	1.8	17.6914
Acero 2	6.7563	0.0686	2.2	6.7462	0.0101	10.1	147.1059
Cobre 2	6.2984	0.1017	1.5	6.2966	0.0018	1.8	17.6914
Acero 3	6.3476	0.0686	2.2	6.3372	0.0104	10.4	151.4754
Cobre 3	6.6522	0.10174	1.5	6.6506	0.0016	1.6	15.7257

72 horas de exposición

Muestras	Peso Inicial (g)	Área Inicial dm ²	Grosor inicial en mm	Peso Final (g)	Diferencia de peso (g)	Dif. (mg)	Miligramos (mg) por dm ² por día (mdd)
Acero 1	6.8308	0.06865	2.2	6.8192	0.0116	11.6	56.3177
Cobre 1	6.5605	0.10174	1.5	6.5554	0.0051	5.1	16.7086
Acero 2	6.798	0.06865	2.2	6.7875	0.0105	10.5	50.9773
Cobre 2	6.5691	0.10174	1.5	6.5646	0.0045	4.5	14.7428
Acero 3	6.6954	0.06865	2.2	6.6829	0.0125	12.5	60.6872
Cobre 3	6.4472	0.10174	1.5	6.4418	0.0054	5.4	17.6914

168 horas de exposición (7 días)

Muestras	Peso Inicial (g)	Área Inicial dm ²	Grosor inicial en mm	Peso Final (g)	Diferencia de peso (g)	Dif. (mg)	Miligramos (mg) por dm ² por día (mdd)
Acero 1	6.5689	0.06865	2.2	6.5548	0.0141	14.1	29.3379
Cobre 1	6.4174	0.10174	1.5	6.4119	0.0055	5.5	7.7224
Acero 2	6.7943	0.06865	2.2	6.7807	0.0136	13.6	28.2976
Cobre 2	6.2398	0.10174	1.5	6.2341	0.0057	5.7	8.0032
Acero 3	6.7214	0.06865	2.2	6.7081	0.0133	13.3	27.6733
Cobre 3	6.3851	0.10174	1.5	6.3801	0.005	5	7.0204

Anexo 1.2 Resultados de los análisis gravimétricos de placas de acero al carbono y cobre en agua de sistema de ósmosis inversa

Resultados de exposición del Acero al carbono

Medio	pH	Conductividad eléctrica	Temperatura
Agua de ósmosis inversa	11	120 μ S/cm	77 ° C

24 horas de exposición

Muestras	Peso Inicial (g)	Área Inicial dm ²	Grosor inicial en mm	Peso Final (g)	Diferencia de peso (g)	Dif. (mg)	Miligramos (mg) por dm ² por día (mdd)
Acero 1	6.8768	0.06865	2.2	6.8714	0.0054	5.4	78.6507
Acero 2	6.5896	0.06865	2.2	6.5862	0.0034	3.4	49.5208
Acero 3	6.7485	0.06865	2.2	6.7433	0.0052	5.2	75.7377

72 horas de exposición

Muestras	Peso Inicial (g)	Área Inicial dm ²	Grosor inicial en mm	Peso Final (g)	Diferencia de peso (g)	Dif. (mg)	Miligramos (mg) por dm ² por día (mdd)
Acero 1	6.6297	0.06865	2.2	6.6161	0.0136	13.6	66.0277
Acero 2	6.5184	0.06865	2.2	6.5087	0.0097	9.7	47.0933
Acero 3	6.6384	0.06865	2.2	6.6224	0.016	16	77.6797

168 horas de exposición (7 días)

Muestras	Peso Inicial (g)	Área Inicial dm ²	Grosor inicial en mm	Peso Final (g)	Diferencia de peso (g)	Dif. (mg)	Miligramos (mg) por dm ² por día (mdd)
Acero 1	6.7749	0.06865	2.2	6.7692	0.0057	5.7	11.8600
Acero 2	6.6285	0.06865	2.2	6.6211	0.0074	7.4	15.3972
Acero 3	6.5891	0.06865	2.2	6.5823	0.0068	6.8	14.14880

Resultados de exposición del Cobre

Medio	pH	Conductividad eléctrica	Temperatura
Agua de ósmosis inversa	11	120 μ S/cm	77 ° C

24 horas de exposición

Muestras	Peso Inicial (g)	Área Inicial dm ²	Grosor inicial en mm	Peso Final (g)	Diferencia de peso (g)	Dif. (mg)	Miligramos (mg) por dm ² por día (mdd)
Cobre 1	6.1925	0.10174	1.5	6.1917	0.0008	0.8	7.8628
Cobre 2	6.3797	0.10174	1.5	6.3785	0.0012	1.2	11.7943
Cobre 3	6.3481	0.10174	1.5	6.3472	0.0009	0.9	8.8457

72 horas de exposición

Muestras	Peso Inicial (g)	Área Inicial dm ²	Grosor inicial en mm	Peso Final (g)	Diferencia de peso (g)	Dif. (mg)	Miligramos (mg) por dm ² por día (mdd)
Cobre 1	6.7124	0.10174	1.5	6.7112	0.0012	1.2	7.8628
Cobre 2	6.2715	0.10174	1.5	6.2699	0.0016	1.6	5.2419
Cobre 3	6.4837	0.10174	1.5	6.4814	0.0023	2.3	7.5352

168 horas de exposición (7 días)

Muestras	Peso Inicial (g)	Área Inicial dm ²	Grosor inicial en mm	Peso Final (g)	Diferencia de peso (g)	Dif. (mg)	Miligramos (mg) por dm ² por día (mdd)
Cobre 1	6.2981	0.10174	1.5	6.2923	0.0058	5.8	8.1436
Cobre 2	6.4174	0.10174	1.5	6.4107	0.0067	6.7	9.4073
Cobre 3	6.4826	0.10174	1.5	6.4767	0.0059	5.9	8.2840

Resultados de exposición del par acero-cobre.

Relación de área 2.4 a 1

Medio	pH	Conductividad electrica	Temperatura
Agua de ósmosis inversa	11	120 µS/cm	77 ° C

24 horas de exposición

Muestras	Peso Inicial (g)	Área Inicial dm ²	Grosor inicial en mm	Peso Final (g)	Diferencia de peso (g)	Dif. (mg)	Miligramos (mg) por dm ² por día (mdd)
Acero 1	6.7667	0.0686	2.2	6.7611	0.0056	5.6	81.5636
Cobre 1	6.2769	0.1017	1.5	6.2768	0.0001	0.1	0.9828
Acero 2	6.6491	0.0686	2.2	6.6419	0.0072	7.2	104.867
Cobre 2	6.2877	0.1017	1.5	6.2877	0	0	0
Acero 3	6.3389	0.0686	2.2	6.3327	0.0062	6.2	90.3026
Cobre 3	6.6512	0.1017	1.5	6.6511	0.0001	0.1	0.9828

