

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL

**Facultad de Ingeniería en Mecánica y Ciencias de la
Producción**

"Rediseño de un equipo para la realización de ensayos de cinética
electroquímica de corrosión"

PROYECTO INTEGRADOR

Previo la obtención del Título de:

Ingeniero Mecánico

Presentado por:

Andrea Ximena Gutiérrez Cevallos

Andrés Gabriel Lamán Anchundia

GUAYAQUIL - ECUADOR

Año: 2018

DEDICATORIA

Dedico este trabajo a Dios que siempre me levanta en cada caída, a mis padres Joaquín y Lorena por su apoyo incondicional, a mis hermanos Pamela y Joaquín faros de luz de mi vida, a mis amigos y profesores en especial al Ing. Peña guía en el desarrollo profesional, al Ing. Paz ejemplo de persona para mi vida y al Ing. León por brindarnos su conocimiento para la exitosa culminación del proyecto.

Andrés G. Lamán Anchundia

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios por darme la actitud y firmeza, a mis padres y hermanos que siempre han estado a mi lado para enfrentar los problemas, sin ellos ninguno de mis éxitos hubiese sido posible, a mis amigos con los que he pasado momentos de alegría y profesores que han aportado a mi formación profesional. Agradezco en especial al Ing. Peña, al Ing. Paz y al Ing. León por su guía esencial en el desarrollo del proyecto.

Andrés G. Lamán Anchundia

DEDICATORIA

El presente proyecto lo dedico principalmente a Dios por permitirme llegar hasta aquí, a mi madre Ángela por no dejarme desfallecer en ningún momento, a mi familia, amigos, compañeros de trabajo y profesores que con su ayuda y apoyo incondicional permitieron la culminación exitosa de esta etapa de mi vida.

Andrea X. Gutiérrez Cevallos

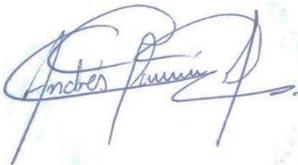
AGRADECIMIENTOS

Le agradezco a Dios por darme fuerzas para superar cada obstáculo del camino, a mi madre y toda mi familia por su apoyo constante, a mi amigos que me brindaron momentos de mucha alegría, a mis Jefes y compañeros de trabajo que me brindaron su soporte para poder continuar y a mis profesores, tutores y coordinador que me brindaron los conocimientos y sabiduría para lograr una carrera exitosa como estudiante y profesional.

Andrea X. Gutiérrez Cevallos

DECLARACIÓN EXPRESA

“Los derechos de titularidad y explotación, nos corresponde conforme al reglamento de propiedad intelectual de la institución; Andrés Gabriel Lamán Anchundia y Andrea Ximena Gutiérrez Cevallos damos nuestro consentimiento para que la ESPOL realice la comunicación pública de la obra por cualquier medio con el fin de promover la consulta, difusión y uso público de la producción intelectual”

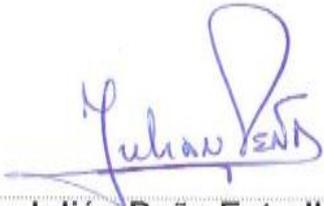
A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Andrés Lamán A.', with a stylized flourish at the end.

Andrés Lamán A.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Andrea Gutiérrez C.', with a long horizontal stroke extending to the right.

Andrea Gutiérrez C.

EVALUADORES



Julián Peña Estrella

PROFESOR TUTOR



Jonathan León Torres

PROFESOR TUTOR



Rodolfo Paz Mora

COORDINADOR DE LA MATERIA

RESUMEN

La necesidad de realizar estudios que abarquen temas dedicados a la corrosión ha llevado a modernizar la toma de datos del equipo Potencio-Galvanostato para la realización de pruebas de cinética electroquímica de corrosión con el fin de comprender su comportamiento y vida útil. El objetivo de este experimento es elaborar curvas potencioestáticas, galvanostáticas y de resistencia a la polarización de tres tipos diferentes de acero en una disolución de NaCl al 3,5%, para lo cual se procedió a montar las probetas en una celda galvánica donde se sometió a inyección de corriente y voltaje obteniendo una respuesta para cada material. La transformación de las señales analógicas de salida del equipo se realizó mediante una tarjeta de adquisición de datos (DAT) y fueron graficadas con el programa LabVIEW, como resultados se obtuvieron las tres curvas características del ensayo y la guía del procedimiento experimental.

Palabras Clave: Corrosión, Potencioestático, Galvanostático, Resistencia a la polarización, LabView.

ABSTRACT

The requirement to carry out studies that cover topics dedicated to corrosion has led to modernize the data collection of the Potencio-Galvanostato equipment for the performance of electrochemical corrosion kinetics tests to understand their behavior and useful life. The objective of this experiment is to develop potentiostatic, galvanostatic and polarization resistance curves of three different types of steel in a 3.5% NaCl solution, the test tubes were assembled in a galvanic cell, they were subjected to injection of current and voltage obtaining a response for each material. The transformation of the analog output signals of the equipment was carried out by a data acquisition card (DAT) and they were plotted with the LabView program, as results the three characteristic curves of the test and the experimental procedure guide were obtained.

Keywords: Corrosion, Potentiostatic, Potentiodynamic, Polarization resistance, LabView.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN.....	I
ABSTRACT	II
ÍNDICE GENERAL	III
ABREVIATURAS.....	V
SIMBOLOGÍA.....	VI
ÍNDICE DE FIGURAS	VII
ÍNDICE DE TABLAS.....	VIII
CAPÍTULO 1.....	1
MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS PARA LA ESTIMACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN	1
1.1 Descripción del problema	1
1.2 Justificación del proyecto	2
1.3 Objetivos	2
1.3.1 Objetivo General.....	2
1.3.2 Objetivos Específicos.....	2
1.4 Principios de corrosión	3
1.5 Pasividad.....	4
1.6 Electrodo de referencia y potencial del electrodo	5
1.7 Potencial mixto	6
1.8 Serie galvánica.....	7
1.9 Ley de Faraday	8
1.10 Curvas potencioestáticas y galvanostáticas	11
1.11 Resistencia a la polarización	13
CAPÍTULO 2.....	16
DISEÑO EXPERIMENTAL, ADQUISICIÓN DE DATOS PARA ENSAYOS DE CINÉTICA ELECTROQUÍMICA Y DISEÑO DE INTERFAZ.	16

2.1 Equipos utilizados.....	16
2.2 Descripción de la celda galvánica y montaje de probetas.	19
2.3 Procedimiento experimental para el montaje del electrodo de prueba.	24
2.4 Procedimiento para realizar ensayos potencioestáticos.....	24
2.5 Procedimiento para realizar ensayos galvanostáticos. ⁽⁶⁾	25
2.6 Procedimiento para realizar ensayos de resistencia a la polarización.....	25
2.7 Selección del sistema de adquisición de datos	26
2.8 Descripción del código para la conversión analógico-digital.	29
2.9 Procedimiento para el montaje del sistema de adquisición de datos.	32
2.10 Normas y estándares aplicables.....	33
CAPÍTULO 3.....	34
RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	34
CAPÍTULO 4.....	43
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	43
BIBLIOGRAFÍA	
ANEXOS	

ABREVIATURAS

ESPOL	Escuela Superior Politécnica del Litoral
ASTM	American Society for Testing and Materials
NACE	National Association of Corrosion Engineer
CSC	Electrodo de Cobre Sulfato de Cobre
CSE	Electrodo saturado de calomelanos
SHE	Electrodo estándar de hidrógeno
mpy	Milésimas de pulgadas por año
DC	Corriente directa
<i>CR</i>	Tasa de pérdida de espesor.
<i>MR</i>	Tasa de pérdida de masa
<i>EW</i>	Peso equivalente

SIMBOLOGÍA

(Aq)	Acuoso
E_p	Potencial de pasivación
ba	Pendiente anódica de la región linear en las curvas de Tafel.
bc	Pendiente catódica de la región linear en las curvas de Tafel.
B	Constante de Stern-Gary
C	Coulomb
g	Gramos
Cu	Cobre
Hg	Mercurio
H	Hidrógeno
(g)	gas
Mn	Manganeso
m	Metro
mil	Milésima de pulgada
ρ	Densidad del material.
pH	Potencial de Hidrógeno
$\mu A/cm^2$	Microamperio por centímetro cuadrado
mV	Milivoltios
V	Voltios
V_{SCE}	Voltios relativos al electrodo de calomel

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Esquema de una celda galvánica.....	4
Figura 1.2 Zona pasiva por encima de E_p	4
Figura 1.3. Diagrama de Evans de la reacción de oxidación reducción del hierro y oxígeno.....	7
Figura 1.4 Serie galvánica.....	8
Figura 1.5 Curva galvanostática (continua), Potenciostática (punteada)	12
Figura 1.6 Curvas anódicas y catódicas.....	12
Figura 1.7 Ensayo característico de resistencia	14
Figura 2.8 Potencio-Galvanostato Modelo 362.....	16
Figura 2.9 Tarjeta de adquisición de datos NI cDAQ-9172	17
Figura 2.10 Diagrama de la tarjeta de adquisición de datos NI cDAQ-9172.	18
Figura 2.11 Módulo de Entrada de Corriente de la Serie C.	18
Figura 2.12 Módulo de Entrada de Voltaje de la Serie C.....	19
Figura 2.13 Esquema de una celda galvánica.....	20
Figura 2.14 Elaboración de probetas.....	21
Figura 2.15 Varillas de Acero AISI 304.....	22
Figura 2.16 Esquema del montaje del sistema de adquisición de datos	33
Figura 3.1 Equipo con el sistema de adquisición de datos integrado.	34
Figura 3.2 Diagrama de bloques del sistema de adquisición de datos en LabVIEW	35
Figura 3.3 Plataforma de visualización de resultados	36
Figura 3.4 Probetas experimentales desde izquierda a derecha, materiales: A36(prueba), A588 Probeta 1 y A572 Probeta 1	37
Figura 3.5 Curva Potenciostática de acero estructural A588 en medio salino.....	37
Figura 3.6 Curva Galvanostática de acero estructural A588 en medio salino.	38
Figura 3.7 Curva de Resistencia a la Polarización de acero estructural A588 en medio salino.	38
Figura 3.8 Curva Potenciostática de acero estructural A572 en medio salino.....	39
Figura 3.9 Curva Galvanostática de acero estructural A572 en medio salino.	39
Figura 3.10 Curva de Resistencia a la Polarización de acero estructural A572 en medio salino.	40
Figura 3.11 Capa de proteccion del metal a la exposicion.	41

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1	Valores de potencial con respecto al electrodo de hidrógeno	5
Tabla 2	Constantes aplicadas en ecuación de Faraday	10
Tabla 3	Equivalencia de pérdida de espesor en función de la densidad de corriente ...	11
Tabla 4	Valores de voltaje de la constante de Stern-Gary	15
Tabla 5	Distribución de probetas para los diferentes ensayos.	21
Tabla 6	Componentes de la celda electroquímica.....	22
Tabla 7	Componentes químicos de los materiales utilizados	23
Tabla 8	Importancia relativa entre las diferentes opciones.....	26
Tabla 9	Matriz de priorización	27
Tabla 10	Matriz de ponderación de los criterios para la selección	28
Tabla 11	Escalas de calificación	28
Tabla 12	Matriz de decisión para la selección de la tarjeta de adquisición de datos....	29
Tabla 13	Matriz de priorización	30
Tabla 14	Matriz de ponderación de los criterios para la selección.	31
Tabla 15	Matriz de decisión para la selección del lenguaje de programación.....	31
Tabla 16.	Desviación estándar y media para datos obtenidos de las probetas ensayadas	42
Tabla 17.	Esquema de costos del proyecto.....	42

CAPÍTULO 1

MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS PARA LA ESTIMACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN

El análisis de la corrosión siempre ha sido un tema de gran importancia para cualquier diseño que se presente, por eso la preocupación de poder predecir cómo se comportan los materiales en diferentes medios de manera más rápida y eficiente. Entre los métodos que se estudiarán en el presente capítulo se encuentra el método potencioestático, galvanostático y la técnica de resistencia electroquímica que son de las más empleadas para la medición de la velocidad de corrosión, las cuales han sido utilizadas por muchos años en investigaciones tanto a nivel educativo como industrial. El equipo que nos permite realizar este tipo de experimentos se conoce como Potencio-Galvanostato, que se encuentra actualmente en el Laboratorio de Ensayos Meteorológicos y Materiales (LEMAT).

1.1 Descripción del problema

El área de materiales desde sus inicios no posee el equipamiento necesario para realizar ensayos cinéticos, sin embargo, cuenta con un Potencio-Galvanostato que mediante experimentos electroquímicos permite determinar la velocidad de corrosión en probetas metálicas expuestas a diversos medios acuosos y de ahí conocer su comportamiento.

A pesar del buen estado del equipo, este no tiene un sistema de adquisición de datos que permita obtener las gráficas antes mencionadas ya que en el momento que fue adquirido las variables eran representadas mediante graficadores X-Y de antigua tecnología y eso desmejoró notablemente su empleo.

