



Estudio del efecto inhibitor frente a la corrosión de líquidos iónicos en acero F111 en disolución acuosa ácida

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN INGENIERÍA EN TECNOLOGÍAS INDUSTRIALES

Autor: Marina Gadea Nicolás
Director: Joaquín Arias Pardilla

Cartagena, julio 2016



Universidad Politécnica de Cartagena



Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial



Ingeniero Industrial

Agradecimientos

En primer lugar dar las gracias al director de este proyecto, Joaquín, por darme la oportunidad de realizarlo porque me ha permitido equivocarme algunas veces y aprender de ello y a pesar de los momentos de desesperación durante cinco meses cuando no salían las cosas me ha animado a seguir con las mismas ganas del primer día.

A mis padres Asun y Pedro y mis hermanas Alicia y Celia, les estoy eternamente agradecida por estos cuatro años soportándome y haciendo esfuerzos económicos increíbles para que yo esté donde estoy, mil gracias.

A Cachi y Loli mis princesitas que siempre me sacan una sonrisa.

Y por último agradecer a una de las personas que más quiero y admiro, Pablo, que como él dice: “nos hicieron pequeños, nos soñaron gigantes”. Ahora toca comenzar una nueva etapa con muchas ganas e ilusión.

ÍNDICE

CAPÍTULO I

1.	Fundamentos teóricos.....	12
1.1	Definición de corrosión.....	12
1.2	Pérdidas económicas originadas por la corrosión	12
1.3	Clasificación y características de los distintos procesos de corrosión	13
1.3.1	Clasificación según la morfología del ataque.....	13
1.3.2	Clasificación según el mecanismo	17
1.4	Potencial e intensidad de corrosión de un sistema (E_{corr} , I_{corr}).....	21
1.5	Introducción a la termodinámica y cinética de la corrosión.....	21
1.5.1	Termodinámica de la corrosión.....	21
1.5.2	Cinética de la corrosión.....	23
1.6	Cálculo de la velocidad de corrosión	25
1.6.1	Método gravimétrico	25
1.6.2	Método electroquímico cuantitativo de medida de la velocidad de corrosión	26
1.6.3	Método de Tafel: intersección de pendientes	27
1.6.4	Ventajas de medir la velocidad de corrosión por métodos electroquímicos	29
1.7	Concepto de circuito equivalente de un sistema metal/medio que se corroe	30
1.8	Métodos no estacionarios de estudio de la corrosión	31
1.8.1	Simulación de la interfase metal/electrolito	31
1.8.2	Técnicas de impedancia con corriente alterna.....	33
1.8.3	Ventajas e inconvenientes	35
1.8.4	Protección electroquímica frente a la corrosión	36
1.8.5	Métodos de protección. Protección electroquímica.....	36
1.9	Inhibidores de la corrosión.....	38
1.9.1	Clasificación.....	39
1.9.2	Atendiendo al mecanismo de actuación	39
1.9.3	Atendiendo a sus aplicaciones.....	41
1.10	Métodos de estudio de los inhibidores	42
1.11	Líquidos iónicos	43
1.11.1	Composición.....	43

1.11.2	Propiedades físicas y químicas.....	44
1.11.3	Aplicaciones.....	45
1.11.4	Uso como inhibidores de la corrosión.....	46
CAPÍTULO II		
2.	Resumen y objetivos.....	48
2.1	Ensayos electroquímicos en disolución.....	48
CAPÍTULO III		
3.	Materiales.....	51
3.1	Acero F111 o AISI 1015.....	51
3.2	Líquido iónico.....	51
3.3	Electrolito para ensayos electroquímicos.....	52
3.4	Espátula cuchara acanalada.....	52
3.5	Vaso para pesar el líquido.....	53
3.6	Pipeta.....	54
3.7	Matraces aforados.....	54
3.8	Vaso de precipitados.....	55
3.9	Tapadera.....	55
3.10	Resina para empastillado de probetas electroquímicas.....	55
3.11	Varillas roscadas para probetas electroquímicas y polímero termoretráctil.....	56
3.12	Soplete.....	57
CAPÍTULO IV		
4	Equipos usados en la experimentación.....	59
4.1	Balanzas electrónicas.....	59
4.2	Tronzadora.....	60
4.3	Taladradora y machos roscados.....	61
4.4	Moldes de silicona.....	61
4.5	Pulidora.....	61
4.6	Desecador y gel de sílice.....	62
4.7	Electrodo de referencia.....	63
4.8	Contraelectrodo.....	63
4.9	Equipo electroquímico: VersaSTAT.....	64
CAPÍTULO V		
5	Procedimiento experimental.....	66

5.1	Ensayos de corrosión electroquímicos	66
5.2	Preparación de las probetas	66
5.2.1	Corte	66
5.2.2	Taladrado y ensamblaje de varilla de cobre	66
5.2.3	Empastillado de las probetas	66
5.2.4	Pulido de las probetas	66
5.3	Celda electroquímica.....	67
5.4	Software: VersaStudio.....	68
5.5	Toma de datos	70
5.5.1	Resistencia a la polarización	70
5.5.2	Pendientes de Tafel	71
CAPÍTULO VI		
6	Análisis de resultados.....	73
6.1	Ensayos electroquímicos	73
6.2	Ensayos de impedancia electroquímica.....	74
6.3	Ensayos de Tafel	92
6.4	Obtención de la energía de adsorción del líquido iónico	93
CAPÍTULO VII		
7	Conclusiones	98
CAPÍTULO VIII		
8	Futuras líneas de investigación	100
CAPÍTULO IX		
9	Abreviaturas y definiciones.....	102
CAPÍTULO X		
10	Bibliografía	104

ÍNDICE DE TABLAS

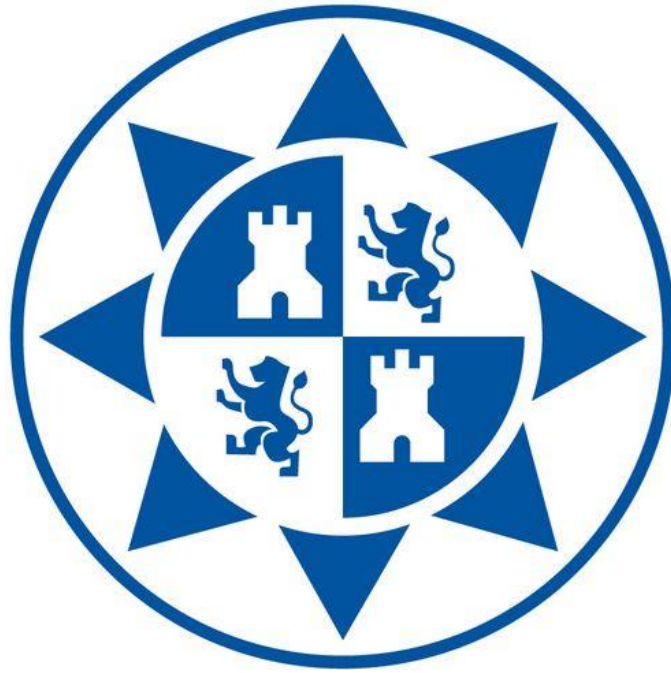
Tabla 1. Valores de impedancia para el ensayo electroquímico sin líquido iónico.....	75
Tabla 2. Valores de impedancia y grado de recubrimiento para el ensayo electroquímico con una concentración de 103 ppm de líquido iónico	77
Tabla 3. Valores de impedancia y grado de recubrimiento para el ensayo electroquímico con una concentración de 140 ppm de líquido iónico.....	79
Tabla 4. Valores de impedancia y grado de recubrimiento para el ensayo electroquímico con una concentración de 208 ppm de líquido iónico.....	81
Tabla 5. Valores de impedancia y grado de recubrimiento para el ensayo electroquímico con una concentración de 292 ppm de líquido iónico	83
Tabla 6. Valores de impedancia y grado de recubrimiento para el ensayo electroquímico con una concentración de 371,4 ppm de líquido iónico.....	85
Tabla 7. Valores de impedancia y grado de recubrimiento para el ensayo electroquímico con una concentración de 447,4 ppm de líquido iónico.....	86
Tabla 8. Valores de impedancia y grado de recubrimiento para el ensayo electroquímico con una concentración de 503,4 ppm de líquido iónico.....	88
Tabla 9. Valores de impedancia y grado de recubrimiento para el ensayo electroquímico con una concentración de 556,8 ppm de líquido iónico.....	90
Tabla 10. Comparación de resultados de Tafel y calculados a distintas concentraciones y sin LI.....	92
Tabla 11. Valores densidad de corriente de corrosión y velocidad de corrosión , calculados a partir de las pendientes de Tafel y la resistencia máxima a la polarización sin líquido iónico...	94

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ejemplos de corrosión uniforme, homogénea o generalizada.....	14
Figura 2. Ejemplos de corrosión en placas o selectivas.....	14
Figura 3. Ejemplos de corrosión por picaduras.....	15
Figura 4. Ejemplos de corrosión en resquicio.....	15
Figura 5. Ejemplos de corrosión intergranular.....	16
Figura 6. Ejemplos de corrosión bajo tensión.....	17
Figura 7. Ejemplos de corrosión por fatiga.....	19
Figura 8. Representación de una pila electroquímica así como lo que constituye cada elemento.....	19
Figura 9. Representación del diagrama de Pourbaix para el hierro indicando en cada zona el estado del material.....	23
Figura 10. Representación lineal corriente-potencial.....	24
Figura 11. Representación curvas anódica y catódica e intersección rectas de Tafel.....	25
Figura 12. En la intersección de pendientes de Tafel se obtiene la densidad de corriente de corrosión y el potencial de circuito abierto.....	29
Figura 13. Circuito de Randles.....	31
Figura 14. Representación de la doble capa electroquímica o interfase de Helmholtz.....	32
Figura 15. El circuito equivalente de Randles (a), da en el plano complejo la respuesta esquematizada en (c), conocida por diagrama de Nyquist. La representación del esquema (b), de los valores individuales del vector impedancia, se conoce como diagrama de Argand.....	33
Figura 16. Curva de polarización anódica.....	37
Figura 17. Polarización catódica.....	37
Figura 18. Esquema métodos de control de corrosión.....	38
Figura 19. Inhibición anódica (arriba sin inhibidor, abajo con inhibidor).....	40
Figura 20. Inhibición catódica (arriba sin inhibidor, abajo con inhibidor).....	41
Figura 21. Algunos cationes que configuran los líquidos iónicos.....	43
Figura 22. Algunos aniones que configuran los líquidos iónicos.....	44
Figura 23. Acero F111 o AISI 1015.....	51
Figura 24. Líquido iónico: cloruro de 1-Butil-3-metilimidazolio y su estructura.....	51
Figura 25. Ácido clorhídrico al 37% de pureza.....	52
Figura 26. Espátula cuchara acanalada.....	53
Figura 27. Vaso para pesar el líquido iónico.....	53
Figura 28. Pipeta.....	54
Figura 29. A la izquierda matraz de 500 ml y a la derecha matraz de 250 ml.....	54

Figura 30. Vaso de precipitados.....	55
Figura 31. Tapadera.....	55
Figura 32. Resina para empastillado de probetas electroquímicas.....	56
Figura 33. Arriba a la derecha varilla que forma parte de la probeta electroquímica, a la izquierda varilla para prolongar la longitud del electrodo y abajo polímero termorretráctil.....	57
Figura 34. Soplete.....	57
Figura 35. Balanza electrónica para pesar el líquido iónico.....	59
Figura 36. Balanza electrónica para pesar el ácido clorhídrico.....	60
Figura 37. Tronzadora.....	60
Figura 38. Moldes de silicona para hacer el empastillado.....	61
Figura 39. Pulidora.....	62
Figura 40. Desecador de probetas y en la parte de abajo gel de sílice.....	62
Figura 41. Electrodo de referencia.....	63
Figura 42. Contraelectrodo.....	64
Figura 43. Equipo electroquímico.....	64
Figura 44. Celda electroquímica.....	68
Figura 45. Ejemplo de imagen del software para las medidas de impedancia	68
Figura 46. Diagrama de la señal generada en los ensayos de impedancia	69
Figura 47. Diagrama de la señal generada en los ensayos a circuito abierto	69
Figura 48. Potencial inicial y final.....	70
Figura 49. Curvas de impedancia obtenidas	70
Figura 50. Curvas anódica y catódica.....	71
Figura 51. Ajuste pendientes de Tafel.....	71
Figura 52. . Modelo de Randles al que se ajustan los datos obtenidos.....	73
Figura 53. Espectro de impedancias del ensayo electroquímico sin líquido iónico.....	74
Figura 54. Espectro de impedancias del ensayo electroquímico con una concentración de 103 ppm de líquido iónico.....	76
Figura 55. Espectro de impedancias del ensayo electroquímico con una concentración de 140 ppm de líquido iónico.....	78
Figura 56. Espectro de impedancias del ensayo electroquímico con una concentración de 208 ppm de líquido iónico.....	80
Figura 57. Espectro de impedancias del ensayo electroquímico con una concentración de 292 ppm de líquido iónico.....	82
Figura 58. Espectro de impedancias del ensayo electroquímico con una concentración de 371,4 ppm de líquido iónico.....	84

Figura 59. Espectro de impedancias del ensayo electroquímico con una concentración de 447,4 ppm de líquido iónico.....	86
Figura 60. Espectro de impedancias del ensayo electroquímico con una concentración de 503,4 ppm de líquido iónico.....	87
Figura 61. Espectro de impedancias del ensayo electroquímico con una concentración de 556,8 ppm de líquido iónico.....	88
Figura 62. Curvas de resistencia a la polarización frente al tiempo de todas las concentraciones de líquido iónico y sin líquido iónico.....	91
Figura 63. Representación de la máxima resistencia a la polarización para cada concentración.....	92
Figura 64. Ejemplo ajuste datos de Tafel para 103 ppm.....	93
Figura 65. Representación de los tres primeros valores de concentración frente a la resistencia a la polarización y su ajuste.....	95
Figura 66. Representación de los tres primeros valores de concentración frente a la eficiencia del inhibidor y su ajuste.....	95
Figura 67. Representación de los tres primero valores de concentración/recubrimiento frente a la concentración de LI en moles y su ajuste.....	96



CAPÍTULO I: FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1. Fundamentos teóricos

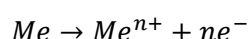
1.1 Definición de corrosión

La corrosión puede definirse como la reacción química o electroquímica de un metal o aleación con su medio circundante, con el consiguiente deterioro de sus propiedades.

También se define corrosión como la oxidación espontánea de los metales.

Sin embargo, si se dan formas de corrosión en las cuales se superponen dos efectos, uno químico o electroquímico que constituye el de corrosión propiamente dicho y otro mecánico, por ejemplo, en el proceso de corrosión-erosión, o de corrosión bajo tensiones.

La reacción básica de corrosión consiste en el tránsito del metal o aleación de su forma elemental a la forma iónica o combinada, de acuerdo con la reacción:



Para que el proceso se complete, los electrones deben ser fijados por alguna sustancia presente en el medio en contacto con el metal con afinidad por ellos (un oxidante), como el oxígeno o los protones, por ejemplo. En definitiva, el metal elemental, a través del mecanismo de la corrosión retorna a la forma combinada formando óxidos, sulfuros, etc., que es como los elementos metálicos se encuentran habitualmente en la naturaleza, por tratarse de formas termodinámicamente más estables.

1.2 Pérdidas económicas originadas por la corrosión

Las pérdidas económicas derivadas de la corrosión pueden clasificarse en directas o indirectas. Las pérdidas directas se relacionan con los costes necesarios para la reposición de estructuras, equipos, maquinaria o componentes que pueden quedar inservibles por efecto de la corrosión.

Respecto a las pérdidas indirectas, más difíciles de establecer, pero sin duda mucho mayores que las directas, se pueden establecer a modo de ejemplo las siguientes:

- ***Pérdidas por interrupciones de la producción:*** parada de una central térmica por problemas de corrosión en la caldera o en un intercambiador de calor, por ejemplo.
- ***Pérdidas de producto:*** pérdidas de petróleo o gas con riesgo de accidente a través de oleoductos o tuberías corroídas.
- ***Pérdidas por contaminación de productos:*** contaminación de alimentos por cationes metálicos procedentes de envases metálicos.
- ***Pérdidas de rendimiento:*** formación de productos de corrosión en el interior de tuberías, lo que reduce los coeficientes de transmisión de calor cuando forman parte de un intercambiador o producen obstrucciones parciales que obligan a aumentar la capacidad de bombeo.
- ***Pérdidas por sobredimensionado:*** teniendo en cuenta el espesor de pared que se prevé se va a perder por corrosión a lo largo de la vida de un equipo, es habitual sobredimensionar reactores químicos, calderas, tubos de condensadores, tuberías enterradas, estructuras en contacto con agua de mar, etc.
- ***Pérdidas por accidentes derivados de la corrosión:*** las lesiones o la muerte de personas por la explosión de una tubería de gas como consecuencia de problemas de corrosión.

Se estima que la relación entre los gastos directos e indirectos se sitúa entre 1:6 y 1:10. Según el informe HOAR, que constituye el primer estudio elaborado con rigor en 1969 a petición del entonces Ministro de Tecnología de Inglaterra para la importancia económica del problema de la corrosión y de las posibilidades de su prevención, se estima que:

- Los costes directos generados al año por la corrosión alcanzan alrededor de un 3,5% del producto interior bruto (PIB) de un país. En el caso de España, esto supone pérdidas del orden de los 30000 millones de euros anuales.
- Si se sacara mayor provecho de la tecnología ya existente para el control de la corrosión se podría ahorrar entre el 20 y el 25% de estos costos.

Con el fin de tener otros datos sobre la magnitud de las pérdidas originadas por la corrosión se estima que entre el 11 y el 12% de la producción mundial de acero se pierde completamente cada año a causa de la corrosión.

Por otra parte, cuanto mayor es el nivel de desarrollo de un país, y por tanto, mayor es el número y más sofisticadas son sus instalaciones y procesos tecnológicos, mayores son las pérdidas previstas. Aunque mejoren con el tiempo los medios y técnicas de protección, las pérdidas no disminuyen, porque, simultáneamente, aumenta la agresividad de las atmósferas y los procesos tecnológicos imponen condiciones cada vez más elevadas y la utilización de medios progresivamente más agresivos, fluyendo a mayor velocidad.

1.3 Clasificación y características de los distintos procesos de corrosión

Es posible clasificar los procesos de corrosión recurriendo a criterios muy variados. Por la morfología del ataque (ataque uniforme, ataque localizado, ataque intergranular, etc.): por el medio que lo produce (corrosión por ácidos, corrosión por sales fundidas, corrosión atmosférica, corrosión de estructuras enterradas, etc.); por las condiciones físicas que lo motivan (corrosión por cavitación, por corrientes vagabundas, etc.). Se comentará someramente la primera de estas posibles clasificaciones para centrarnos después en la más interesante de todas desde el punto de vista científico, aquella que diferencia los distintos procesos de corrosión en función del mecanismo a través del cual se producen.

1.3.1 Clasificación según la morfología del ataque

- **Corrosión uniforme, homogénea o generalizada.** El ataque se extiende, de forma homogénea, sobre toda la superficie metálica, y por tanto, la penetración media es aproximadamente la misma en todos los puntos. En este tipo, existe una relación directa entre pérdida de material, reducción de espesor y magnitud o gravedad del fenómeno y por consiguiente, es relativamente fácil estimar la vida útil en servicio de los materiales metálicos que lo sufren, una vez conocida la evolución del fenómeno en las primeras etapas.



Figura 1. Ejemplos de corrosión uniforme, homogénea o generalizada

- **Corrosión en placas o selectiva.** El ataque no se distribuye de forma homogénea, localizándose, por el contrario, en determinadas zonas de la superficie metálica. Se puede considerar como un caso a medio camino entre la corrosión uniforme y la corrosión por picadura, donde se produce la máxima localización del fenómeno. Uno de los casos más característicos en que se da esta forma de corrosión es en aleaciones que presentan distintas fases con diferentes contenidos en los diversos metales de que están constituidas. Estas fases, con diversa composición química, presentan también diferente comportamiento frente a la corrosión en determinados medios agresivos, originándose, en ocasiones, el ataque selectivo sobre alguna de ellas permaneciendo inalteradas otras.



Figura 2. Ejemplos de corrosión en placas o selectivas

- **Corrosión por picaduras.** El ataque se localiza en zonas aisladas de la superficie que no suelen superar más de 1 o 2 mm² por cada picadura y se propaga hacia el interior del

metal formando pequeños túneles que avanzan habitualmente con bastante rapidez, ya que en las zonas afectadas la velocidad de corrosión suele ser alta. Aunque esta forma de ataque se favorece cuando aparecen heterogeneidades superficiales, en general el fenómeno se da en preferentemente en materiales metálicos pasivables, pues suele iniciarse como consecuencia de la rotura local de la película pasiva. La pérdida de material es pequeña debido a lo reducido de la superficie afectada, pero los inconvenientes que puede causar a menudo son importantes.

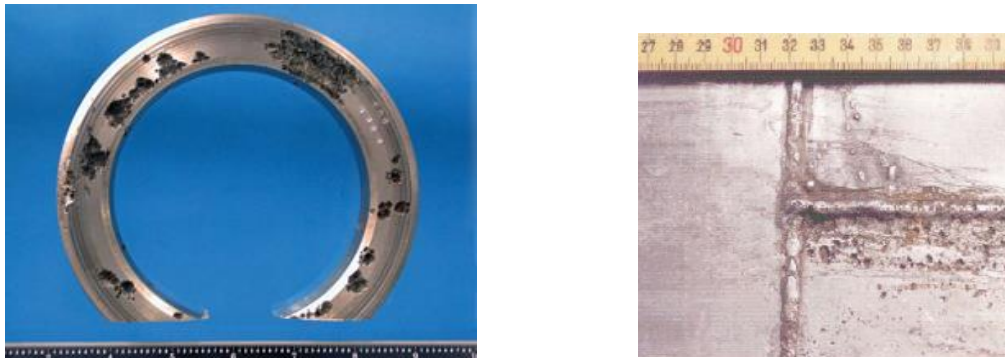


Figura 3. Ejemplos de corrosión por picaduras

- **Corrosión en resquicio.** Se presenta en uniones, intersticios, zonas de solape, zonas roscadas y, en general, en regiones mal aireadas, pobres en oxígeno o en las cuales la renovación del medio corrosivo está condicionada por mecanismos de difusión y es, en general, difícil. A menudo el ataque en resquicio se debe a la formación de pilas de aireación diferencial originadas como consecuencia de la presencia de distintas presiones parciales de oxígeno en diferentes zonas de la superficie metálica. La formación de productos sólidos de corrosión, dificulta con el tiempo, aún más el acceso de oxígeno, contribuyendo a favorecer el fenómeno.



Figura 4. Ejemplos de corrosión en resquicio

- **Corrosión intergranular.** Se habla de corrosión intergranular cuando el ataque se localiza en los límites de grano del material metálico. Como consecuencia de ello se pierde la coherencia entre granos y el material reduce significativamente los valores de sus características mecánicas habituales. Es característica esta forma de corrosión en

aleaciones de especial interés industrial como los aceros inoxidable, cuando aparecen sensibilizados, en las aleaciones Ni-Cr en las que el fenómeno se da a través del mismo mecanismo que en el caso de las anteriores o en las aleaciones de aluminio endurecidas por precipitación, fundamentalmente las que llevan cobre como elemento aleante.

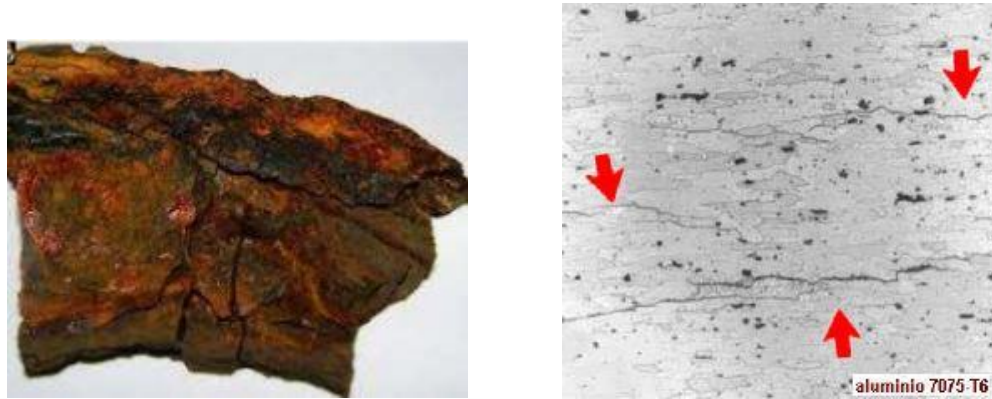


Figura 5. Ejemplos de corrosión intergranular

- **Corrosión bajo tensión.** Se conoce también como corrosión fisurante y se da cuando la aleación está sometida a tensión mecánica de tracción, bien sea aplicada o residual, y se encuentra en contacto con un medio agresivo que suele ser específico para cada material. Se caracteriza por la aparición de grietas o fisuras que avanzan en la dirección normal a la de aplicación de la tensión a velocidades de propagación que pueden alcanzar los 2 o 3 mm/hora una vez superado el proceso de incubación. El desplazamiento de la grieta puede ser a través del grano (transgranular) o a lo largo del límite de grano (intergranular), circunstancia que depende fundamentalmente de las características metalúrgicas de la aleación.



Figura 6. Ejemplos de corrosión bajo tensión

- **Corrosión por fatiga.** Esta ocurre cuando la tensión aplicada es cíclica. En estas condiciones no se precisa de un medio agresivo específico y el fenómeno se caracteriza,

de la misma manera que en el caso anterior, por la aparición de grietas que pueden originar la rotura del material en tiempos cortos. En el mecanismo tanto para este proceso como para la corrosión bajo tensiones participan simultáneamente factores de tipo mecánico y electroquímico.

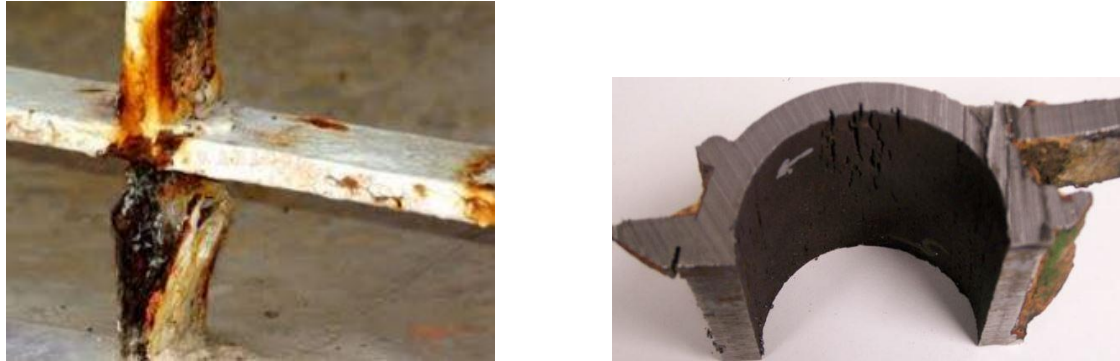
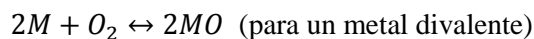


Figura 7. Ejemplos de corrosión por fatiga

1.3.2 Clasificación según el mecanismo

Esta clasificación es, sin duda, la más importante desde el punto de vista científico. Cualquier proceso de corrosión transcurre a través de uno u otro de los dos mecanismos que se analizan a continuación. Estos pueden ser a través de oxidación directa (también llamada corrosión directa o corrosión seca), o mediante la intervención de una solución acuosa que genera la aparición sobre el metal de zonas con diferente comportamiento (también conocida como corrosión húmeda o corrosión electroquímica).