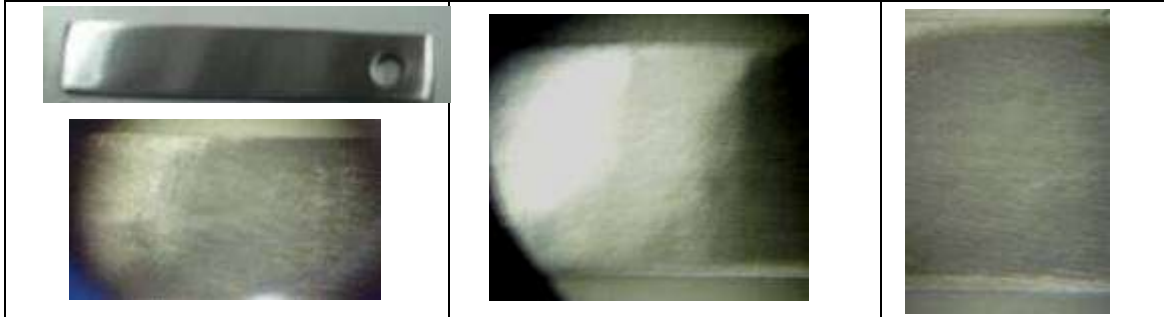
72 horas de exposición

Muestras	Peso Inicial (g)	Área Inicial dm ²	Grosor inicial en mm	Peso Final (g)	Diferencia de peso (g)	Dif. (mg)	Miligramos (mg) por dm ² por día (mdd)
Acero 1	6.8516	0.0686	2.2	6.8192	0.0324	32.4	157.3014
Cobre 1	6.6105	0.10174	1.5	6.6103	0.0002	0.2	0.655239
Acero 2	6.8121	0.06865	2.2	6.7875	0.0246	24.6	119.4325
Cobre 2	6.5738	0.10174	1.5	6.5736	0.0002	0.2	0.655239
Acero 3	6.7152	0.06865	2.2	6.6829	0.0323	32.3	156.8159
Cobre 3	6.4242	0.10174	1.5	6.4242	0	0	0

168 horas de exposición (7 días)

Muestras	Peso Inicial (g)	Área Inicial dm²	Grosor inicial en mm	Peso Final (g)	Diferencia de peso (g)	Dif. (mg)	Miligramos (mg) por dm² por día (mdd)
Acero 1	6.5218	0.0686	2.2	6.5101	0.0117	11.7	24.3442
Cobre 1	6.3941	0.1017	1.5	6.3941	0	0	0
Acero 2	6.6982	0.06865	2.2	6.6873	0.0109	10.9	22.6797
Cobre 2	6.1943	0.1017	1.5	6.1937	0.0006	0.6	0.8424
Acero 3	6.6826	0.06865	2.2	6.6704	0.0122	12.2	25.3846
Cobre 3	6.2567	0.1017	1.5	6.2561	0.0006	0.6	0.8424

ANEXO 2. OBSERVACIÓN MORFOLÓGICA DE LAS MUESTRAS EXPUESTAS EN LOS ANÁLISIS GRAVIMÉTRICOS



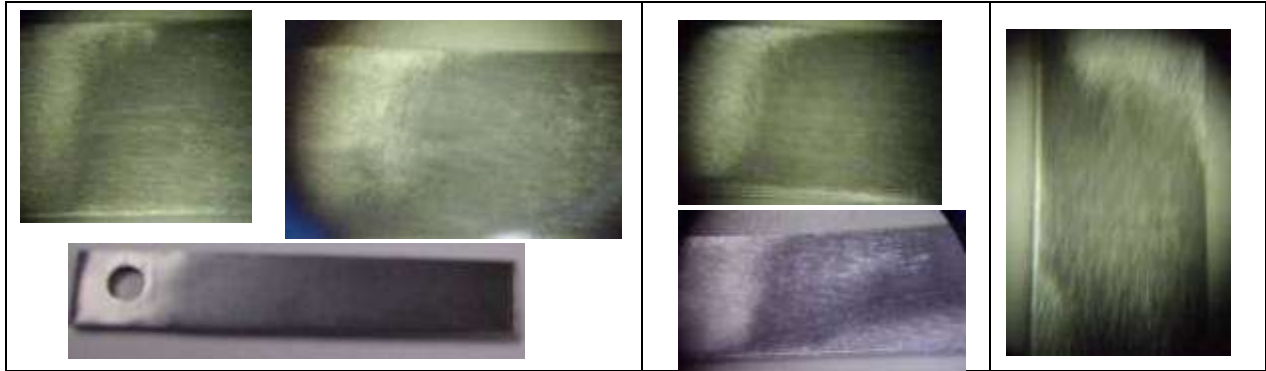
1. Piezas metálicas de acero al carbono antes de la exposición preparadas de acuerdo al estándar G1 ASTM. Esta superficie se comparó con las demás después de la exposición al medio.



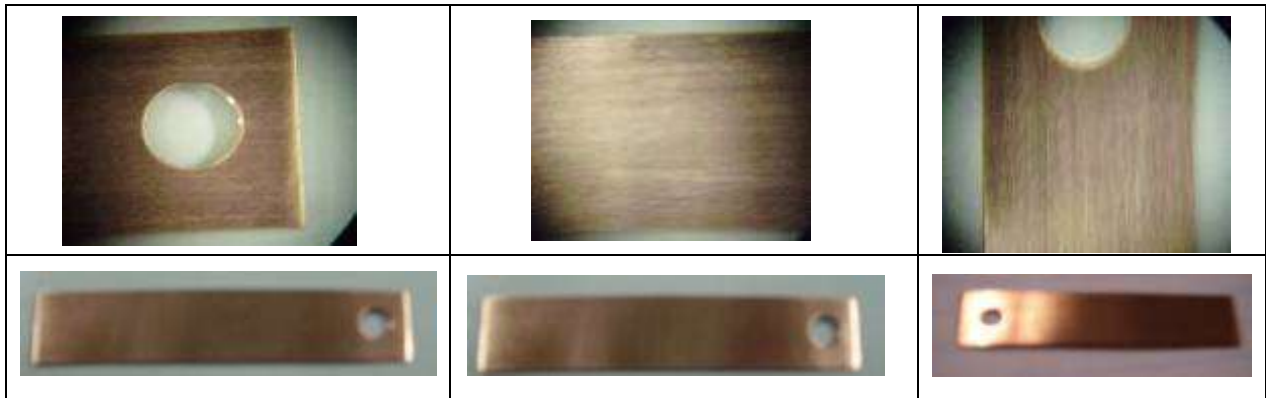
2. Piezas de acero después de 24 horas de exposición en solución acuosa de jabón potásico al 7%.