Por lo tanto, se rediseñará el sistema de transferencia de datos que entregue resultados directamente a una PC, con una respuesta rápida y precisa en tiempo real de las variables del equipo y poder analizar y evaluar resultados

de los ensayos cinéticos, digitalizando el sistema a través de una DAT (tarjetas de adquisición de datos).

1.2 Justificación del proyecto

El análisis de la corrosión es fundamental para la formación de todo ingeniero donde estimar la vida útil de un material es una práctica principal, por lo tanto, se ha encontrado la necesidad de contar con un equipo que pueda realizar ensayos cinéticos electroquímicos de corrosión donde se pueda calcular la velocidad de corrosión. Por consiguiente, se desarrollará el rediseño de un Potencio–Galvanostato permitiendo realizar experimentos de cinética enfocado a la investigación de los estudiantes y profesores de la facultad, y así determinar la velocidad de corrosión de cualquier material expuesto a diferentes medios.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo General

Rediseñar el funcionamiento del potencio-Galvanostato, modernizando las señales de las variables de corriente y potencial de electrodo mediante el uso de una tarjeta de adquisición de datos que permita el análisis de las variables en un computador

1.3.2 Objetivos Específicos

1. Seleccionar el sistema de adquisición de datos para la conversión de las señales analógica emitidas por el equipo.
2. Comparar los diferentes métodos aplicados para la evaluación de las velocidades de corrosión de los materiales.

3. Elaborar la celda de corrosión experimental para la realización de ensayos en diferentes medios
4. Realizar curvas potencioestáticas, galvanostáticas y de resistencia a la polarización.

1.4 Principios de corrosión

La corrosión se define como un proceso de transformación del material ya sea producto de reacciones electroquímicas, desgaste o erosión que causan su deterioro a lo largo del tiempo en contacto con el ambiente que rodea al material. ⁽¹⁾

La corrosión normalmente se refiere a un proceso electroquímico debido a que se involucra la transferencia de electrones del material al electrolito. Estos cambios de energía son gobernados por leyes de la cinética electroquímica prediciendo su comportamiento en el tiempo.

Para el caso de casi todos los metales y aleaciones los procesos de corrosión engloban siempre tres elementos principales:

- **Ánodo:** Electrodo de una celda electroquímica donde la oxidación ocurre
- **Cátodo:** Electrodo donde ocurre la reacción de reducción.
- **Electrolito:** Medio donde los iones migran desde ánodo al cátodo.

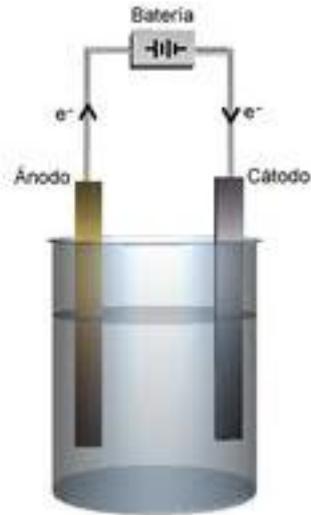


Figura 1.1 Esquema de una celda galvánica.

1.5 Pasividad

Este fenómeno abarca una gran cantidad de metales los cuales, sobre cierto valor de voltaje llamado “voltaje de pasivación” (E_p) provoca que exista una gran resistencia del material a corroerse.

La pasivación del material disminuye su tasa de corrosión resultado de la formación de una pequeña capa de óxido que sirve de barrera en la disolución del material, sin embargo, normalmente esta capa es frágil por lo cual una vez alcanzado cierto potencial se desprende llevando al material a una nueva zona de disolución. (2)

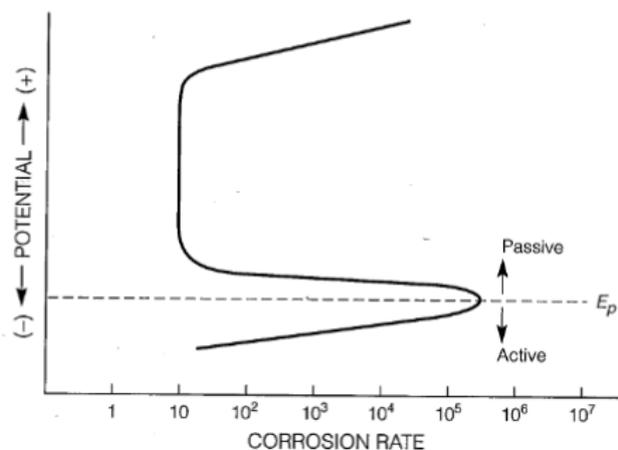
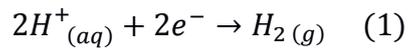


Figura 1.2 Zona pasiva por encima de E_p

1.6 Electrodo de referencia y potencial del electrodo

Para la medición del potencial dentro de una celda electroquímica son utilizados los llamados electrodos de referencia los cuales proveen un potencial estable y conocido bajo condiciones similares. Convencionalmente fue establecido como electrodo primario a la reacción del hidrogeno dentro del electrodo de platino:



El potencial se fija como $E^0 = 0$ todos los electrodos utilizados se basan en esta escala:

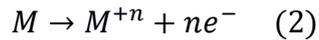
Tabla 1 Valores de potencial con respecto al electrodo de hidrógeno¹

Nombre	Reacción	Potencial V vs SHE
Mercurio-Sulfato de mercurio	$HgSO_4 + 2e^- = Hg + SO_4^{2-}$	+0.615
Cobre-Sulfato de cobre	$CuSO_4 + 2e^- = Cu + SO_4^{2-}$	+0.318
Calomel saturado	$Hg_2Cl_2 + 2e^- = 2Hg + 2Cl^-$	+0.241
Plata-Cloruro de plata	$AgCl + e^- = Ag + Cl^-$	+0.222
Hidrogeno estándar	$2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$	+0.000

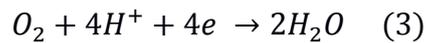
¹ Jones Denny A.; "Principles and prevention of corrosion":Chapter 2, Section 2.3, Table 2.2: Potential Values for Common Secondary Reference Electrodes Standard Hydrogen Electrode

1.7 Potencial mixto

La teoría fundamental del potencial mixto se basa en la hipótesis que la velocidad de las reacciones de oxidación-reducción es igual sobre la superficie del material. De forma general las reacciones de oxidación están dadas de la forma:



En la disociación de iones del proceso de corrosión en la zona anódica de la celda la teoría indica que, para cada uno de los electrones generados estos son captados por la correspondiente reacción catódica. ⁽³⁾



En el caso correspondiente al acero:



Para que la reacción suceda es necesario romper el equilibrio ya sea en el sentido de oxidación o reducción, la reacción implicará el desplazamiento del equilibrio de forma anódica en la ecuación (4) y de forma catódica en la ecuación (5) su potencial de equilibrio varía dependiendo de las semi reacciones. El siguiente gráfico resume la intervención de los dos potenciales y su polarización.

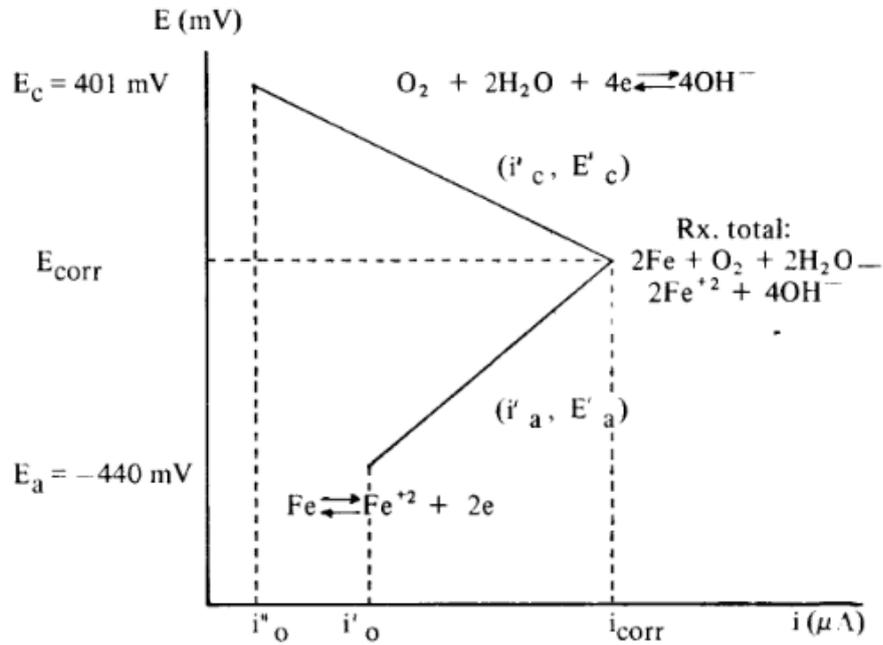


Figura 1.3. Diagrama de Evans de la reacción de oxidación-reducción del hierro y oxígeno

1.8 Serie galvánica

Cada material al ser introducido en un electrolito y medir su potencial con respecto a un electrodo de referencia marcará cierto valor, único para este material en el medio. La serie galvánica enlista a estos materiales desde aleaciones a materiales puros. Esta lista indica la tendencia del material a corroerse, mientras más electronegativo el material más anódico, es decir más probable de ser afectado por la corrosión, a su vez mientras más electropositivo, el material es más noble y su velocidad de corrosión se ve disminuida.

Los materiales son enlistados de forma secuencial con respecto a una referencia, el material más electronegativo cederá con mayor facilidad sus electrones.

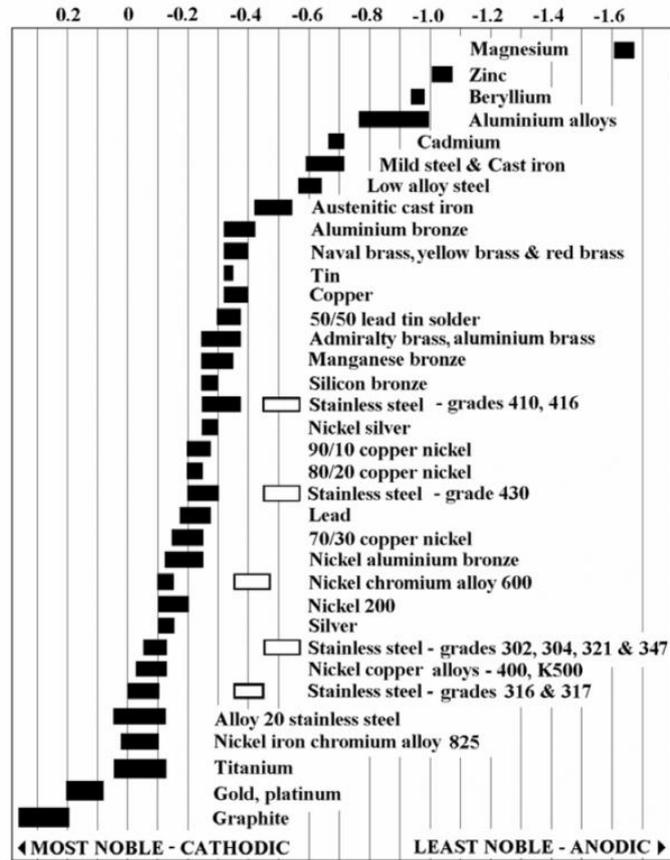


Figura 1.4 Serie galvánica.²

1.9 Ley de Faraday

Las medidas de estimación para velocidades de corrosión tienen resultados directos en términos de la corriente de corrosión que pasa a través de la celda. Además, todas las conversiones de unidades ya sea en función de pérdida de masa o pérdida de espesor están basadas en la ley de Faraday, estos cálculos proveen información desde metales puros a aleaciones que son muy utilizada. La ley de Faraday puede ser expresada tanto como la tasa con la cual el elemento pierde su masa como de su espesor. ⁽²⁾

$$r = \frac{i_{cor} a}{nF} \quad (6)$$

Donde:

² Universidad Politécnica de Valencia. (1990). Serie Galvánica: Potenciales de corrosión en oleaje marino

CR = Masa perdida por unidad de área y unidad de tiempo. $\left[\frac{mm}{año}\right]$,

i_{cor} = Densidad de corriente $\left[\frac{\mu A}{cm^2}\right]$,

a = Peso atómico, $\left[\frac{g}{mol}\right]$

n = Valencia del elemento,

F = Constante de Faraday $\left[\frac{C}{equivalente}\right]$

La constante de Faraday en el sistema internacional es 96500 Coulombs/equivalente, sin embargo, para fines prácticos la Ley de Faraday se expresará siguiendo las siguientes relaciones:

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

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

Donde:

CR = Tasa de pérdida de espesor. $\left[\frac{mm}{año}\right]$,

MR = Tasa de pérdida de masa $\left[\frac{g}{m^2 a}\right]$,

ρ = Densidad del material. $\left[\frac{g}{cm^3}\right]$

EW = Peso equivalente

Las unidades de las respectivas variables dependerán de las unidades en las que se desea obtener las tasas expuestas, la tabla 2 muestra valores para ser usadas en la ecuación de Faraday.