- **Corrosión directa.** También se conoce como corrosión seca o corrosión a alta temperatura. Se da fundamentalmente cuando el material metálico opera a alta temperatura y por tanto no existe la posibilidad de que aparezca una película de humedad sobre la superficie metálica. Este mecanismo es característico de materiales metálicos expuestos a gases y vapores calientes. Consiste en la reacción química heterogénea directa entre la superficie metálica y un gas agresivo que generalmente es el O_2 con formación de películas de óxido a través de reacciones del tipo:



La reacción tiene las mismas posibilidades de producirse sobre cualquier punto de la superficie, por lo que el fenómeno, desde el punto de vista morfológico, suele ser homogéneo o generalizado.

Los productos de corrosión están formados generalmente por óxidos que se originan “in situ” sobre la superficie metálica, de manera que si éstos no funden o volatilizan a la temperatura de operación del material, introducen un efecto barrera entre el metal y el gas agresivo dificultando en mayor o menor medida, pero siempre más que un mecanismo electroquímico, el contacto entre ambos y la correspondiente reacción de corrosión.

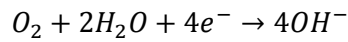
Esto es así hasta el punto de que la selección de materiales metálicos resistentes a la corrosión a alta temperatura se basa fundamentalmente en la elección de la aleación capaz de generar, en el medio y a la temperatura a los que va a operar, capas de productos de corrosión que impidan lo más posible el contacto entre el metal y el medio de ataque (capas de productos oxidados protectoras).

Analizando el mecanismo descrito se pueden establecer las características básicas de un proceso de corrosión seca o directa de forma diferencial con las correspondientes a un fenómeno de corrosión electroquímica:

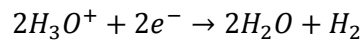
- Se da en ausencia de electrolito.
- Se trata de procesos de corrosión generalizados.
- La circulación de electrones tiene lugar a través de la película de óxido.
- La circulación de iones se produce también a través de la película de óxido.
- Los productos de corrosión más habituales son óxidos que se forman “in situ” sobre la superficie metálica dificultando, generalmente de forma importante, la posterior reacción de corrosión.

- **Corrosión electroquímica.** La corrosión se debe a la actuación de pilas electroquímicas sobre la superficie metálica, en las que el metal sufre disolución en las regiones anódicas. El proceso, por tanto, no afecta por igual a toda la superficie metálica, pues en las regiones catódicas no hay ataque. En este tipo de corrosión, los átomos del metal son oxidados dejando la red del metal como iones, creando un exceso de electrones en la superficie del metal. Estos electrones pueden ser transferidos a una especie activa en el electrolito produciéndose la reacción de reducción. La reacción de corrosión se conoce como reacción anódica y a las áreas del electrodo donde ocurre se les llama ánodos. La electroneutralidad de la materia exige que en otros, conocidos por cátodos, se reduzca alguna sustancia del medio ambiente en contacto con el material metálico. Está plenamente demostrado que los fenómenos electroquímicos contribuyen en conjunto, en mucho mayor grado al fallo de los metales que la corrosión directa, aunque esta última también puede alcanzar una importancia decisiva y ser la responsable del deterioro del metal. La corrosión electroquímica se da cuando los materiales metálicos se hallan en contacto con medios de conductividad electrolítica, en particular con el agua, soluciones salinas o la simple humedad de la atmósfera y de los suelos. De acuerdo con esto, la presencia de moléculas de agua sobre la superficie es la condición necesaria para que ocurra corrosión electroquímica. La unión eléctrica entre dos metales distintos sumergidos en una solución conductora, genera una corriente eléctrica debido a la diferencia entre los potenciales electroquímicos de ambos metales. El paso de carga a través del líquido (electrolito) consiste en el movimiento de aniones y cationes que la transportan hacia el ánodo y cátodo, respectivamente. La superficie del metal con mayor tendencia a la disolución (zona anódica) es corroída en un proceso en que los átomos metálicos dejan sus electrones en el seno del metal pasando a la solución como ion positivo. Por otro lado, la superficie del metal con menor tendencia termodinámica a la disolución (catódica) permanece inmune al ataque. Ella recibe a través de la masa metálica los electrones liberados en el ánodo que son suministrados a un captador (oxidante) presente en el electrolito en los procesos de reducción catódica.

Puede actuar como captador de electrones cualquier oxidante, pero en la mayoría de los casos actúa como tal el O_2 disuelto en el electrolito en medios neutros y alcalinos, o el H^+ en medio ácido. En estos casos las reacciones en el cátodo son:



o bien



El proceso queda representado en la Figura 8:

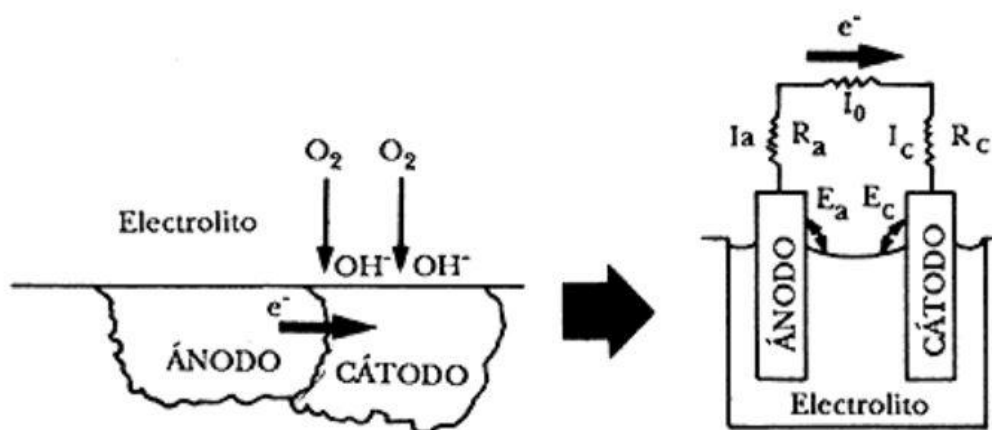
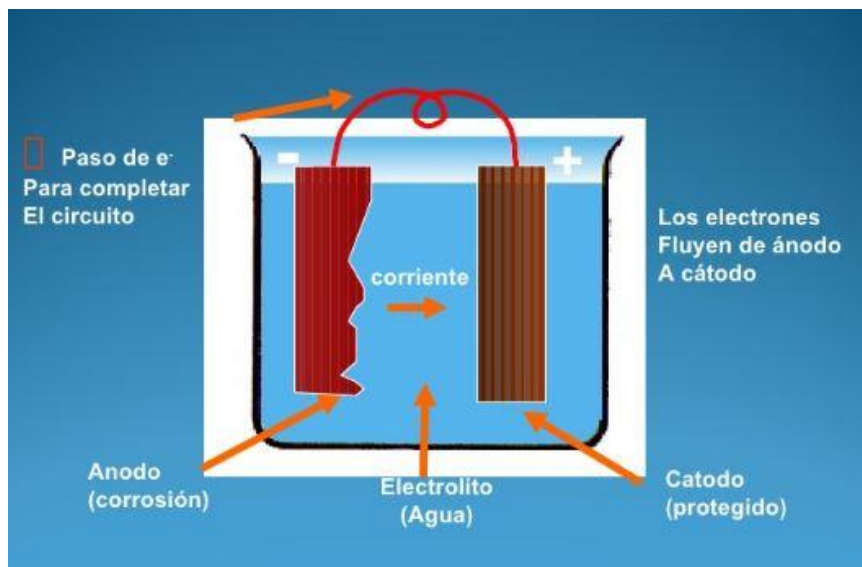
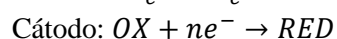
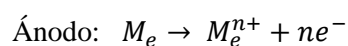


Figura 8. Representación de una pila electroquímica así como lo que constituye cada elemento

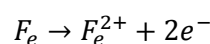
En realidad, la circulación de la corriente tiene lugar porque los metales están dotados de electrones de valencia móviles y con un relativamente elevado grado de libertad, lo que

favorece su transferencia a otras sustancias que llegan a la superficie metálica con capacidad para fijarlos. El gradiente de energía necesario para separar un electrón, en la ionización de un átomo metálico, determina la mayor o menor afinidad del metal por el electrón y cambia de un metal a otro. Serán activos los metales de baja energía de ionización y nobles los que la posean alta. Cambia también esta energía al pasar de una a otra de las regiones, macro o microscópicamente diferenciadas, que integran cualquier superficie metálica, por lo que no es necesaria la presencia de dos metales distintos para que funcionen las pilas de corrosión.

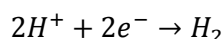
En el contacto entre metales o regiones metálicas de actividad distinta, las áreas más activas tienden a ser los ánodos de las pilas de corrosión. Sobre ellas se localiza, por tanto, el ataque electroquímico, que necesariamente ha de estar acompañado por un proceso de reducción en el cátodo. Así, las reacciones electroquímicas básicas son:



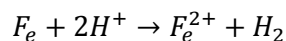
Que particularizando para el caso de un acero, la redacción anódica que tiene lugar es:



Consecuentemente, una reacción tiene que tener lugar para iniciar y mantener la corrosión metálica. Un ejemplo de reacción catódica es la reducción de protones.



La reacción de corrosión total será la suma de ambas reacciones:



Tanto la reacción anódica como catódica dan lugar a corrientes llamadas anódica y catódica respectivamente y la corriente total suma de ambos procesos es proporcional a la velocidad de corrosión.

A la vista de lo anterior se pueden establecer las características básicas de un proceso de corrosión electroquímica:

- Se da en presencia de electrolito.
- Se suele dar a temperaturas moderadas (inferiores a 100-150°C aproximadamente).
- Se localiza sobre las regiones de comportamiento anódico.
- La circulación de electrones tiene lugar desde el ánodo hasta el cátodo a través del propio metal.
- El circuito se cierra a través del electrolito mediante el transporte de carga por parte de los iones.
- Los productos primarios de corrosión más habituales (cuando la reacción catódica es la electronización del O₂) son hidróxidos que se forman en el seno del electrolito aunque pueden, posteriormente, fijarse sobre la superficie metálica introduciendo un cierto efecto de barrera sólida entre el metal y el medio agresivo dificultando ligeramente la posterior reacción heterogénea metal-líquido (corrosión) en la interfase. Estos hidróxidos suelen posteriormente pasar a óxidos en presencia de más oxígeno.

1.4 Potencial e intensidad de corrosión de un sistema (E_{corr} , I_{corr})

Se trata del potencial que alcanza un metal al que no se aplica ninguna señal externa, es decir, está conectado a un circuito abierto. Este valor se denomina *potencial de corrosión de un sistema* E_{corr} , y se mide respecto al electrodo de referencia (en nuestro caso Ag/AgCl).

El E_{corr} permanece estable cuando se alcanza el equilibrio entre las reacciones de oxidación y reducción entre el metal y que se corroe y el electrolito, respectivamente. Como veremos más adelante, este potencial está relacionado con los fenómenos de regeneración y ruptura de la capa pasiva de un material metálico.

Al potencial de corrosión de un sistema (E_{corr}) le corresponde un *valor de intensidad*, I_{corr} es el valor de corriente anódica o catódica que se obtiene al desplazar un sistema de su equilibrio solo algunos milivoltios, durante el proceso de polarización.

1.5 Introducción a la termodinámica y cinética de la corrosión

Cuando una superficie metálica entra en contacto con un medio acuoso, se da inicio a serie procesos termodinámicos y cinéticos responsables de la formación de un interfase electroquímica, la cual es la encargada de controlar los procesos de óxido/reducción que están relacionados con la transferencia de carga y de masa en la vecindad próxima al metal. Por las características eléctricas de la interfase, esta es normalmente modelada mediante un circuito eléctrico de elementos pasivos (resistencias, y elementos de fase constante), cuyas magnitudes definen tanto los aspectos termodinámicos como cinéticos en las reacciones de intercambio y/o transferencia de carga y masa. Al poder ser simulada esta interfase electroquímica con elementos eléctricos, hace que se puedan aplicar los conceptos de polarización para determinar estos parámetros de interfase mediante el uso; ya sea de campos eléctricos estacionarios (DC) o campos eléctricos variables en el tiempo y frecuencia (AC). El tipo de polarización aplicado (tanto magnitud como tipo de señal) define toda una serie de técnicas electroquímicas que permiten establecer con alto grado de precisión el estado de la interfase. El conocimiento de todos los parámetros de esta interfase son de gran utilidad para determinar: cinética de deterioro de materiales, formación de capas pasivas y/o protectoras, evaluación del uso de radicales orgánicos como inhibidores del deterioro del material, etc. A pesar del gran desarrollo de las técnicas electroquímicas, atribuibles en las últimas dos décadas principalmente al avance de la electrónica y la computación, hace que el futuro sea aún prometedor en posibles nuevas aplicaciones y/o combinación con otros conceptos físicos, tales como la emisión acústica, etc.

1.5.1 Termodinámica de la corrosión

Toda transformación química que experimente un sistema deberá ser irreversible, y de acuerdo con los principios de la termodinámica, a presión y temperaturas constantes, condiciones usuales en los procesos de corrosión, la energía libre o potencial termodinámico del sistema disminuye, de forma que habrá equilibrio cuando sea mínima su energía libre.

La corrosión será espontánea si ΔG es negativo o si:

$$E_{\text{CEL}} = E_{\text{C}} - E_{\text{a}} > 0$$

Es decir, para que el metal sufra corrosión:

$$\Delta G = -nFE_{\text{CEL}} < 0.$$

Siendo:

ΔG : Energía libre de disolución

n: número de electrones intercambiados en el proceso global

F: Faraday, 96500 C/mol

E_{CEL} : Obtenido como diferencia entre el potencial del cátodo (E_{C}) y del cátodo ánodo (E_{a})

Según estos conceptos, toda reacción que implique una disminución de la energía libre no debe cesar, una vez comenzada, hasta que dicho parámetro haya alcanzado un valor mínimo en el sistema. En el caso de la corrosión de los materiales metálicos que, con la excepción de la de los metales nobles, se verifica espontáneamente.

Habrá que ver si los procesos, en las condiciones de trabajo, tienen el potencial adecuado para que la reacción global se produzca. Debemos de conocer la concentración de iones metálicos si es que se liberan en disolución, la del oxígeno disuelto (si es que es este el gas que se reduce), el pH (pues los potenciales de todas las posibles reducciones dependen del pH). Además si hay posibilidad de que el metal forme complejos en el medio, hay que conocerlo, pues la corrosión habitualmente aumenta.

La mejor manera de estudiar los aspectos termodinámicos de la corrosión es a través de los diagramas de Pourbaix. Este tipo de diagrama tiene en cuenta equilibrios químicos y electroquímicos. Define dominios de estabilidad dependiendo del electrolito, metal y compuestos seleccionados (óxidos, hidróxidos, hidruros, etc, ...).

En la Figura 9 tenemos el correspondiente al Fe. El diagrama de Pourbaix se utiliza para determinar los límites de estabilidad de un metal. Un proceso cuya línea esté por debajo de la del oxígeno supone que el oxígeno puede provocar la oxidación correspondiente. Igualmente con la línea del hidrógeno.

Por tanto, que la corrosión sea termodinámicamente favorable es imprescindible, pero no suficiente. El aspecto importante que queda por considerar es la cinética del proceso.

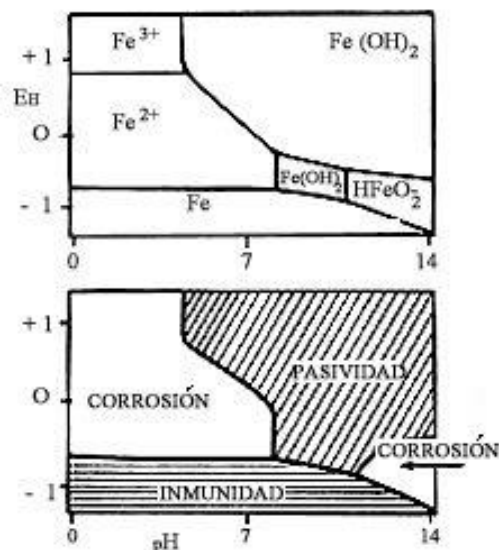


Figura 9. Representación del diagrama de Pourbaix para el hierro indicando en cada zona el estado del material

1.5.2 Cinética de la corrosión

Como en cualquier proceso electroquímico, la velocidad de corrosión viene dada por la corriente. Sin embargo, muchas veces nos referimos a la velocidad de corrosión en unidades de masa por unidad de área por unidad de tiempo. Por ejemplo, una corriente de corrosión de $8 \mu\text{A cm}^{-2}$ en el acero, equivale a $20 \text{ mg dm}^{-2} \text{ día}^{-1}$. Es fácil la conversión si se conoce la densidad del material. Ahora vamos a establecer el potencial de corrosión. Para hacerlo, debemos darnos cuenta de que la diferencia de potencial entre los puntos anódico y catódico puede ser virtualmente cero. Así, el voltaje de la celda es cero, pero el metal puede haber adquirido un potencial que se podría medir frente a un electrodo de referencia externo. Este es el potencial que se conoce como potencial de corrosión que hemos definido en el apartado 1.5.

En cuanto a la corriente de corrosión, está limitada por el paso más lento de toda la secuencia de etapas que tienen lugar. Las posibilidades son:

- La transferencia electrónica en el ánodo.
- El transporte de especies a través del electrolito.
- La transferencia electrónica en el cátodo.

En el caso de la corrosión, el área disponible es fundamental. Hay que entender que la corriente neta es cero. Pero se define la corriente de corrosión como la corriente cuando se alcanza su estado estacionario.

La ecuación que relaciona la corriente eléctrica con cambios en el potencial del metal causados por una fuente externa es la ecuación de Butler-Volmer; cuya forma matemática es:

$$i = i_{corr} \left[\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\beta n' F}{RT} \eta\right) \right] \quad [1]$$

Siendo:

T: temperatura.

R: constante de los gases.

n: número de electrones del proceso anódico.

n': número de electrones del proceso catódico.

η : sobrepotencial.

α y β : coeficientes de transferencia.

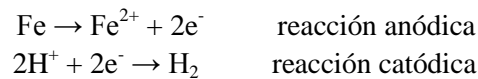
F: constante de Faraday.

i: densidad de corriente que fluye debido a que se aplica un potencial externo.

i_{corr} : densidad de corriente de corrosión.

El término $\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right)$ corresponde a la corriente anódica y el término $\exp\left(-\frac{\beta n' F}{RT} \eta\right)$ corresponde a la corriente catódica.

La ecuación de Butler-Volmer se puede aplicar a un electrodo mixto, por ejemplo, al caso concreto de la corrosión del acero en HCl, en ausencia de gradientes de concentración. Tienen lugar simultáneamente dos reacciones:



Si se toma al acero como electrodo de trabajo en una celda electroquímica y se aplica un determinado potencial, resulta en una densidad de corriente medible, cuyo valor corresponde a la suma de las densidades de corriente parciales:

$$i = i_{\text{Fe}} + i_{\text{H}} = i_{\text{a,Fe}} + i_{\text{c,Fe}} + i_{\text{a,H}} + i_{\text{c,H}}$$

El potencial a circuito abierto corresponde al corte de ambas curvas, este punto es también donde no fluye corriente neta, es decir $i_{\text{neta}}=0$.

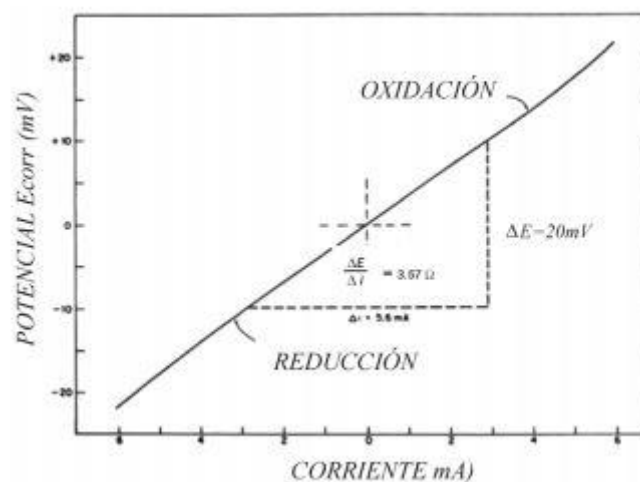


Figura 10. Representación lineal corriente-potencial

Las curvas corriente-potencial pueden ser simplificadas mostrando solo la parte lineal, a estos diagramas se les llama de Tafel, por ser el primero que propuso este tipo de simplificación y son diagramas donde se representa el potencial en función del logaritmo de la densidad de corriente neta o total.

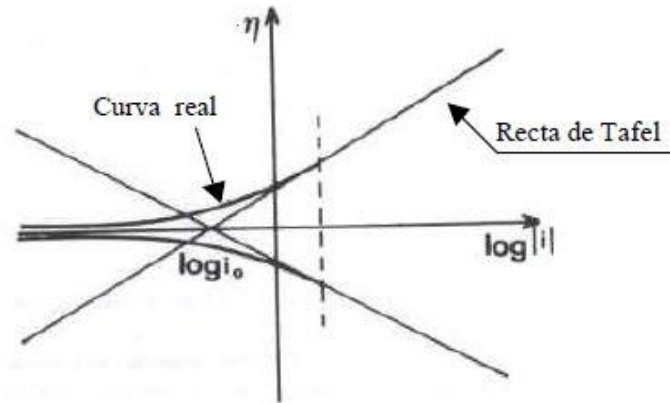


Figura 11. Representación curvas anódica y catódica e intersección rectas de Tafel.

1.6 Cálculo de la velocidad de corrosión

Para realizar este cálculo se van a describir 2 métodos distintos, en primer lugar el método gravimétrico, seguido del de las pendientes de Tafel. Este último es un método electroquímico que desarrollaremos en el apartado 1.6.3.

1.6.1 Método gravimétrico

Este método se caracteriza porque lo que se mide, la masa. Como esta magnitud carece de toda selectividad, se hace necesario el aislamiento de la sustancia que se va a pesar de cualquier otra especie, incluido el disolvente. Así pues, todo método gravimétrico precisa una preparación concreta de la muestra, con objeto de obtener una sustancia rigurosamente pura con una composición estequiométrica perfectamente conocida.

Para determinar la velocidad de corrosión por este método hay que someter al material en estudio a un ataque del agente corrosivo durante un periodo de tiempo bastante largo. Una vez finalizado el ataque se determina el cambio de peso que el material experimenta con el fin de obtener la velocidad de corrosión en miligramos de material perdido por días transcurridos y dm^2 de área de material expuesto, m.d.d, por ejemplo.

$$V = \frac{m_i - m_f}{\rho A t} \quad [2]$$

Dónde:

V: velocidad de corrosión.

mi: masa inicial

mf: masa final.

ρ : densidad del material.

A: área de exposición.

t: tiempo de exposición.

1.6.2 Método electroquímico cuantitativo de medida de la velocidad de corrosión

Si nos encontramos frente a una reacción de corrosión que tiene lugar mediante un mecanismo electroquímico estará formada por al menos, dos reacciones parciales, una anódica de oxidación y otra de reducción.

La electroneutralidad de la materia impone a todos los sistemas que, en ausencia de perturbaciones externas, se corroen a un potencial de corrosión libre, E_{corr} , la estricta equivalencia entre las intensidades de los procesos anódicos y catódicos cumpliéndose:

$$i_t = i_a + i_c = 0 \quad [3]$$

$$i_a = |i_c| = i_{corr} \quad [4]$$

Siendo la i_t la densidad de corriente total o externa, la i_a la densidad de corriente de la semirreacción anódica y la i_c la densidad de corriente de la semirreacción catódica.

Cuando toman parte en la reacción las especies cargadas, como es el caso de los procesos de corrosión, la barrera de energía que debe vencerse en la transferencia de carga es afectada por el campo eléctrico y se demuestra, a partir de la teoría de la cinética electroquímica, que las densidades de corriente de los procesos parciales se ajustan a las expresiones:

$$i_a = i_{corr} \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) \quad [5]$$

$$i_c = -i_{corr} \exp\left(-\frac{\beta n F}{RT} \eta\right) \quad [6]$$

Dónde:

R: constante de los gases ideales

T: temperatura en la escala absoluta

F el Faraday (96500 C/mol)

n: el cambio de valencia en los procesos redox

α y β : coeficientes relacionados con la caída de potencial a través de la doble capa que rodea el electrodo (el valor de ambos suele ser próximo a 1/2)

η : la polarización aplicada

i_{corr} la densidad de corriente de corrosión buscada, que puede transformarse en peso o penetración a partir de la ley de Faraday.

El equilibrio eléctrico que existe en el potencial de corrosión libre, expresado en la ecuación [3] impide la determinación directa de i_{corr} cuando se rompe dicho equilibrio, imponiendo una polarización al electrodo, se aprecia instrumentalmente una corriente externa, resultante de la suma algebraica de las correspondientes a los procesos parciales:

$$i_t = i_a + i_c = i_{corr} \left[\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\beta n F}{RT} \eta\right) \right] \quad [7]$$

Por medio de esta expresión se consigue, una estimación de la i_{corr} , es decir, de la velocidad de corrosión.

1.6.3 Método de Tafel: intersección de pendientes

La corrosión es un fenómeno en que interviene una reacción anódica y una catódica en el momento en que se produce la corrosión, la velocidad de oxidación anódica ha de ser igual a la velocidad de la reducción catódica. Por lo tanto la intersección de las curvas de polarización anódica y catódica nos dará el potencial de corrosión y la densidad de corriente, que será proporcional a la velocidad de corrosión. La observación y el establecimiento de la relación existente entre la corriente y el potencial del electrodo datan de ya de más de un siglo, desde que Tafel, en 1905, dedujo de manera teórica, para la reacción de reducción del protón, la ecuación de polarización de un electrodo reversiblemente polarizable, en el cual se desarrolla un sistema casi reversible.

Si la concentración de los reactivos y de los productos es uniforme en el electrolito, la ecuación de Butler-Volmer toma la forma:

$$i = i_{corr} \left[\exp\left(\frac{\eta_a}{\beta_a}\right) - \exp\left(\frac{\eta_c}{\beta_c}\right) \right] \quad [8]$$

Donde β_a y β_c , son los coeficientes de Tafel anódico y catódico respectivamente:

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha n F} \quad [9]$$

$$\beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \quad [10]$$

Esta ecuación se aplica a las reacciones electródicas en las cuales la velocidad está controlada por el proceso de transferencia de carga en la interfase electrodo/electrolito. Esta situación se conoce a menudo como control por activación o control activacional y el sobrepotencial correspondiente como sobrepotencial de activación, η_A .

El valor de los coeficientes de Tafel, β_a y β_c , depende del mecanismo de las reacciones que tiene lugar en los electrodos, los cuales comprenden muy a menudo varias etapas. Sin embargo, no es necesario conocer este mecanismo para poder utilizar la ecuación de Butler-Volmer, ya que ésta describe la cinética del proceso de transferencia de cargas de una manera global, independientemente del mecanismo, a partir de tres magnitudes fácilmente medibles: i_{corr} , β_a y β_c .

Las siguientes fórmulas definen los coeficientes de Tafel anódico y catódico.

$$\beta_a = \frac{dE}{d \ln i_a} \quad [11]$$

$$\beta_c = -\frac{dE}{d \ln |i_c|} \quad [12]$$

Para determinar experimentalmente los parámetros cinéticos i_{corr} , β_a y β_c , es recomendable una representación gráfica en la que la densidad de corriente esté en una escala logarítmica, ya que así se pone en evidencia la relación lineal existente entre el log i y el sobrepotencial, η , especialmente cuando este último, en valor absoluto, tiene un valor grande.