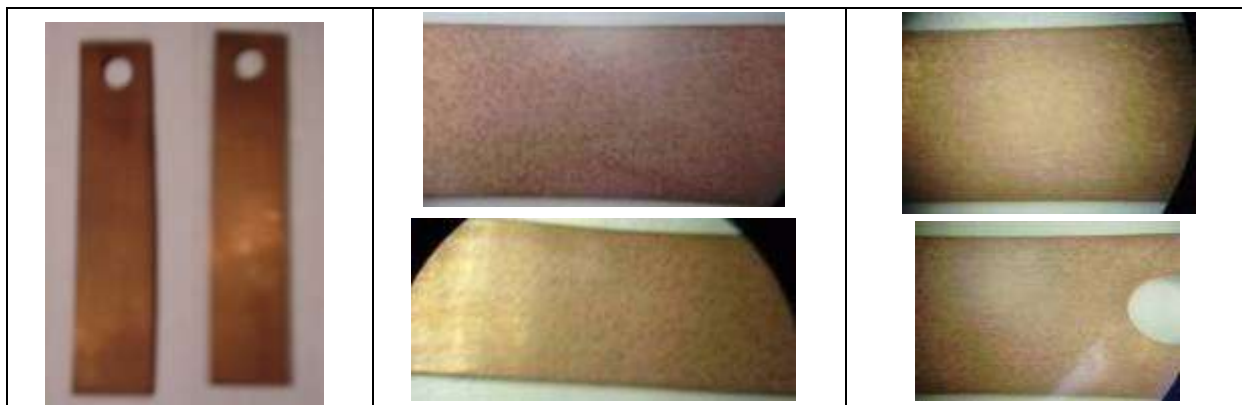
3. Piezas de acero dúctil después de 72 horas de exposición en solución acuosa de jabón potásico al 7%.



4. Placas de acero al carbono, después de 7 días de exposición en solución jabonosa, se puede observar la opacidad de la pieza, sin embargo aun no se presenta un ataque morfológico como resultado de corrosión, ya que la superficie no se encuentra dañada ni se observan productos de corrosión.



5. Superficie de placas de cobre antes de la exposición preparadas de acuerdo al estándar G1 ASTM.



6. Placas de cobre, después de 24 horas de exposición a solución jabonosa potásica al 7 % y 171° F. Como podemos observar, la superficie se ve más opaca y relativamente afectada por el medio.



7. Placas de cobre después de 72 horas de exposición en la solución jabonosa al 7.5%.



8. Placas de cobre después de 7 días de exposición en la solución jabonosa al 7.5%. Podemos observar la opacidad de la superficie, las manchas que muestra la superficie, es consecuencia de la misma protección del cobre al medio.



9. Par de placas metálicas disimilares, de cobre y acero al carbono, conectadas antes de la exposición.



10. Par de placas después de 24 horas de exposición en la solución jabonosa. Ambas superficies no fueron afectadas por el medio y aun conservan brillo.



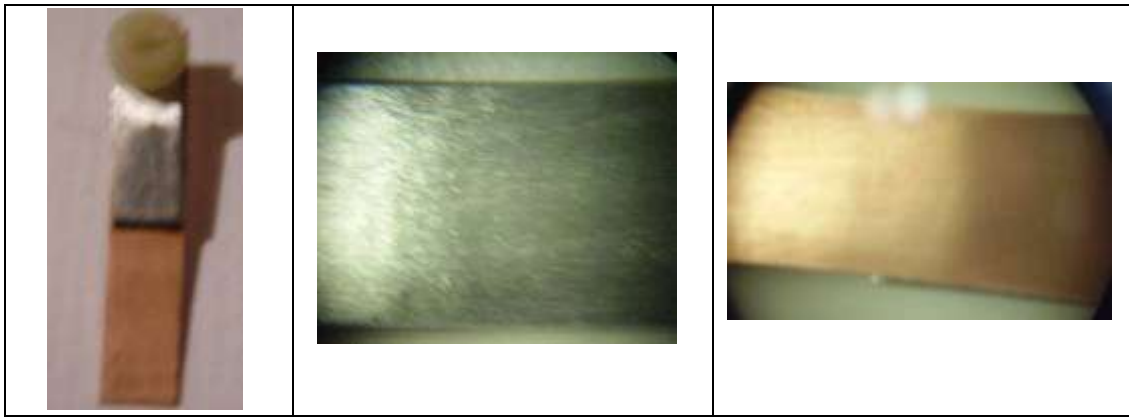
11. Par de placas después de 72 horas de exposición, las cuales aún conservan su superficie limpia, libre de oxidación.



12. Placas que fueron expuestas 7 días en solución n jabonosa potásica al 7 %. Su superficie se puede observar ligeramente opaca sin embargo, no se presentó oxidación en la superficie.



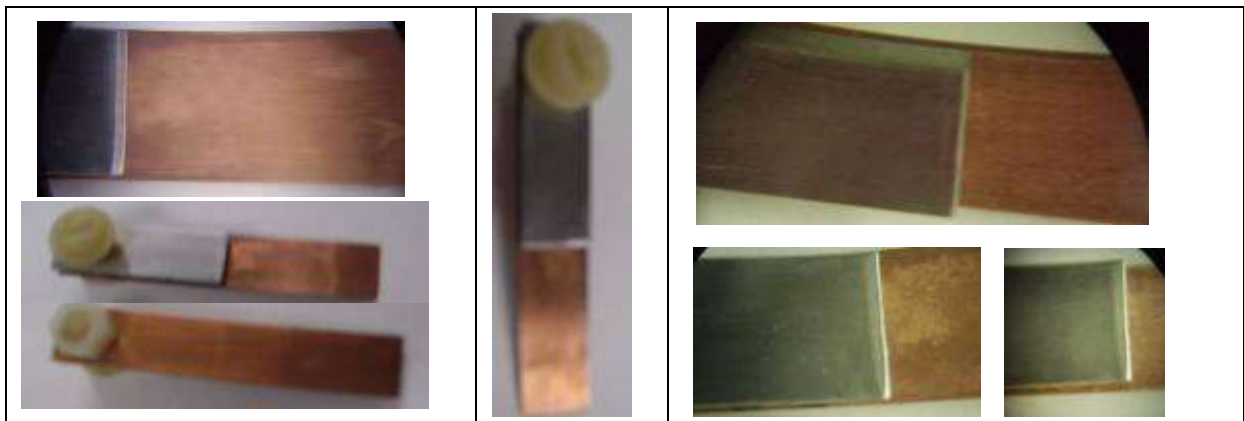
13. Par de placas metálicas disimilares entre ellas, de cobre y acero al carbono, conectadas antes de la exposición. Podemos observar que la relación de área de cobre con respecto al área del carbono es mayor., con la finalidad de observar el efecto de la relación de área.



14. Par de placas después de 24 horas de exposición en la solución jabonosa. Podemos observar que aún cuando el área de cobre es mayor a la del acero, las superficies no se ven afectadas y el cobre conserva su brillo así como también el acero.



15. Placas conectadas después de 72 horas de exposición en jabón potásico al 7 %. Las placas se pueden observar en muy buen estado.



16. Después de 7 días de exposición. Solo después de 7 días de exposición se ve ligeramente opaco en la superficie y la pérdida de pigmentación en la placa de cobre.