Tabla 2 Constantes aplicadas en ecuación de Faraday ³

Unidades tasa pérdida de espesor (CR)	i_{cor} Unidades	ρ Unidades	K_1	K_1 Unidades
mpy	$\mu A/cm^2$	g/cm^3	0.1288	$mpy g / \mu A cm$
mm/yr	A/m^2	kg/m^3	327.2	$mm kg / A m y$
mm/yr	$\mu A/cm^2$	g/cm^3	3.27×10^{-3}	$mm g / \mu A cm y$
Unidades tasa de pérdida de masa (MR)	i_{cor} Unidades	K_2	K_2 Unidades	
$g/m^2 d$	A/m^2	0.8953	g/Ad	
$mg/dm^2 (mdd)$	$\mu A/cm^2$	0.0895	$mg cm^2 / \mu A dm^2 d$	
$mg/dm^2 d (mdd)$	A/m^2	8.953×10^{-3}	$mg m^2 / A dm^2 d$	

En caso de que el material expuesto sea un elemento puro el peso equivalente es expresado por la siguiente relación:

$$EW = \frac{a}{n} \quad (9)$$

Donde:

a = Peso atómico, $\left[\frac{g}{mol} \right]$

n = Valencia del elemento

El primer paso es subdividir la corriente que pasa a través del área de material expuesto asumiendo que la distribución es uniforme:

³ ASTM. (1999). Standar Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements. G102-89, p. 4.

$$i_{corr} = \frac{I_{corr}}{A} \quad (10)$$

Donde:

i_{corr} = Densidad de corriente [$\frac{\mu A}{cm^2}$, $\frac{mA}{cm^2}$],

I_{corr} = Corriente total pasando entre cátodo y ánodo [mA , μA],

A = Área expuesta del espécimen [cm^2].

Tabla 3 Equivalencia de pérdida de espesor en función de la densidad de corriente

Perdida de espesor [mpy]	Material	i_{corr} [μA]	Resistencia a la corrosión
1	Acero	2.1	Excepcional
5	Acero	10.7	Excelente
10	Acero	21.3	Buena
50	Acero	106.7	Pasable
100	Acero	213.4	Pobre
200	Acero	426.8	Inaceptable

1.10 Curvas potencioestáticas y galvanostáticas

Para el estudio de la velocidad de corrosión se ha determinado que uno de los métodos clásicos para la obtención es con la ayuda de las curvas potencioestáticas y galvanostáticas. Los métodos relacionan la interacción del material al ser perturbado mediante una diferencia de potencial o corriente.

Los métodos tienen su fundamento en la perturbación del material de su estado de E_{corr} e i_{corr} mediante la inyección de corriente o potencial, en una curva galvanostática la corriente aplicada responde con un potencial que incrementa hasta i_{crit} (corriente crítica) donde la corriente aplicada no sigue la curva anódica en la zona de pasividad. Por encima de la corriente crítica el potencial incrementa hasta la zona de transpasividad. Se puede observar que

para observar el fenómeno de pasividad el procedimiento galvanostático es inadecuado dado que el potencial no es función de la corriente, en cambio en un método potencioestático el potencial

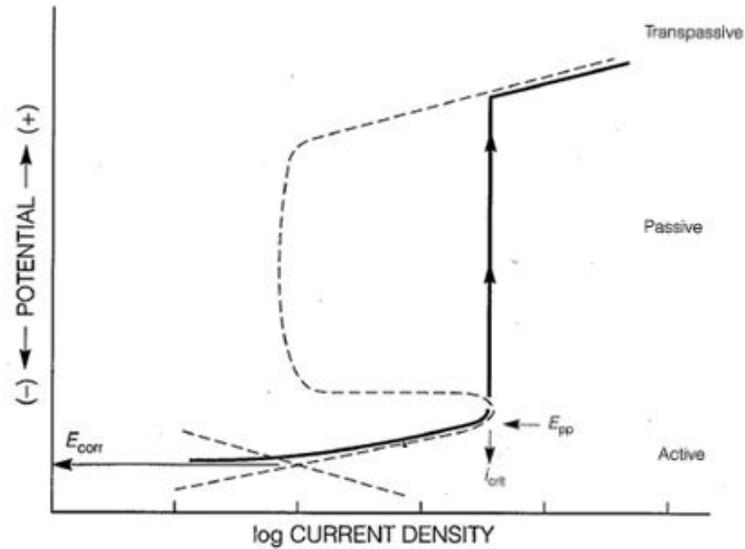


Figura 1.5 Curva galvanostática (continua), Potencioestática (punteada) ⁴

Los materiales que son menos nobles tienden a poseer una solubilidad mayor dentro del electrolito es decir, una mayor velocidad de corrosión.

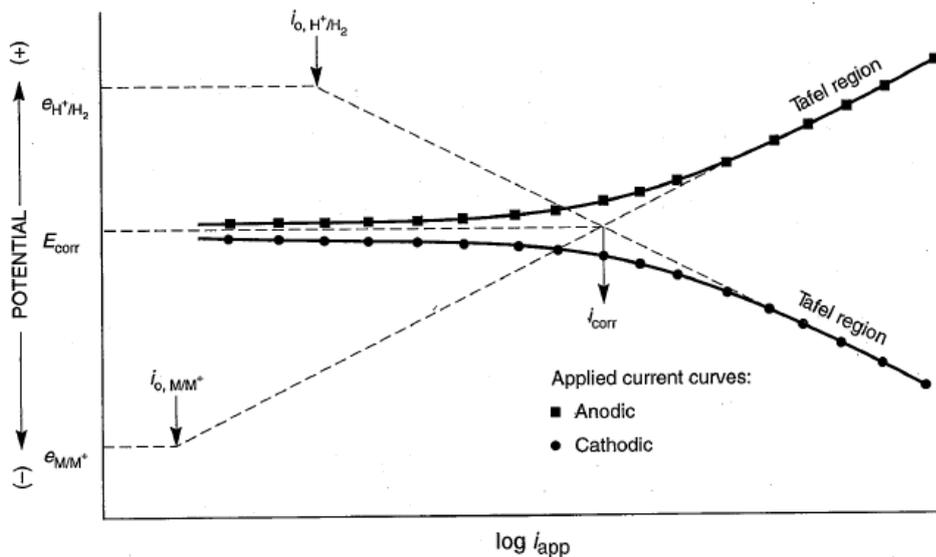


Figura 1.6 Curvas anódicas y catódicas

⁴ Jones Denny A.; "Principles and prevention of corrosion":Chapter 4, Figure 4.9: Polarization of an active-passive alloy with controlled (galvanostatic) current.

Las pendientes de las curvas anódica y catódicas nos dan un primer método para hallar las velocidades de corrosión, llamado extrapolación de Tafel. Las regiones de Tafel muestran una tendencia lineal que son extrapolada con el criterio de potencial mixto, donde el potencial de corrosión es una variable dependiente de los materiales involucrados en la reacción.

1.11 Resistencia a la polarización

El método de resistencia a la polarización es una técnica que provee información mucho más rápida del comportamiento del material cerca del potencial de corrosión E_{corr} , en esta prueba pequeñas diferencias de potencial son inducidos esperando una respuesta de corriente las cuales son registradas.

La resistencia a la polarización R_p es definida como la pendiente de la curva del potencial contra la corriente, cuando la corriente tiende a cero.

$$R_p = \left(\frac{\delta \Delta E}{\delta i} \right)_{i=0, \frac{dE}{dt} \rightarrow 0} \quad (11)$$

Donde:

R_p = Resistencia a la polarización

$\delta \Delta E$ = Diferencia de potencial aplicado

δi = Diferencia de corriente medido durante el experimento

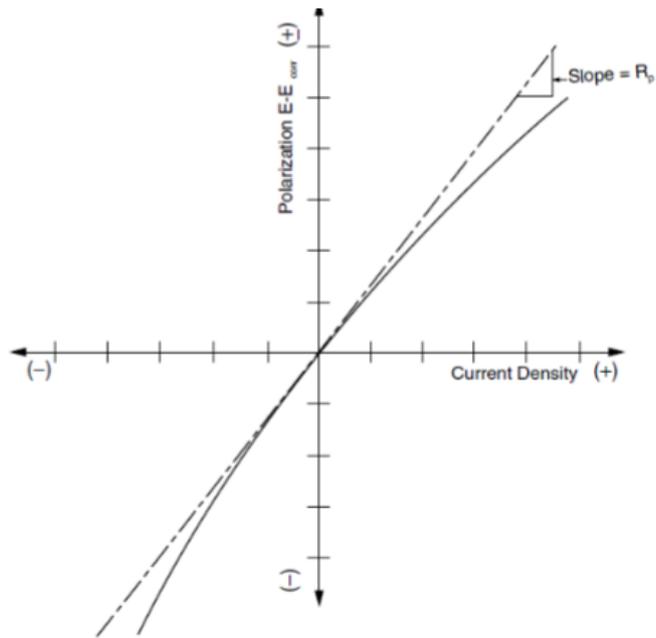


Figura 1.7 Ensayo característico de resistencia ⁵

Para el cálculo de la velocidad de corrosión mediante este experimento requerimos relacionar la corriente de corrosión con las variables de pendiente e introducir una constante B propia del material llamada constante de Stern-Gary.⁽⁴⁾

$$B = \frac{babc}{2.303(ba + bc)} \quad (12)$$

Donde:

ba= Pendiente anódica de la región lineal en las curvas de Tafel.

bc= Pendiente catódica de la región lineal en las curvas de Tafel.

B= Constante de Stern-Gary

Para el caso de acero en estado activo y pasivo se tienen los siguientes valores de B:

⁵ ASTM. (1999). Standar Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements G59-974

Tabla 4 Valores de voltaje de la constante de Stern-Gary

E _{corr}	Acero	B
> -0.200 SCE	Pasivo	0.052 V
< -0.350 SCE	Activo	0.026 V

La corriente de corrosión puede ser calculada mediante la relación entre la resistencia de corrosión y la constante de Stern-Gary

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (13)$$

Para posteriormente ser utilizada en la ecuación (7) y (8) del cálculo de pérdida de masa o espesor.

Si el espacio entre el electrodo de referencia y la probeta es muy grande, los valores de resistencia a la polarización se verán afectados debido a una caída óhmica por resistencia del electrolito. Los valores pueden ser corregidos utilizando la siguiente relación:

$$R_p = R_a - rl \quad (14)$$

Donde:

R_a = La aparente resistencia a la polarización [*ohm cm*²],

r = Resistencia del electrolito [*ohm cm*],

l = La distancia entre el electrodo de referencia y la probeta [*cm*]

R_p = Verdadera resistencia a la polarización [*ohm cm*²]

CAPÍTULO 2

DISEÑO EXPERIMENTAL, ADQUISICIÓN DE DATOS PARA ENSAYOS DE CINÉTICA ELECTROQUÍMICA Y DISEÑO DE INTERFAZ.

En el presente capítulo se explican los diferentes métodos para la obtención de velocidades de corrosión. Los materiales por examinar han sido montados sobre resina en frío para su fácil manejo y disposición dentro de la celda electroquímica.

Posteriormente se explica el uso del potencilogalvanostato el cual inyecta una diferencia de potencial y corriente hacia los materiales de prueba perturbando su estado de equilibrio químico haciendo que se corroan. Las medidas de corriente-voltaje se miden con la ayuda de una tarjeta de adquisición de datos National Instruments y graficadas en LabView.

2.1 Equipos utilizados

Potencio-Galvanostato

Marca: Princeton Applied Research



Figura 2.1 Potencio-Galvanostato Modelo 362

- A:** Zona de control
- B:** Contador inicial y final de potencial
- C:** Botón para cambiar el modo de controlado por corriente a controlado por potencial.
- D:** Velocidad de muestreo.
- E:** Cambio del modo de visor, potencial o corriente.
- F:** Visor de corriente y potencial.
- G:** Rango de corriente.
- H:** Conexión para registro de potencial y corriente.
- I:** Botón de encendido/apagado de la celda.

Tarjeta de adquisición de datos

Marca: National Instruments

Model: Ni cDAQ-9172



Figura 2.2 Tarjeta de adquisición de datos NI cDAQ-9172

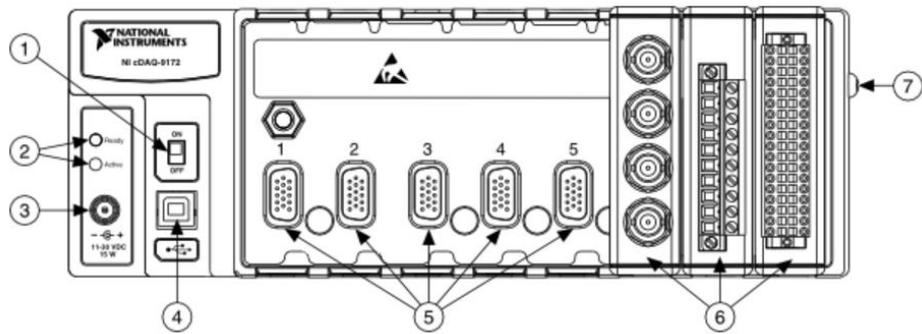


Figura 2.3 Diagrama de la tarjeta de adquisición de datos NI cDAQ-9172. ⁶

1. Interruptor de alimentación
2. LED Activo/Iniciar
3. Conector de alimentación
4. Conector USB
5. Ranuras de módulo
6. Módulos de la Serie C instalados
7. Tornillo de puesta a tierra del chasis



Figura 2.4 Módulo de Entrada de Corriente de la Serie C. ⁷

El módulo de entrada de corriente de la serie C, cuenta con 200 kS/s de transferencia de bits, y una resolución ± 20 mV. Este módulo es diseñado

⁶ National Instruments. (2012). Austin, Texas Sitio web:

<http://www.ni.com/documentation/en/compactdaq-chassis/latest/cdaq-9172/pinout/>

⁷ National Instruments. (2012). Austin, Texas Sitio web: <http://www.ni.com/es-cr/support/model.ni-9203.html>

específicamente para controlar y medir corriente con alta eficiencia ya que pueden configurarse los rangos de entrada e inclusive medir valores en negativo. Unos de los beneficios de usar este tipo de dispositivo es que incluye una doble barrera hacia tierra que lo aísla, esto le da una protección frente al ruido. Está diseñado para aplicaciones de control y monitoreo de alto rendimiento.