Se denomina región ó dominio de Tafel anódico (zona Tafeliana), aquella región en la cual el potencial que corresponde a $\eta/\beta_a \gg 1$. La ecuación se convierte en :

$$i = i_a = i_{corr} \exp\left(\frac{\eta_a}{\beta_a}\right) \quad [13]$$

Tomando logaritmos se obtiene:

$$\eta = -\beta_a \ln i_{corr} + \beta_a \ln i_a \quad [14]$$

Pasando a logaritmos de base diez y definiendo las constantes de Tafel anódicas, a_a y b_a se obtiene la ecuación de Tafel de una reacción anódica, también llamada recta de Tafel anódica:

$$\eta = a_a + b_a \ln i_a \quad [15]$$

$$a_a = -2.303 \beta_a \ln i_{corr} \quad [16]$$

$$b_a = 2.303 \beta_a \quad [17]$$

De manera análoga, para el dominio catódico de Tafel, $\eta/\beta_c \ll 1$:

$$i = i_c = i_{corr} \exp\left(\frac{\eta_c}{\beta_c}\right) \quad [18]$$

$$\eta = \beta_c \ln i_{corr} - \beta_c \ln |i_c| \quad [19]$$

Lo cual permite expresar las constantes de Tafel catódicas, a_c y b_c de la ecuación de Tafel de una reacción catódica:

$$\eta = a_c + b_c \ln i_c \quad [20]$$

$$a_c = 2.303 \beta_c \ln i_{corr} \quad [21]$$

$$b_c = 2.303 \beta_c \quad [22]$$

Las ecuaciones de Tafel describen los límites anódico y catódico de la ecuación de Butler-Volmer. Su descubrimiento, por Tafel al estudiar el comportamiento del sobrepotencial para la reacción de desprendimiento de H_2 en función de la densidad de corriente, precedió durante muchos años a la ecuación de Butler-Volmer.

Cuando se obtiene una curva de polarización experimental, la extrapolación de la recta que aparece en el dominio Tafeliano al valor del potencial de equilibrio, permite determinar la densidad de corriente de intercambio, i_{corr} , Figura 12. El inverso del valor de la pendiente de estas rectas proporciona el valor de los coeficientes de Tafel, β_a y β_c .

En las proximidades de E_{corr} , para polarizaciones pequeñas, los procesos anódicos y catódicos se influyen mutuamente. Para $\eta=0$ de cualquiera de las ecuaciones se obtiene que:

$$i_a = |i_c| = i_{corr} \quad [23]$$

Se llega a la i_{corr} buscada sin más que extrapolar cualquiera de las rectas de Tafel obtenidas a polarizaciones grandes hasta la línea $E=E_{corr}$ tal como se muestra en la Figura 12.

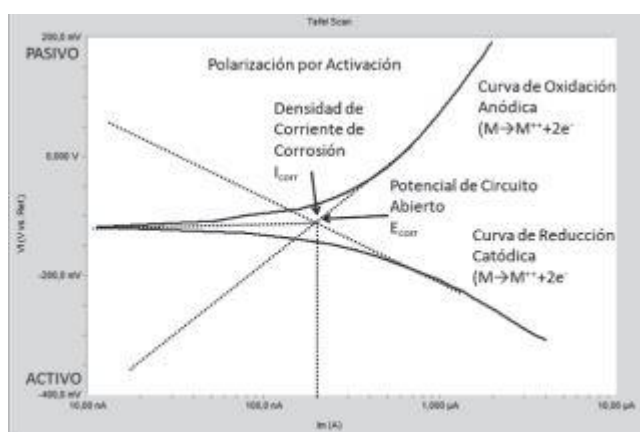


Figura 12. En la intersección de pendientes de Tafel se obtiene la densidad de corriente de corrosión y el potencial de circuito abierto

Este método presenta la ventaja de que es posible un análisis electroquímico de la cinética del proceso de corrosión, sin embargo, puede dar lugar a modificaciones de la superficie del electrodo por efecto de las elevadas polarizaciones. Por el contrario, si se llega a una concordancia entre las velocidades de corrosión derivadas de las pérdidas de peso y de la utilización de este método, puede concluirse que el proceso de corrosión se realiza según un mecanismo electroquímico.

1.6.4 Ventajas de medir la velocidad de corrosión por métodos electroquímicos

La determinación de las velocidades de corrosión como densidades de corriente ofrece una sensibilidad prácticamente ilimitada, gracias a la gran cantidad de electricidad que se necesita para disolver un equivalente químico. Considérese que los procedimientos gravimétricos clásicos precisan, al menos, para poder utilizarse, variaciones en peso del orden del mg, mientras que la instrumentación electrónica actual permite acceder a intensidades del orden del nA, por lo que los métodos electroquímicos son unas 10^{-6} veces más sensibles que los tradicionales, permitiendo evaluar ataques muy inferiores a los admitidos frecuentemente en la práctica.

Otra característica de los métodos electroquímicos es que suministran en todo momento información sobre la velocidad de corrosión instantánea, dado que son diferenciales, mientras

que los procedimientos clásicos por pérdida o ganancia de peso son integrales, proporcionando sólo una velocidad media de ataque, relativa al espacio de tiempo que duró la experiencia, pero sin indicación alguna sobre la evolución del ataque en ese tiempo.

La extrema sensibilidad permite reproducir, en muchos sistemas metal/medio, las condiciones de servicio sin necesidad de aumentar la corrosividad del medio, multiplicando la concentración del agente agresivo por varios órdenes de magnitud como ocurre, por ejemplo, en los ensayos acelerados en cámara de niebla salina; incrementando la temperatura, etc. Se mantiene así, sin modificar el mecanismo del proceso de corrosión en estudio y todas las ventajas de los ensayos acelerados de corrosión clásicos, sin sufrir ninguno de sus inconvenientes.

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

1.7 Concepto de circuito equivalente de un sistema metal/medio que se corroe

Los aspectos teóricos de las técnicas electroquímicas, involucran dos parámetros; el potencial eléctrico (Voltios) y la Corriente eléctrica (Amperios). El potencial eléctrico es el parámetro concluyente de todos los aspectos termodinámicos de un sistema electroquímico y la corriente eléctrica, define los aspectos cinéticos y por ende la velocidad de intercambio de carga y especies en una interfase. Estos dos parámetros físicos son los responsables de determinar el estado de las interfases y son representados por elementos de circuitos (resistencias, capacitancias) que controlan el flujo en la interfase.

Un sistema metal (aleación)/medio puede considerarse, eléctricamente, como un conjunto de innumerables pilas locales de corrosión que, en el estado estacionario, actúan con un potencial mixto E_{corr} y provocan una velocidad de corrosión proporcional a i_{corr} . La alteración del sistema con una mínima polarización ΔE , permite medir un Δi (o viceversa) y, a partir de $\frac{\Delta E}{\Delta i} = R_p$, estimar i_{corr} .

Desde el punto de vista eléctrico, la respuesta ante una señal eléctrica del sistema se puede modelizar por una combinación de resistencias y condensadores inertes, que reproducen, más o menos aproximadamente, el comportamiento del sistema ante la señal. El circuito propuesto suele ser el de Randles, esquematizado es la Figura 13, en el que R_e representa la resistencia ofrecida por el electrolito al paso de la corriente, es decir, representa la resistencia del medio y de las capas superficiales del electrodo, C es la capacidad de la doble capa en torno al electrodo y R_T la resistencia farádica de transferencia de carga que se opone a la reacción de corrosión (ionización o corrosión), magnitud equivalente conceptualmente a R_p y que conocida, informa de la cinética de corrosión a través de la expresión [27] en la que R_T sustituye a R_p .

C_d y R_T actúan en el electrodo como si estuvieran en paralelo, pues la corriente puede emplearse en cargar la doble capa o producir corrosión.

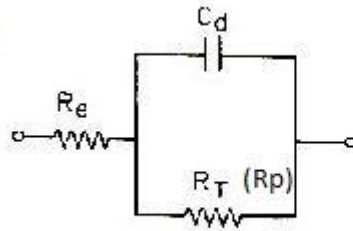


Figura 13. Circuito de Randles

1.8 Métodos no estacionarios de estudio de la corrosión

Todo método electroquímico tiene sus ventajas e inconvenientes y limitaciones siendo las fundamentales comunes a todos. Todos se basan en la correlación existente entre la transferencia de cargas eléctricas, el flujo de masa y la densidad de corriente, es decir en la ley de Faraday.

Las perturbaciones más o menos irreversibles que puede provocar la polarización en parámetros del sistema tales como la adsorción o desorción de sustancias en lugares activos de la superficie, el microperfil superficial en los posibles procesos redox superpuestos al de corrosión, etc., son tanto mayores cuanto mayor es la amplitud de la señal, por eso los datos cuantitativos obtenidos del método de las curvas de polarización deben ser consideradas críticamente. Menos problemas causa, en este sentido, la determinación de R_p en la vecindad de E_{corr} , dada la pequeña amplitud de las señales utilizadas y, menos aún, los métodos electroquímicos no estacionarios, que permiten limitar en el tiempo la perturbación (impulsos cortos), o aplicar la señal a una velocidad tal que no puedan tener lugar fenómenos de transporte que modifiquen las concentraciones de reactantes o productos en la vecindad del electrodo, o de las sustancias adsorbidas, como es el caso de las señales de corriente alterna de frecuencia suficientemente elevada.

1.8.1 Simulación de la interfase metal/electrolito

Cuando un metal se sumerge en un medio acuoso, se da inicio a un proceso de ordenamiento de cargas eléctricas. Los electrones libres del metal, modifican el espacio eléctrico y generan una interacción con iones y masa en la vecindad del metal. Este acomodamiento de electrones libres en la superficie del metal y de iones y masa en el electrolito es debido a procesos de polarización influenciada por las cargas en esta vecindad; formándose la llamada interfase eléctrica. (Kaesche, 1990). En la Figura 14 se esquematiza de manera detallada la formación eléctrica de esta interfase, diferenciando dos capas principales o planos de acomodación de cargas, denominada la doble capa electroquímica o interfase de Helmholtz. Todas estas cargas distribuidas en el espacio son las encargadas de generar un campo eléctrico y por ende de un potencial eléctrico en esta vecindad del metal, o electrodo de trabajo (ET).

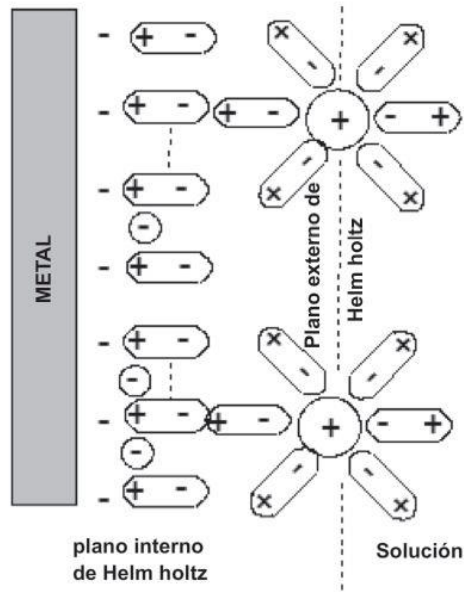
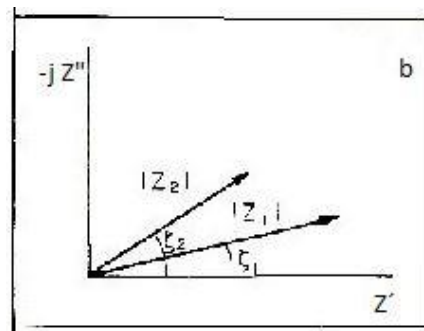
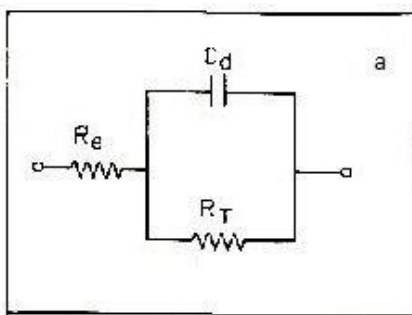


Figura 14. Representación de la doble capa electroquímica o interfase de Helmholtz

La electroneutralidad de la materia, que ante una disposición de cargas eléctricas sobre una superficie, fuerza la imagen de signo contrario en la otra cara de la misma interfase, hace que la doble capa entorno a los electrodos, las películas pasivantes y otras capas superficiales, se comporten como condensadores, o circuitos eléctricos más complejos que contienen condensadores. La transferencia de cargas, con formación y desaparición de iones y el transporte de los mismos, son procesos que limitan el flujo de corriente o intensidad y actúan como si de resistencias eléctricas se tratara.

Los sistemas electroquímicos se pueden simular, pues, por una combinación de resistencias, condensadores y bobinas que, ante una señal eléctrica, reproducen su respuesta con una aproximación aceptable.

Como ya se ha comentado anteriormente un modelo de circuito equivalente que reproduce bastante bien la respuesta de muchos sistemas electroquímicos es el propuesto por Randles. En él la resistencia de transferencia de carga, R_T , determina la velocidad de la reacción de corrosión y es una medida de la transferencia de electrones a través de la interfase. En un sistema bajo control de activación, R_T es la magnitud medida como resistencia de polarización, R_p , con las técnicas de corriente continua y puede utilizarse en la fórmula de Stern y Geary.



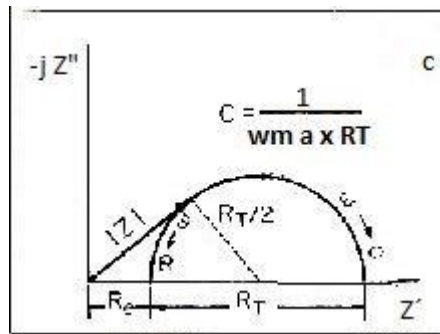


Figura 15. El circuito equivalente de Randles (a), da en el plano complejo la respuesta esquematizada en (c), conocida por diagrama de Nyquist. La representación del esquema (b), de los valores individuales del vector impedancia, se conoce como diagrama de Argand.

El cálculo de i_{corr} es también el principal objetivo de las técnicas de corriente alterna, hasta el punto de que, como en el método de resistencias de polarización, la amplitud de la señal impuesta es muy pequeña, de unos 30mV pico a pico (5mV eficaces), para que la respuesta en corriente del sistema sea lineal, o aproximadamente lineal. Esta precaución viene impuesta porque en la práctica C y R_i no son elementos lineales, dependiendo su valor de la amplitud de la señal aplicada.

1.8.2 Técnicas de impedancia con corriente alterna

El circuito de Randles, como todas las generalizaciones, es una aproximación y una simplificación al mismo tiempo. Cada sistema real tiene su circuito equivalente, que no difiere sólo en la magnitud de sus componentes, sino también en el número y forma de combinarlos, de manera que las posibilidades diferentes son innumerables. Si se pretende profundizar en el estudio de un sistema, el camino lógico es la simulación de circuitos y su resolución analítica con el auxilio del ordenador, hasta encontrar una reproducción satisfactoria de la respuesta del sistema.

Dado que la impedancia ofrecida por condensadores $Z_c = \frac{1}{j\omega C}$ y autoinducciones $Z_L = j\omega L$.

Dónde:

$j = \sqrt{-1}$ es la unidad imaginaria con argumento de 90°

C = capacidad del condensador

L = coeficiente de autoinducción de la bobina

ω = frecuencia angular $2\pi f$,

es función de la velocidad de variación de la señal eléctrica, es decir, de su frecuencia, resulta lógico, para obtener una información adecuada de los circuitos equivalentes, aplicar señales de corriente alterna con una amplia gama de frecuencias, en lugar de señales de corriente continua. La asimilación de las interfaces electroquímicas, tales como la superficie de un metal que se corroe, a circuitos equivalentes, hace que, aunque la corriente de las pilas de corrosión es continua, pueda estudiarse su efecto con excitaciones sinusoidales como las de corriente alterna. Al aplicar un potencial sinusoidal a un sistema metal/medio, o a un circuito equivalente, se obtiene como respuesta una intensidad sinusoidal con un cierto ángulo de desfase ϕ . La

relación $\Delta E/\Delta i$ es otra función sinusoidal, la impedancia Z , equivale a la resistencia en corriente continua y que, para un circuito RC en paralelo como el de la Figura [15], considerando las igualdades:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R_T} + \frac{1}{1/j\omega C} = \frac{1}{R_T} + j\omega C \quad [24]$$

que operando e incluyendo la resistencia del electrolito R_e da, para el circuito de Randles:

$$Z = R_e + \frac{R_T}{1+\omega^2 C^2 R_T^2} - \frac{j\omega C R_T^2}{1+\omega^2 C^2 R_T^2} \quad [25]$$

La impedancia queda totalmente definida sin más que especificar su magnitud y el ángulo de fase, como en los diagramas de Argand de la Figura [15 b], o bien sus componentes reales e imaginaria Z' y Z'' . Si se incluye también la frecuencia como variable, en un circuito equivalente como el de la Figura [15 a] y sistemas metal/medio sencillos, el extremo del vector impedancia describe un semicírculo en el plano complejo como el de la Figura [15 c], cuyas dimensiones permiten estimar los valores de R_e , R_T y C del circuito equivalente.

Sustituyendo en la ecuación [24] los valores del circuito equivalente se obtiene:

$$\left[Z' - \left(R_e + \frac{1}{2} R_T \right) \right]^2 + Z''^2 = \left(\frac{R_T}{2} \right)^2 \quad [26]$$

Siendo esta expresión igual al radio de un círculo $\frac{R_T}{2}$, conocida por diagrama de Nyquist o de Cole. En el diagrama el eje horizontal corresponde a la parte real de la impedancia del electrodo, es decir, su componente resistivo y en el eje de ordenadas el componente imaginario o reactancia capacitiva. A frecuencias elevadas, del orden de 10 KHz o mayores, el condensador conduce tan fácilmente que cortocircuita R_T y permanece sólo el efecto de la resistencia del electrolito y de las capas superficiales, R_e , valor que corresponde a la intersección izquierda del semicírculo con el eje de abscisas. Cuando decrece la frecuencia, el condensador conduce cada vez menos, pues la reactancia capacitiva es inversamente proporcional a ω , hasta que a bajas frecuencias o en corriente continua (frecuencia cero) el condensador deja de conducir y la impedancia se iguala a la suma R_e+R_T , marcada por la intersección derecha del semicírculo con el eje real. A partir del diámetro R_T del diagrama de impedancias se puede estimar i_{corr} con la fórmula de Stern y Geary:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_T} \quad [27]$$

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)} \quad [28]$$

Siendo:

β_a : pendiente de Tafel anódica

β_c : pendiente de Tafel catódica

Al trabajar con señales de baja frecuencia se realizan todas las etapas parciales implicadas en los fenómenos de corrosión: de adsorción, difusión, transferencia, etc., tal como se sucede con corriente continua. Sin embargo, al aumentar la frecuencia, desaparece la contribución de los procesos más lentos, como los de difusión, que no tienen tiempo de desarrollarse antes de la inversión de la polaridad de la señal de corriente alterna. La obtención del diagrama de impedancias en el más amplio dominio de frecuencias constituye, pues, un análisis analítico, de los diversos procesos que, de otra manera, intervienen y se manifiestan global y simultáneamente en una sollicitación mediante corriente continua del sistema estudiado. Quizás pueda comprenderse ahora, intuitivamente, porqué con materiales de elevada resistencia a la corrosión es necesario descender a valores de frecuencia muy bajos, del orden del mHz o inferiores, para delimitar R_T (el semicírculo), pues el fenómeno de corrosión es muy lento. Para velocidades de corrosión muy grandes, la rapidez o facilidad de la transferencia de cargas hace que el semicírculo quede ya delimitado para frecuencias intermedias, del orden del Hz, muchas veces. En aquellos casos puede darse tiempo a que se desarrollen fenómenos de difusión que modifican la inmediata vecindad del electrodo y, como ocurría con corriente continua, transformen en otro el sistema metal/medio estudiado, mientras que con cinéticas de corrosión rápidas, es mucho menos probable que otros procesos parciales interfieran con las etapas de transferencia de cargas. El tipo e intensidad de las interferencias se revela en la forma del diagrama de impedancias del sistema.

1.8.3 Ventajas e inconvenientes

El uso de la medida de impedancia para determinar velocidades de corrosión ha adquirido un interés importante actualmente. Sus ventajas sobre las técnicas de corriente continua, aparte de suministrar una mayor información sobre los posibles mecanismos de corrosión, revelando el número y tipo de procesos parciales que intervienen en el proceso global de corrosión, radican en determinar directamente la resistencia del electrolito y capas superficiales, R_e y, según sus partidarios, en que no perturba al sistema, al ser las variaciones de señal y respuesta tan rápidas que no interfieren fenómenos de transporte de materia. Si bien esto es cierto para frecuencias relativamente elevadas, puede dejar de serlo a bajas frecuencias, precisamente las más interesantes en el estudio de sistemas con elevada resistencia a la corrosión.

En sistemas relativamente simples, controlados por activación y que mantienen una relación lineal entre señal y respuesta, tanto las determinaciones cinéticas por métodos estacionarios, como no estacionarios, concuerdan con los datos obtenidos por procedimientos de medida directa de la corrosión. En estos casos, las únicas fuentes de error provienen de la incertidumbre con que se conozca la constante B de la fórmula de Stern, a partir de la cual se calcula i_{corr} tanto en corriente continua como alterna. La constante B, al igual que las pendientes de Tafel, deben determinarse por otros métodos, trasladándose las incertidumbres de estas determinaciones a la velocidad de corrosión derivada de las medidas de impedancia o R_p . Pero tampoco ofrece problemas la determinación experimental de B en sistemas sencillos.

Las dificultades serias surgen en sistemas complejos, con cinéticas de corrosión lentas.

1.8.4 Protección electroquímica frente a la corrosión

Existen muchos métodos de protección, pero nos vamos a centrar en describir los que son de base electroquímica. Estos consisten esencialmente en forzar en la superficie metálica un potencial para el cual sea despreciable la velocidad de corrosión o, al menos, se reduzca considerablemente. Por lo general, existen para cada tipo de corrosión, ya sea uniforme o localizada, unos márgenes de potencial entre los cuales es muy pequeña la probabilidad de que se presenten fenómenos de corrosión localizada. Los potenciales críticos que limitan estos márgenes pueden considerarse como potenciales de protección.

Los potenciales deseados se alcanzan gracias a una corriente continua de polarización y, según el sentido en que se fuerza el desplazamiento del potencial natural de corrosión, hacia valores más negativos o más positivos, para entrar en las zonas de pasividad de los diagramas de Pourbaix, se distingue entre las zonas de protección catódica o anódica, respectivamente. La corriente que fluye se conoce por corriente de protección.

Origen electroquímico, en sentido estricto, también tienen los métodos que reducen la velocidad de corrosión (i_{corr}) al modificar la interfase metal/medio, que cambiando la pendiente de las curvas de polarización o desplazándolas paralelamente hacia intensidades menores, como ocurre con los inhibidores de la corrosión.

Se puede considerar también de origen electroquímico el método más fácil de evitar la corrosión, consiste en el uso de metales cuyo potencial estándar, E_0 , es superior al potencial al que comienza a producirse la reducción del oxígeno, de forma que no se produce corrosión, al no resultar posible termodinámicamente posible el desarrollo del proceso catódico.

1.8.5 Métodos de protección. Protección electroquímica.

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.

Existen tres etapas muy significativas para la definición del tiempo de vida de un componente: el diseño, la construcción y el uso. La información conseguida a través del comportamiento del componente debe aportar la experiencia que permita conseguir el tiempo de servicio planificado.

En situaciones prácticas la corrosión no puede ser eliminada como tampoco las tensiones. Desde el punto de vista tensional es conveniente reducir en lo posible su nivel de las tensiones axiales, lo que se consigue:

- Eliminando concentradores de tensiones.
- Con tratamientos superficiales que introduzcan el pretensionado de compresión.

Desde el punto de vista de corrosión los métodos genéricos para su prevención están en las líneas de:

- Modificación del diseño.
- Modificación del medio.
- Selección de materiales.

A continuación se van a desarrollar las principales medidas de protección de carácter electroquímico, que son:

- **Protección anódica:** al aumentar el potencial la intensidad aumenta, según la ley de Tafel, hasta que superamos el potencial de pasivación, es decir, forzar la formación de una película pasiva, para separarlo del medio agresivo, lo que se consigue al hacer pasar una corriente anódica con ayuda de un potenciostato para mantenerlo en la zona de pasividad.

$$I \gg I_{pas}$$

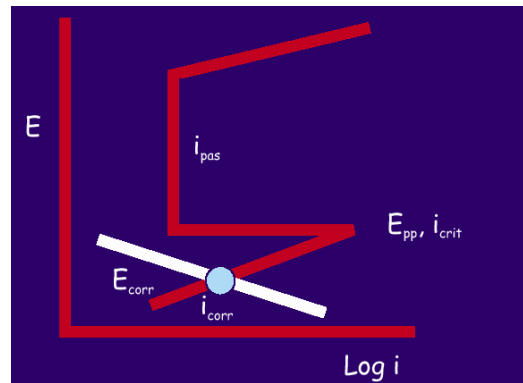


Figura 16. Curva de polarización anódica

- **Protección catódica:** técnica inventada en 1824 por Sir Humphry Davy para proteger la envoltura de Cu de los buques de guerra británicos con bloque de Zn. Se abandonó porque el Cu perdía su poder desincrustrante. En 1890 Thomas A. Edison desarrolla una patente. Es en 1950 cuando comienza a usarse de forma amplia: estructuras metálicas enterradas (gaseoductos, oleoductos, etc.), instalaciones marinas. Consiste en aplicar una polarización catódica externa de forma que toda la estructura a proteger actúe como cátodo.

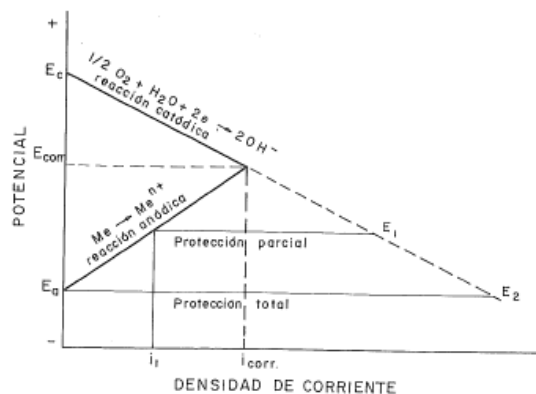


Figura 17. Polarización catódica

- **Inhibidores de corrosión:** un inhibidor de corrosión es una sustancia que añadida al medio corrosivo en muy pequeña cantidad disminuyen considerablemente la velocidad de corrosión de un metal o aleación. Dado el carácter electroquímico de los procesos de

corrosión, la forma de actuación de los inhibidores se basa en dificultar los procesos parciales, anódicos o catódicos del proceso global de la corrosión, pero estos se describirán con más detalle en apartados siguientes ya que son el principal objeto de estudio de este trabajo.

Por lo tanto, la corrosión puede ser controlada o prevenida por métodos muy diferentes. Desde un punto de vista industrial, los aspectos económicos de la situación son normalmente los decisivos respecto al método a elegir. Por ejemplo, un ingeniero debe determinar si es más económico reemplazar periódicamente determinado equipamiento o fabricarlo con materiales que sean altamente resistentes a la corrosión pero más caros, de tal forma que duren más. Algunos de los métodos más comunes de control o prevención de la corrosión se muestran en la Figura 18.



Figura 18. Esquema métodos de control de corrosión

1.9 Inhibidores de la corrosión

Un inhibidor es una sustancia química que, añadida a un medio corrosivo en pequeñas concentraciones, disminuye la velocidad de corrosión del metal expuesto a dicho medio.

Los inhibidores reducen la velocidad de corrosión:

- Incrementando la polarización anódica o catódica (pendientes de Tafel).
- Reduciendo el movimiento y difusión de iones agresivos a la superficie metálica.
- Incrementando la resistencia eléctrica de la superficie metálica

Los inhibidores actúan sobre la interfase metal-medio, dificultando el desarrollo del proceso de corrosión. Los principales beneficios directos del uso de inhibidores pueden resumirse en los siguientes puntos:

- Reducen sustancialmente las pérdidas por corrosión.
- En ocasiones, permiten la utilización de aleaciones más baratas.
- Aumentan la vida útil en servicio de las instalaciones y equipos.