17. Placas de acero expuestas a agua proveniente del sistema de ósmosis inversa después de 24 horas de exposición



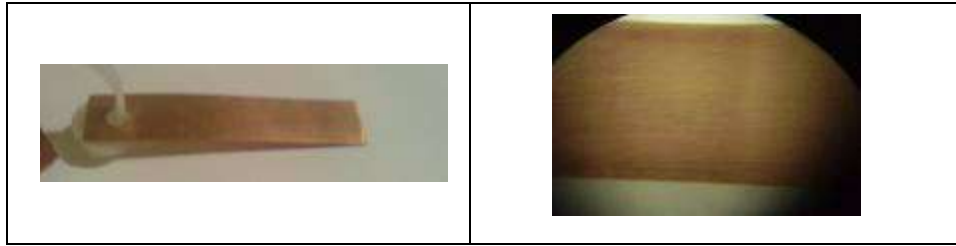
18. Placas de acero expuestas a agua proveniente del sistema de ósmosis inversa después de 72 horas de exposición



19. Placa de acero después de 7 días exposición. Su apariencia indica un proceso de oxidación bastante dañino.



20. Placas de cobre expuestas en agua proveniente del sistema de ósmosis inversa después de 24 horas de exposición



21. Placas de cobre expuestas en agua proveniente del sistema de ósmosis inversa después de 72 horas de exposición.



22. Placas de cobre expuestas en agua proveniente del sistema de ósmosis inversa después de 168 horas de exposición.



23. Placas de cobre y acero unidas y expuestas en agua proveniente del sistema de ósmosis inversa después de 168 horas de exposición.

ANEXO 3. PRECIPITADOS DE LA SIMULACIÓN GEOMÉTRICA DEL EXPERIMENTO 3 EN AGUA DE ENJUAGUE.



24. Comparación de la deposición en la solución. En la figura superior vemos formado el par galvánico sin la aplicación de inhibidores de corrosión. En la Figura inferior se observa la solución con inhibidores de corrosión.

ANEXO 4. TABLAS DE MEDICIÓN DEL POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO

Tabla 1. Medición del potencial del par galvánico en Volts

Tiempo de exposición (hrs)	Potencial en volts		
	Celda # 1	Celda # 2	Celda # 3
0	0.5302	0.1817	0.2601
6	0.6556	0.4145	0.2186
7	0.6774	0.3881	0.1481
8	0.6873	0.3628	0.1418
9	0.6869	0.3601	0.1381
25	0.6608	0.4377	0.2959
29	0.6808	0.4404	0.2086

Tabla 2. Parámetros de Celdas galvánicas Acero al Carbono/Cobre en agua de ósmosis inversa.

Celda	[MoO ₄] ppm	[NO ₂] ppm	pH	Conductividad eléctrica (μS/cm)	Temperatura (°C)
Celda # 1	0	0	6	110	77
Celda # 2	180	0	7	1100	77
Celda # 3	180	75	8	1180	77

ANEXO 5. IMPLEMENTACIÓN DE LOS INHIBIDORES DE CORROSIÓN EN EL PROCESO DE MANUFACTURA REAL.



25. Intercambiador de calor, sumergido en una tina de enjuague, sin la aplicación de inhibidores de corrosión.

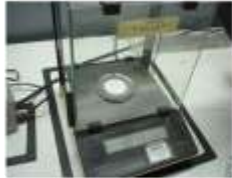


26. Intercambiador de calor, sumergido en tina de enjuague, con la aplicación de inhibidores de corrosión.

ANEXO 6. PRUEBAS DE FILTRADO DEL INTERCAMBIADOR DE CALOR

Procedimiento de prueba de filtrado del intercambiador de calor, para asegurar la efectividad de aplicación en el proceso de limpieza.

Proceso:



1.- Peso del filtro



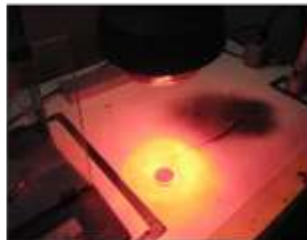
2.- Conexión de bomba de vacío



3.- Se agrega solución para filtrado de la unidad.



4.- Se hace pasar la solución mediante la bomba de vacío al filtro



5.- Secado del filtro.



6.- Se pesa de nuevo y se observa las partículas bajo microscopio.

**Maxima
masa
permitida
0.010 mg**

0.003 gr de partículas internas lado frío del intercambiador de calor



0.078 gr de partículas internas lado frío del intercambiador de calor



27. Procedimiento y resultado de las pruebas de filtrado. (Izquierda con inhibidores, derecha sin inhibidores de corrosión).

ANEXO 7. ARTÍCULO “INHIBICIÓN DE CORROSIÓN EN PARES GALVÁNICOS ACERO AL CARBONO-COBRE DE INTERCAMBIADORES DE CALOR PARA MAQUINARIA PESADA”



Sociedad Mexicana de Materiales A.C.

August 2008

MESA DIRECTIVA

DR. JUAN MÉNDEZ NONELL
PRESIDENTE

DR. ROMEO DE COSS
VICEPRESIDENTE

DR. ENRIQUE SANCOSOR CUEVAS
SECRETARIO

DR. JORGE LÓPEZ CUEVAS
TESORERO

DR. LUIS FUENTES COBAS
VOCAL REGIÓN NORTE

DR. JESÚS BARRETO
VOCAL REGIÓN OCCIDENTE

DRA. INÉS REICH
VOCAL REGIÓN SUR

DR. SERGIO MARTÍNEZ
VOCAL REGIÓN CENTRO

DR. ARMANDO SALINAS
VOCAL REGIÓN ORIENTE

DRA. OLIVIA GRAJES
VOCAL ESTADOS UNIDOS

TO WHOM IT MAY CONCERN

This is to confirm that **Irene Carrillo, Benjamin Valdez, Roumen Zlatev, Margarita Stoytcheva, Sayuri Kiyota, Karla Vazquez** presented the contribution:

INHIBICIÓN DE CORROSIÓN EN PARES GALVÁNICOS ACERO AL CARBONO-COBRE DE INTERCAMBIADORES DE CALOR PARA MAQUINARIA PESADA

In the **NACE: Corrosion and Metallurgy** Symposium at the XVII International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico.

Sincerely,



DR. JUAN MÉNDEZ NONELL
President



Sociedad Mexicana de Materiales A.C.

INHIBICIÓN DE CORROSIÓN EN PARES GALVÁNICOS ACERO AL CARBONO-COBRE DE INTERCAMBIADORES DE CALOR PARA MAQUINARIA PESADA

Carrillo Salgado I., Valdez Salas B., Slatev R., Stoytcheva M., Kiyota S., Vázquez K.

Instituto de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Baja California
Red Nacional de Corrosión, Laboratorio de Materiales y Corrosión
Blvd. Benito Juárez y calle de la Normal S/N, Colonia Insurgentes Este
21280, Mexicali, Baja California, México.
Tel./Fax (52 686) 5664150.

ABSTRAC

The galvanic corrosion process occurring in carbon steel – copper heat exchangers for heavy duty diesel engines was controlled using inorganic corrosion inhibitors. The corrosion of steel side and tube plates was promoted by the reverse osmosis water rinse used in the cleaning process. Sodium molybdate (Na_2MoO_4) and sodium nitrite (NaNO_2) corrosion inhibitors were added to the rinse bath at very low concentrations. The optimum rate between moly and nitrite concentrations was evaluated to yield an economical solution to control the galvanic corrosion of the heat exchanger. The results showed that the molybdate alone was able to inhibit the corrosion of the carbon steel, but a synergistic effect was observed when sodium nitrite was incorporated. The formulation containing 250 ppm of SM and 166 ppm of SN showed the best performance. Electrochemical potentiodynamic polarization assay were performed to characterize the inhibition process in the couple carbon steel – copper immersed in reverse osmosis water in the presence and absence of corrosion inhibitors. The corrosion inhibitor formulation developed was applied in the real manufacturing line to solve the galvanic corrosion problem with an efficiency of 94 %.