Figura 2.5 Módulo de Entrada de Voltaje de la Serie C⁸

El módulo de entrada de voltaje de la serie C, cuenta con 500 kS/s de transferencia de bits, y una resolución de ± 10 V. Este tipo de modulo es muy útil para el rango de medición que tenemos ya que de la misma manera puede leer exitosamente voltaje en negativo e incluye una protección de sobretensión que pueda ocasionar los canales adicionales.

2.2 Descripción de la celda galvánica y montaje de probetas.

Cabe destacar que estas probetas fueron realizadas de acero ASTM A36, ASTM A588 y ASTM A572 Gr50, sin embargo, este experimento permite obtener curvas potencioestáticas y galvanostáticas de cualquier otro material

⁸ National Instruments. (2012). Austin, Texas Sitio web: <http://www.ni.com/es-cr/support/model.ni-9201.ht>

dentro de un electrolito. Los materiales de prueba escogidos son aceros que debido a sus propiedades de resistencia a la corrosión fueron indicados para así poder comprobar la zona de pasividad. La figura 2.6 muestra la ubicación de electrodo de referencia y electrodo de prueba, que para evitar caídas óhmicas por resistencia del electrolito se colocaron a 2mm.



Figura 2.6 Esquema de una celda galvánica.

Para el montaje de la probeta se utilizó un polímero termoestable que con la ayuda de un agente catalizador permitió el endurecimiento en su interior y dejando expuesta una de las caras donde se colocó la muestra de acero para su estudio.



Figura 2.7 Elaboración de probetas

Se realizaron ensayos en tres diferentes aceros; para llevar un control estadístico de los datos obtenidos se montó un conjunto de probetas como lo muestra la tabla 5.

Tabla 5 Distribución de probetas para los diferentes ensayos.

Material Método	Potenciostático	Galvanostático	Resistencia a la polarización
A588	3 probetas	3 probetas	3 probetas
A572	3 probetas	3 probetas	3 probetas
A36	1 probeta	1 probeta	1 probeta

Para los cátodos se utilizaron barras de acero inoxidable AISI 304 siendo este un material de un potencial menos electronegativo que resulta en una reacción de reducción.



Figura 2.8 Varillas de Acero AISI 304

Tabla 6 Componentes de la celda electroquímica

Descripción	Material	Dimensiones
Cátodos	AISI 304	3/8"
Ánodos	ASTM 588 ASTM A572 Gr. 50	1cmx1cm
Electrodo de referencia	Hg/HgO	
Electrolito	NaCl	3.5% concentración

El material con designación ASTM A588 es un acero con alta resistencia mecánica utilizado en perfiles estructurales, construcción electrosoldada de puentes por su alta resistencia a la corrosión atmosférica; el material ASTM A572 es un acero estructural de alta resistencia utilizado para perfilería estructural, tablestacado y barras. La tabla 7 muestra los porcentajes de composición química para estos dos materiales.

Tabla 7 Componentes químicos de los materiales utilizados

Composición	ASTM A588	ASTM 572 Gr50
Carbono	0.19 max	0.23 max
Manganeso	0.80 max	1.35 max
Fósforo	0.04 max	0.04 max
Azufre	0.05 max	0.05 max
Silicio	0.30	...
Níquel	0.40 max	...
Cromo	0.40	...
Molibdeno
Cobre	0.25	...
Vanadio	0.25	...
Columbio

Los datos obtenidos reflejan la perturbación del material mediante inyección de corriente que es proveída por el Potencio-Galvanostato; esta corriente fluye del ánodo al cátodo lo cual provoca la formación de un par galvánico; con el tiempo ánodo y cátodo se polarizan positiva y negativamente.

Para la obtención de la velocidad de corrosión del material de prueba se utilizan dos criterios de evaluación:

- 1) Extrapolación de Tafel
- 2) Resistencia a la polarización

Para poder extraer información de corriente y potencial es indispensable emplear curvas potencioestáticas y Galvanostáticas; para ello contamos con la

ayuda del potenciogalvanostato el cual nos suministra la diferencia de voltaje y corriente requerido para el experimento. El procedimiento se lo detalla a continuación:

2.3 Procedimiento experimental para el montaje del electrodo de prueba.

Se preparó un recipiente con agua con NaCl a una concentración del 3.5% luego de ello se procedió al montaje de los cátodos y el electrodo de referencia a una distancia no mayor a 2mm para evitar caídas óhmicas. Con el equipo apagado se procedió a realizar las conexiones correspondientes: ⁽⁵⁾

- Cable verde se conectó al electrodo de trabajo.
- Cable rojo se conectó a los cátodos.
- Cable blanco al electrodo de referencia.
- Cable negro se conectó a un punto de tierra.

En la preparación del material se utilizó papel de lija hasta eliminar los rasguños profundos, se colocó el electrodo de trabajo en la celda y se procedió a sumergirlo en el electrolito. Se registró el potencial a 55 minutos luego de la inmersión.

2.4 Procedimiento para realizar ensayos potencioestáticos.

En el modo potencioestático se colocó el botón "Mode" liberado para que sea controlado por potencial, los demás botones de control estaban liberados.

El contador inicial se colocó en E_{corr} , es decir a la lectura registrada después de 55min de inmersión y el contador final hasta un potencial de +1,60V SCE.

El "Scan Rate" se colocó a 0,1mV/sec. Se prendió el equipo y preparó la lectura de datos en la interfaz, se encendió la celda y finalmente se presionó el botón "Run" para dar inicio a la prueba. Los datos se dibujaron en una escala semilogarítmica donde la ordenada es el potencial y la abscisa la densidad de corriente.

2.5 Procedimiento para realizar ensayos galvanostáticos. ⁽⁶⁾

Del mismo modo, para el modo Galvanostático el botón "Mode" se mantuvo presionado para mantener la corriente controlada; el contador inicial se colocó a 50mV por encima de E_{corr} ; la velocidad de registro se colocó a 0.1mV/sec; en el modo de corriente controlada los botones del rango sirven de multiplicador para el nivel de corriente que se aplicará al electrodo de trabajo.

Si se desea aplicar una corriente de $100\mu A$, se coloca el rango de corriente en $100\mu A$ y el potencial inicial en +1.000. Se prendió el equipo y preparó la lectura de datos en la interfaz, se registraron los datos de potencial y densidad de corriente y se lo graficó en escala semilogarítmica.

2.6 Procedimiento para realizar ensayos de resistencia a la polarización.

Para las pruebas de resistencia a la polarización se colocó el contador inicial a un potencial a 30mV más negativo ($E_{inicial} = -470$ mV) que el registrado a 55min después de la inmersión ($E_{corr} = -440$ mV). Una vez preparada la celda se estableció la velocidad de registro a 0.2mV/sec.

Finalmente, se halló el valor experimental de resistencia a la polarización R_p se obtuvo como la pendiente de la curva en $i = 0$.

2.7 Selección del sistema de adquisición de datos

Para alcanzar la implementación del experimento de cinética electroquímica el primer paso supone la selección de un sistema de adquisición de datos en donde se desarrollará la programación, control y combinación de los diferentes dispositivos necesarios para el proyecto. Dadas estas condiciones, se han definido dos sistemas de adquisición (DAT) que surgen como alternativas para cumplir con las funciones requeridas; dichas alternativas son:

- 1) Desarrollar el proyecto usando una tarjeta Arduino, con una resolución media y una velocidad de muestreo considerada media.
- 2) Desarrollar el proyecto con una tarjeta de adquisición de datos de mayor resolución de National Instruments.

Las tarjetas fueron escogidas de acuerdo con el análisis de las características y recomendaciones de proyectos similares que realizan este tipo de experimentos, comparándolas con los requerimientos mínimos de resolución y velocidad de adquisición del proyecto.

Se procedió a definir los criterios de mayor relevancia para el proyecto y la importancia que estos tienen (Tabla 8). Con estos datos, se realizó una matriz de decisión (Tabla 12) con el objetivo de definir la mejor alternativa.

Tabla 8 Importancia relativa entre las diferentes opciones

Respuestas	Valor
Significativamente más importante	1
Igualmente importante	0,5
Significativamente menos importante	0

Para realizar el cálculo de ponderaciones se utilizó la matriz de priorización herramienta que permitió seleccionar las opciones más significativas en la elaboración del proyecto, la importancia relativa entre las diferentes opciones indica de manera subjetiva el grado de jerarquía que tienen entre sí (Tabla 9). Los criterios de priorización que son de relevancia en la selección del equipo de adquisición de datos son:

1. Velocidad de muestreo
2. Facilidad de uso del sistema
3. Compatibilidad de software
4. Resolución del equipo de adquisición
5. Precio

Tabla 9 Matriz de priorización

	Velocidad	Facilidad de uso	Resolución	Precio	Suma	%
Velocidad		1	0.5	1	3.5	35
Facilidad de Uso	0		0	0.5	1	10
Compatibilidad	0	0.5	0	0.5	1	10
Resolución	0.5	1		1	3.5	35
Precio	0	0.5	0		1	10
					10	

Una vez realizada la matriz de priorización podemos identificar los pesos de cada criterio que son de importancia para la correcta selección de la tarjeta de adquisición de datos. En la tabla 10 se muestra en porcentaje que se usarán en la matriz de decisión.

Tabla 10 Matriz de ponderación de los criterios para la selección

Criterio	Ponderación [%]
Velocidad de muestreo.	35
Facilidad de uso del Sistema	10
compatibilidad	10
Resolución del equipo de adquisición.	35
Precio	10

Para el desarrollo de la matriz de decisión, se estableció una escala del 1 al 5 para calificar de forma subjetiva a cada uno de los criterios, en donde el número 1 y el número 5 corresponden a la calificación más baja y a la calificación más alta respectivamente.

Tabla 11 Escalas de calificación

Criterio de calificación	Nota
Cumple con más de lo esperado	5
Cumple con lo esperado	4
Cumple regularmente	3
Cumple parcialmente	2
No cumple	1

Luego, se ponderó cada una de estas calificaciones y se las sumó, obteniendo así un puntaje total tabulado en la matriz de decisión, la misma muestra como mejor alternativa a la que posee el puntaje total más alto

Tabla 12 Matriz de decisión para la selección de la tarjeta de adquisición de datos.

Criterio para la selección	National instrumets		Arduino	
	Calificación	Calificación Ponderada	Calificación	Calificación Ponderada
1	4	1.4	4	1.4
2	5	0.5	3	0.3
3	5	0.5	3	0.3
4	4	1.4	5	1.75
5	5	0.5	3	0.3
Resultados	Total = 4.3		Total = 4.05	

Se observa que la mejor opción es el uso la tarjeta de National Instrumets, cumple con las características necesarias para realizar este tipo de experimentos con un excelente resultado además de que brinda muchas facilidades para la programación y su compatibilidad con la programación requerida para la conversión de la señal analógica-digital.

2.8 Descripción del código para la conversión analógico-digital.

Del mismo modo para la elaboración del código se plantearon dos opciones en las que se basaría todo el lenguaje de programación necesario para la elaboración del programa que servirá de interfaz entre el usuario y el equipo. Los lenguajes actualmente utilizados en el ámbito académico como profesional son los siguientes:

- 1) LabVIEW
- 2) Python (Python Software Foundation)

La metodología de selección de la mejor alternativa para el lenguaje de programación utilizado se realizará de igual manera que para la selección de la DAT utilizando la matriz de selección, la matriz de priorización y la matriz de ponderación de datos.

Los criterios que se considerarán relevantes para la matriz de priorización se detallan a continuación además seguirá utilizando la tabla 8 para detallar la importancia relativa entre las diferentes opciones seleccionadas.

- 1) Facilidad de compresión del lenguaje
- 2) Facultad de manejo de datos para el experimento realizado
- 3) Capacidad de obtener una interfaz gráfica de usuario (GUI) atractivo funcional y amigable.
- 4) Información en bibliotecas disponible.
- 5) Precio de adquisición.

Tabla 13 Matriz de priorización

	Lenguaje	Manejo de datos	GUI	Información	Precio	Suma	%
Lenguaje		0	0.5	0	0.5	1	10%
Manejo de datos	1		0.5	0.5	0.5	2.5	25%
GUI	0.5	0.5		0.5	0.5	2	20%
Información	1	0.5	0.5		0.5	2.5	25%
Precio	0.5	0.5	0.5	0.5		2	20%
						10	

Tabla 14 Matriz de ponderación de los criterios para la selección.