La eficiencia de un inhibidor, E, viene dada por la siguiente fórmula:

$$E(\%) = \left(\frac{V_{corr(blanco)} - V_{corr}}{V_{corr(blanco)}} \right) \times 100 \quad [29]$$

Siendo $V_{corr(blanco)}$ la velocidad de corrosión en ausencia de inhibidor, y V_{corr} la velocidad de corrosión en el mismo medio en presencia del inhibidor.

Dado el carácter electroquímico de los procesos de corrosión, la forma de actuación de los inhibidores se basa en dificultar la realización de los procesos parciales, anódicos o catódicos del proceso global de la corrosión.

La inhibición se descubrió al observar el efecto protector de ciertas sustancias naturales, pero más recientemente, al comprobar que varios grupos funcionales de la química orgánica poseían propiedades inhibidoras, se encontró una fuente inagotable de inhibidores potenciales. Otro aspecto distinto es que resulten rentables, tanto desde el punto de vista económico como el ecológico.

La eficacia del inhibidor depende del medio, del metal y de las condiciones experimentales como la temperatura, pH y grado de aireación.

La aplicación práctica de los inhibidores se limita principalmente a sistemas que utilizan un volumen constante de solución. Esto es, cuando no hay gasto ni reposición de líquido, al menos en cantidad apreciable.

1.9.1 Clasificación

El empleo de inhibidores puede hacerse prácticamente en cualquier proceso de corrosión, existiendo un amplio número de sustancias que pueden actuar como tal. Sin embargo, a efectos prácticos, deben presentar cierta rentabilidad y esto es algo que sólo un número limitado de ellos ha conseguido.

Los inhibidores pueden clasificarse de distintas maneras.

1.9.2 Atendiendo al mecanismo de actuación

- **Inhibidores anódicos:** Reciben este nombre los inhibidores cuya acción tiende a oponerse a la reacción anódica. Muchos de estos inhibidores ejercen una acción oxidante sobre el metal, favoreciendo la pasivación y deteniendo de este modo la corrosión. Al mismo tiempo, los inhibidores anódicos oxidantes son sustancias que estimulan el proceso catódico debido al elevado potencial de oxidación-reducción. Su acción podrá ser muy distinta según predomine el efecto inhibidor anódico o el estimulador catódico. En general, los inhibidores oxidantes resultan arriesgados a concentraciones insuficientes para una pasivación completa, ya que su capacidad impulsora de la reacción catódica intensifica el ataque local sobre pequeñas áreas activas remanentes. Los cromatos y nitritos son ejemplos de inhibidores anódicos oxidantes, los cuales proporcionan una excelente protección aplicados correctamente. De hecho, los cromatos se encuentran entre los mejores inhibidores para detener la corrosión del acero y de las aleaciones de aluminio. Existen, además inhibidores anódicos de tipo no oxidante. Estos disminuyen la velocidad del proceso corrosivo mediante la precipitación de productos insolubles sobre las áreas metálicas de comportamiento anódico. Ejemplo para el acero son (NaOH, Na_2CO_3) que precipitan en hidróxidos.

La acción de estos inhibidores no oxidantes se incrementa al hallarse presentes simultáneamente sustancias oxidantes en el medio.

Muchas veces resulta esencial la cooperación del oxígeno disuelto. Así, la velocidad de formación de la película protectora de corrosión parece estar influida principalmente por la velocidad de oxidación del metal.

Una cantidad insuficiente de inhibidor anódico no oxidante puede conducir también a un ataque localizado en las zonas que, por la escasa concentración de inhibidor, hayan quedado desprovistas de la película de precipitación insoluble.

Sin embargo, este ataque es mucho menos intenso que en el caso de los inhibidores oxidantes, ya que, a diferencia de estos el inhibidor no impulsa el proceso catódico.

Se usan en circuitos de refrigeración, como aditivos de pinturas, instalaciones desalinizadoras, etc.

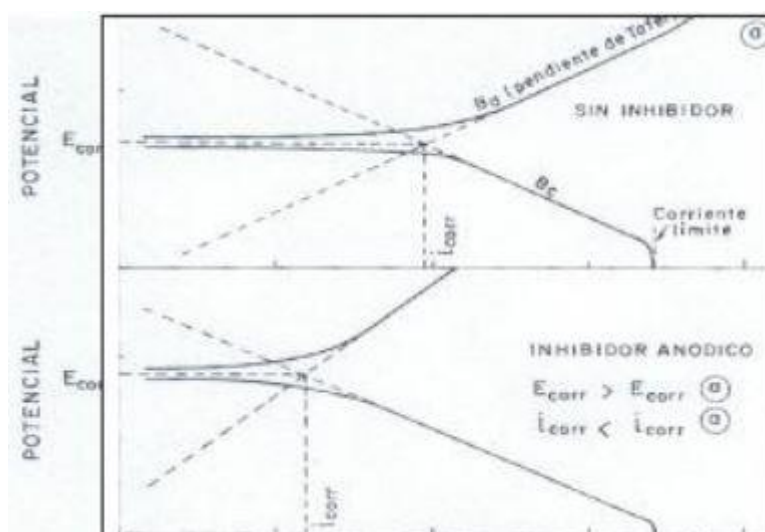
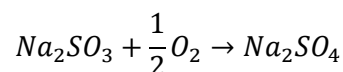


Figura 19. Inhibición anódica (arriba sin inhibidor, abajo con inhibidor)

- **Inhibidores catódicos:** Pertenecen a esta categoría los inhibidores que tienden a impedir la reacción catódica. Su modo de actuar es diverso:

Unas veces proceden eliminando el oxígeno de la solución.

Es típico al respecto el sulfito:



Consumiendo el oxígeno de un medio neutro, falta la materia para la reacción catódica y se detiene el proceso corrosivo. Su empleo puede ser peligroso en metales pasivos, como el acero inoxidable, capaces de activarse frente a soluciones conteniendo sulfito (que obstaculiza el proceso autorregenerativo de la delgadísima película pasivadora de óxido).

Otras veces los inhibidores catódicos causan la precipitación de películas insolubles sobre las áreas catódicas del metal, que obstruyen la reacción electroquímica.

Son típicos ciertos productos a base de zinc, magnesio y calcio, que depositan hidróxidos y carbonatos a consecuencia de la alcalinización de la vecindad del cátodo en el proceso de reducción de oxígeno con formación de iones OH⁻.

También existen aquellos inhibidores que impiden o reducen la descarga de hidrógeno en medio ácido. Tal es el caso de algunos cationes como As³⁺, Bi³⁺ y Sb³⁺ que se depositan sobre las zonas catódicas y es el metal correspondiente depositado el que, por mostrar una gran sobretensión de descarga de hidrógeno, impide o frena la reacción.

Los inhibidores catódicos son más seguros que los anódicos en el caso de no estar presentes en la concentración requerida, puesto que una inhibición incompleta (reducción parcial del área catódica efectiva) implica siempre una disminución de la velocidad de corrosión de las zonas anódicas si el proceso de corrosión está bajo control catódico. En ningún caso la velocidad local del ataque excederá a la del metal sin inhibir. En contraposición, la efectividad de muchos inhibidores catódicos es más moderada que la de los anódicos.

Se utilizan en las soluciones de decapado ácidas, generadores de vapor y en aguas potables y de refrigeración.

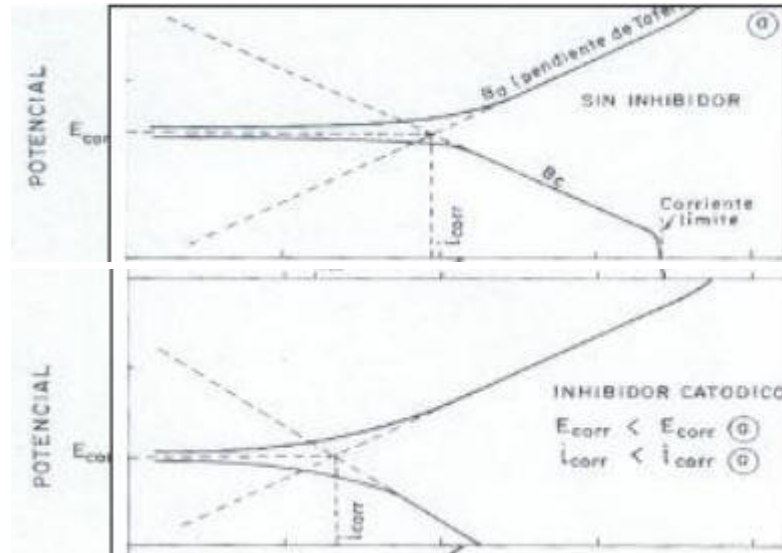


Figura 20. Inhibición catódica (arriba sin inhibidor, abajo con inhibidor)

- **Inhibidores orgánicos:** Están constituidos por un gran número de coloides orgánicos (agar-agar, dextrina), por sustancias orgánicas con nitrógeno y azufre en grupos polares (aminas y otros). Muchos de estos inhibidores son sólo eficaces en medio ácido, encontrando aplicación en los baños de decapado ácido de metales. Algunos pueden ser utilizados en otros medios, por ejemplo, para evitar la corrosión por el agua de alimentación de calderas de vapor. Su mecanismo de actuación se basa en una absorción sobre la superficie metálica. Esta absorción se realiza, a menudo, sobre las áreas catódicas, incrementando la sobretensión del hidrógeno y dificultando así la reacción catódica de descarga de iones hidrógeno; otras veces afecta a las áreas anódicas, formando sobre ella barreras de absorción que impide la disolución del metal. Frecuentemente el inhibidor se absorbe tanto sobre las zonas catódicas que sobre las anódicas, inhibiendo ambas reacciones. En ciertos casos el inhibidor recubre el metal de una película hidrófuga de moléculas adsorbidas que lo aíslan de la humedad.

1.9.3 Atendiendo a sus aplicaciones

A nivel de grandes industrias o instalaciones, las aplicaciones más importantes de los inhibidores son los circuitos de refrigeración y la industria del petróleo.

En los casos de los circuitos de refrigeración, el coste de los inhibidores es elevado, de modo que resulta una solución no recomendable en el caso de sistemas de refrigeración de un solo paso.

Sin embargo es una aplicación rentable para el caso de refrigeración con recirculación. En los sistemas cerrados las restricciones ecológicas no impiden recurrir al empleo de inhibidores tóxicos pero eficaces. Por este motivo, la industria del petróleo es la mayor consumidora de los inhibidores de corrosión, tanto en la extracción, como en el refino, en la destilación o en el mantenimiento.

A continuación se citan algunos casos más concretos del uso de inhibidores: modificación de las aguas de alimentación de las calderas, circuitos de refrigeración cerrados, torres de enfriamiento, circuitos de máquinas de combustión interna, salmueras de sistemas cerrados de refrigeración, control de la corrosión en los sistemas de acondicionamiento de aire, sistemas de pintura, impregnación de sistemas de embalaje, etc.

1.10 Métodos de estudio de los inhibidores

El desarrollo de las técnicas instrumentales electroquímicas ha facilitado enormemente la determinación experimental de la eficacia de los inhibidores y supuesto una gran contribución al progreso de la investigación en el campo de la inhibición.

- Métodos electroquímicos de evaluación de los inhibidores: cualquiera que sea la forma de actuar de los inhibidores, lo que hacen todos es plantear impedimentos al libre funcionamiento de las pilas de corrosión. Dado que los fenómenos de corrosión electroquímica constan de procesos, catódico y anódico, el estudio de la acción del inhibidor puede llevarse a cabo separadamente en cada uno de los procesos parciales, comparando sus parámetros electroquímicos medidos en presencia y ausencia de inhibidor. Esto se consigue imponiendo a los electrodos un voltaje o corriente suficiente para apartarlos de su estado estacionario en condiciones de corrosión libre y acelerar uno u otro de los procesos parciales.

Entre los métodos más utilizados actualmente figura la potenciometría que no es más que la medición de la diferencia de potencial de una celda electroquímica. El potenciómetro consta de un electrodo de referencia, un contraelectrodo y un dispositivo para medir esa diferencia de potencial. Naturalmente, son aplicables, asimismo, los métodos no estacionarios de estudio de la corrosión, particularmente los espectros de impedancia electroquímica.

Otros métodos de evaluación de los inhibidores:

- Espectroscopía de masa.
- Métodos radioquímicos.
- Espectroscopía de infrarrojo y de ultravioleta.
- Resonancia magnética nuclear.
- Elipsometría.
- Análisis termogravimétricos y de cromatografía gaseosa.
- Medida de la tensión superficial de las soluciones inhibidas.

1.11 Líquidos iónicos

El término líquido iónico se ha utilizado en los últimos años, para definir una familia de compuestos constituida por iones que tienen un punto de fusión inferior a 373.15 K (100°C). El interés por usar líquidos iónicos y disolventes en diferentes procesos químicos, se debe a que estos compuestos son líquidos en un amplio intervalo de temperatura, presentan una buena estabilidad térmica, tienen una elevada polaridad, permanecen inalterados cuando se mezclan con diferentes compuestos orgánicos, son miscibles/inmiscibles con sustancias orgánicas o inorgánicas y lo más importante, tienen una presión de vapor despreciable, que hace que en sus aplicaciones, no emitan compuestos orgánicos volátiles (COVs), y se estudien como potenciales solventes verdes para reemplazar los solventes orgánicos volátiles tradicionales en procesos de catálisis, síntesis orgánica, técnicas de separación, electroquímica, química analítica e investigaciones en nano materiales. Estas aplicaciones requieren de datos fisicoquímicos de los líquidos iónicos y sus mezclas con otros componentes. En la literatura, se han reportado propiedades termodinámicas y termofísicas: densidad, viscosidad, índices de refracción, velocidad del sonido, tensión superficial, conductividad eléctrica, solubilidad y equilibrio de fases de mezclas binarias entre un líquido iónico y un solvente molecular. El estudio de propiedades volumétricas de sistemas binarios con líquidos iónicos, tiene dos objetivos: proporcionar datos de densidad de mezcla, necesarios en cálculos de transferencia de masa, y comprender las interacciones soluto-solvente entre líquidos iónicos y solventes moleculares. Es habitual referirse a ellos de forma abreviada como LI.

1.11.1 Composición

Son sales orgánicas con iones muy asimétricos y voluminosos que presentan fuerzas atractivas más débiles que las sales iónicas convencionales, con un alto grado de asimetría que inhibe su cristalización.

Por lo general, poseen una estructura compuesta por un catión orgánico, que contiene un heteroátomo (N ó P), asociado a un anión mineral u orgánico de elevado tamaño. Normalmente estos cationes tienen naturaleza aromática con átomos de nitrógeno en el anillo, heterociclos nitrogenados, mientras que los aniones suelen estar constituidos por diferentes elementos químicos. Entre los cationes más comunes destacan: **[bmim]⁺**(1-butil-3-metil-imidazolio), **[hmim]⁺**(1-hexil-3-metil-imidazolio), **[omim]⁺**(1-octil-3-metil-imidazolio), **[beim]⁺**(1-butil-3-etil-imidazolio), **[emim]⁺**(1-etil-3-metil-imidazolio), etc.

En la Figura 21 se muestran algunos como el N,N'-dialquil-imidaxolio, N-alquil-piridino, Tetra-alquil-imidaxolio y Tetra-alquil-fosfonio.

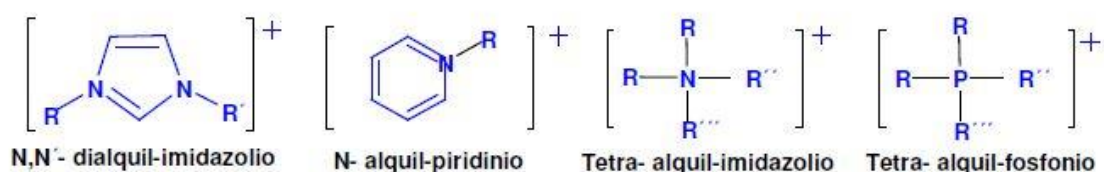


Figura 21. Algunos cationes que configuran los líquidos iónicos

Entre los aniones más usuales se encuentran: PF_6^- (Hexafluorofosfato), BF_4^- (Tetrafluoroborato), NTf_2^- bis{(trifluorometil)sulfonyl}imida (Bistriflimida), (Trifluoroacetato) y triflato (Figura 22).

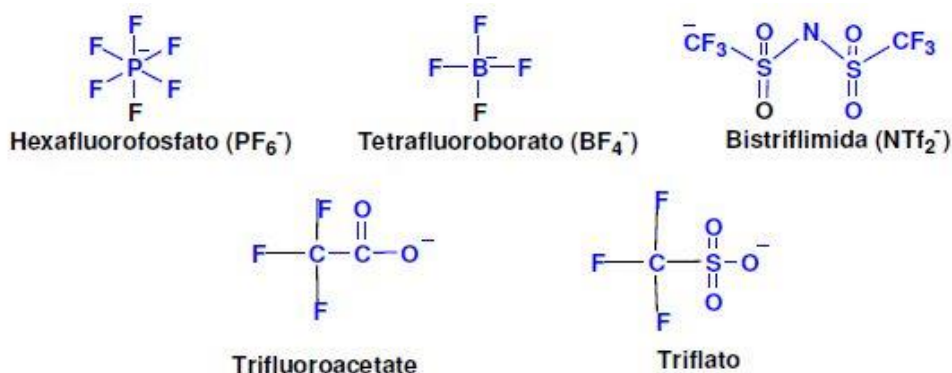


Figura 22. Algunos aniones que configuran los líquidos iónicos.

1.11.2 Propiedades físicas y químicas

Desde el punto de vista sus propiedades, y como consecuencia de sus aplicaciones potenciales, lo que hace realmente interesantes a los líquidos iónicos es la posibilidad de modular sus propiedades físicas y químicas variando la naturaleza de los cationes y aniones presentes en sus estructuras específicas.

Algunas de estas propiedades y la relación con su estructura se exponen a continuación:

- **Baja presión de vapor.** A diferencia de las sales fundidas, presentan una débil interacción coulombica entre iones, que limita la formación de pares iónicos necesarios para que se produzca la volatilización de las sales, por lo que tienen una presión de vapor muy baja. Esta es la ventaja más importante ya que los hace fácilmente manejables, al no evaporarse, lo que los convierte en atractivos sustitutos de los tradicionales disolventes orgánicos volátiles. Además, permiten la utilización de la destilación para recuperar los productos o sustratos disueltos en ellos en los procesos donde son usados, ya sea en catálisis, extracciones líquido-líquido, etc.
- **Amplio intervalo de estabilidad térmica.** Normalmente el límite superior de temperatura se encuentra entre 350 y 400°C dependiendo siempre de la naturaleza de los iones que conforman el líquido iónico.
- **Estabilidad química.** Son compuestos no inflamables y químicamente inertes.
- **Bajo punto de fusión.** Normalmente por debajo de la temperatura ambiente, pudiendo en algunos casos ser de -100°C. Depende en gran medida del tamaño de los iones que forman el LI, de su simetría, de su carga y de la distribución de la misma. Así, al aumentar el tamaño del ión disminuye el punto de fusión. Mientras que un incremento en la simetría, supone un aumento del punto de fusión ya que permite un mayor empaquetamiento de los mismos. Respecto a la carga se puede decir, de forma general,

que la existencia de puentes de hidrógeno y la deslocalización incrementan el punto de fusión.

- **Densidad superior a la del agua.** Los valores medidos hasta el momento varían entre 1,12 g/cm³ y 2,24 g/cm³.
- **Viscosidad elevada.** Superior a los disolventes moleculares, comprendida entre 10-500 cP.
- **Buenas propiedades electroquímicas.** Entre las que destacan su gran estabilidad a la oxidación/reducción, resistiendo un amplio rango de potenciales y su buena conductividad eléctrica.
- **pH variable.** Podemos encontrar LI ácidos, neutros o básicos.
- **Elevado poder de disolución.** Son considerados disolventes polares. Pueden ser utilizados en multitud de aplicaciones pues solvatan un amplio número de especies tanto orgánicas e inorgánicas, como organometálicas.
- **Color.** Son incoloros en estado puro. A veces presentan ciertas tonalidades, siendo ciertas impurezas con frecuencia las causantes de las mismas.
- **Elevado poder de disolución.** Los líquidos iónicos son considerados como disolventes polares. Las medidas solvatocrómicas indican que poseen una polaridad similar a los alcoholes de cadena corta u otros disolventes apróticos polares como DMSO (dimetilsulfóxido) o DMF (dimetilformamida). Esta suele ser intermedia entre la del agua y la de los disolventes orgánicos clorados y varía dependiendo de la naturaleza del líquido iónico.
- **Solubilidad de líquidos iónicos basados en el catión imidazolio en disolventes orgánicos.** La solubilidad de los líquidos iónicos en los disolventes orgánicos depende de la constante dieléctrica del disolvente; cuando ésta es mayor de 6, exceptuando el caso del agua, el disolvente orgánico suele ser miscible con el líquido iónico.
- **Solubilidad de gases.** La solubilidad de gases, como por ejemplo H₂, CO y O₂ es generalmente buena en líquidos iónicos y los hace disolventes atractivos para llevar a cabo hidrogenaciones catalíticas, carbonilaciones, hidroformilaciones y oxidaciones aeróbicas.
- **Hidrofobicidad/hidrofiliidad.** La miscibilidad de los líquidos iónicos en agua, es una propiedad particularmente interesante. Mientras que algunos son miscibles con agua en todas las proporciones, como es el caso de [bmim]⁺(BF₄)⁻, otros se saturan con agua, formando entonces un sistema bifásico. En este grupo se encuentran [bmim]⁺PF₆⁻ y [bmim]⁺NTf₂⁻. La solubilidad de los líquidos iónicos con agua depende en gran medida de la naturaleza del anión, debido a la fuerte interacción por puentes de hidrógeno que se produce entre éste y el agua.

1.11.3 Aplicaciones

La posibilidad de modular las propiedades físicas y químicas de los líquidos iónicos ha dado lugar a una gran variedad de aplicaciones como catalizadores tanto en síntesis orgánica como inorgánica, biocatálisis y polimerizaciones. Además, en la última década ha habido un crecimiento en el uso de los LI como disolventes en la industria de proceso.

Así, su elevado poder solvente y la capacidad de ajustar fácilmente su hidrofobicidad ha hecho posible su empleo como disolventes en procesos de extracción líquido-líquido tradicionales y en absorción de gases. En este contexto cabe destacar su empleo en la

extracción de metales, moléculas orgánicas y biomoléculas, desulfuración de combustibles, extracciones líquido iónico/dióxido de carbono supercrítico y separación de gases.

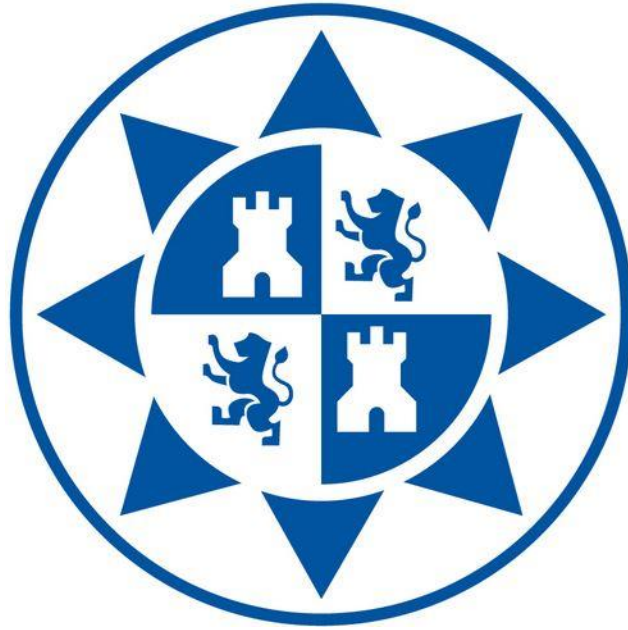
Otros campos en los que han encontrado aplicación recientemente son los que se citan a continuación:

- Fluidos de transferencia de calor en sistemas de energía solar.
- Agentes rompedores de azeótropos.
- Lubricantes.
- Electrolitos en la industria electroquímica.
- Membranas líquidas iónicas soportadas.
- Nuevos materiales en química analítica.
- Plastificantes.
- Dispersantes y tensoactivos.

1.11.4 Uso como inhibidores de la corrosión

Los estudios sobre el uso de los LI como inhibidores de la corrosión del acero son todavía escasos, pues se trata de un tema de investigación relativamente reciente.

El uso de estos compuestos iónicos presenta varias ventajas frente a otros sistemas de protección y más concretamente, respecto a otros tipos de inhibidores, que muchas veces resultan muy costosos y perjudiciales tanto para el medio ambiente como para el ser humano. Por esta razón se han sintetizado algunos compuestos iónicos a partir de la polialquil poliamina, derivados del ácido de amino-isobutírico, quinolinas, ácido carboxílico, aminas, anilinas, alquiltriazoles, bencilmidazoles, aminoamidas, benzotriazoles, triazoles, piridinas, entre otros.



CAPÍTULO II: RESUMEN Y OBJETIVOS

2. Resumen y objetivos

Para la realización de este estudio se ha empleado el líquido iónico Cloruro de 1-Butil-3-metilimidazolio para estudiar el efecto inhibitor de la corrosión en un acero de uso común, el F-111, en un medio ácido a base de ácido clorhídrico (HCl) y agua.

Los ensayos llevados a cabo han sido de carácter electroquímico haciendo uso de un potenciostato.

El objetivo que se pretende alcanzar es la demostración del efecto inhibitor del líquido iónico indicado anteriormente. Se emplearán distintas concentraciones de LI, para tratar de observar diferencias en su comportamiento.

2.1 Ensayos electroquímicos en disolución

Se van a llevar a cabo dos tipos de medidas para obtener la velocidad de corrosión a determinadas concentraciones de líquido iónico:

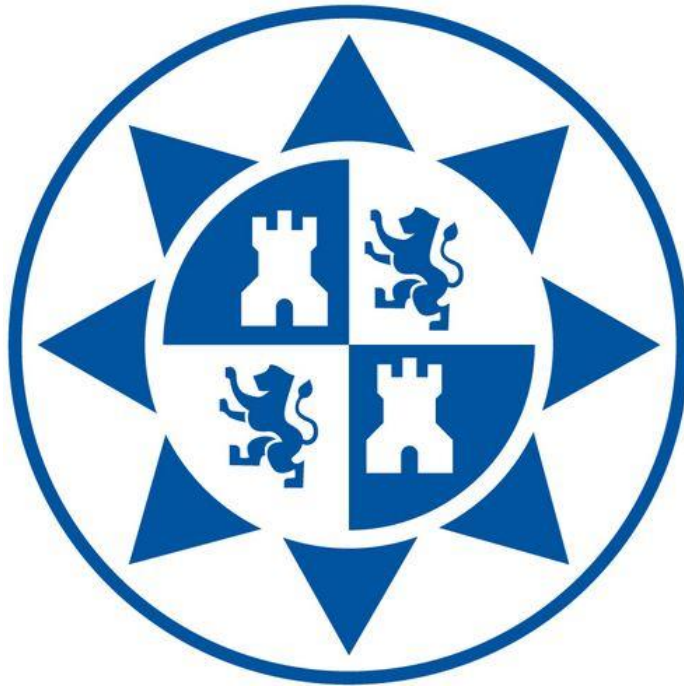
- Para distintas concentraciones de líquido iónico se realizan inmersiones de 24 horas de cada probeta en una disolución 0,1M de HCl en agua (250ml) y se toman medidas de impedancia cada hora.
- Para las mismas concentraciones de líquido iónico se medirán las Pendientes de Tafel para el tiempo de máxima resistencia a la polarización obtenido en los ensayos de impedancia utilizando también 250 ml de la disolución.