Keywords: galvanic corrosion, potential, potentiodynamic polarization, molybdate, nitrite.

RESUMEN

El proceso de corrosión galvánica que ocurre en intercambiadores de calor contruidos por acero al carbono – cobre para uso en maquinaria pesada, fue controlado usando inhibidores de corrosión inorgánicos. La corrosión de las placas y tubos laterales de acero fue promovida por agua de enjuague del sistema de ósmosis inversa utilizada en el proceso de limpieza. Inhibidores de corrosión de molibdato de sodio (Na_2MoO_4) y nitrito de sodio (NaNO_2) fueron añadidos a la tina de enjuague. La relación óptima de concentraciones de molibdato de sodio y nitrito de sodio fue evaluada para producir una solución económica para controlar la corrosión galvánica del intercambiador de calor. Los resultados mostraron que el molibdato solo, fue capaz de inhibir la corrosión del acero al carbono, sin embargo se observó un efecto sinérgico cuando el nitrito de sodio fue incorporado. La formulación de 250 ppm de molibdato de sodio y 166 ppm de

nitrito de sodio fue la que mostró el mejor desempeño de inhibición. El análisis electroquímico de polarización potenciodinámica fue realizado para caracterizar el proceso de inhibición en el par acero al carbono – cobre sumergido en agua de ósmosis inversa en presencia y ausencia de inhibidores de corrosión. La formulación del inhibidor de corrosión desarrollada fue aplicada en la verdadera línea de manufactura resolviendo el problema de corrosión con un 94% de eficiencia.

Palabras clave: corrosión galvánica, potencial, polarización potenciodinámica, molibdato, nitrito.

INTRODUCCIÓN

Intercambiadores de calor frecuentemente son construidos por materiales disimilares, tales como aletas de cobre que por convección enfrían el fluido, tubería interna de cobre y la coraza de acero al carbono que constituye el cuerpo del intercambiador de calor y como consecuencia de ello, nos enfrentamos a la corrosión galvánica. Esta se presenta durante la manufactura del intercambiador, en la sección de enjuague con agua de ósmosis inversa. La corrosión de este tipo de intercambiadores se presenta en forma muy agresiva, en el proceso de enjuague que dura 24 minutos, debido a la acidez del agua (pH 5.5-6.5) y la relación geométrica de los componentes, donde el cobre que es el metal más noble, constituye la mayor parte del intercambiador de calor, y el resto es acero al carbono. La relación de área es de 2.34 a 1 cobre / acero al carbono, respectivamente (Figuras 1 y 2).

Especímenes: Las características del material utilizado se muestran en las tablas 1 y 2. Para el análisis electroquímico de medición de potencial y curvas de polarización, se utilizó la relación de área 2.34 a 1 cobre/acero al carbono, de acuerdo a la aplicación en campo y considerando un área de espécimen estándar de 4 cm^2 (4 x 1) para las placas de cobre. Las muestras fueron preparadas de acuerdo al estándar G1 ASTM, lijadas con papel de 400 granos de arena, fueron limpiadas con metanol antes de la exposición. Para construir el electrodo de trabajo se utilizó un corte por espécimen de una ceja de (.30 X .80 cm) con un resaque a la mitad para ser unidas con un alambre de cobre aislado con tubo de plástico de 3/16" y resina epóxica alrededor para evitar el contacto con la solución. Se introdujeron las muestras en un tubo de plástico para facilitar su manejo. (Figura 3)

Procedimiento experimental: Para la medición del potencial, las placas de cobre y acero fueron separadas 7 cm conectados mediante un lagarto de cobre aislado. Se sumergieron tres pares acero al carbono / cobre en tres medios diferentes, aplicando inhibidores de corrosión (Figura 4). Se utilizó el electrodo de referencia de plata-cloruro de plata. El análisis electroquímico de polarización se desarrolló utilizando un sistema de tres electrodos: un electrodo de trabajo de cobre / acero al carbono conectados eléctricamente, un electrodo de referencia de plata-cloruro de plata (Ag/AgCl) y un electrodo de grafito de alta densidad como electrodo contador. Los electrodos se sumergieron en agua de ósmosis inversa a temperatura de 74 °C (180 °F), pH 6. Se aplicaron compuestos de molibdato de sodio y nitrito de sodio en diferentes soluciones

para 13 electrodos de trabajo, en diferentes concentraciones en la solución y el blanco (Ver tabla 4).

Para verificar su efectividad de aplicación en campo, se realizaron pruebas gravimétricas simulando la geometría del intercambiador de calor, dada la dificultad de replica de ésta en análisis electroquímicos. El tiempo de exposición fue de 5 días, considerando la velocidad de corrosión extremadamente agresiva en campo.

Equipo. Para la medición del potencial se utilizó un voltímetro Multímetro Protek Digital Modelo B-845. Para el análisis electroquímico se utilizó un potenciostato “Gamry” modelo FAS-1 PC4 aplicando un potencial de barrido 5 mV/S en un rango de -0.5 a 0.5 V vs Eoc, para obtener las curvas de polarización potenciodinámica.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La disminución del potencial de corrosión promedio en la celda donde se aplicó molibdato de sodio, indicó un comportamiento inicial, en ausencia de nitrito, la capacidad de reducir el potencial de -0.60 V del blanco hasta -0.14 V, formando una película en el momento inicial en que el acero junto con el cobre entra en contacto con la solución. Debido a la pobre capacidad del molibdato para oxidarse, el valor se incrementa a -0.4 v, manteniéndose constante durante el resto de la prueba, lo que significó la disolución rápida de la película.. El potencial de oxidación disminuyó significativamente al agregar ambos compuestos de molibdato de sodio y nitrito de sodio, obteniendo un valor promedio de -0.2 v, el cual se mantuvo en forma estable (Figura 5).

Los resultados en la Figura 6 para 4 diferentes relaciones de concentración mostraron que la relación mas efectiva fue de 1.5 a 1 Molibdato / nitrito, por tener los valores de potencial más electropositivos y su tendencia hacia menor intensidad de corriente. El hecho de que concentraciones tan pequeñas cambien significativamente la velocidad de corrosión viene dado de que el agua de ósmosis inversa es extremadamente baja en sólidos totales y cloruros, proporcionando gran ventaja para el molibdato.