Criterio	Ponderación [%]
Comprensión del lenguaje	10
Manejo de datos	25
Interfaz gráfica de usuario	20
información de bibliotecas virtuales	25
Precio	20

Para la realización de la matriz de decisión se tomó como referencia la tabla 11 y 14 para evaluar el lenguaje de programación que se utilizará.

Tabla 15 Matriz de decisión para la selección del lenguaje de programación.

Criterio para la selección	LabVIEW		Python	
	Calificación	Calificación Ponderada	Calificación	Calificación Ponderada
1	5	0.5	3	0.3
2	4	1	5	1.25
3	3	0.6	4	0.8
4	5	1.25	4	1
5	5	1	2	0.4
Resultados	Total = 4.35		Total = 3.75	

Como podemos observar en base a la matriz de decisión se seleccionó como lenguaje de programación el utilizado por LabView.

La obtención de información recibida por la tarjeta es procesada y almacenada en matrices las cuales se utilizarán para los gráficos potencióstatos y galvanostatos.

2.9 Procedimiento para el montaje del sistema de adquisición de datos.

Para el correcto funcionamiento del sistema, se debe contar con el montaje previo de la celda de corrosión y la conexión que comunica el Potencio-Galvanostato con la misma. Existen cuatro conexiones de suma importancia como se muestra en la figura 2.9, del cable de poder a los cátodos de acero inoxidable, del cable de poder al electrodo de referencia, del cable de poder al electrodo de prueba o sacrificio y del cable de poder la conexión a tierra (se puede despreciar).

Del sistema de adquisición de datos salen cuatro cables de interconexiones; dos desde el módulo de entrada de voltaje de la serie C; positivo al electrodo de prueba y negativo al electrodo de referencia, los otros dos cables desde el módulo de entrada de corriente de la serie C a un cátodo de acero inoxidable (conexión en paralelo).

Finalmente, desde la matriz de adquisición de datos sale al puerto USB de la computadora y de la misma forma su cable para cargar su batería.

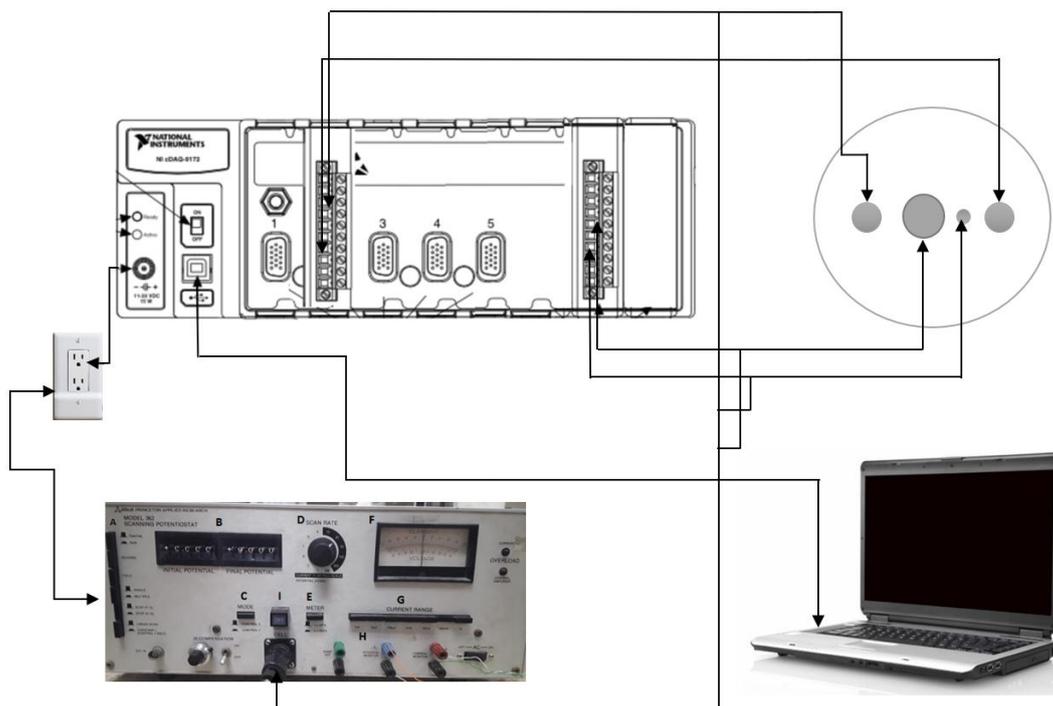


Figura 2.9 Esquema del montaje del sistema de adquisición de datos

2.10 Normas y estándares aplicables

- ASTM G 3 - 89. Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing.
- ASTM G 5 - 94. Standard Reference Test Method for making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic polarization Measurements.
- ASTM G 59 - 97. Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements.
- ASTM G 102 - 89. Standard Practice for Calculation of Corrosion rates and Related Information from Electrochemical Measurements.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y ANÁLISIS

En este capítulo se presenta el nuevo equipo que brindará servicios para la elaboración de pruebas electroquímicas de corrosión.



Figura 3.1 Equipo con el sistema de adquisición de datos integrado.

El equipo cuenta con una base modelo cDAQ-9172 que permitió medir distintas fuentes de señales tanto mecánicas como eléctricas, en el diseño en particular se usaron dos tarjetas; una para la medición de voltaje y otra para la medición de corriente.

La lectura de datos de la tarjeta fue programada por medio del software de LabVIEW (Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench) versión estudiantil, una plataforma que nos permite diseñar sistemas gráficos. Mediante este software se modeló las variables de entrada para obtener la gráfica deseada, logrando simplificar el análisis y control; una de las ventajas adicionales del programa LabVIEW es que permitió conectarse directamente a una aplicación de hojas de cálculos como lo es Microsoft

Excel. El diagrama de bloques que gobierna el sistema se muestra en la figura 3.2., como se puede observar existen dos graficas adicionales que nos ayudaron a monitorear los valores de respuesta de la celda de corrosión en función del tiempo y el programa finalmente cuenta con pestañas que se diferencian y permiten ubicar rápidamente la prueba que se va a realizar.

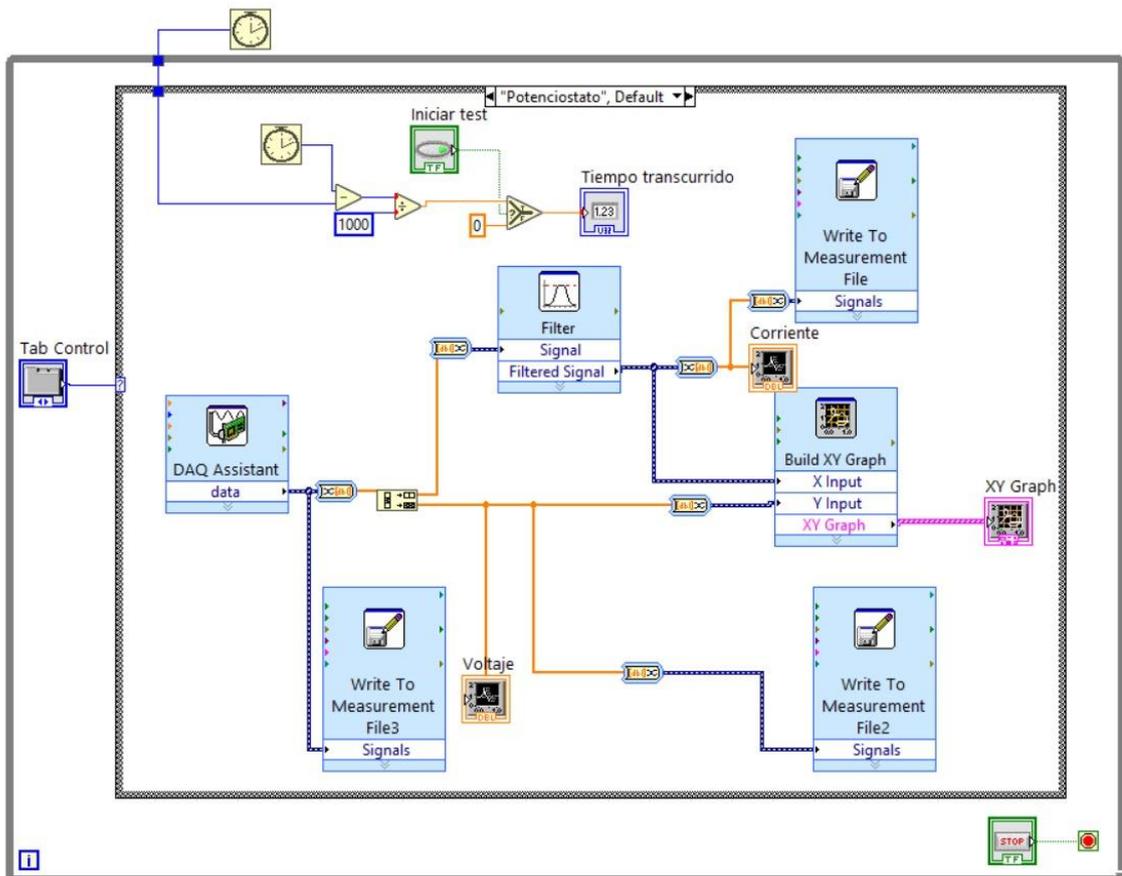


Figura 3.2 Diagrama de bloques del sistema de adquisición de datos en LabVIEW

Desde el inicio en la izquierda tenemos la señal de entrada conectada físicamente por un puerto USB a la tarjeta de recolección de datos (DAQ Assistant data), este se encuentra en un lazo cerrado donde tiene un comando para medir el tiempo total del experimento. A su vez este se divide por un segmento en un comando para medir el voltaje en función del tiempo y por el otro segmento en un filtro que mide la corriente para finalmente graficarla en función del tiempo. Estos dos caminos se terminan uniendo para obtener el control de variables deseados (voltaje y densidad de corriente).

La figura 3.3. muestra la plataforma final donde se escoge que tipo de experimento se va a realizar y se visualiza la gráfica de voltaje vs densidad de corriente en escala logarítmica, es importante mencionar que la gráfica que se requiera hacer no dependerá del software sino está directamente relacionado con el Potencio-Galvanostato y el rango que se defina para valores de entrada.

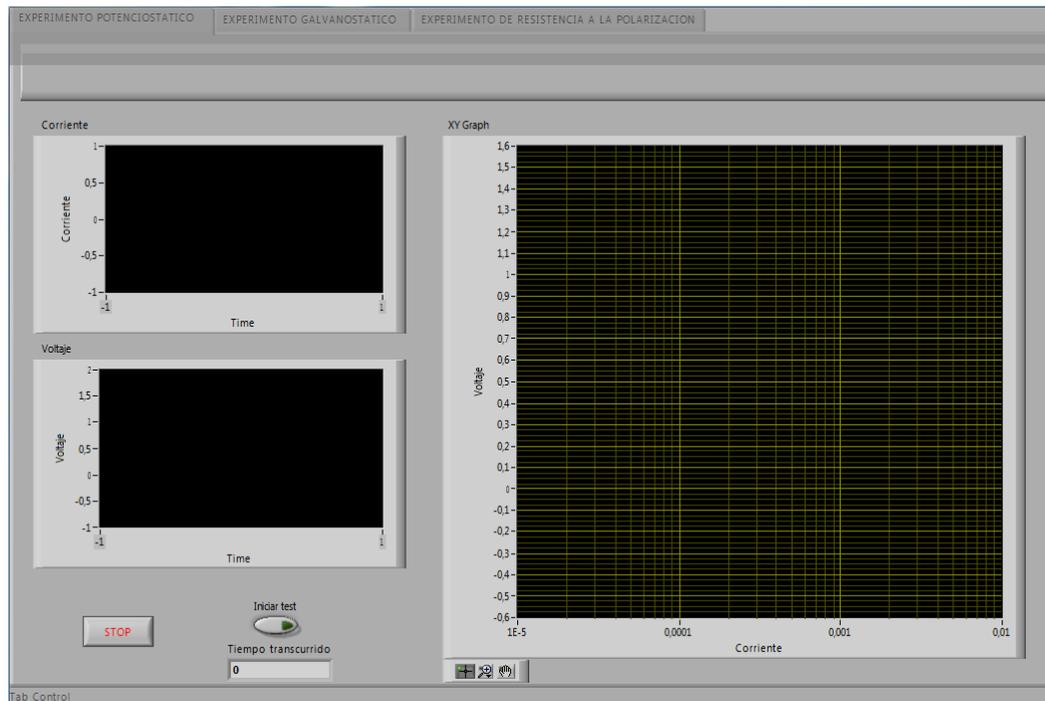


Figura 3.3 Plataforma de visualización de resultados

Finalmente, los resultados obtenidos en las diferentes pruebas electroquímicas de corrosión se lograron mediante 3 probetas que sirvieron de prueba para el correcto funcionamiento del equipo (acero A36) y 6 probetas de análisis de A588 y A572; las cuales fueron sometidas a un medio salino (1000 milímetros de agua en 3,5 gramos de sal).