Por lo tanto, se van a evaluar parámetros como la velocidad de corrosión, la resistencia al paso de la corriente o el tiempo en alcanzar el máximo valor de resistencia en presencia del inhibitor.

Las etapas que se van a seguir para alcanzar los objetivos fijados son:

- Preparación de las probetas a ensayar.
- Determinación de los valores máximos de resistencia a la polarización en relación con la concentración del LI y del paso del tiempo; así como de los valores de resistencia entre el material y el electrolito y la capacidad superficial del material.
- Observación y determinación de los procesos físicos que puedan ocurrir como la adsorción, difusión etc., a través de la observación de los diagramas de bode de impedancia
- Determinación del efecto de la concentración del LI
- Definir y acotar el rendimiento o eficiencia del inhibitor, es decir, la protección que este nos proporciona.
- Determinar la constante de absorción y la energía de absorción del LI sobre la superficie del acero.
- Determinar los valores de intensidad de corrosión.
- Calcular la velocidad de corrosión en distintas concentraciones de LI.

Tras realizar todo esto se hará una conclusión de los resultados obtenidos con ambas técnicas empleadas para el cálculo de la velocidad de corrosión y veremos si se cumple lo que algunos estudios afirman sobre este tipo de líquido iónico así como posibles ampliaciones del trabajo para estudiar más en profundidad este tema.



CAPÍTULO III: MATERIALES

3. Materiales

3.1 Acero F111 o AISI 1015

El acero que se ha usado para realizar las probetas estaba en barras cuadradas de 1 x 1 cm y se han cortado en trozos no muy grandes con la tronadora que se describirá en el apartado 4.2. Por ser el área de 1 cm² cuando nos refiramos a densidad de corriente e intensidad de corriente van a ser los mismos valores.



Figura 23. Acero F111 o AISI 1015

3.2 Líquido iónico

El líquido iónico empleado para estudiar el efecto inhibitor de la corrosión es el Cloruro de 1-Butil-3-metilimidazolio al 99% de la casa IOLITEC (Ionic Liquids Technologic).

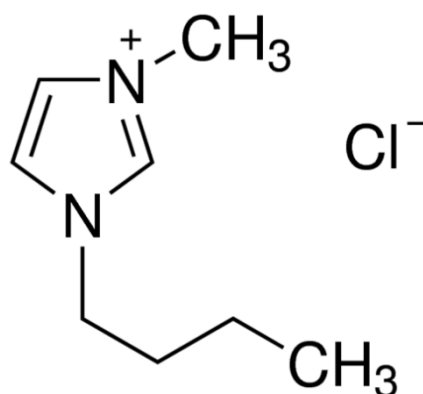


Figura 24. Líquido iónico: cloruro de 1-Butil-3-metilimidazolio y su estructura

3.3 Electrolito para ensayos electroquímicos

Para preparar el electrolito que se va a emplear, en los ensayos electroquímicos, la disolución es de 0,1 M de ácido clorhídrico (HCl) al 37% de pureza diluido en agua desionizada. Para los ensayos la cantidad de ácido clorhídrico empleada es de 4,927 g por cada 500ml que se preparan por concentración de líquido diferente, dónde se separan 250ml para estudiar la resistencia a la corrosión en ensayos de 24h y los 250ml restantes para realizar su correspondiente ensayo de Tafel.

$$0,1 M \times 36,46 \frac{g}{mol} \times 0,5 l = 1,823 g$$

$$37\% \text{ de pureza: } \frac{1,823}{0,37} = 4,927 g$$



Figura 25. Ácido clorhídrico al 37% de pureza

3.4 Espátula cuchara acanalada

Para extraer el líquido iónico de su recipiente se ha empleado este tipo de utensilio ya que no está en estado líquido como tal sino como escamas, pero en contacto con el agua se disuelve fácilmente.



Figura 26. Espátula cuchara acanalada

3.5 Vaso para pesar el líquido

Para extraer del bote, donde se encuentra el líquido iónico, la cantidad necesaria para cada ensayo se empleará el recipiente de la Figura 27 y será pesada esta cantidad una balanza muy precisa que describiremos más adelante.



Figura 27. Vaso para pesar el líquido iónico

3.6 Pipeta

Se emplea para extraer ácido clorhídrico de su recipiente, concretamente la cantidad de 4,927g y echar dicha cantidad en el matraz aforado de 500ml.



Figura 28. Pipeta

3.7 Matraces aforados

Se han usado de dos tamaños diferentes, primero uno de 500ml para mezclar la cantidad deseada de líquido iónico junto al ácido clorhídrico con agua y posteriormente se pasa a separar justo la mitad de la cantidad (250ml), previamente agitada para que se mezcle bien toda la disolución, para realizar ensayos de impedancia y Tafel.

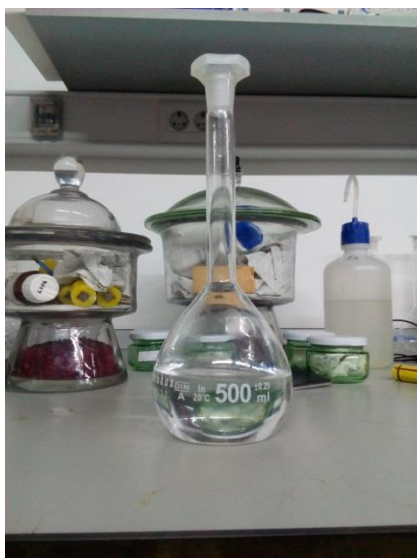


Figura 29. A la izquierda matraz de 500ml y a la derecha matraz de 250ml

3.8 Vaso de precipitados

Una vez separadas las cantidades necesarias se vierte en este recipiente la cantidad de 250ml para que así tengamos el medio que necesitamos para sumergir los electrodos.



Figura 30. Vaso de precipitados

3.9 Tapadera

Sirve de soporte para los electrodos, y a su vez para proteger el electrolito de cualquier posible contaminación.



Figura 31. Tapadera

3.10 Resina para empastillado de probetas electroquímicas

Las probetas empleadas en los ensayos se han empastillado con una resina denominada *Technovit 3040* de la marca *Kulzer*. El *Technovit* es una resina de dos componentes, polvo y líquido, con base metil metacrilato. Una vez realizada la mezcla, ésta alcanza un color amarillo intenso. El tiempo de endurecimiento oscila entre los 5 y 10 minutos.

La proporción en la que se tiene que realizar la mezcla debe estar entre los siguientes límites: 1:1 y 3:1 (polvo, líquido). En este estudio se ha tomado la relación 2:1.

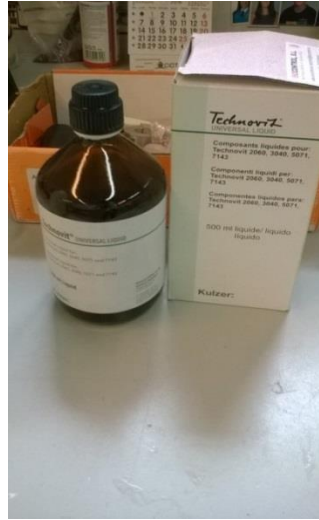


Figura 32. Resina para empastado de probetas electroquímicas

3.11 Varillas roscadas para probetas electroquímicas y polímero termoretráctil

Para sujetar la probeta de acero a las pinzas sin que entre en contacto con el electrolito se han usado varillas roscadas ajustándose a su vez a otra varilla roscada a un orificio realizado en una de las caras del acero y así asegurar la continuidad eléctrica hasta la superficie a ensayar. A su vez, estas varillas se recubren en una parte de su longitud con un polímero termoretráctil.

Y por último se enroscan en otras barras de cobre de mayor diámetro. Se consigue así prolongar la longitud del electrodo de trabajo, permitiendo la sujeción de éste en la tapa que cubre el vaso para el ensayo electroquímico.



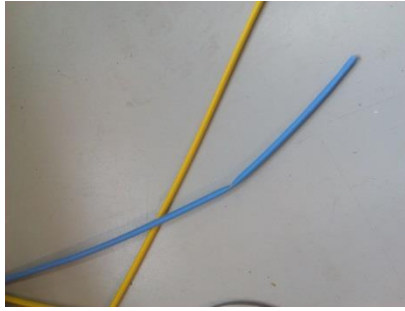


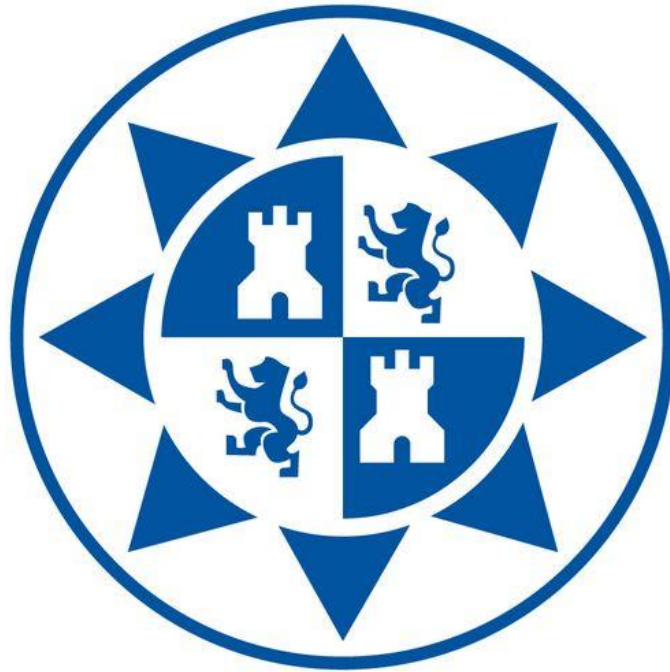
Figura 33. Arriba a la derecha varilla que forma parte de la probeta electroquímica, a la izquierda varilla para prolongar la longitud del electrodo y abajo polímero termoretráctil

3.12 Soplete

Se empleará para limpiar los posibles productos de la corrosión en el electrodo de platino.



Figura 34. Soplete



CAPÍTULO IV: EQUIPOS USADOS

4 Equipos usados en la experimentación

4.1 Balanzas electrónicas

La balanza que se ha usado para pesar la cantidad de líquido iónico necesaria en cada ensayo es una balanza electrónica de la marca *Sartorius* con una precisión de 4 cifras decimales. Pudiendo medir un máximo de 220g y su resolución es de 0,1mg.

Para una correcta medida, es preciso asegurarnos de que esté bien nivelada. Esto puede hacerse variando la altura de cada una de las patas, hasta que una burbuja situada en la parte izquierda del teclado, quede centrada dentro de la circunferencia interior.

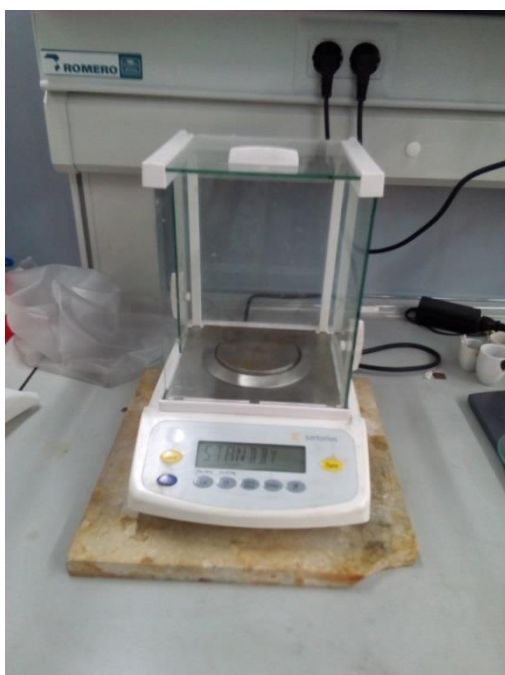


Figura 35. Balanza electrónica para pesar el líquido iónico

También se ha usado otra balanza electrónica cuando la cantidad a pesar no era tan pequeña, como era el caso del ácido clorhídrico. Ésta balanza es de la misma marca que la anterior y mide hasta un máximo de 2200g y su resolución es de $d=0,01g$.



Figura 36. Balanza electrónica para pesar el ácido clorhídrico

4.2 Tronzadora

El corte de las probetas de acero para los diferentes ensayos electroquímicos se ha realizado con un equipo de corte denominado tronzadora. Esta máquina es el modelo *Metaserv* de la casa *Buehler*.

El disco que se ha usado para el corte es de carburo de silicio, además se dispone de una bomba que proporciona líquido refrigerante durante el corte, mezcla de agua y taladrina, y también consta de una pantalla protectora que permanece cerrada durante el proceso de corte.



Figura 37. Tronzadora

4.3 Taladradora y machos roscados

Para fijar las varillas roscadas a las probetas electroquímicas, se ha tenido que realizar previamente unos agujeros ciegos, para ello se ha empleado material del taller que se encuentra en el ELDI, siendo dicho material una taladradora de avance manual que va acoplada a un soporte de precisión que permite controlar la profundidad de los orificios a realizar. El agujero, que es de métrica 4, se ha roscado con machos 352/M4X0.70.

4.4 Moldes de silicona

Para poder empastillar las probetas para los ensayos electroquímicos es necesario usar moldes de silicona, dónde se procede a introducir las probetas de acero con sus respectivas varillas roscadas en el centro de cada molde y rellenar el resto con la resina polimérica preparada que se describió en el apartado 3.10 . Transcurrido el tiempo de fraguado, cuando el material ha endurecido (5 minutos aproximadamente) se extraen las probetas terminadas de manera sencilla gracias a la flexibilidad de este tipo de molde.



Figura 38. Moldes de silicona para hacer el empastillado

4.5 Pulidora

Para eliminar los productos de corrosión así como los defectos superficiales de las probetas que son usadas en los ensayos electroquímicos se ha empleado una pulidora de la casa Tecnimetal. Esta operación se ha llevado a cabo de manera manual, para ello se selecciona una velocidad de giro de entre 150 y 250 rpm y un tamaño de disco adecuado a cada momento. Durante todo el proceso se lubrica la zona de fricción con agua a temperatura ambiente que favorece la refrigeración del acero y la eliminación de las impurezas.

Las probetas electroquímicas se van a pulir una vez empastilladas por la cara que va a estar sumergida en el electrolito. Siendo los discos empleados de mayor a menor tamaño de grano los siguientes: 80, 180, 240, 400, 600 y 1200 μm .



Figura 39. Pulidora

4.6 Desecador y gel de sílice

El desecador se ha empleado para conservar el acero y para aislar al líquido iónico de la humedad del ambiente. Se trata de un recipiente de vidrio, con una tapa de bordes esmerilados que se engrasan con silicona, de forma que el cierre es hermético. Contiene en su interior gel de sílice que actúa como agente desecante para que la atmósfera interna se mantenga libre de humedad y no se desarrollen procesos de oxidación y corrosión.



Figura 40. Desecador de probetas y en la parte de abajo gel de sílice

4.7 Electrodo de referencia

El potencial del electrodo que se desea medir (electrodo de trabajo) se deduce de su comparación con el electrodo de referencia Ag/AgCl, pues se conoce su potencial que se mantiene fijo respecto al del hidrógeno.

Se ha utilizado un electrodo de Ag/AgCl, modelo 5240 del fabricante Crison. Presenta las siguientes características:

- Longitud del cuerpo: 120 mm.
- Diámetro: 12 mm.
- Rango de temperatura: 0-80°C
- Elemento de referencia: Cristales de Ag/AgCl encapsulados.
- Diafragma: Cerámico.
- Electrolito: KCl saturado, marca CRISOLYT.
- Material del cuerpo: Vidrio.

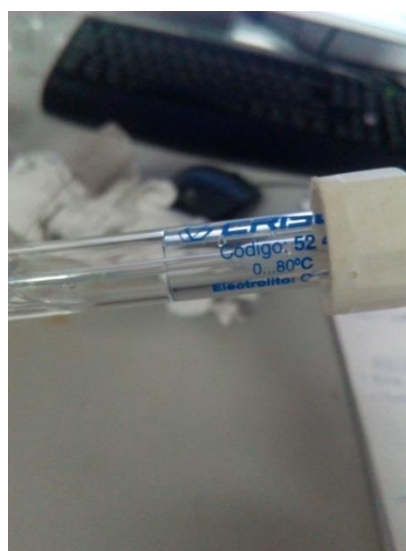


Figura 41. Electrodo de referencia

4.8 Contraelectrodo

El contraelectrodo, también conocido como electrodo auxiliar, cierra el circuito formado en la celda electroquímica. En este caso se ha usado un electrodo de platino. Antes de su utilización es necesario limpiarlo con la llama de un soplete para eliminar cualquier contaminación que pueda quedar y enfriarlo posteriormente.



Figura 42. Contraelectrodo

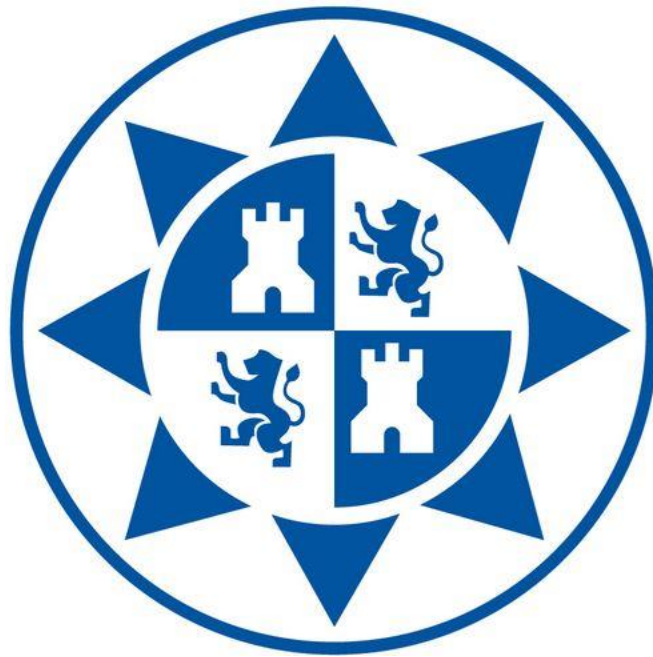
4.9 Equipo electroquímico: VersaSTAT

El equipo electroquímico utilizado es de la marca Princeton Applied Research y se denomina VersaSTAT MC, a su vez este equipo lleva un software integrado para la realización de las medidas que se denomina VersaStudio.

Como podemos apreciar en la Figura 43, el equipo consta de unos cables que se conectan al ensayo electroquímico, de la siguiente manera: el cable rojo va al contraelectrodo, el cable blanco al referencia y por último el cable verde al electrodo de trabajo.



Figura 43. Equipo electroquímico



CAPÍTULO V: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

5 Procedimiento experimental

5.1 Ensayos de corrosión electroquímicos

Se va a proceder a estudiar si se produce inhibición de la corrosión en presencia del líquido iónico en el medio, así como la duración de dicho efecto para compararla con el mismo ensayo sin líquido iónico y así poder calcular parámetros de interés como la resistencia a la polarización, la eficiencia del inhibidor y la velocidad de corrosión. Para ello habrá que proceder en primer lugar a preparar las probetas, y el electrolito para terminar montando la celda electroquímica y toma de datos, como a continuación se va a describir:

5.2 Preparación de las probetas

5.2.1 Corte

El acero ha sido proporcionado al Departamento con la forma cuadrada de 1 cm² como deseábamos por lo que lo único que ha hecho falta ha sido cortar en pequeños trozos con la tronzadora que se describió en el apartado 4.2.

5.2.2 Taladrado y ensamblaje de varilla de cobre

Cuando las piezas de acero estaban cortadas se les ha hecho a cada una un agujero ciego con la taladradora de avance manual y soporte vertical para colocar la varilla roscada de cobre, que nos garantice la conductividad eléctrica y un recubrimiento de material termorretráctil a la varilla aplicándole calor para que se quede adherida.

5.2.3 Empastillado de las probetas

Una vez que tenemos las probetas correctamente ensambladas se procede a realizar una mezcla a partes iguales compuesta por los componentes descritos en el apartado 3.10 y verter dicha mezcla en un molde como el de la Figura 38 y así poder obtener tres probetas a la vez transcurrido el tiempo de secado.

5.2.4 Pulido de las probetas

Tras solidificarse la mezcla del empastillado, se va a proceder a pulir la única cara de la probeta que queda al descubierto en la parte de abajo y será la superficie que quedará sumergida cada vez que se realice un ensayo. La pulidora que se ha empleado ha sido la descrita en el apartado 4.5. los discos de carburo de silicio de un tamaño de grano, por orden, de: 80,180,240,400,600,1200 µm con una aplicación de agua al proceso para ir retirando las impurezas de las superficies. Una vez conseguido el efecto deseado y eliminado cualquier producto de la corrosión existente se procede a usar la probeta en un ensayo electroquímico. Y cada vez que se vaya a reutilizar una probeta se debe realizar el mismo proceso de pulido.

5.3 Celda electroquímica

Una celda electroquímica es un dispositivo experimental en el cual se produce una reacción química al suministrar una energía eléctrica al sistema. La celda que se utiliza en este tipo de ensayos consta de lo siguiente:

- **Vaso de precipitados:** recipiente de capacidad de unos 400ml, en el cual se deposita la cantidad de 250ml de disolución preparada para cada ensayo y se introducen los electrodos.
- **Electrodo de trabajo:** este electrodo es el de estudio y deberá quedar sumergido sólo la cara visible del acero, sin introducir nunca la varilla en el electrolito, como se muestra en la Figura 44.
- **Contraelectrodo de platino:** este electrodo nos va a permitir cerrar el circuito. Antes y después de usarlo hay que limpiarlo con agua y secarlo y cada cierto tiempo calentar hasta el rojo vivo con un soplete para poder eliminar muy bien cualquier producto orgánico que se haya podido depositar de la corrosión y que no afecte a ensayos posteriores.
- **Electrodo de referencia:** es un electrodo de Ag/AgCl que tiene un potencial estable y conocido. Y se emplea para medir el potencial del electrodo de trabajo en la celda electroquímica.
- **Electrolito:** es el medio acuoso que se introduce en el vaso de precipitados y donde tendrán lugar las reacciones electroquímicas. Existen dos aspectos por los cuales la composición del electrolito afecta la corrosión; primero afecta la conductibilidad y segundo el potencial de corrosión básico del sistema, este último se relaciona por la presencia o no de agentes oxidantes en la solución los cuales son importantes para construir la parte catódica de la celda de corrosión. Para los ensayos sin líquido iónico, este estará compuesto únicamente por una disolución 0,1M de HCl y agua y cuando se trata de estudiar la resistencia con líquido iónico se añadirán las cantidades de concentración de cloruro de 1-Butil-3-metilimidazolio al 99% deseadas.
- **Tapadera:** esta sirve de soporte de los electrodos una vez sumergidos en el electrolito.

Una vez colocados todos los electrodos en la tapadera se conectan al potencióstato. Al electrodo de trabajo se le conecta el cable verde, al referencia el blanco y al contraelectrodo el rojo. En la Figura 44 se puede ver como cada elemento está posicionado correctamente.

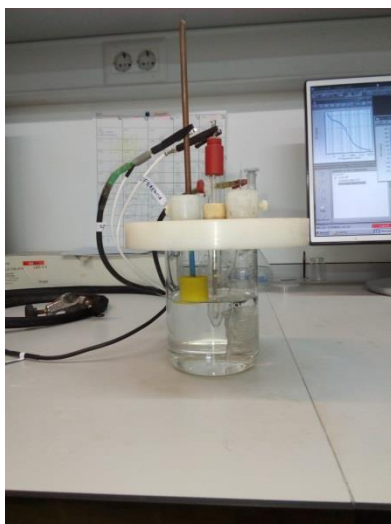


Figura 44. Celda electroquímica

5.4 Software: VersaStudio

El software empleado ha sido VersaStudio para realizar las medidas de impedancia así como de potencial a circuito abierto para obtener finalmente los valores de resistencia a la polarización y las pendientes de Tafel.

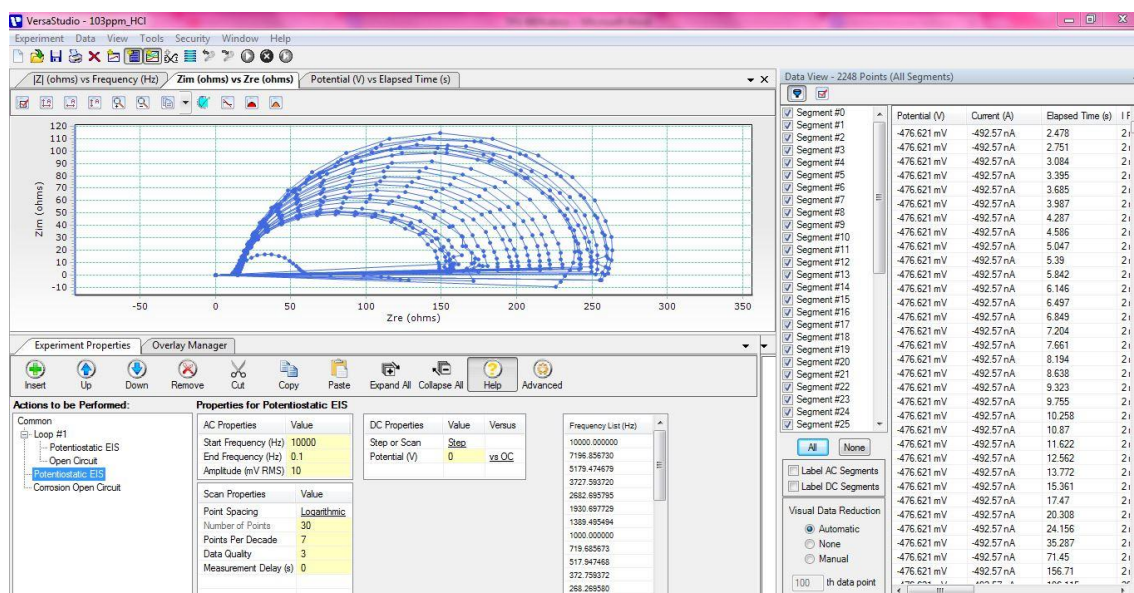


Figura 45. Ejemplo de imagen del software para las medidas de impedancia

La señal del potencionstato de espectroscopía de impedancia electroquímica será la mostrada en la parte de la derecha de la Figura 46 cuando está haciendo un barrido durante una hora y cuando da un salto para empezar otra vez será la de la izquierda.

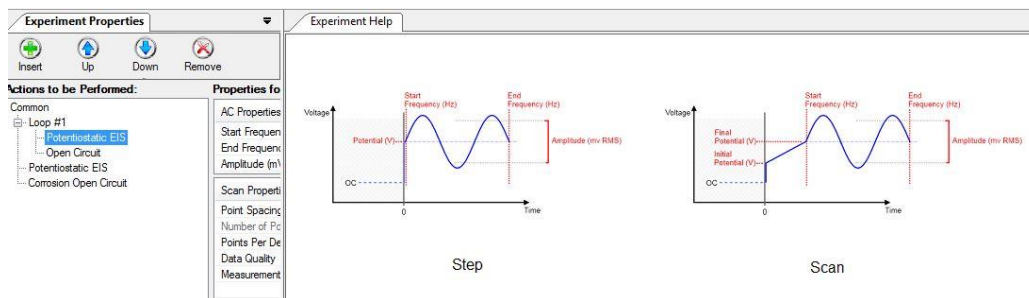


Figura 46. Diagrama de la señal generada ensayos de impedancia

Y para explicar la señal que esta acción genera en circuito abierto se muestra en la Figura 47.