Por otra parte los resultados de polarización en presencia única del molibdato de sodio (Figura 7) mostraron un cambio significativo en el desplazamiento del potencial hacia valores electropositivos, esto implica que el cambio del potencial es dictado por un cambio en la cinética del proceso catódico. Estos cambios también indican que el molibdato es un inhibidor del tipo anódico. Conforme incrementa la concentración, se observa a inclinación de las curvas anódicas con tendencia a disminuir la intensidad de corrosión como resultado del proceso de inhibición; promoviendo sinergia en el proceso. Claramente los resultados mejoran al añadir el nitrito de sodio (Figura 8), que actúa como agente oxidante promoviendo la formación de la película protectora de poliisomolibdatos con gran resistencia de transferencia de carga, donde se obtiene hasta un 94% de eficiencia, lo cual es muy favorable, considerando la velocidad del blanco y el tiempo de exposición en campo. Los cambios del potencial en dirección positiva dirigen hacia una aceleración de la reacción anódica, donde el valor de

concentración de molibdato y nitrito (250-166 ppm) nos lleva hacia un potencial de -0.146 volts, con menor intensidad de corriente que nos indica la protección del acero.

Es posible que el nitrito y el oxígeno disuelto u otros aniones parecen promover una competitividad de adsorción, de ahí parte, la gran importancia de la relación de concentraciones entre el molibdato y el nitrito de sodio para que el proceso de inhibición sea lo más eficiente posible. La figura 9 muestra el comportamiento de la velocidad de corrosión en función de las concentraciones de inhibidor ensayadas.

CONCLUSIONES

- El molibdato es un inhibidor del tipo anódico el cual se oxida de manera indirecta, por lo que la presencia de nitrito de sodio y los iones de oxígeno disueltos, promueven la participación del molibdato como inhibidor.
- El molibdato actúa inhibiendo las reacciones anódicas del par galvánico acero / cobre, donde el acero no tiene la necesidad de ceder electrones, debido a la gran resistencia de transferencia de carga de la película de poliisomolibdatos formada entre el molibdato y los cationes del metal sobre su superficie.
- Un exceso de concentración afecta la eficiencia del molibdato para inhibir y esta se relaciona con la concentración de nitrito de sodio y el oxígeno disuelto.
- La mejor relación de concentraciones de inhibidores fue de 250 ppm de Molibdato y 166 ppm de Nitrito de sodio.

REFERENCIAS

1. ASM Internacional, The materials information company "Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection" Volumen 13 A
2. ASTM G3 "Standard Practice for Conventions Applicable to electrochemical Measurement" American Society for Testing and Materiales.
3. ASTM G4 " Standard Reference Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements" American Society for Testing and Materiales
4. M. Saremi, 2006, "The effect of molybdate concentration and hydrodynamic effect on mild steel corrosion inhibition in simulated cooling water" , Department of Metallurgy and Materials.
5. C.M. Mustafa and S.M. Shahinoor Islam Dulal, 1996, "Molybdate and Nitrite as Corrosion Inhibitors for Copper-Coupled Steel in Simulated Cooling Water".



FIGURA 1. Intercambiador de calor, enfriador de aceite para maquinaria pesada.



FIGURA 2. Placas laterales y tubos de acero, 24 minutos después de sumergir la unidad en agua de ósmosis inversa, el cobre se muestra intacto.

TABLA 1.

Composición de los platos laterales de acero al carbono SAE D400.

Elemento	Mínimo	Máximo
Carbono	3.20	4.10
Silicio	1.80	3.00
Manganeso	0.10	1.00
Fósforo	--	0.050
Azufre	--	0.035
Magnesio	0.025	0.060
Fierro	Balance	

TABLA 2.
Composición de la lámina de cobre, tipo UNS C10300

Elemento	Mínimo	Máximo
Cobre	99.95 *	-----
Fósforo	0.001	0.005
Otros elementos	-----	0.05

- Incluye cobre + plata + fósforo, libre de oxígeno, extra bajo en fósforo (OFXLP)

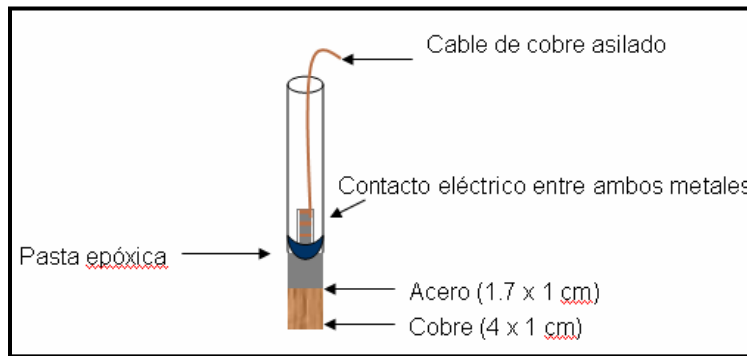


Figura 3. Electrodo de Trabajo.

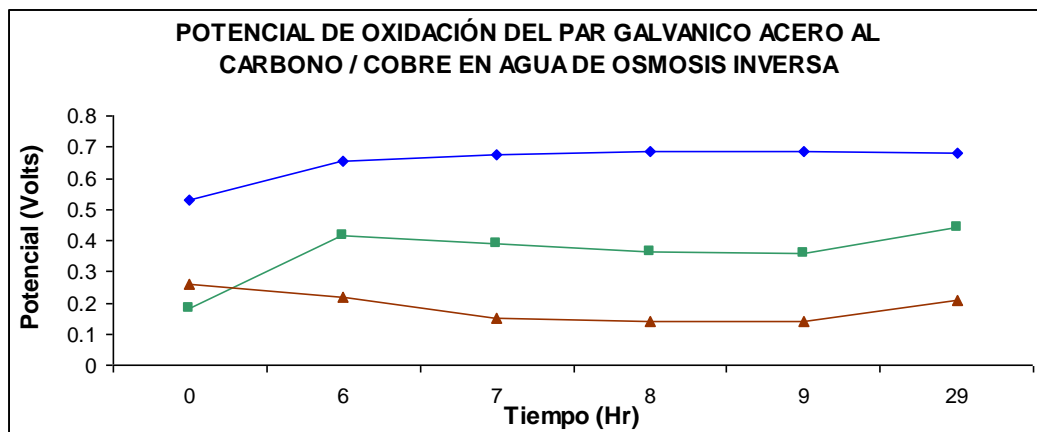


Figura 4.- Potencial vs Tiempo. Línea azul: agua de ósmosis. Línea Verde: Na₂MoO₄ 180 ppm. Línea café: Na₂MoO₄ y NaNO₂ 180 y 75 ppm respectivamente.