Figura 3.4 Probetas experimentales desde izquierda a derecha, materiales: A36(prueba), A588 Probeta 1 y A572 Probeta 1

Se hizo el uso de 3 probetas por cada material para efectos de análisis estadístico, el cual se presenta en las figuras 3.5., 3.6. y 3.7 para el A588, se muestran las figuras 3.8., 3.9., y 3.10. para el A572.

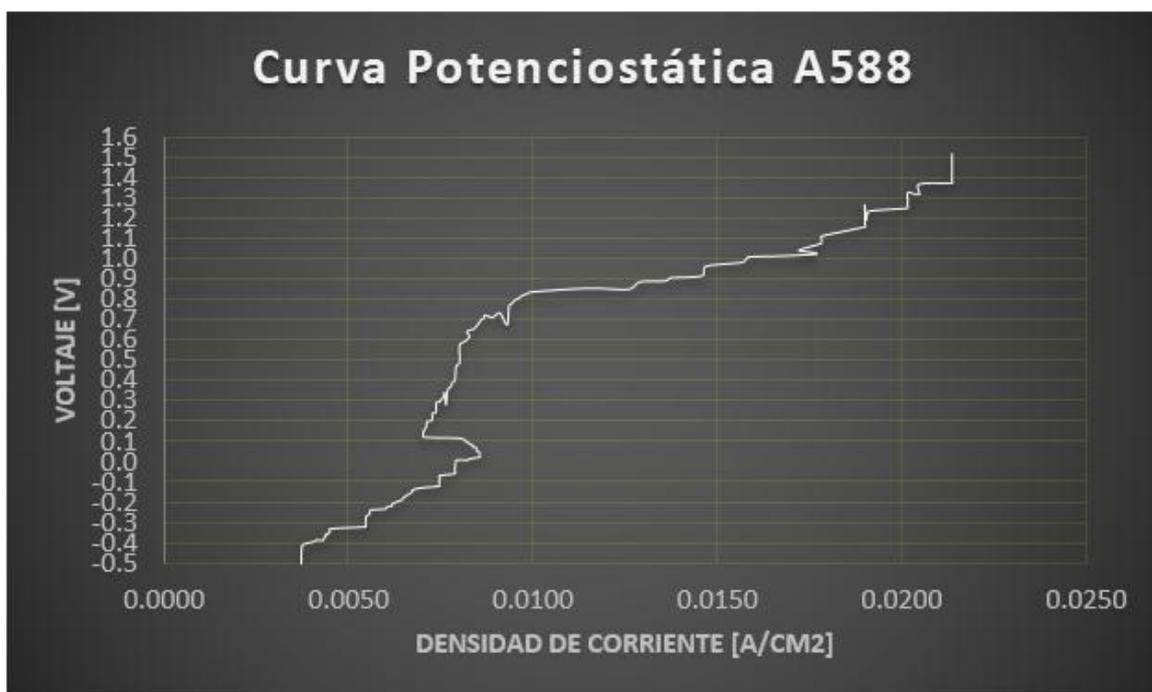


Figura 3.5 Curva Potenciostática de acero estructural A588 en medio salino.



Figura 3.6 Curva Galvanostática de acero estructural A588 en medio salino.

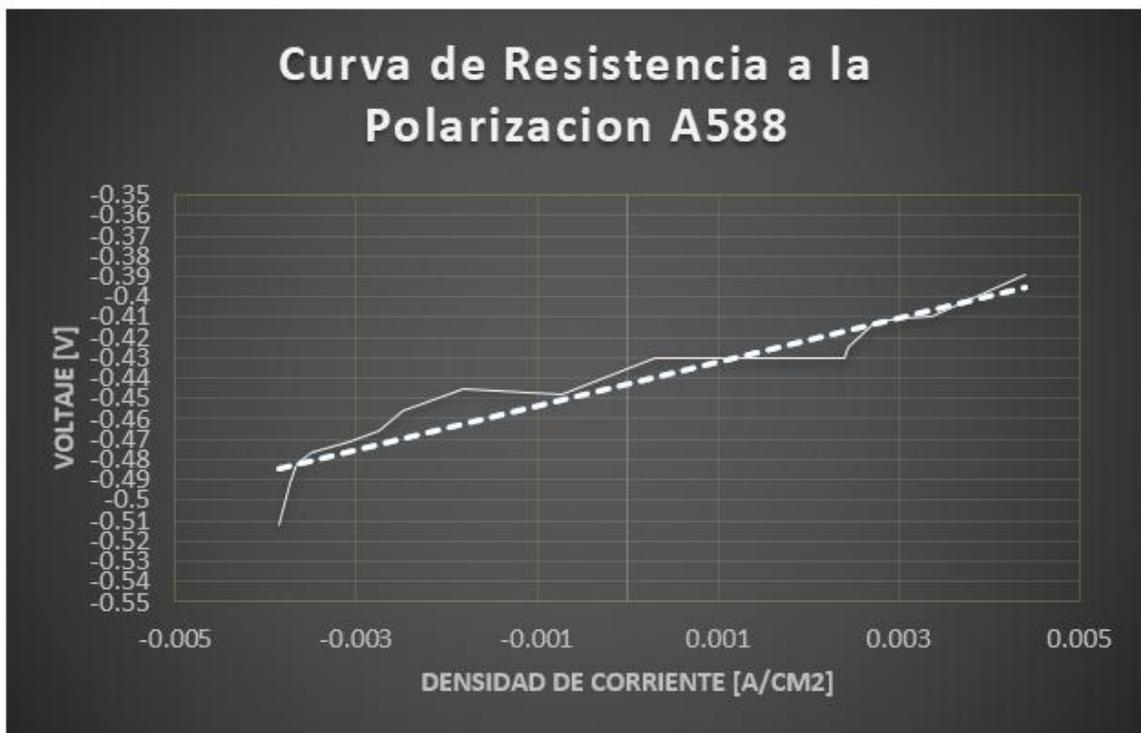


Figura 3.7 Curva de Resistencia a la Polarización de acero estructural A588 en medio salino.

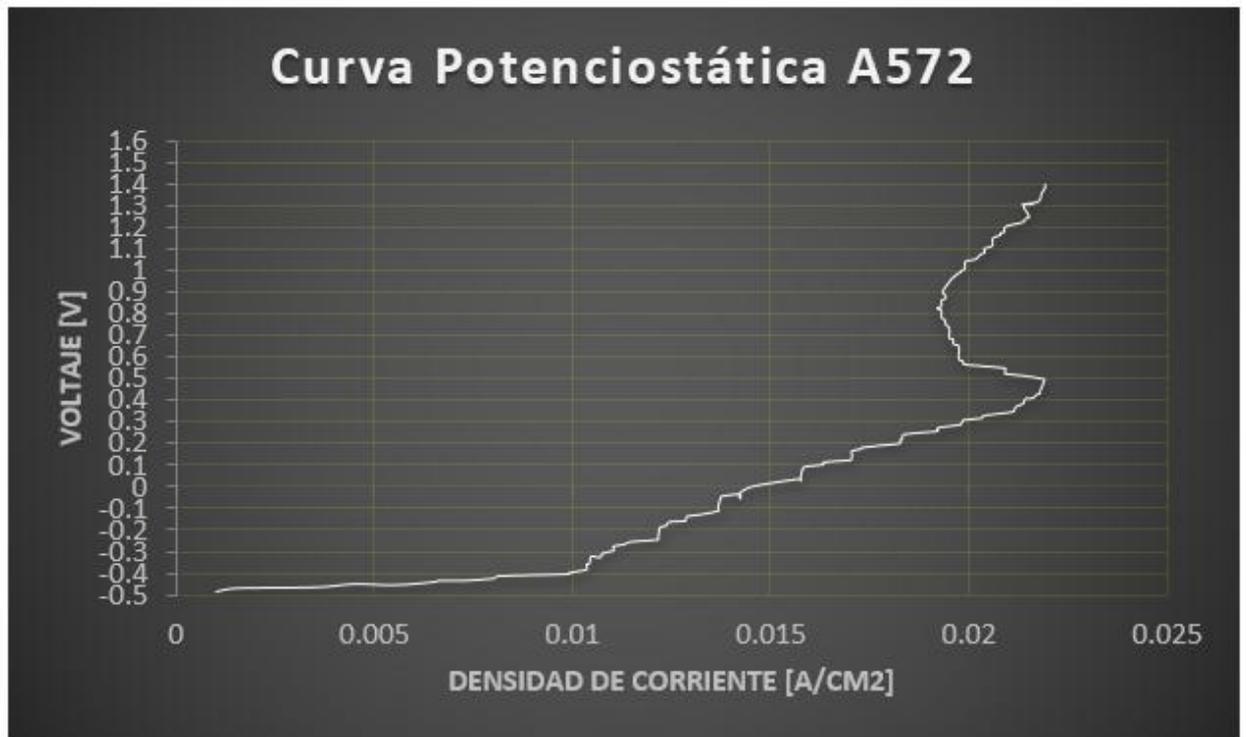


Figura 3.8 Curva Potenciostática de acero estructural A572 en medio salino.

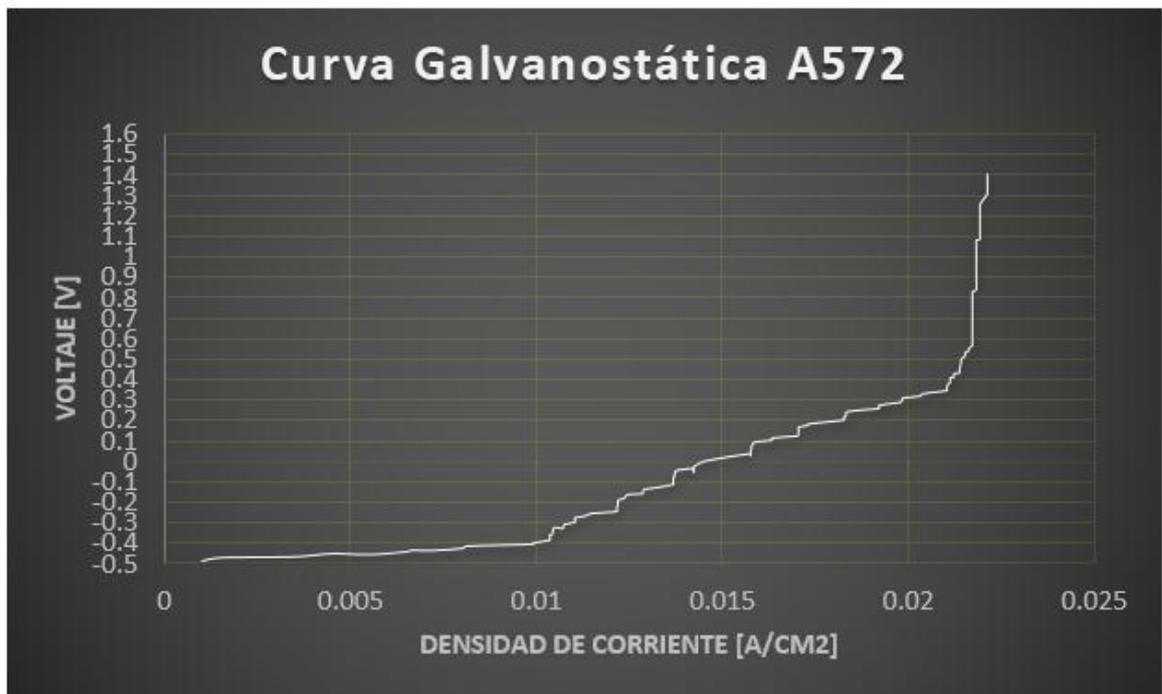


Figura 3.9 Curva Galvanostática de acero estructural A572 en medio salino.

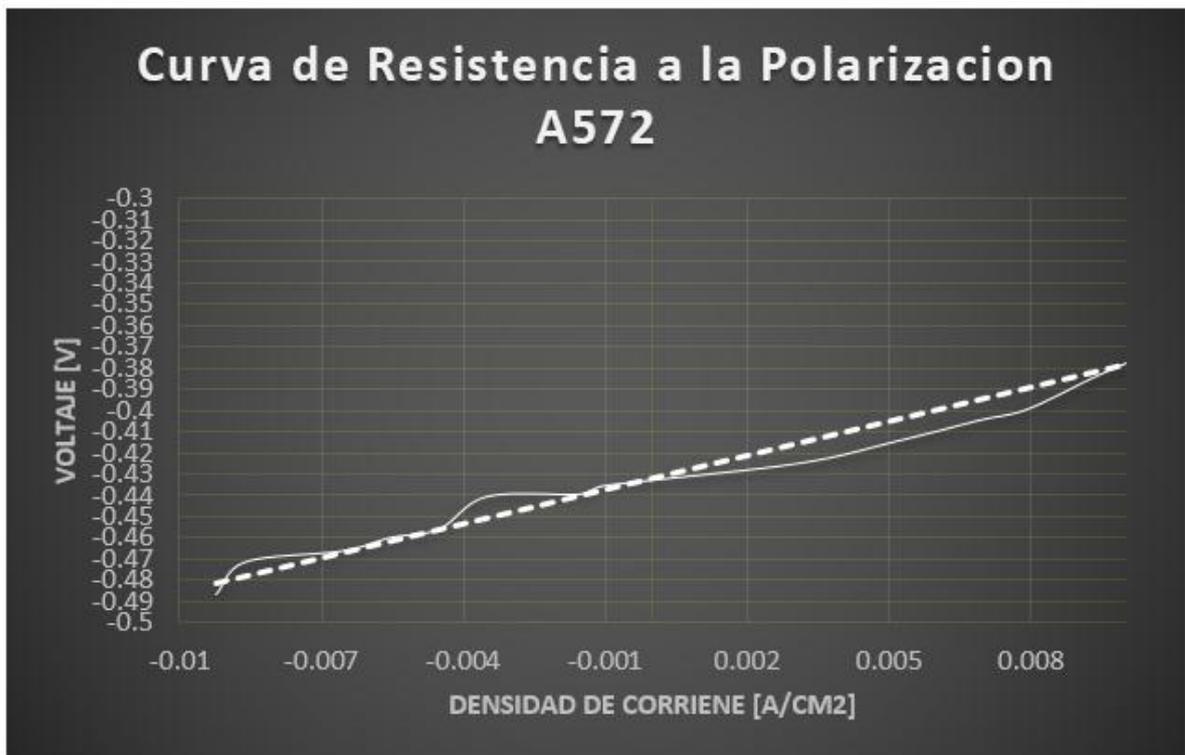


Figura 3.10 Curva de Resistencia a la Polarización de acero estructural A572 en medio salino.