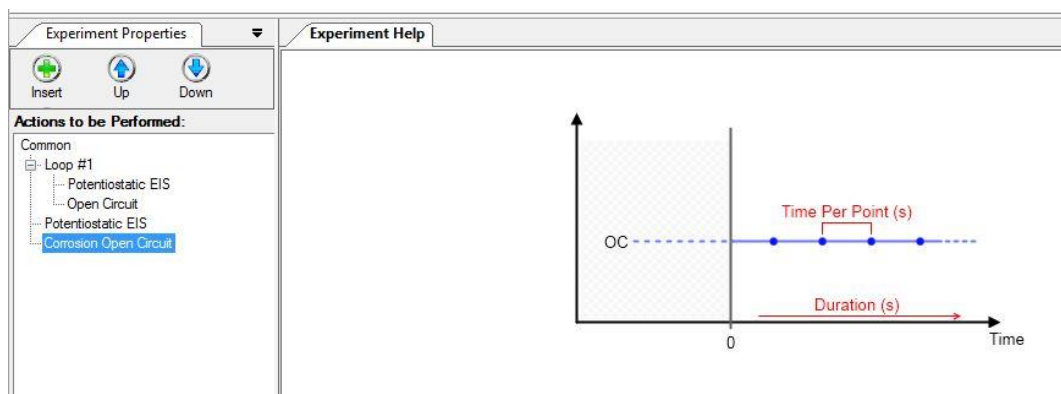


Figura 47. Diagrama de la señal generada ensayos a circuito abierto

En la ventana de propiedades de experimento es donde se definen los parámetros del experimento así como el tiempo de duración del ensayo y los puntos por segmento. Para las pendientes de Tafel hay que añadir el tiempo donde se ha obtenido previamente en los ensayos de impedancia el valor máximo de resistencia a la polarización y hará un barrido de +0,25V para obtener la curva anódica y de -0,25V para la catódica.

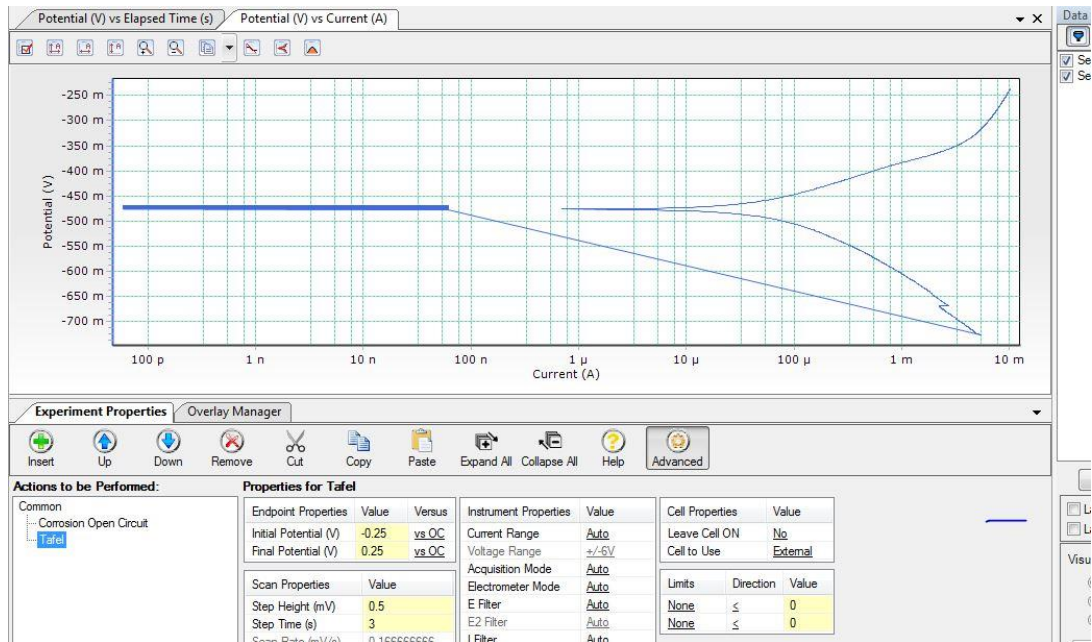


Figura 48. Potencial inicial y final.

5.5 Toma de datos

5.5.1 Resistencia a la polarización

Con los primeros 250 ml de disolución de cada preparación se van a tomar datos de impedancia como los mostrados en la Figura 49 cada hora durante 24 horas y después se tratarán cada una de estas curvas realizando un ajuste según el modelo de Randles (R(QR)).

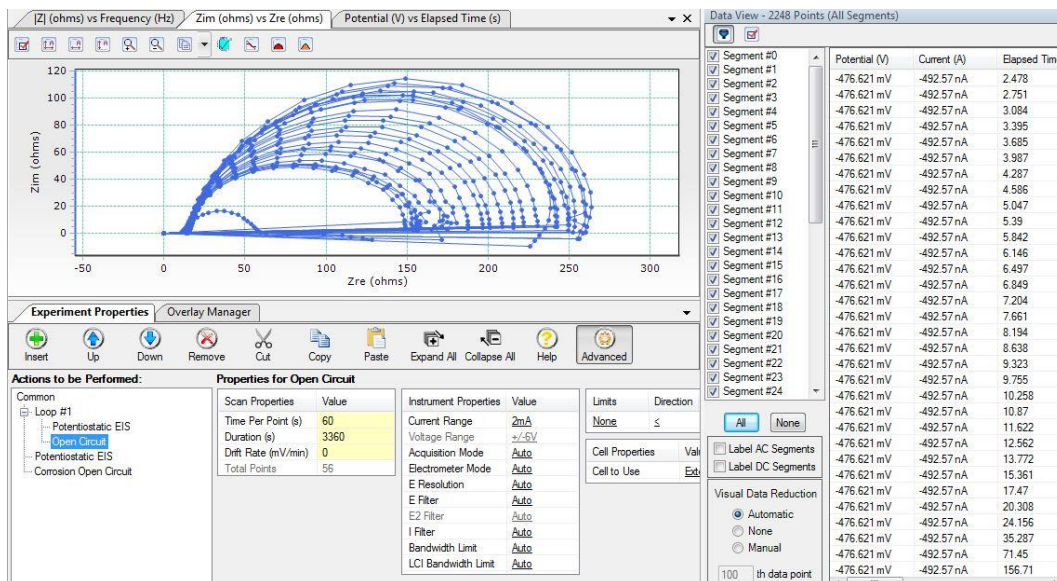


Figura 49. Curvas de impedancia obtenidas

5.5.2 Pendientes de Tafel

Con los 250 ml restantes se obtienen datos como los de la Figura 50 y para ajustar las pendientes a las curvas azules se desplazarán las líneas naranjas como se muestran en la Figura 51 hasta que se parezcan todo lo posible a las reales.

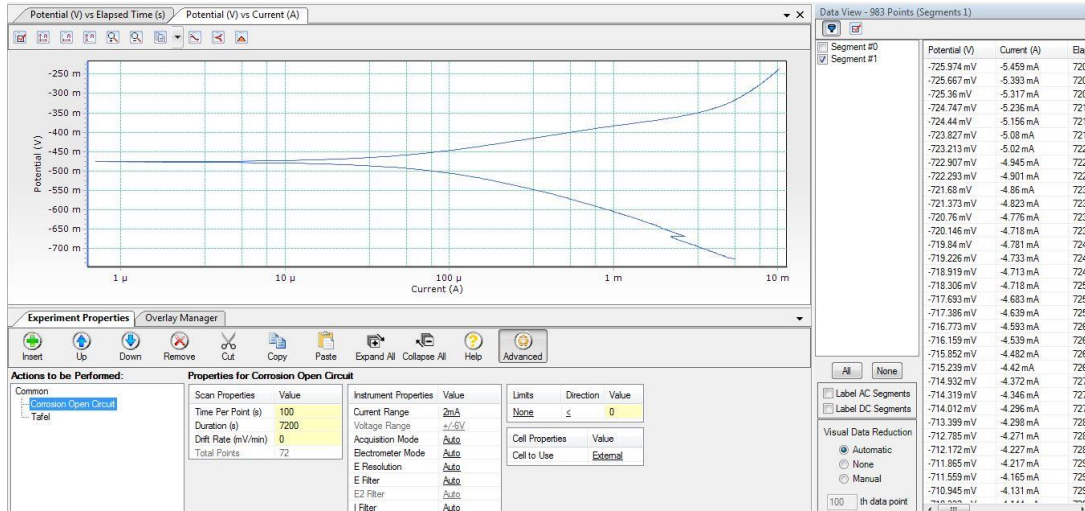


Figura 50. Curvas anódica y catódica

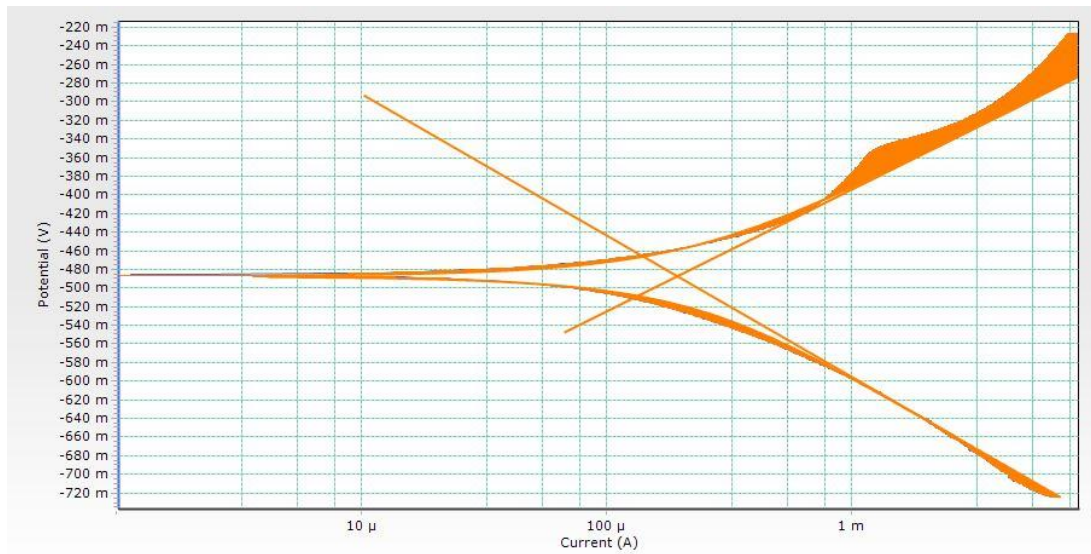
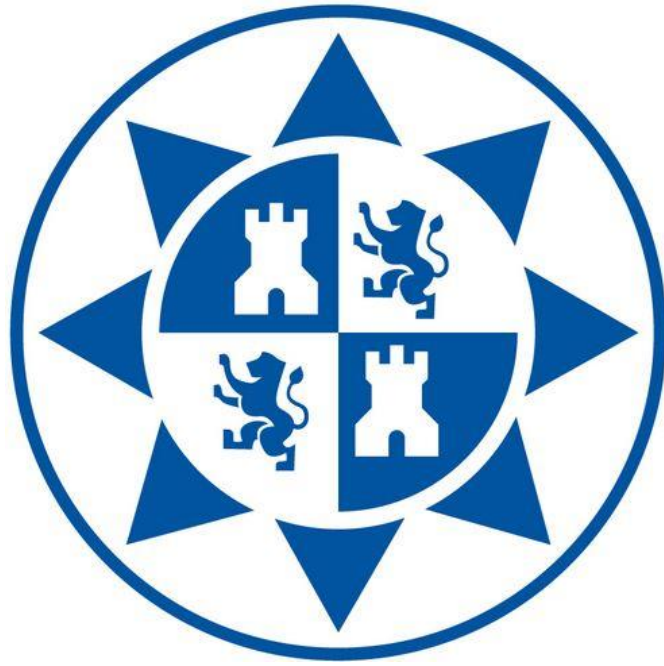


Figura 51. Ajuste pendientes de Tafel



CAPÍTULO VI: ANÁLISIS DE RESULTADOS

6 Análisis de resultados

6.1 Ensayos electroquímicos

Como ya se ha descrito anteriormente, se van a realizar dos tipos de ensayos para cada valor de concentración que son, un estudio de la impedancia mediante el que obtendremos el valor de la resistencia a la polarización y otro donde se van a obtener las curvas de polarización anódica y catódica dando el valor de la velocidad de corrosión directamente. Para poder comparar los resultados, tendremos que calcular la velocidad de corrosión partiendo del resultado de los ensayos de impedancia.

Para realizar correctamente el cálculo de la velocidad de corrosión se va emplear la ecuación [27] de Stern y Geary para obtener la intensidad de corrosión y así poder calcular la velocidad de corrosión mediante la siguiente expresión:

$$V_c = \frac{Eq}{96500 \times \rho} \times i_{corr} \quad [30]$$

Siendo:

V_c : velocidad de corrosión

Eq : Peso atómico/valencia de oxidación (55,845/2 g/mol)

ρ : densidad del metal (7,85 g/cm³)

i_{corr} : densidad de corriente de corrosión del metal

Las tablas que se muestran en el siguiente apartado, donde se recogen los resultados de las 24 horas de cada ensayo los valores mostrados se obtienen al ajustar los datos reales según el modelo de Randles como se muestra en la Figura 52.

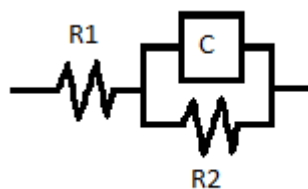


Figura 52. Modelo de Randles al que se ajustan los datos obtenidos

Siendo:

$R1(\Omega)$: resistencia del electrolito

$R2(\Omega)$: resistencia a la polarización del electrodo de trabajo

$C(S.sec^n)$: capacidad del electrodo de trabajo

n : exponente del elemento de fase constante

En la última columna de las tablas de cada concentración viene calculada la eficiencia de inhibición del líquido iónico referido al valor de resistencia a la polarización de la siguiente manera:

$$\eta_{inhibidor(R2)} = \frac{R_i - R_{sinLI}}{R_i} \times 100 \quad [31]$$

Siendo:

R_i : valor máximo de resistencia a la polarización a una determinada concentración

R_{sinLI} : valor máximo de resistencia a la polarización sin LI.

6.2 Ensayos de impedancia electroquímica

- Sin líquido iónico

En un primer lugar se realizó el ensayo sin líquido iónico, estando el electrolito únicamente compuesto por ácido clorhídrico y agua para ver a que niveles de resistencia llega el electrodo de trabajo, como se muestra en la Figura 53.

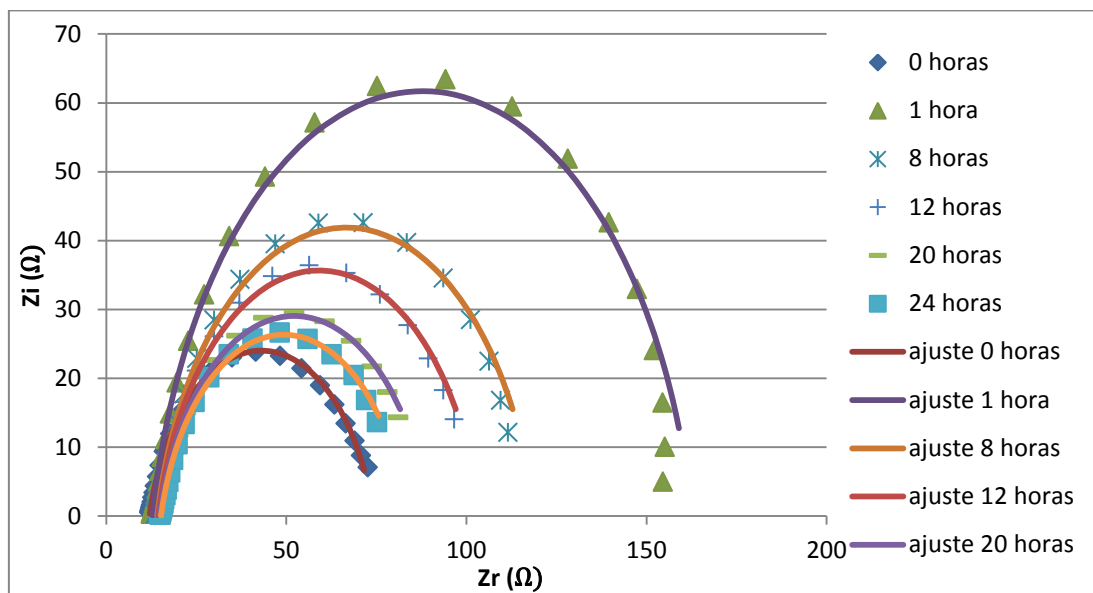


Figura 53. Espectro de impedancias del ensayo electroquímico sin líquido iónico

SIN LÍQUIDO IÓNICO				
Tiempo (h)	R1(Ω)	R2(Ω)	C(S.sec ⁿ)	n
0	12,01	62,11	0,0003096	0,8385
1	12,86	149,8	0,0006803	0,8777
2	13,22	143,2	0,0009404	0,8768
3	13,53	136	0,00118	0,871
4	13,78	127,2	0,001415	0,8678
5	13,72	122,6	0,001656	0,8615
6	13,85	116,6	0,001882	0,8569
7	13,74	108,7	0,002145	0,8602
8	14,15	104,8	0,002376	0,8588
9	13,95	97,53	0,002648	0,8647
10	14,3	96,23	0,002876	0,8621
11	14,53	94,51	0,003088	0,8586
12	14,48	89,27	0,003359	0,8584
13	14,21	88,93	0,003587	0,8564
14	14,21	86,62	0,003823	0,8521
15	14,64	83,56	0,004017	0,8526
16	14,41	82,13	0,004233	0,8497
17	14,69	79,15	0,004415	0,8507
18	14,88	77,63	0,004598	0,85
19	14,82	76,1	0,004808	0,8454
20	14,76	74,88	0,005025	0,8404
21	14,73	73,62	0,005179	0,8407
22	15,16	72,18	0,005332	0,8419
23	15,1	71,19	0,005528	0,8368
24	15,19	68,26	0,005725	0,8369

Tabla 1. Valores de resistencia y capacidad obtenidos durante el ensayo electroquímico sin líquido iónico

En la Figura 53 se pueden ver algunas de las curvas de impedancia más destacadas durante las 24 horas que duró el ensayo, observándose que el máximo se alcanza a la primera hora y con un valor de resistencia de 149,8 Ω . En la Tabla 1 se recogen todos los valores para cada una de las curvas obtenidas.

- **103 ppm**

Cuando añadimos al electrolito una concentración de 103 ppm de LI el máximo se obtiene a las 2 horas con un valor de $277,5 \Omega$ como se puede ver en la Figura 54 y en la Tabla 2.

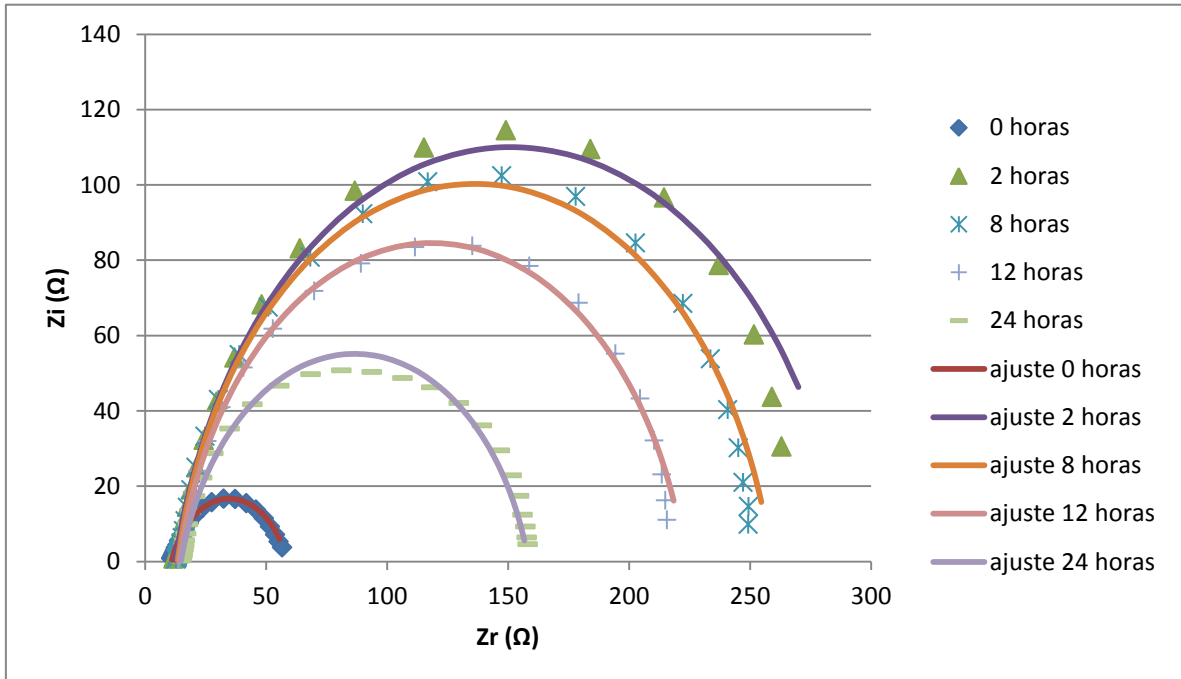


Figura 54. Espectro de impedancias del ensayo electroquímico con una concentración de 103 ppm de líquido iónico

103 ppm					
Tiempo (h)	R1(Ω)	R2(Ω)	C(S.sec ⁿ)	n	η (inhibidor)R2 (%)
0	10,94	47,7	0,0004465	0,7767	-
1	12,15	252,5	0,000244	0,8493	40,67
2	12,47	277,5	0,0002538	0,8538	46,01
3	12,96	271,9	0,0002805	0,8402	44,90
4	13,34	267,9	0,0002891	0,8415	44,08
5	13,64	260,4	0,0003007	0,8404	42,47
6	13,33	254,1	0,0003131	0,8569	41,04
7	14,02	245,3	0,0003203	0,8481	38,93
8	13,43	245,5	0,0003104	0,8723	38,98
9	13,62	239,4	0,0003164	0,8666	37,42
10	14,02	226,8	0,0003264	0,8579	33,95
11	14	216,8	0,0003287	0,8616	30,90
12	14,06	209,1	0,0003324	0,866	28,35
13	14,67	201,6	0,0003458	0,8529	25,69
14	14,36	192,5	0,0003465	0,8581	22,18
15	14,08	187,7	0,0003569	0,8559	20,19
16	14,82	179,1	0,000368	0,8429	16,35
17	14,22	169,8	0,0003694	0,8513	11,77
18	14,55	162,3	0,0003718	0,851	7,70
19	14,68	159,6	0,0003815	0,8473	6,14
20	14,88	149,3	0,0003991	0,8383	-
21	13,69	141,3	0,0003937	0,8487	-
22	14,27	135,8	0,0004052	0,8417	-
23	14,59	141,3	0,0004007	0,839	-
24	14,75	143,7	0,0004207	0,8336	-

Tabla 2. Valores de impedancia y grado de recubrimiento para el ensayo electroquímico con una concentración de 103 ppm de líquido iónico

- **140 ppm**

A un nivel de concentración de 140 ppm de LI la resistencia a la polarización es mayor alcanzando un valor de 318,5 Ω pero esta vez a las 4 horas, por lo que el efecto inhibitor es mayor al alcanzarse un valor de resistencia mayor, aunque se necesita más tiempo para alcanzar ese máximo valor duradero, incluso los valores de resistencia para tiempos más largos son superiores que los obtenidos a 103 ppm.

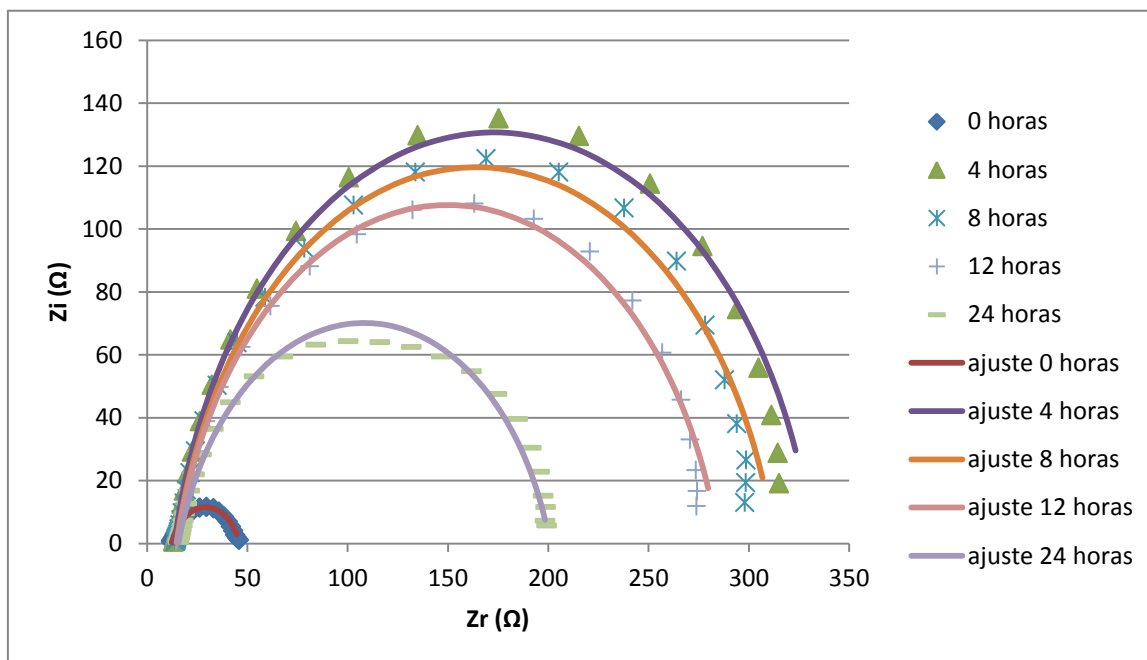


Figura 55. Espectro de impedancias del ensayo electroquímico con una concentración de 140 ppm de líquido iónico

140 ppm					
Tiempo (h)	R1(Ω)	R2(Ω)	C(S.sec ⁿ)	n	η (inhibidor)R2 (%)
0	12,15	34,02	0,0007362	0,7595	-
1	13,02	268,7	0,0002671	0,8586	44,25
2	13,39	309,1	0,0002702	0,8588	51,53
3	13,84	309,2	0,0002751	0,8527	51,55
4	13,64	318,5	0,000263	0,875	52,96
5	13,93	314,5	0,0002662	0,8678	52,36
6	14,33	307,4	0,00027	0,8634	51,26
7	14,43	300	0,0002699	0,8659	50,06
8	14,6	298,4	0,0002804	0,8605	49,79
9	14,95	287,8	0,0002793	0,8588	47,94
10	15,43	279,7	0,0002775	0,8538	46,44
11	15,4	276,9	0,0002813	0,8544	45,90
12	14,81	270,2	0,0002868	0,8567	44,55
13	14,61	264,4	0,0002849	0,8647	43,34
14	15,04	255,1	0,0002862	0,8588	41,27
15	15,54	246,2	0,0002962	0,8487	39,15
16	15,47	240	0,0002988	0,8462	37,58
17	15,14	230,4	0,000298	0,8507	34,98
18	15,48	226,1	0,0003016	0,8462	33,74
19	15,24	214,1	0,0003069	0,8461	30,03
20	15,35	207,7	0,0003102	0,845	27,87
21	15,39	204,9	0,0003215	0,8359	26,89
22	15,77	200,6	0,0003336	0,8256	25,32
23	15,68	193,3	0,0003388	0,8226	22,50
24	15,58	185,2	0,000343	0,8251	19,11

Tabla 3. Valores de impedancia y grado de recubrimiento para el ensayo electroquímico con una concentración de 140 ppm de líquido iónico

- **208 ppm**

En este caso también se observa que con una concentración de 208 ppm de LI la resistencia asciende a un valor de 393,1 Ω alcanzándose dicho valor a las 6 horas.