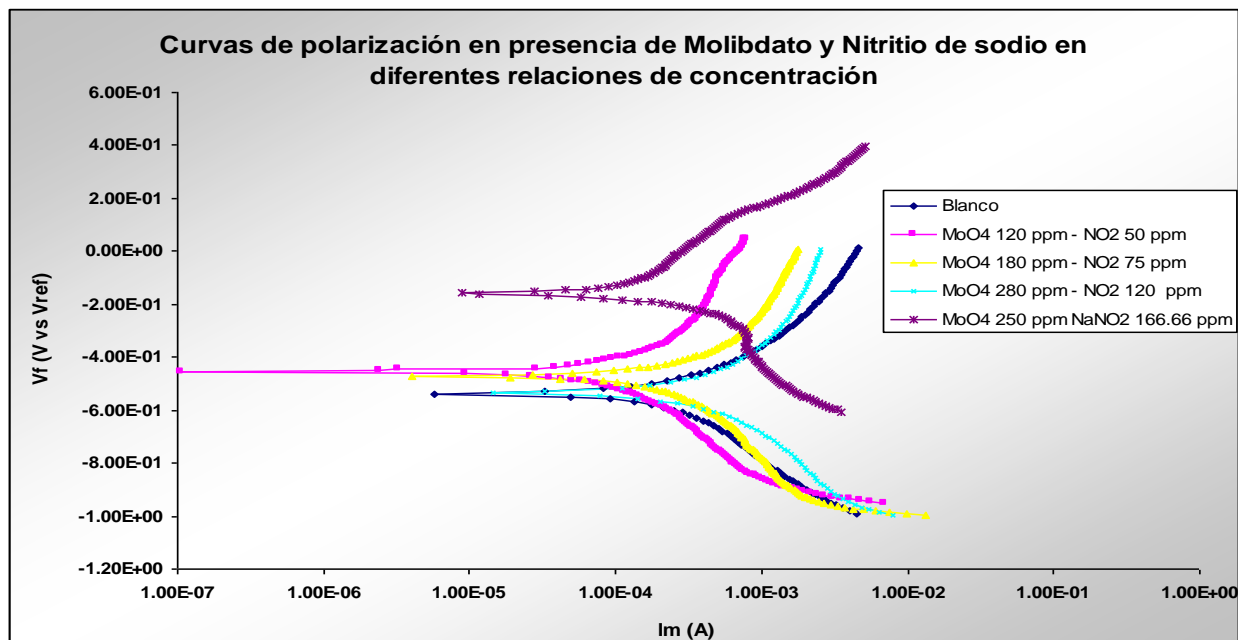


Figura 5. Curvas de polarización en presencia de diferentes relaciones de concentración de molibdato y nitrito.

TABLA 4

Relación de concentración de inhibidores de corrosión molibdato / nitrito

Muestra	[Na ₂ MoO ₄] ppm	[NaNO ₂] ppm
Blanco	-----	-----
MoO ₄ # 1	50	-----
MoO ₄ # 2	100	-----
MoO ₄ # 3	150	-----
MoO ₄ # 4	200	-----
MoO ₄ # 5	250	-----
MoO ₄ # 6	300	-----
MoO ₄ / NO ₂ # 1	50	33.33
MoO ₄ / NO ₂ # 2	100	66.66
MoO ₄ / NO ₂ # 3	150	100
MoO ₄ / NO ₂ # 4	200	133.33
MoO ₄ / NO ₂ # 5	250	166.66
MoO ₄ / NO ₂ # 6	300	200

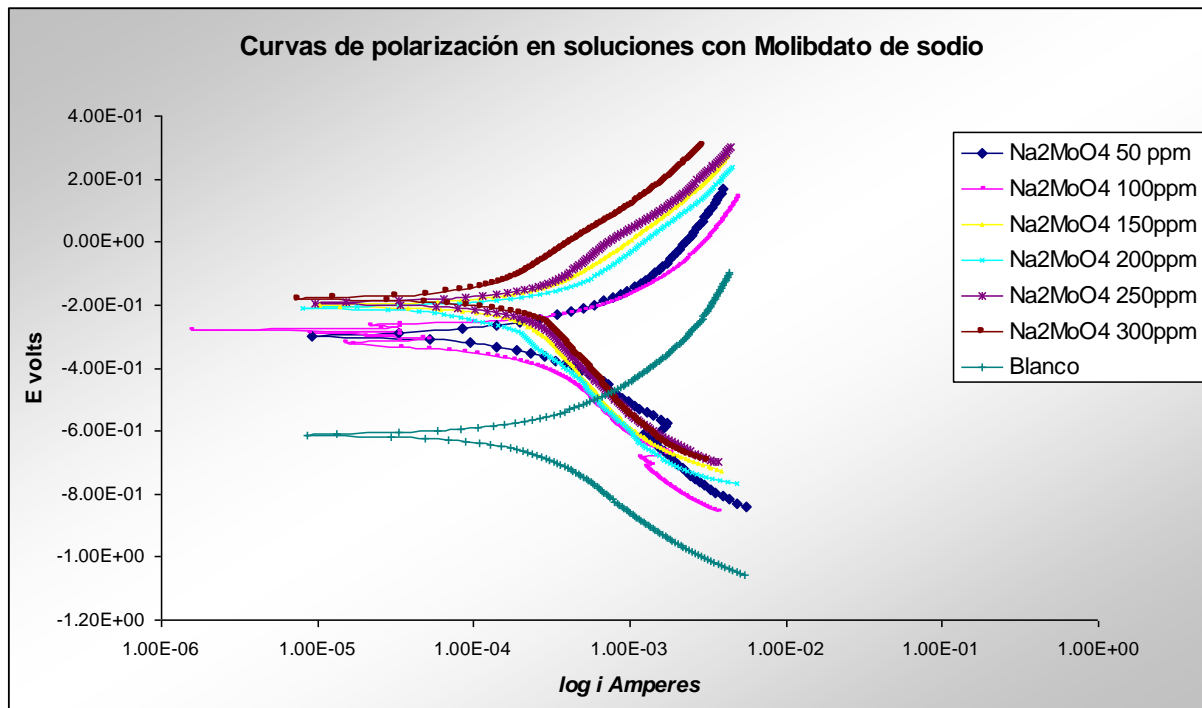


Figura 6. Polarización del electrodo de trabajo en diferentes concentraciones de Na₂MoO₄.