Basado en las curvas estadísticas podemos notar que ambos materiales presentan zonas de pasivación; para el acero A588 comienza a partir de un voltaje de -0.1V y para el acero A572 en 0.5V lo que nos da como resultado que, al comparar los tipos de acero, el A588 es más resistente a este medio ya que se formó una capa de protección al voltaje especificado. Basados en la teoría finalmente se pudo comprobar experimentalmente como se muestra en la siguiente figura 3.11, las etapas del electrodo de prueba a lo largo del barrido de voltaje.

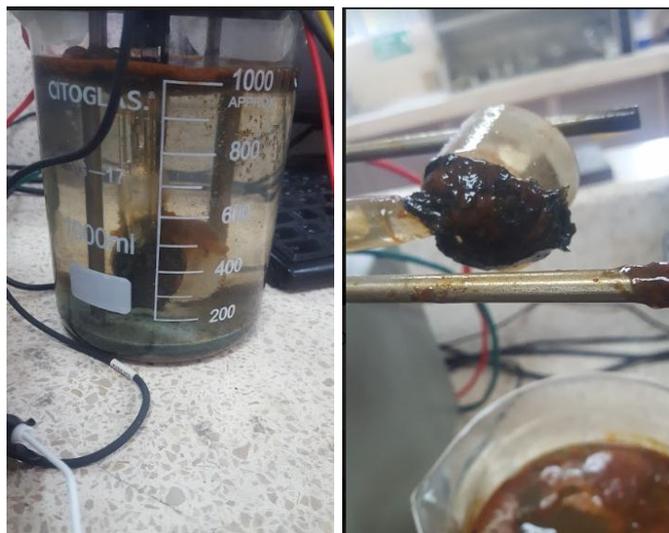


Figura 3.11 Capa de proteccion del metal a la exposicion.

Al realizar la comparación de curvas podemos notar que las curvas potencioestáticas fueron más confiables y nos mostraron más detalles de la probeta, nos indicó el comportamiento del material durante todo el barrido, mientras que las curvas galvanostáticas tuvieron un salto a medida que la corriente disminuía (zona de pasivación).

Con las curvas de resistencia a la polarización pudimos notar que el acero estructural de mayor resistencia en el medio salino fue el A588, siendo su velocidad de corrosión menor que la del acero A572.

Basado en las pruebas realizadas se pudo estimar la desviación estándar y media de las probetas ensayadas, como observamos en la tabla 16 la tasa de incremento de la corriente es mayor en los experimentos realizados con el acero estructural A572, así como la dispersión que existe en la medición del mismo; esto debido a la respuesta a la corrosión del material de prueba, es decir su comportamiento de en el electrolito que se encuentran.

Tabla 16. Desviación estándar y media para datos obtenidos.

		Potenciostática	Galvanostática	Rp
A572	Desviación estándar	0.48%	0.52%	0.73%
	Media	0.0166	0.0171	0.0015
A588	Desviación estándar	0.01%	0.50%	0.30%
	Media	0.0038	0.0093	0.0003

Análisis de Costos

En el proceso de montaje y diseño del sistema de adquisición de datos se realizó la estimación de costos por toda la infraestructura para realizar experimentos electroquímicos de corrosión como se muestra en la tabla 17. Al realizar el análisis podemos comprobar el valor es mínimo comparado a la adquisición de un nuevo equipo y rentable ya que un análisis de corrosión en el mercado dependiendo del material que se ponga a prueba puede salir excesivamente costoso que la maquina integrada como tal.

Tabla 17. Esquema de costos del proyecto

Descripción	Costo (\$)
Base de soporte NI cDAQ-9172	970.00
Módulo de Entrada de Corriente de la Serie C	650.00
Módulo de Entrada de Voltaje de la Serie C	500.00
Cableado y conexiones	10.00
Varillas de acero	15.00
Materiales de Prueba (a convenir)	2.00
Base de soporte para Celda de Corrosión	7.00
Electrodo de referencia	500.00
Total Proyecto	\$ 2,654.00

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se concluye lo siguiente:

1. El uso del Potencio-Galvanostato con el sistema de adquisición moderno integrado tiene como ventaja poder determinar la velocidad de corrosión de cualquier material, esto con ensayos de laboratorio se lo puede someter a cualquier medio deseado.
2. Las conexiones eléctricas del equipo son muy sencillas ya que solo se necesita tener ubicado los terminales positivos y negativos (ánodo y cátodo a la celda de corrosión) de manera correcta según el manual de este para poder iniciar con un rango de barrido, esto lo convierte en una herramienta que puede ser usada tanto para profesores como estudiantes.
3. El método para realizar los experimentos requiere de un electrodo de referencia que puede ser seleccionado de acuerdo al gusto del usuario, pero este servirá de base para el análisis de velocidad de corrosión que se realice.
4. Con la elaboración de dos circuitos se pudo demostrar que el Arduino como herramienta de medición de corriente es un método más complejo y engorroso ya que requiere de varios sensores adicionales que puedan medir corriente y aumentar la sensibilidad de este, esto debido a que la corriente de salida está en el orden de μA y en el mercado local no se importan dichos sensores por lo que hay que crear un circuito de amplificación con varias piezas adicionales.
5. Al comparar los dos circuitos tanto el del Arduino como el National Instrument se pudo observar que el error del Arduino es aproximadamente de un 35% más que el de National Instrument por lo que lo vuelve obsoleto y muy poco práctico para la aplicación que se requiere lograr.

6. Mediante la configuración del sistema de adquisición de datos y la revisión del equipo se puede elaborar un manual para el uso de este por lo que lo rehabilita para hacer prácticas de corrosión y aportar al futuro laboratorio de corrosión.
7. Como se demostró el método de resistencia a la polarización es el método más sencillo y fácil de encontrar la velocidad de corrosión de un material ya que solo se necesita conocer la pendiente que se obtiene en la curva.
8. La velocidad de corrosión encontrada en la probeta de A588 es mucho menor que la del acero estructural A572, por lo que para el medio evaluado (salino) la resistencia a corroerse del A588 será mucho mayor que la del acero A572. Esto se debe a que experimentalmente el acero A588 permanecerá mayor tiempo en la zona de pasivación que llega.

Se recomienda que:

1. Al usar el equipo verificar las conexiones en las entradas y salidas de la celda de corrosión ya que una holgura en el equipo le puede ocasionar un ruido considerable en la adquisición de datos y finalmente una curva con muchas distorsiones.
2. Realizar la compra de la tarjeta de adquisición de datos usada para la obtención de curvas, junto con la licencia de LabVIEW para el uso permanente del equipo.
3. Realizar los diferentes tipos de pruebas con variación del electrodo de referencia para poder realizar una medida estadística más precisa del material que está investigando.
4. Se recomienda la fabricación de una nueva celda galvánica que tenga disponible la función de burbujeo para disminuir el ruido debido al oxígeno disuelto.
5. Se considere el uso de un software que permita realizar una programación más sencilla para el manejo del interfaz compatible con LabView y el sistema control de la tarjeta.

6. Al momento de realizar el mantenimiento preventivo, se considere la adecuación de las salidas analógicas a digitales del Potencio-Galvanostato para poder realizar un control total directamente desde la computadora.
7. Para la construcción de la celda es importante considerar el material que se desea analizar ya que los cátodos deben ser más resistentes a la corrosión que el material de prueba, sin esto no será posible obtener una gráfica adecuada.
8. Si se desea mejorar el ruido de la gráfica se puede seleccionar una tarjeta DAQ que tenga mejor resolución y un rango más pequeño de medición; sobre todo en el rango de corriente, hay que considerar que las señales de respuesta de la celda están en el orden de los μA y mV .

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Arcentales, P., & Bonifaz, M. (2013). *Evaluación de hormigones mediante técnicas cinéticas electroquímicas para control de la corrosión*. Guayaquil.
- [2] Jones, D. (1992). *Principles and prevention of corrosion*. New Jersey: Pearson-Prentice Hall.
- [3] Ugaz, A. . (1988). Principios de las técnicas electroquímicas en el estudio de la corrosión. *Revista de química*, II, pp. 2-10
- [4] ASTM International. (1997). *G59- Standard test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements*.
- [5] Corte, D. (2010). *Obtención de Curvas Galvanostáticas y Ensayos de Resistencia a la Polarización en Varillas de Construcción ASTM A42 en Solución de Agua al 3,5% de Cloruro de Sodio*. Guayaquil.
- [6] ASTM International. (1999). *G5- Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements*.
- [7] Meas, Y. (1991). *Tres métodos para evaluar una velocidad de corrosión*.
- [8] Nace. (2002). *Nace Corrosion Engineer's Reference book*.
- [9] Nace International. (1999). *Standard Practice for Conventions Applicable to electrochemical measurements in corrosion testing*.
- [10] ASTM International. (1999). *G102- Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements*.

ANEXOS

ANEXO A

**Procedimiento para la obtención de curvas potencioestáticas,
galvanostáticas y de resistencia a la polarización utilizando
Potencio-Galvanostato modelo 362**



**ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y CIENCIAS DE
LA PRODUCCIÓN**



Nombre de la práctica	Obtención de curvas potencioestáticas, galvanostáticas y estimación de velocidad de corrosión mediante método de resistencia a la polarización utilizando Potencio-Galvanostato modelo 362	
MATERIA:		CÓDIGO
LABORATORIO:		

Objetivos

- Obtener curvas Potencioestáticas y galvanostáticas de materiales sometidos a ensayos de cinética.
- Obtener la resistencia a la polarización de materiales
- Determinar velocidad de corrosión de materiales mediante ecuación de Stern-Geary.

Normas aplicables

- ASTM G 3 - 89. Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing.
- ASTM G 5 - 94. Standard Reference Test Method for making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic polarization Measurements.
- ASTM G 59 - 97. Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements.
- ASTM G 102 - 89. Standard Practice for Calculation of Corrosion rates and Related Information from Electrochemical Measurements.



Marco teórico

Ley de Faraday

Las medidas de estimación para velocidades de corrosión tienen resultados directos en términos de la corriente de corrosión que pasa a través de la celda. Además, todas las conversiones de unidades ya sea en función de pérdida de masa o pérdida de espesor están basadas en la ley de Faraday, estos cálculos proveen información desde metales puros a aleaciones que son muy utilizadas en la actualidad. La ley de Faraday puede ser expresada tanto como la tasa con la cual el elemento pierde su masa como de su espesor. ⁽²⁾

$$r = \frac{i_{cor}a}{nF} \quad (1)$$

Donde:

CR = Masa perdida por unidad de área y unidad de tiempo. $\left[\frac{mm}{año}\right]$,

i_{cor} = Densidad de corriente $\left[\frac{\mu A}{cm^2}\right]$,

a = Peso atómico, $\left[\frac{g}{mol}\right]$

n = Valencia del elemento,

F = Constante de Faraday $\left[\frac{C}{equivalente}\right]$

La constante de Faraday en el sistema internacional es 96500 Coulombs/equivalente, sin embargo, para fines prácticos la Ley de Faraday se expresarán siguiendo las siguientes relaciones:



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y CIENCIAS DE
LA PRODUCCIÓN



$$CR = K_1 \frac{i_{cor}}{\rho} EW \quad (2)$$

$$MR = K_2 i_{cor} EW \quad (3)$$

Donde:

CR = Tasa de pérdida de espesor. $[\frac{mm}{año}]$,

MR = Tasa de pérdida de masa $[\frac{g}{m^2 d}]$,

ρ = Densidad del material. $[\frac{g}{cm^3}]$

EW = Peso equivalente

Las unidades de las respectivas variables dependerán de las unidades en las que se desea obtener las tasas expuestas, la tabla 2 muestra valores para ser usadas en la ecuación de Faraday.

Tabla 1 Unidades para ser utilizadas en la ley de Faraday.