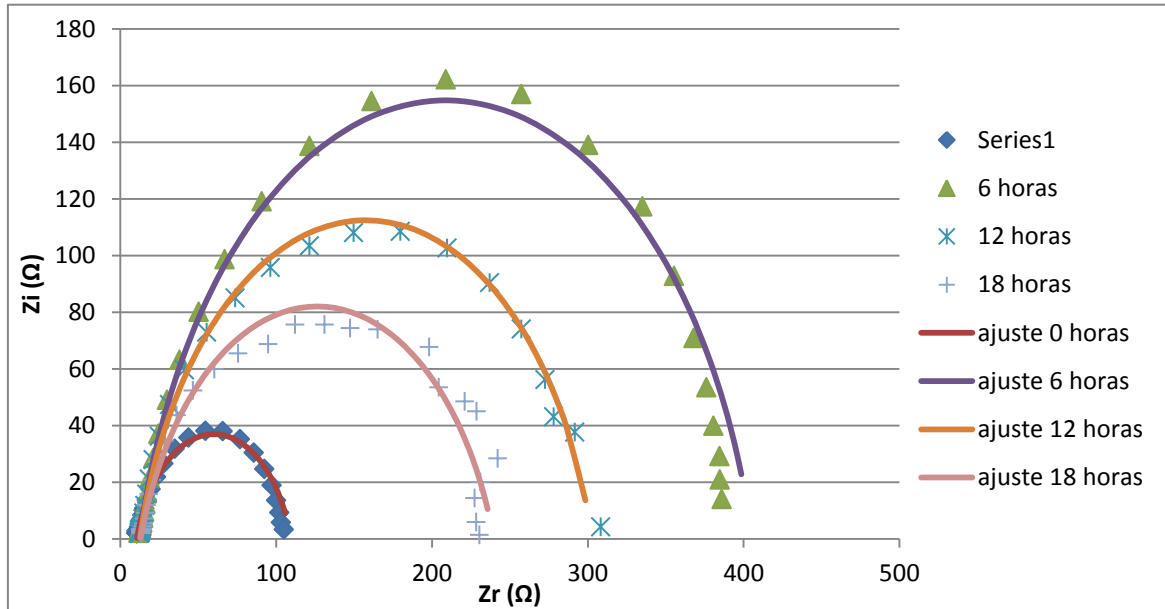


Figura 56. Espectro de impedancias del ensayo electroquímico con una concentración de 208 ppm de líquido iónico

208 ppm					
Tiempo (h)	R1(Ω)	R2(Ω)	C(S.sec ⁿ)	n	η (inhibidor)R2 (%)
0	10,7	98,66	0,0002987	0,8196	-
1	11,32	289,6	0,0002094	0,8672	48,27
2	11,64	343,2	0,0002127	0,8681	56,35
3	11,9	368,1	0,0002091	0,8661	59,30
4	12,11	389	0,0002166	0,8583	61,49
5	12,25	391,2	0,0002209	0,8543	61,70
6	12,39	393,1	0,0002328	0,8496	61,89
7	12,45	359,5	0,0002271	0,8524	58,33
8	12,71	341,5	0,0002301	0,847	56,13
9	12,49	328,1	0,0002391	0,8492	54,34
10	12,77	312,7	0,0002434	0,8429	52,09
11	12,55	295,8	0,0002428	0,846	49,35
12	12,55	290,1	0,0002538	0,8399	48,36
13	12,64	275,9	0,0002603	0,8342	45,70
14	12,8	261,3	0,000263	0,8305	42,67
15	12,98	247,5	0,0002765	0,8221	39,47
16	13,02	235,5	0,0002867	0,8175	36,39
17	13,26	227,3	0,0003059	0,8042	34,09
18	12,93	226,8	0,0003227	0,7977	33,95
19	13,33	221,2	0,0003294	0,7951	32,27
20	13,58	212,6	0,0003649	0,777	29,53
21	13,11	204,6	0,0003544	0,7873	26,56
22	13,29	197,4	0,0003798	0,7751	24,11
23	13,57	194	0,0003847	0,7712	22,78
24	13,48	189,1	0,0004282	0,7561	20,78

Tabla 4. Valores de impedancia y grado de recubrimiento para el ensayo electroquímico con una concentración de 208 ppm de líquido iónico

- **292 ppm**

Si la concentración la aumentamos a 292 ppm de LI la resistencia a la polarización disminuye, siendo su máximo de 373,7 Ω , valor alcanzado a las 3 horas.

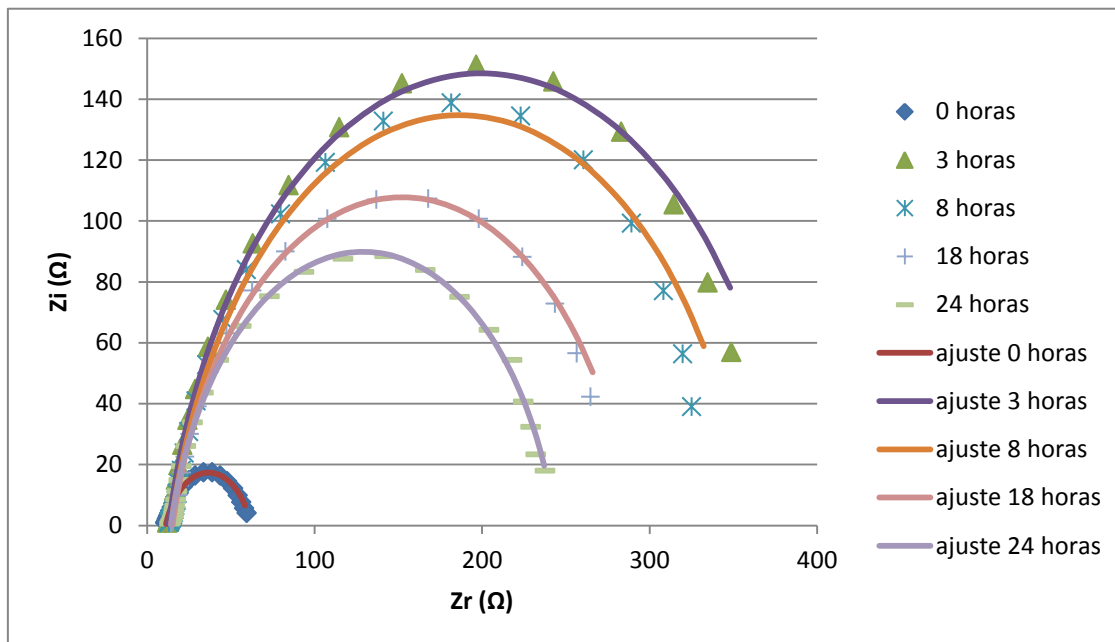


Figura 57. Espectro de impedancias del ensayo electroquímico con una concentración de 292 ppm de líquido iónico

292 ppm					
Tiempo (h)	R1(Ω)	R2(Ω)	C(S.sec ⁿ)	n	η (inhibidor)R2 (%)
0	11,07	51,05	0,000459	0,7607	-
1	11,86	351,4	0,0001588	0,8666	57,37
2	12,34	359,5	0,0001668	0,862	58,33
3	12,79	373,7	0,0001861	0,8551	59,91
4	13,22	347	0,0001984	0,8523	56,82
5	13,53	363,7	0,0002224	0,8482	58,81
6	13,99	349,3	0,0002295	0,8486	57,11
7	13,99	360	0,0002597	0,8498	58,38
8	14,18	344,9	0,0002826	0,8446	56,56
9	14,38	341,8	0,0002846	0,8486	56,17
10	14,95	320,8	0,0002922	0,8392	53,30
11	15,02	318,5	0,0003064	0,8402	52,96
12	15,42	344,1	0,0003156	0,8424	56,46
13	14,46	321,1	0,0003278	0,8619	53,34
14	14,77	313,2	0,0003373	0,8588	52,17
15	15,1	287,3	0,0003716	0,8458	47,85
16	14,43	280,1	0,0003698	0,8587	46,51
17	14,55	288	0,0003647	0,862	47,98
18	15,13	274	0,0003828	0,8489	45,32
19	15,73	265	0,0003904	0,8413	43,47
20	15,9	257,4	0,0004022	0,833	41,80
21	14,22	248,1	0,0004186	0,8555	39,62
22	14,69	241,6	0,0004322	0,85	37,99
23	14,22	234,5	0,000441	0,8497	36,11
24	14,24	229,5	0,0004535	0,846	34,72

Tabla 5. Valores de impedancia y grado de recubrimiento para el ensayo electroquímico con una concentración de 292 ppm de líquido iónico

- **371,4 ppm**

Para 371,4 ppm de LI el nivel de resistencia a la polarización vuelve a subir hasta 407Ω , a las 7 horas pero en cualquier caso este valor obtenido es muy cercano al obtenido con 208 e incluso 292 ppm.

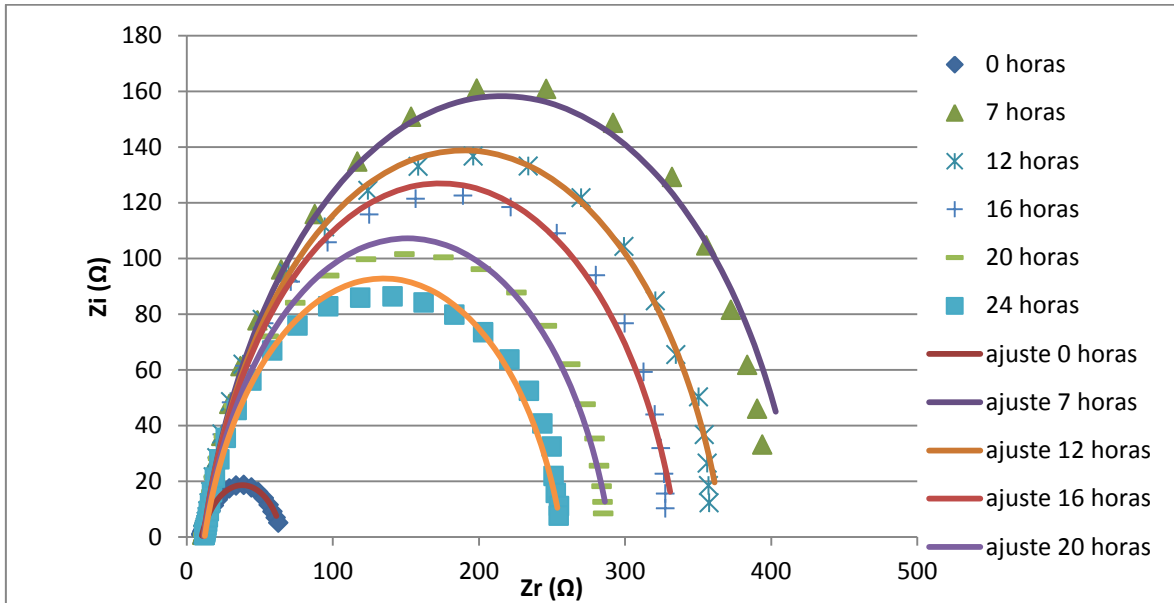


Figura 58. Espectro de impedancias del ensayo electroquímico con una concentración de 371,4 ppm de líquido iónico

371,4 ppm					
Tiempo (h)	R1(Ω)	R2(Ω)	C(S.sec ⁿ)	n	η (inhibidor)R2 (%)
0	10,13	55,76	0,0004691	0,7498	-
1	10,92	271,9	0,0003179	0,8028	44,90
2	11,24	321	0,0003176	0,8101	53,33
3	11,53	361,9	0,0002956	0,8185	58,60
4	11,27	404,2	0,0002739	0,8311	62,93
5	11,39	404,4	0,00026	0,8347	62,95
6	11,58	404,3	0,0002601	0,8308	62,94
7	11,36	407	0,0002528	0,8396	63,19
8	11,44	399,2	0,0002486	0,8406	62,47
9	11,55	380,6	0,0002437	0,8451	60,64
10	11,64	372	0,0002444	0,8436	59,73
11	11,64	364,7	0,0002436	0,8435	58,92
12	11,64	355,7	0,0002438	0,8437	57,88
13	11,62	342,3	0,0002432	0,8431	56,23
14	11,48	337,7	0,000241	0,8482	55,64
15	11,39	333,9	0,0002402	0,849	55,13
16	11,56	324,2	0,0002424	0,846	53,79
17	11,66	312,8	0,0002447	0,8444	52,10
18	11,76	301,8	0,0002475	0,8417	50,36
19	11,74	291,2	0,0002527	0,8383	48,55
20	11,96	278,2	0,0002571	0,836	46,15
21	11,99	267,6	0,00026	0,8341	44,02
22	11,95	255,8	0,0002628	0,834	41,43
23	12,2	256,7	0,0002647	0,832	41,64
24	12,28	244,9	0,0002739	0,826	38,83

Tabla 6. Valores de impedancia y grado de recubrimiento para el ensayo electroquímico con una concentración de 371,4 ppm de líquido iónico

- **447,4 ppm**

El máximo valor de resistencia para 447,4 ppm de LI es de 412,8 Ω a las 3 horas, aunque la resistencia a la polarización es de unos pocos ohmios mayor que la anterior concentración como se puede observar el máximo se obtiene mucho antes en el tiempo.

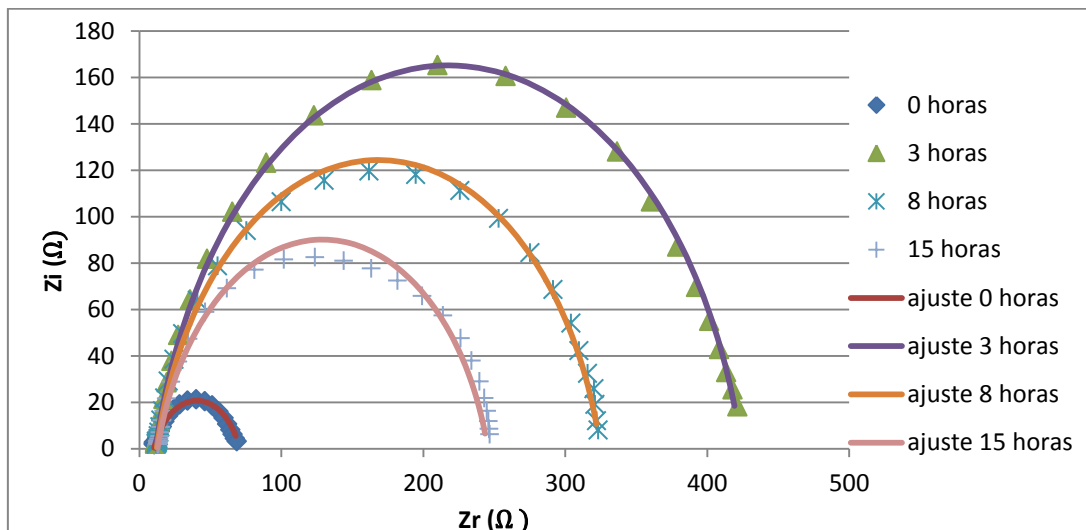


Figura 59. Espectro de impedancias del ensayo electroquímico con una concentración de 447,4 ppm de líquido iónico

447,4 ppm					
Tiempo (h)	R1(Ω)	R2(Ω)	C(S.sec ⁿ)	n	η (inhibidor)R2 (%)
0	10,26	60,33	0,0004317	0,7663	-
1	11,03	344,3	0,0001863	0,8507	56,49
2	11,25	397,8	0,0001741	0,8577	62,34
3	11,42	412,8	0,0001695	0,8594	63,71
4	11,45	385,3	0,0001608	0,8653	61,12
5	11,71	355	0,0001592	0,8619	57,80
6	11,8	343,3	0,0001596	0,8639	56,36
7	11,96	332,1	0,0001615	0,8631	54,89
8	12,11	312,6	0,0001691	0,8559	52,07
9	12,3	293,2	0,0001664	0,8561	48,90
10	12,26	283,4	0,0001681	0,8575	47,14
11	12,43	270,3	0,0001701	0,8552	44,58
12	12,61	259,5	0,0001746	0,8501	42,27
13	12,54	244,9	0,0001808	0,8472	38,83
14	12,66	237,5	0,0001842	0,8428	36,92
15	12,75	232,7	0,0001867	0,8394	35,62

Tabla 7. Valores de impedancia y grado de recubrimiento para el ensayo electroquímico con una concentración de 447,4 ppm de líquido iónico

- **503,4 ppm**

A partir de este nivel de concentración de LI comienza a disminuir el valor de resistencia alcanzando un máximo valor de $351,3 \Omega$ y el tiempo que tardó en alcanzar el máximo fue de 5 horas. En trabajos anteriores, ya se ha observado esta tendencia. A partir de una determinada cantidad de LI, disminuye el efecto protector. Ese valor de concentración depende del medio y del LI.

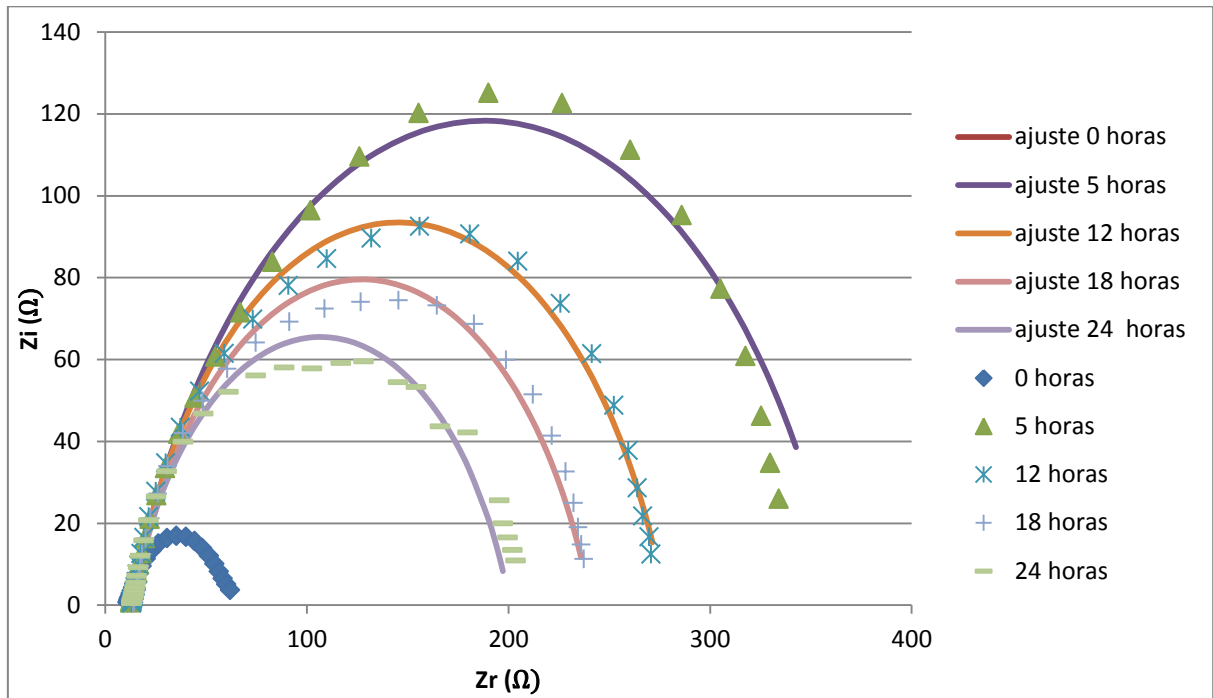


Figura 60. Espectro de impedancias del ensayo electroquímico con una concentración de 503,4 ppm de líquido iónico

503,4 ppm					
Tiempo (h)	R1(Ω)	R2(Ω)	C(S.sec ⁿ)	n	η (inhibidor)R2 (%)
0	11,15	51,85	0,0006193	0,7385	-
1	11,51	294,1	0,0003651	0,7734	49,06
2	11,81	315,2	0,0003926	0,7677	52,47
3	11,94	330,9	0,0003976	0,7665	54,72
4	12,16	338,4	0,000408	0,7569	55,73
5	12,41	351,3	0,0004176	0,7549	57,35
6	12,34	334,9	0,000395	0,767	55,27
7	12,35	325	0,00037	0,779	53,90
8	12,55	306,9	0,0003599	0,7818	51,18
9	12,68	292,5	0,0003586	0,7793	48,78
10	12,88	283,9	0,0003608	0,7767	47,23
11	13,1	273,4	0,0003495	0,7794	45,20
12	13,02	264,9	0,0003502	0,7828	43,45
13	13,25	259,4	0,0003508	0,7806	42,25
14	13,21	255,5	0,0003414	0,7845	41,36
15	13,26	246,8	0,0003511	0,7837	39,30
16	13,43	242	0,0003487	0,7834	38,09
17	13,59	233,7	0,0003542	0,7802	35,90
18	13,65	227,3	0,0003625	0,7779	34,09
19	13,59	220,2	0,0003626	0,7822	31,97
20	13,83	215,4	0,0003661	0,7784	30,45
21	13,71	209,8	0,0003633	0,7774	28,59
22	13,86	205,5	0,0003673	0,7757	27,10
23	12,52	199	0,0003675	0,7773	24,72
24	12,74	188	0,0003731	0,7753	20,31

Tabla 8. Valores de impedancia y grado de recubrimiento para el ensayo electroquímico con una concentración de 503,4 ppm de líquido iónico

- **556,8 ppm**

Al aumentar la concentración hasta 556,8 ppm de LI, el máximo valor de resistencia obtenido es de 264, 4 Ohm alcanzado a las 6 horas de ensayo.

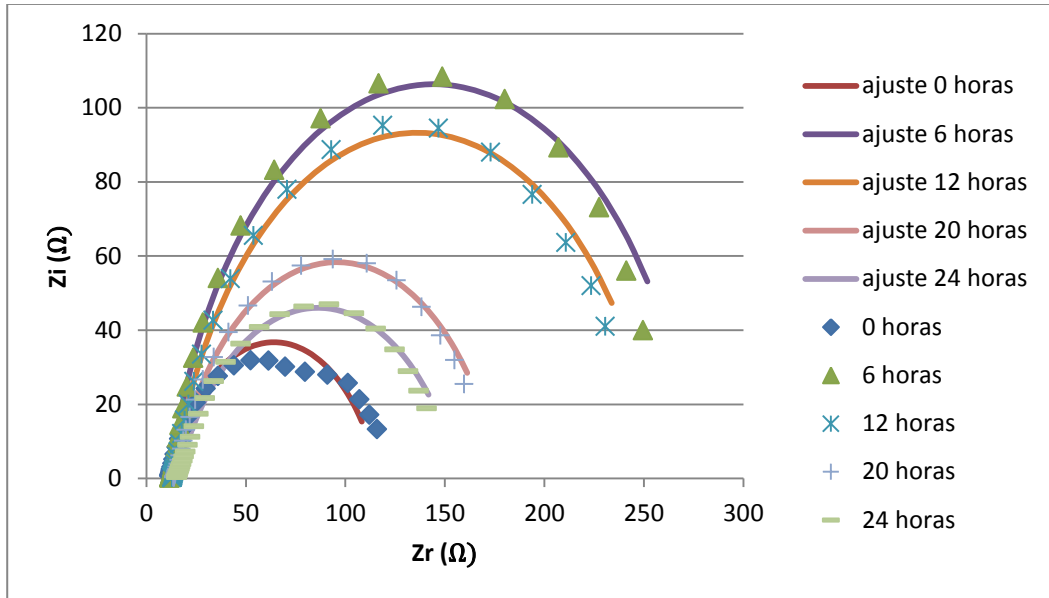


Figura 61. Espectro de impedancias del ensayo electroquímico con una concentración de 556,8 ppm de líquido iónico

556,8 ppm					
Tiempo (h)	R1(Ω)	R2(Ω)	C(S.sec ⁿ)	n	η (inhibidor)R2 (%)
0	11,34	105,5	0,0003172	0,7749	-
1	11,59	220,9	0,0005082	0,8601	32,18
2	11,59	242,8	0,0006347	0,8675	38,30
3	11,65	250,8	0,0007355	0,8704	40,27
4	11,72	256,9	0,0008335	0,8695	41,68
5	11,84	263	0,0009267	0,8659	43,04
6	12,01	264,4	0,001014	0,8626	43,34
7	12,17	263	0,001099	0,8601	43,04
8	12,31	260,1	0,001155	0,8605	42,40
9	12,53	259,3	0,001231	0,8529	42,22
10	12,77	257,1	0,001293	0,8458	41,73
11	12,97	252,5	0,00136	0,8375	40,67
12	13,27	245,4	0,001418	0,8277	38,95
13	13,5	241,5	0,001469	0,8205	37,97
14	13,61	226,6	0,00155	0,818	33,89
15	13,92	227,2	0,001581	0,8097	34,06
16	14,41	215,9	0,001624	0,7958	30,61
17	14,67	203,3	0,001656	0,7897	26,31
18	15	178,1	0,001719	0,7805	15,88
19	14,02	166,8	0,001886	0,8011	10,19
20	13,97	163,7	0,001934	0,7887	8,49
21	14,24	157,6	0,001927	0,785	4,94
22	14,28	147,9	0,002009	0,7696	-
23	14,89	145,5	0,002046	0,7551	-
24	15,36	141,8	0,002112	0,7336	-

Tabla 9. Valores de impedancia y grado de recubrimiento para el ensayo electroquímico con una concentración de 556,8 ppm de líquido iónico

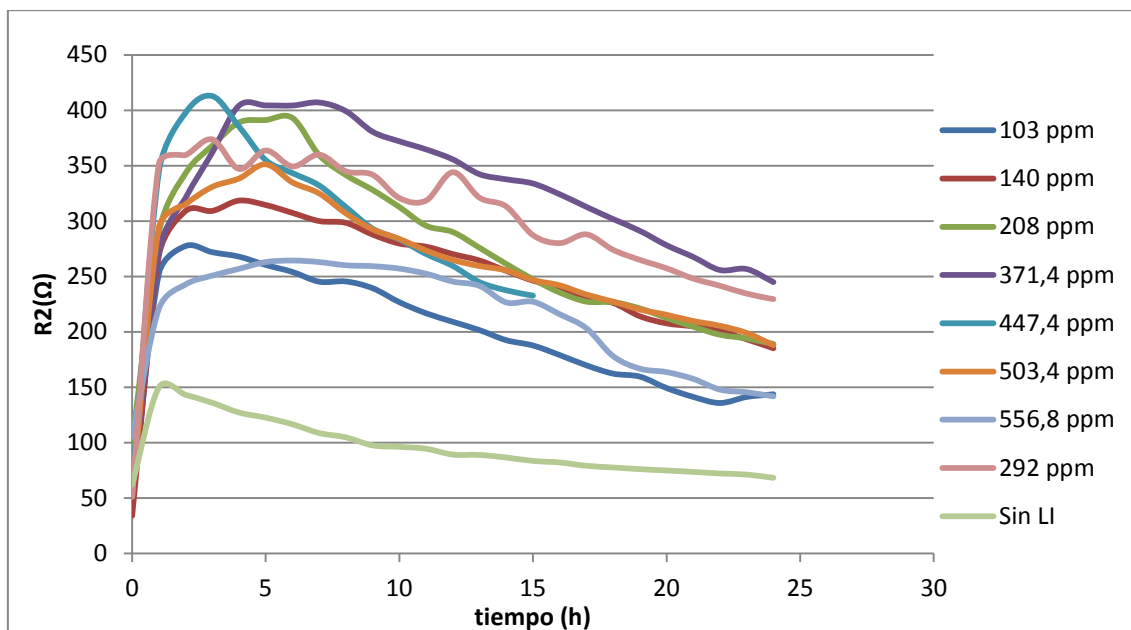


Figura 62. Curvas de resistencia a la polarización frente al tiempo de todas las concentraciones de líquido iónico y sin líquido iónico

Como se puede observar en la Figura 62 se representan los valores de resistencia obtenidos para las distintas concentraciones de LI cada hora. Un exceso de LI, concretamente a partir de 503,4 ppm, hace que disminuya el valor de resistencia. En el caso de la concentración de 292 ppm el comportamiento no es el común ya que el valor de resistencia disminuye y luego vuelve a subir. Lo que se observa claramente es que la resistencia comienza a niveles muy bajos hasta que alcanza un valor máximo a 447,4 ppm, seguido por un tramo de valores aproximadamente constantes, pero la tendencia empieza a ser decreciente a partir de los 503,4 ppm. Todo esto se puede ver aún más claro en la Figura 63 donde sólo se representan los valores máximos de resistencia obtenidos para cada ensayo.