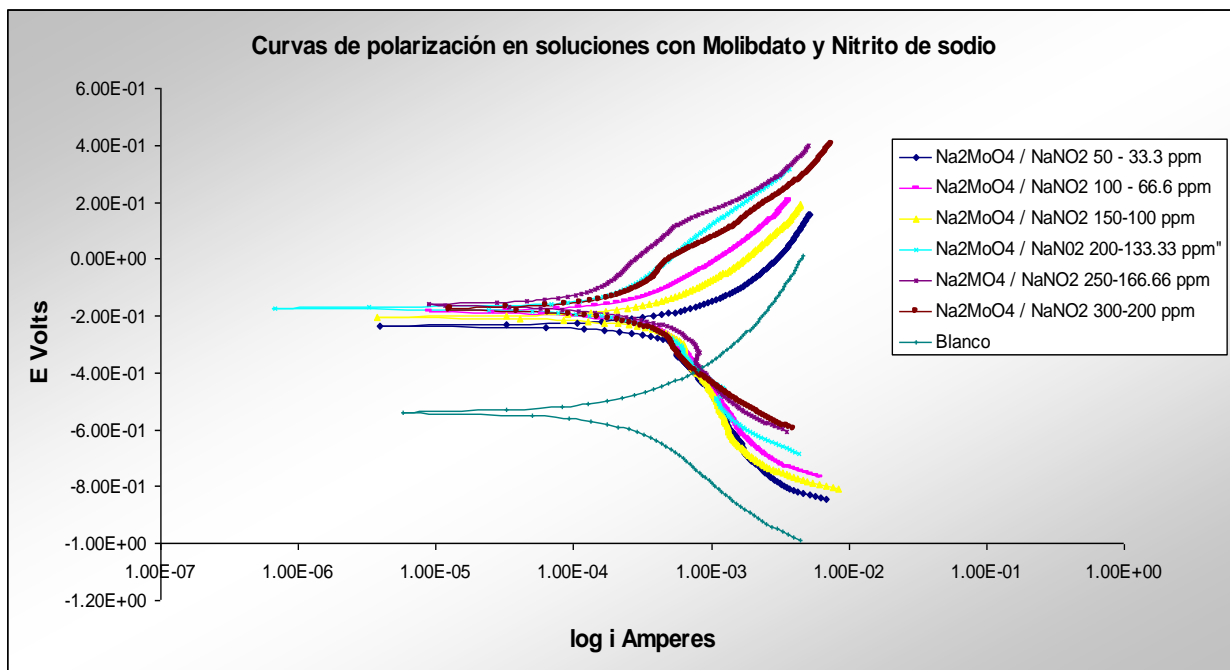


Figura 7. Polarización del electrodo de trabajo en diferentes concentraciones de Na₂MoO₄ y NaNO₂.

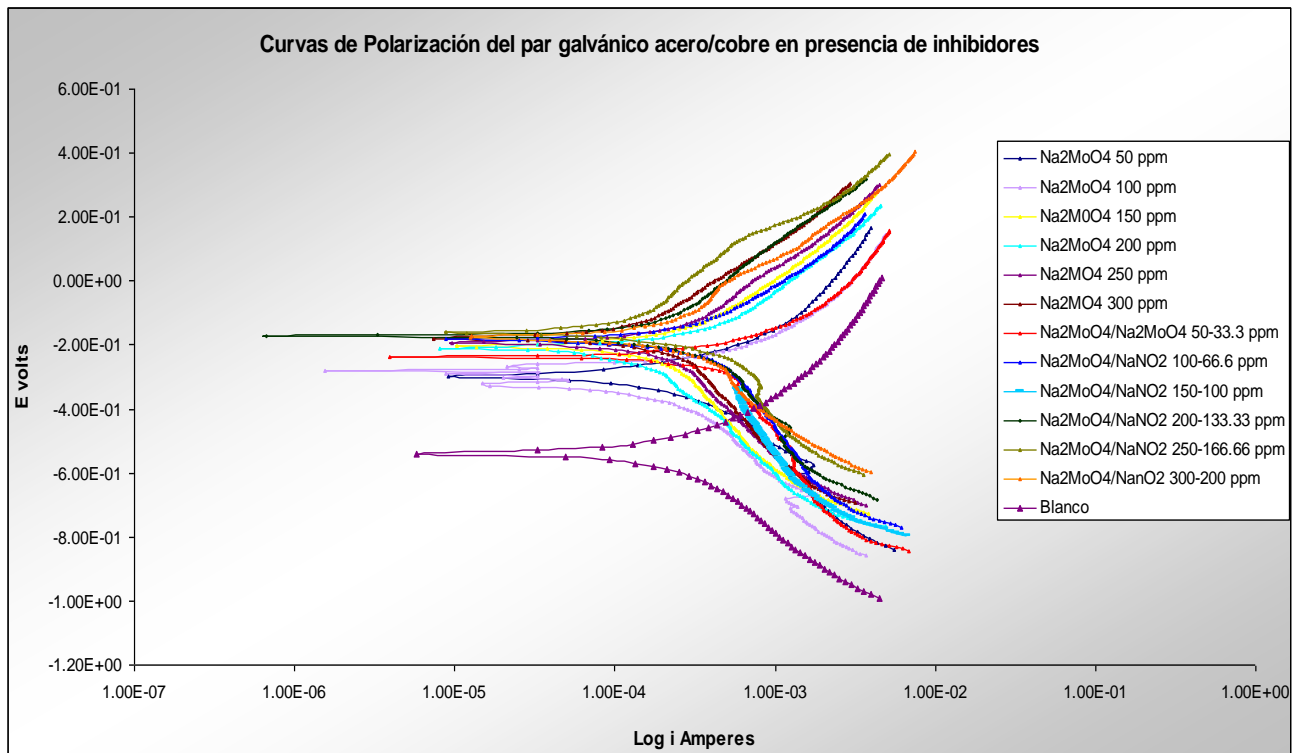


Figura 8. Polarización del electrodo de trabajo en todos los diferentes sistemas de concentraciones de Na₂MoO₄ y NaNO₂.

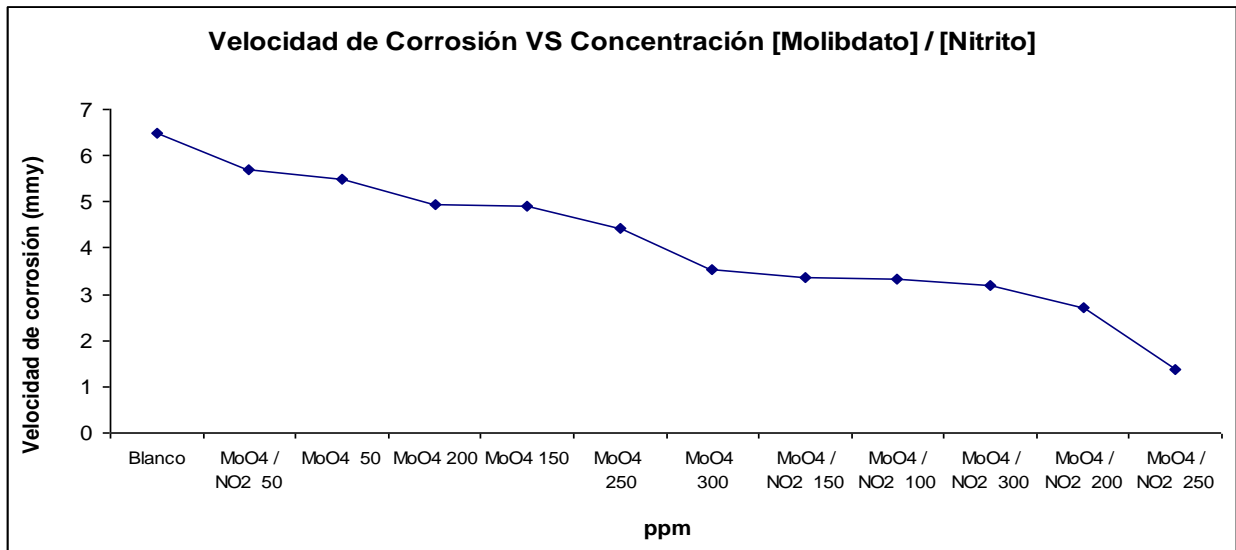


Figura 9. Comparación de velocidades de corrosión a diferentes concentraciones de inhibidores.



XVII
IMRC
2008 International
Materials
Research
Congress

VII Congress of
Nace International
SECTION MEXICO

The Organizing Committee
Acknowledges the Participation of

Irene Carrillo



Cancun, Quintana Roo, August 17th - 21st, 2008

Dr. Juan Méndez Nonell
President