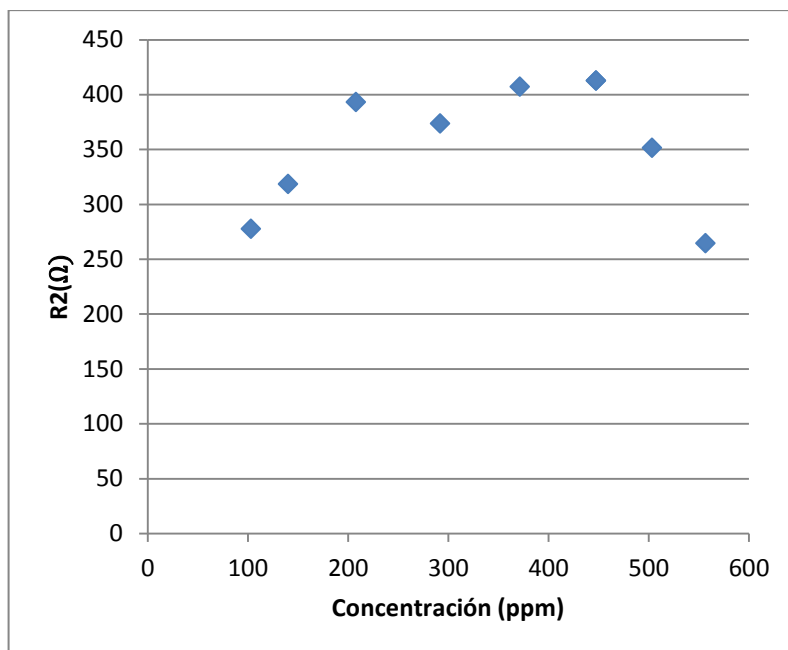


Figura 63. Representación de la máxima resistencia a la polarización para cada concentración

6.3 Ensayos de Tafel

A continuación se van a presentar los resultados obtenidos para algunas de las concentraciones estudiadas así como los valores de densidad de corriente y velocidad de corrosión calculadas para compararlas.

Concentración	Ensayos Tafel					Medidas de impedancia	
	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	α (mV)	β (mV)	Velocidad de corrosión (mmpy)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	V_c (mmpy)
Sin líquido iónico	-487	195	130	151	2,2	203	2,3
103 ppm	-475	84	78	117	0,9	74	0,8
140 ppm	-468	43	76	111	0,5	61	0,7
371,4 ppm	-494	92	94	124	1	57	0,6
447,4 ppm	-462	80	76	113	0,9	48	0,5
503,4 ppm	-486	61	73	113	0,7	55	0,6

Tabla 10. Comparación de resultados de Tafel y calculados a distintas concentraciones y sin LI

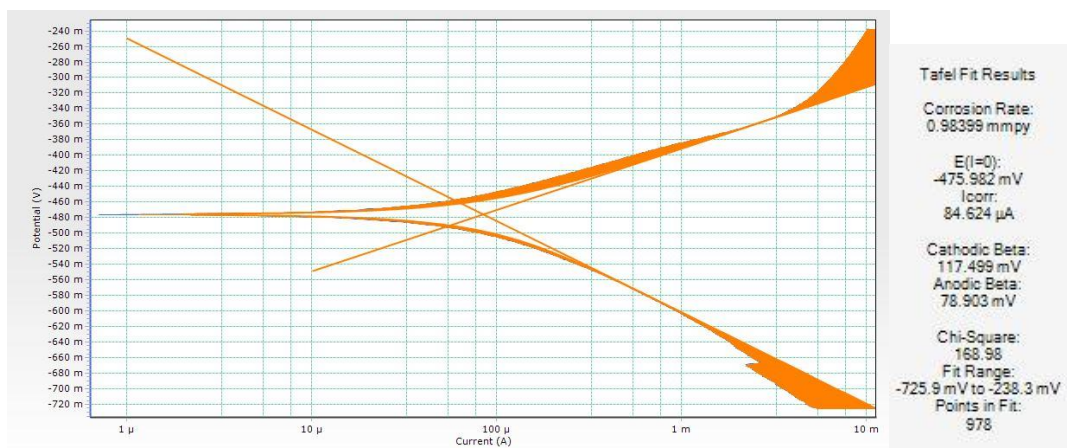


Figura 64. Ejemplo ajuste datos de Tafel para 103 ppm

Si comparamos los resultados de velocidades de corrosión calculadas de la Tabla 10 se puede ver como esta es mucho mayor cuando no hay líquido iónico (2,2-2,3 mmpy) así como la tendencia que se comentó anteriormente pero en este caso lo que sucede es que a medida que aumentamos la concentración de líquido disminuye la velocidad de corrosión hasta que a partir de 447,4 ppm vuelve a subir, esto no se observa bien en las velocidades de corrosión tras el ajuste de las pendientes de Tafel. Si nos fijamos en los valores de las pendiente de Tafel, se observa que con LI los valores de pendiente tanto anódica como catódica disminuyen. Además en presencia de LI excepto en el caso de 371,4 ppm los valores se pueden considerar prácticamente constantes.

6.4 Obtención de la energía de adsorción del líquido iónico

Para calcular la energía de adsorción del líquido iónico sobre el material, puesto que el efecto de inhibición de la corrosión del acero en el medio ácido puede ser explicado por la formación de una capa adsorbida en la superficie. La energía de adsorción del líquido iónico sobre el material la podemos obtener a partir de la siguiente expresión:

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln(K_{ads} \times 55,55) \quad [33]$$

Siendo:

R: constante universal de los gases

T: temperatura absoluta (25°C)

K_{ads}: constante de adsorción.

El valor de 55,55 es el de la concentración molar del agua en solución expresada en mol l⁻¹.

La adsorción es un fenómeno esencialmente bidimensional, en oposición con la absorción que es tridimensional. La adsorción es un medio para neutralizar o satisfacer las fuerzas de atracción que existen en una superficie o una interfase, y que se deben a la discontinuidad en la naturaleza de la estructura. En consecuencia la adsorción produce una disminución de la energía libre interfacial

La interacción entre la superficie del metal y el inhibidor se puede modelizar a través de una isoterma de adsorción. El inhibidor estudiado obedece a la isoterma de Langmuir según la ecuación $\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh}$

ppm	R2 (Ω)	η (inhibidor)R2 (%)	moles LI	moles/ η (inhibidor)
0	149,8	-	-	-
103	277,5	46,01	$5,89 \times 10^{-3}$	$1,28 \times 10^{-2}$
140	318,5	52,96	$8,01 \times 10^{-3}$	$1,51 \times 10^{-2}$
208	393,1	61,89	$1,19 \times 10^{-3}$	$1,92 \times 10^{-3}$
292	373,7	59,91	$1,67 \times 10^{-3}$	$2,78 \times 10^{-3}$
371,4	407	63,19	$2,12 \times 10^{-3}$	$3,35 \times 10^{-3}$
447,4	412,8	63,71	$2,56 \times 10^{-3}$	$4,01 \times 10^{-3}$
503,4	351,3	57,35	$2,88 \times 10^{-3}$	$5,02 \times 10^{-3}$
556,8	264,4	43,34	$3,18 \times 10^{-3}$	$7,33 \times 10^{-3}$

Tabla 11. Valores de resistencia máxima a la polarización, eficiencia del inhibidor, moles del LI y la relación entre moles y eficiencia para cada nivel de concentración

En la Tabla 11 se han calculado para el máximo de resistencia a la polarización de cada concentración de LI los moles mediante la expresión [32] así como la relación moles/ η (inhibidor) para representar gráficamente la tendencia lineal que hay entre dichos resultados y el nivel de concentración.

$$\text{moles LI} = \frac{\text{ppm} \times 10^{-3}}{PM_{LI}} \quad [32]$$

Dónde:

$$PM_{LI} = 174,67 \text{ g/mol}$$

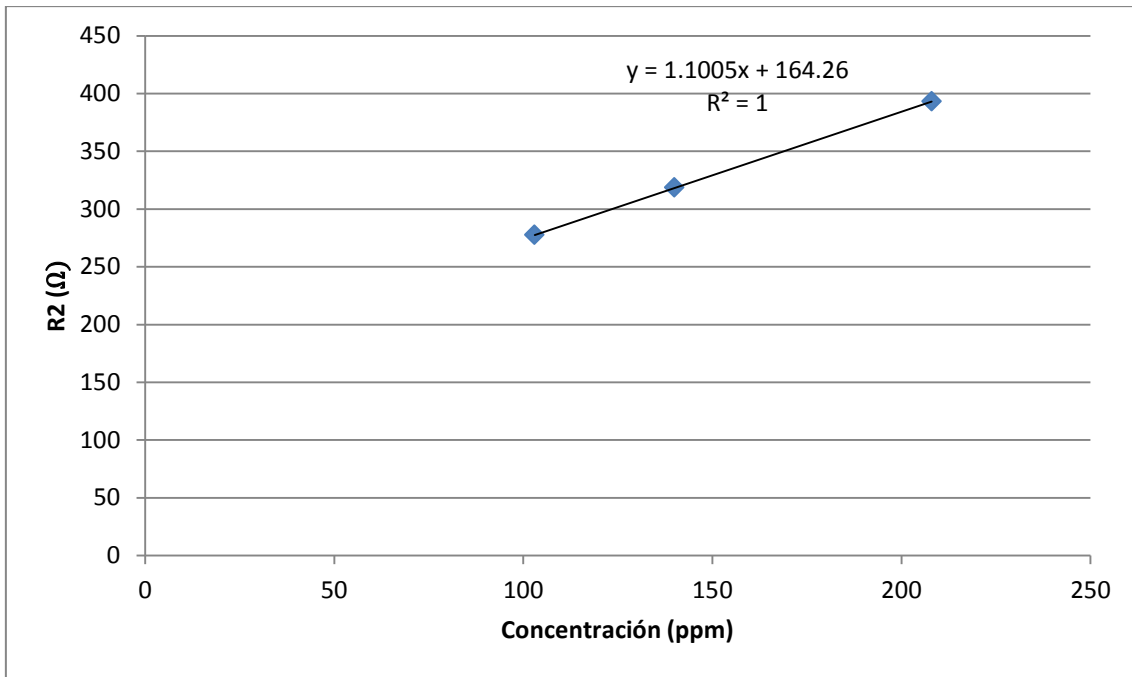


Figura 65. Representación de los tres primeros valores de concentración frente a la resistencia a la polarización y su ajuste.

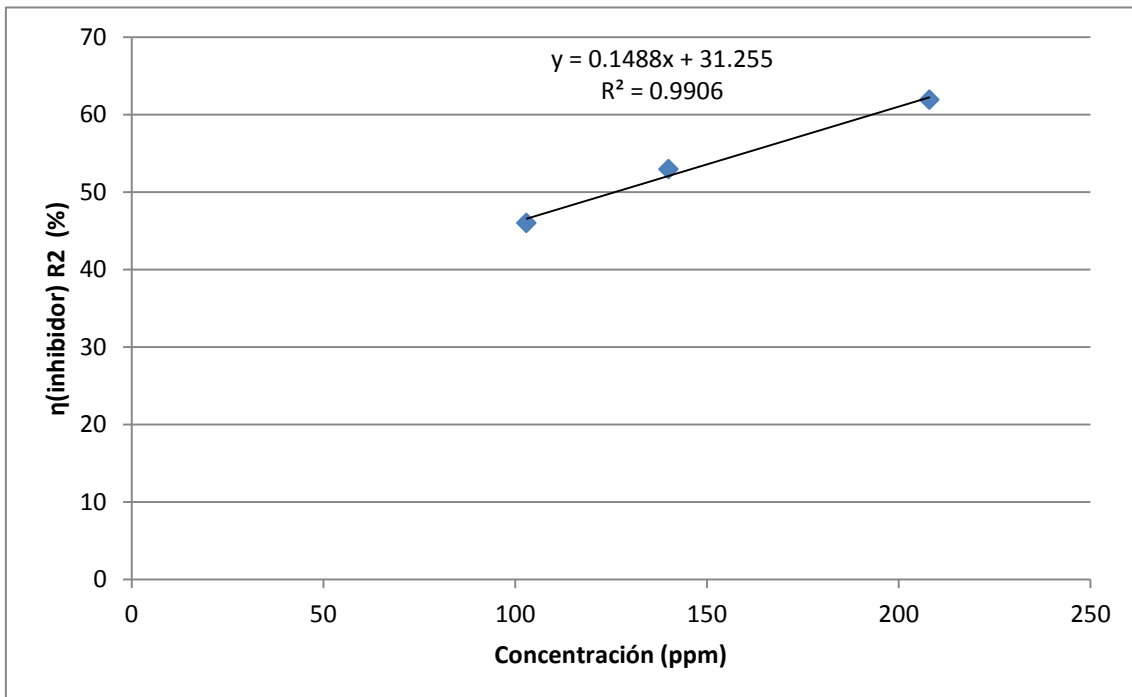


Figura 66. Representación de los tres primeros valores de concentración frente a la eficiencia del inhibidor y su ajuste.

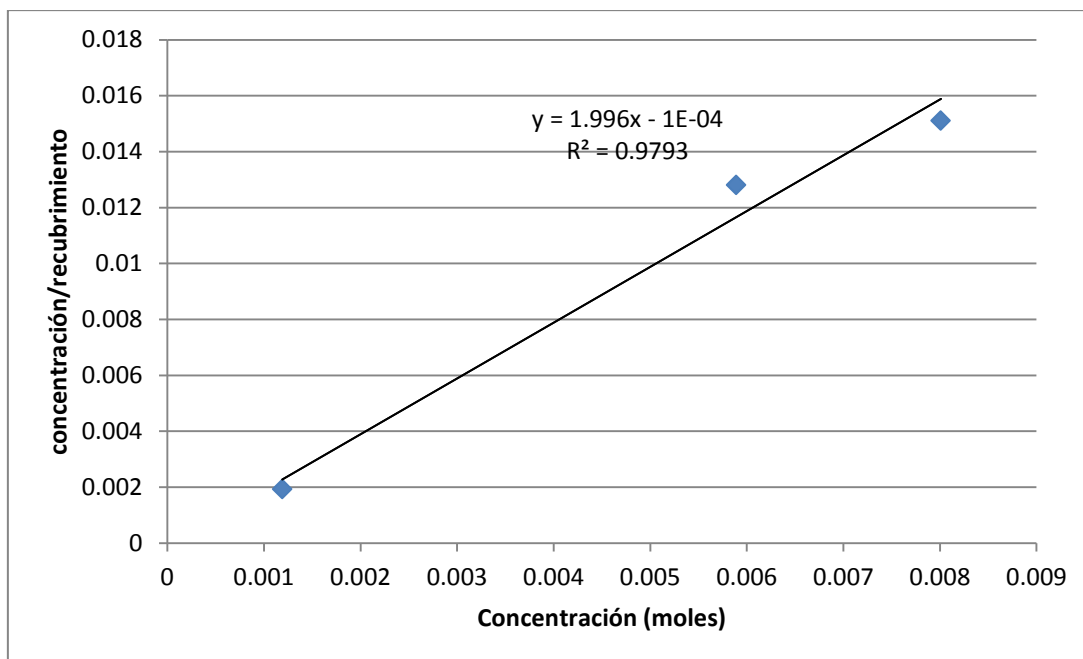
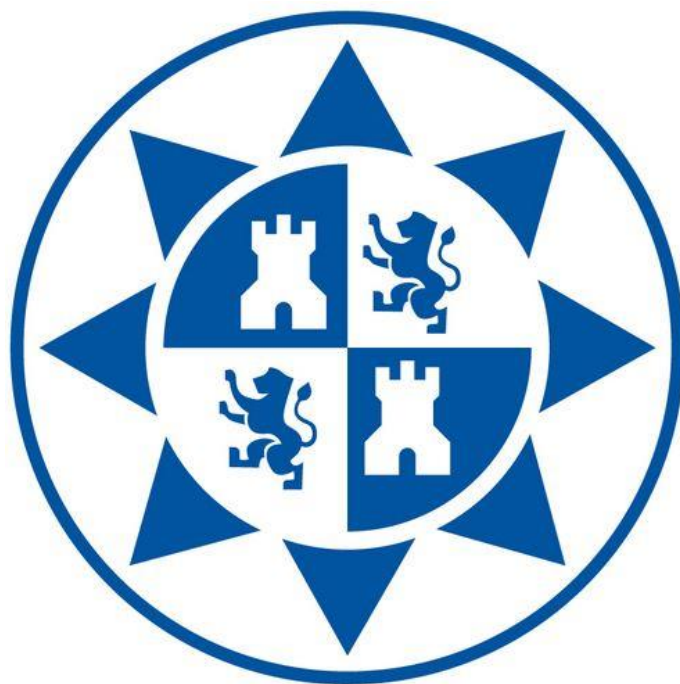


Figura 67. Representación de los tres primeros valores de concentración/recubrimiento frente a la concentración de LI en moles y su ajuste.

Según lo comentado anteriormente obtenemos la constante de absorción como la inversa del término independiente del ajuste lineal (Figura 67), luego la energía de contacto será:

$$K_{ads}: 10000$$

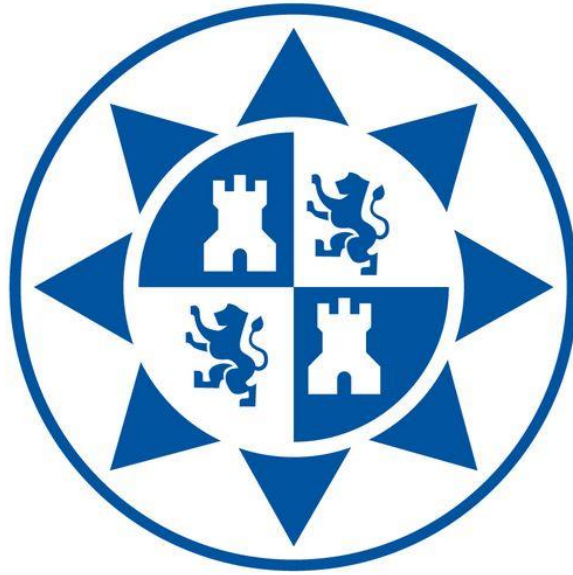
$$Energía\ de\ contacto = -8,314 \times (273,15 + 25) \times \ln(10000 \times 55,55) = -32,78\ KJ/mol$$



CAPÍTULO VII: CONCLUSIONES

7 Conclusiones

- Mediante los ensayos de impedancia electroquímica se ha podido demostrar que los valores máximos de resistencia a la polarización del líquido iónico cloruro de 1-Butil-3-metilimidazolio se alcanzan entre las 2 y las 7 horas pero posteriormente los valores de resistencia disminuyen aunque nunca por debajo de los valores obtenidos en ausencia de líquido iónico, como ocurría en estudios anteriores.
- La tendencia de los tres primeros valores de concentración (para valores de concentración entre 100 y 208 ppm) es ascendente por lo que aumenta el grado de absorción aunque después se observa un tramo de concentraciones (entre 208 y 447,4 ppm) a las cuales los valores de resistencia son muy parecidos dando paso a otro tramo pero descendente hasta 556,8 ppm en este caso.
- Cuando se alcanza el máximo de resistencia, el valor de corriente es mínima como consecuencia del LI actuando como inhibidor. Aunque tras alcanzar el valor máximo de impedancia esta comienza a bajar con el paso del tiempo y así el efecto inhibidor. Aunque al contrario que ocurría en estudios anteriores tras 24 horas el valor de resistencia obtenido sigue siendo superior al determinado en ausencia de líquido iónico.
- El nivel máximo de eficiencia viene dado a la concentración de 447,4 ppm ya que a esa concentración se obtiene el valor más elevado de resistencia con una eficiencia del 63,71%.
- La relación concentración/recubrimiento frente a los moles de LI, presenta relación lineal ascendente para valores bajos de concentración ya que al aumentar la cantidad de inhibidor, aumenta el grado de recubrimiento permitiendo la obtención de la energía de adsorción del LI sobre la superficie, con un valor de 32,78 KJ/mol.
- Al comparar los resultados obtenidos mediante los ensayos de Tafel y los calculados a partir de los de impedancia se observa una buena concordancia para los valores bajos de concentración, pero para valores más altos se obtienen valores más dispares por los dos métodos.

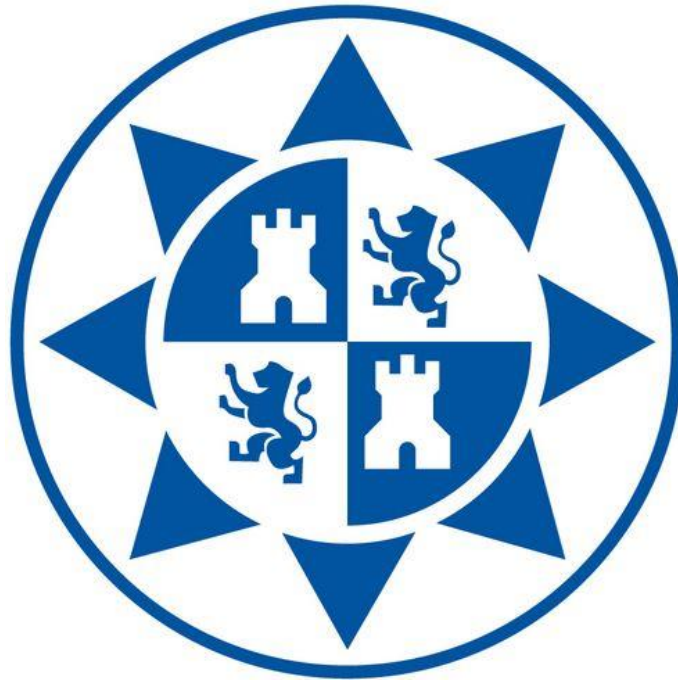


CAPÍTULO VIII: FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

8 Futuras líneas de investigación

Algunas de las posibles ampliaciones de este trabajo podrían ser:

- Realizar los mismos ensayos pero con otro líquido iónico con distinto anión o catión para ver si el efecto inhibitor cambia mucho siendo el medio de igual composición ácida que este.
- Analizar con el microscopio electrónico de barrido que posee la UPCT en el SAIT las probetas tras los ensayos y ver como son los productos de la corrosión que quedan en la superficie del acero.
- Hacer ensayos poniendo en contacto el acero únicamente con líquido iónico para obtener su espectro de impedancias y estudiar su efecto inhibitor al igual que hemos hecho en el medio ácido.
- Probar si el efecto inhibitor del LI cloruro de 1-butil-3-metilimidazolío varía al cambiar de medio ácido como por ejemplo, ácido sulfúrico.



CAPÍTULO IX: ABREVIATURAS Y DEFINICIONES

9 Abreviaturas y definiciones

LI: líquido iónico

Ω : ohmios

E_a : potencial ánodo

E_c : potencial cátodo

mV: milivoltios

μA : microamperios

mmpy: milímetros por año

ppm: partes por millón

h: hora

S: siemens

Sec: segundos

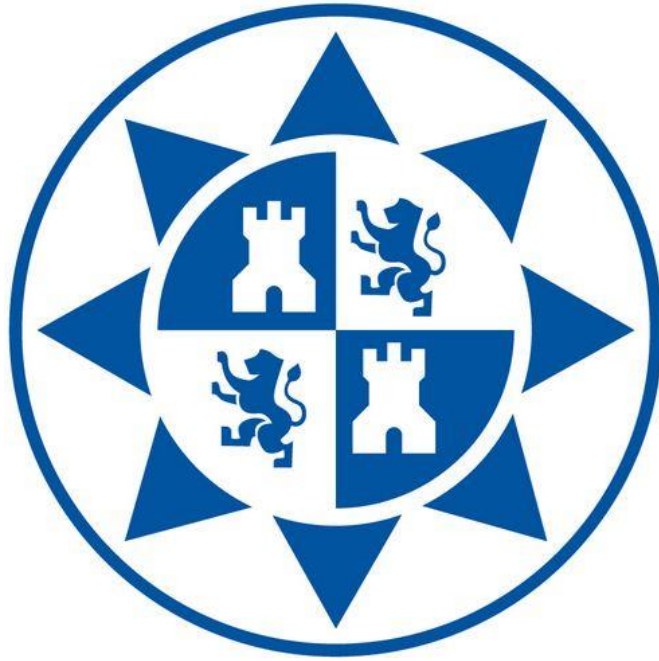
molaridad: concentración de una solución expresada en el número de moles disueltos por litro de disolución.

Eficiencia: Capacidad de disponer de algo para conseguir un efecto determinado.

(E_{corr}) Potencial de corrosión: Potencial al cual la densidad de corriente pasa de ser catódica a ser anódica.

(I_{corr}) Intensidad de corrosión: Intensidad de corriente que circula por una pila electroquímica cuando el potencial aplicado es el potencial de corrosión (E_{corr}).

(i_{corr}) Densidad de corriente de corrosión: Intensidad de corriente por unidad de superficie que circula por una pila electroquímica cuando el potencial aplicado es el potencial de corrosión.



CAPÍTULO X: BIBLIOGRAFÍA

10 Bibliografía

- [1] Otero Huerta E. Corrosión y degradación de materiales. Editorial Síntesis, 2ª ed. Febrero (2012).
- [2] Arias Pardilla J. Espinosa Rodríguez T. Bermúdez Olivares MD. Ionic liquids in Surface protection. Grupo de ciencia de materiales e ingeniería metalúrgica. Departamento de ingeniería de materiales y fabricación, Universidad Politécnica de Cartagena.
- [3] Álvarez Marín E. Uso del líquido iónico Tetrafluoroborato de 1-hexil-3-metilimidazolio como inhibidor de la corrosión en el acero F111 en medio sulfúrico. PFC Universidad Politécnica de Cartagena, julio (2014).
- [4] Control de la corrosión. Estudio y medida por técnicas electroquímicas. J.A. Gonzalez. CENIM, Madrid, (1989).
- [5] Mellado Valero A. Corrosión galvánica entre implantes dentales y supraestructuras protésicas diseñadas con aleaciones de distinta naturaleza. PFM Universidad de Valencia, diciembre (2011).
- [6] Corrosión y control de corrosión. H.H. Uhlig. Ed. Urmo, Bilbao, (1970).
- [7] Corrosion Engineering. M.G. Fontana y N.D. Greene. Ed. McGraw-Hill, (1983).
- [8] Control de la corrosión. Estudio y medida por técnicas electroquímicas. J.A. Gonzalez. CENIM, Madrid, (1989).
- [9] Vera López E. Uso de métodos electroquímicos como herramientas para evaluar parámetros de interfase en sistemas heterogéneos metal/medio acuoso. Revista académica Colombia científica: volumen XXXIV, número 131, junio (2010) .
- [10] Información web: <http://www.gamry.com/applicaton-notes/basic-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/>
- [11] Escalante, Edward. Underground Corrosion. ASTM Publications. (1979).
- [12] Ugaz Lock A e Díaz Tang I. Revista de Química. Vol. II. Nº 1. Junio de (1988).
- [13] González Fernández, José. Teoría y práctica de la lucha contra la Corrosión. Ed. Grafimad S.A., Madrid. (1984).
- [14] Abbott, A.P., Frisch, G., Ryder, K.S.: Electroplating Using Ionic Liquids. Annual Review of Materia Research 43 (1), 335-358 (2013).
- [15] Genescá J. Técnicas electroquímicas de corriente directa para la determinación de la velocidad de corrosión. Dto Ingeniería metalúrgica. Facultad Química UNAM.