Unidades tasa pérdida de espesor (CR)	i_{cor} Unidades	ρ Unidades	K_1	K_1 Unidades
mpy	$\mu A/cm^2$	g/cm^3	0.1288	$mpy g / \mu A cm$
mm/yr	A/m^2	kg/m^3	327.2	$mm kg / A m y$
mm/yr	$\mu A/cm^2$	g/cm^3	3.27×10^{-3}	$mm g / \mu A cm y$
Unidades tasa de pérdida de masa (MR)	i_{cor} Unidades	K_2	K_2 Unidades	
$g/m^2 d$	A/m^2	0.8953	g/Ad	
$mg/dm^2 (mdd)$	$\mu A/cm^2$	0.0895	$mg cm^2 / \mu A dm^2 d$	
$mg/dm^2 d (mdd)$	A/m^2	8.953×10^{-3}	$mg m^2 / A dm^2 d$	



Resistencia a la polarización

El método de resistencia a la polarización es una técnica que provee información mucho más rápida del comportamiento del material cerca del potencial de corrosión E_{corr} , en esta prueba pequeñas diferencias de potencial son inducidos en el material esperando una respuesta de corriente las cuales son registradas.

Para el cálculo de la velocidad de corrosión mediante este experimento requerimos relacionar la corriente de corrosión con las variables de pendiente e introducir una constante B propia del material llamada constante de Stern-Gary. ⁽⁴⁾

$$B = \frac{babc}{2.303(ba + bc)} \quad (12)$$

Donde:

ba= Pendiente anódica de la región linear en las curvas de Tafel.

bc= Pendiente catódica de la región linear en las curvas de Tafel.

B= Constante de Stern-Gary

Para el caso de acero en estado activo y pasivo se tienen los siguientes valores de B:



Tabla 2 Valores de voltaje de la constante de Stern-Gary

E_{corr}	Acero	B
> -0.200 SCE	Pasivo	0.052 V
< -0.350 SCE	Activo	0.026 V

La corriente de corrosión puede ser calculada mediante la relación entre la resistencia de corrosión y la constante de Stern-Gary

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (13)$$

Para posteriormente ser utilizada en la ecuación (7) u (8) del cálculo de pérdida de masa o espesor.

Equipos utilizados



Figura 1 Potencio-Galvanostato Modelo 362

- A:** Zona de control
- B:** Contador inicial y final de potencial
- C:** Botón para cambiar el modo de controlado por corriente a controlado por potencial.
- D:** Velocidad de muestreo.
- E:** Cambio del modo de visor, potencial o corriente.
- F:** Visor de corriente y potencial.
- G:** Rango de corriente.
- H:** Conexión para registro de potencial y corriente.
- I:** Botón de encendido/apagado de la celda.

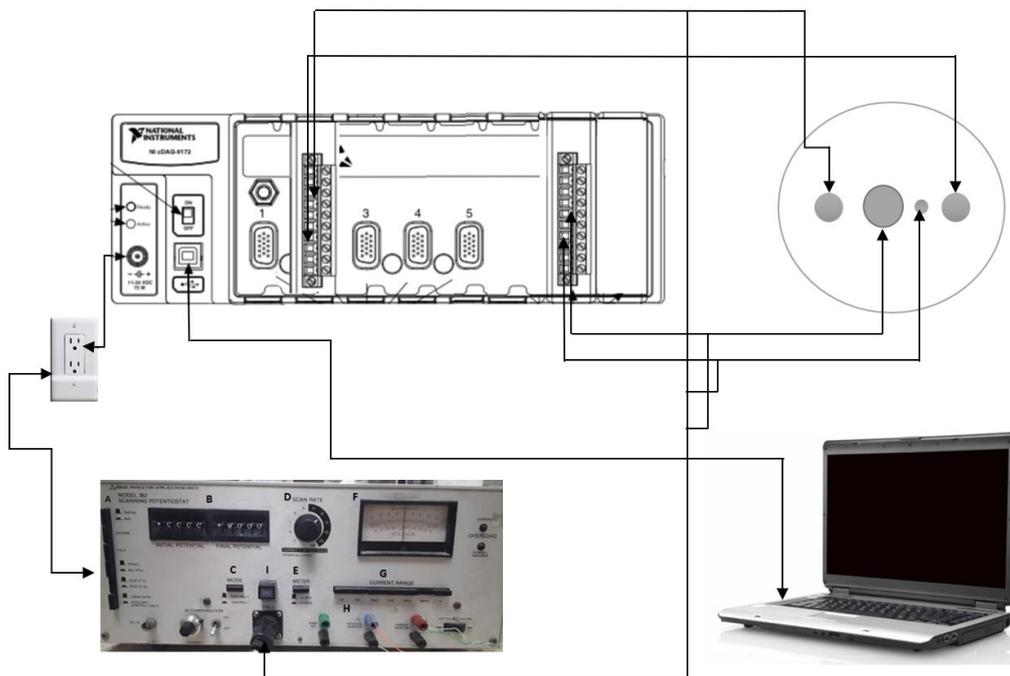


Figura 2 Detalle de conexiones entre celda galvánica y DAQ



Procedimiento experimental

- **Procedimiento experimental para el montaje del electrodo de prueba.**
 - Prepare en el recipiente la solución que va a actuar como electrolito en la celda.
 - Realice el montaje del electrodo de referencia, el electrodo de trabajo y los contraelectrodos en la celda galvánica.
 - Asegúrese que el equipo se encuentra apagado
 - Conecte los cables del potencióstato como corresponde:
 - Cable verde se conecta al electrodo de trabajo
 - Cable rojo se conecta a los contraelectrodos (cátodos).
 - Cable blanco al electrodo de referencia.
 - Cable negro se conecta a un punto de tierra.
 - Prepare el material con al menos 1 hora de anticipación, lije el material primero con papel lija 240SiC o similar y luego con 600SiC hasta que los rasguños profundos sean removidos.
 - Coloque el electrodo de trabajo en la celda y monte el electrodo de referencia a una distancia de alrededor de 2mm.
 - Registre el potencial natural después de 1h de inmersión.



- **Procedimiento para realizar ensayos potencioestáticos.**

- Para el modo potencioestático compruebe que el botón “MODE” se encuentra liberado para que trabaje por control E, los botones de control presionado y la celda apagada.
- Mueva el contador inicial a la medida del potencial de corrosión E_{corr} y el contador final hasta un potencial de +1.60V SCE.
- Gire la perilla de “Scan rate” hasta una velocidad de registro de 0.1mV/sec
- Los botones de la zona de control (hilera izquierda) deben estar liberados exceptuando el que indica “Stop at Ef”.
- Encienda la celda y presione el botón de “Run” para dar inicio a la prueba.
- Registre los datos continuamente en la pestaña de LabView del ensayo potencioestático.

- **Procedimiento para realizar ensayos galvanostáticos.**

- Para el modo Galvanostático compruebe que el botón “MODE” este liberado, esto indicará que está en corriente controlada, los botones de la celda deben permanecer apagados.
- Mueva el contador inicial lo más cercano a 50mV por encima de E_{corr} .
- Gire la perilla de “Scan rate” hasta una velocidad de registro de 0.1mV/sec
- En modo de corriente controlada los botones del rango de corriente sirven de multiplicador para el nivel de corriente que se aplicará al electrodo de trabajo. Si se desea aplicar una corriente de $100\mu A$, se coloca el rango de corriente en $100\mu A$ y el potencial inicial en +1.000.



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y CIENCIAS DE
LA PRODUCCIÓN



- Los botones de la zona de control (hilera izquierda) deben estar liberados exceptuando el que indica “Stop at Ef”.
 - Encienda la celda y presione el botón de “Run” para dar inicio a la prueba.
 - Registre los datos continuamente en la pestaña de LabView del ensayo Galvanostático.
- **Procedimiento para realizar ensayos de resistencia a la polarización.**
 - Asegúrese que el botón “MODE” esté liberado.
 - Mueva el contador inicial a un potencial 30mV más negativo que el registrado después de 1h de inmersión.
 - Encienda la celda presionando en el botón “off”
 - Un minuto después de aplicar este potencial comience un barrido de potencial a una velocidad de 0.2mV/sec.
 - Registre en la pestaña de Resistencia a la polarización de la ventana de LabView.
 - Determine la resistencia a la polarización R_p como la pendiente de la curva en $i = 0$.

Manejo de residuos de laboratorio

Para los electrolitos utilizados en los ensayos, se recomienda seguir los siguientes pasos para tener un correcto manejo de los desechos:

Soluciones solubles en agua

Enjuagar 3-4 veces con agua desionizada y luego deje la cristalería en un lugar alejado.



Ácidos fuertes

Bajo la campana extractora, enjuague cuidadosamente la cristalería con abundante agua de la llave, enjuague 3-4 veces con agua desionizada, luego ponga los cristales de distancia.

Ácidos débiles

Enjuagar 3-4 veces con agua desionizada antes de guardarlo.

Observaciones:

Conclusiones:

Preguntas:

- 1. Mencione otros tipos de métodos para hallar la corriente de corrosión**
- 2. Defina y realice un ejemplo del método de resistencia a la polarización**
- 3. ¿Qué tipo de corrosión existe dentro de la probeta?**
- 4. Mencione las diferencias entre el método potencioestático y galvanostático**

ANEXO B

Datos obtenidos de las mediciones experimentales.

Tabla 1. Datos obtenidos para el experimento Potenciostático
Corriente [mA] vs Voltaje [V]

I [mA]	Voltaje [V]	I [mA]	Voltaje [V]	I [mA]	Voltaje [V]
0.00150	-0.47139	0.01369	-0.08069	0.02139	0.38713
0.00350	-0.46625	0.01372	-0.07554	0.02144	0.40769
0.00451	-0.45082	0.01371	-0.06526	0.02164	0.41283
0.00552	-0.45596	0.01375	-0.05498		
0.00656	-0.44054	0.01376	-0.04470	0.02172	0.42826
0.00661	-0.43540	0.01421	-0.03442	0.02181	0.43340
0.00724	-0.43540	0.01424	-0.05498	0.02181	0.44368
0.00803	-0.42512	0.01423	-0.02928	0.02191	0.48995
0.00810	-0.41484	0.01454	0.00157	0.02191	0.50023
0.00992	-0.40456	0.01577	0.03755	0.02141	0.51565
0.00992	-0.39942	0.01577	0.02727	0.02092	0.52593
0.00991	-0.39942	0.01577	0.04269	0.02093	0.53107
0.01036	-0.38399	0.01578	0.05812	0.02093	0.54135
0.01036	-0.37371	0.01579	0.06840	0.02093	0.55163
0.01036	-0.36343	0.01580	0.07354	0.01999	0.56706
0.01036	-0.35829	0.01582	0.08382	0.01987	0.57220
0.01042	-0.35829	0.01588	0.09410	0.01987	0.58248
0.01044	-0.34287	0.01635	0.10438	0.01976	0.59276
0.01046	-0.33259	0.01635	0.11467	0.01976	0.62361
0.01048	-0.32230	0.01704	0.12495	0.01976	0.65445
0.01071	-0.32744	0.01705	0.13523	0.01962	0.66473
0.01073	-0.31202	0.01706	0.14551	0.01962	0.68530
0.01080	-0.30688	0.01706	0.14551	0.01952	0.69044
0.01104	-0.29660	0.01707	0.15065	0.01952	0.70586
0.01104	-0.28632	0.01706	0.16607	0.01952	0.73670
0.01104	-0.27604	0.01730	0.17636	0.01942	0.75727
0.01133	-0.26575	0.01730	0.18150	0.01942	0.77269
0.01146	-0.25547	0.01775	0.19178	0.01932	0.78811
0.01217	-0.24519	0.01828	0.20206	0.01932	0.81896
0.01216	-0.23491	0.01827	0.21748	0.01921	0.82924
0.01218	-0.22463	0.01829	0.21748	0.01932	0.83952
0.01218	-0.21949	0.01834	0.22262	0.01932	0.86522
0.01219	-0.20407	0.01837	0.24319	0.01942	0.87551
0.01219	-0.19892	0.01923	0.25861	0.01942	0.89093
0.01221	-0.18864	0.01923	0.26375	0.01935	0.90635
0.01238	-0.17836	0.01923	0.27403	0.01952	0.95262
0.01245	-0.16294	0.01981	0.28945	0.01962	0.97318
0.01286	-0.15780	0.01982	0.29459	0.01972	0.98860
0.01287	-0.14752	0.01986	0.30488	0.01982	0.99889
0.01289	-0.13723	0.01987	0.31002	0.01982	1.00403
0.01329	-0.12695	0.02036	0.32030	0.01992	1.01431
0.01369	-0.11153	0.02039	0.33058	0.01992	1.04515
0.01368	-0.10125	0.02105	0.34600	0.02014	1.05543



Tabla 2. Datos obtenidos para el experimento Galvanostático
Corriente [mA] vs Voltaje [V]

I [mA]	Voltaje [V]	I [mA]	Voltaje [V]	I [mA]	Voltaje [V]
0.00150	-0.47139	0.01287	-0.14752	0.01837	0.24319
0.00350	-0.46625	0.01289	-0.13723	0.01923	0.25861
0.00451	-0.45082	0.01329	-0.12695	0.01923	0.26375
0.00552	-0.45596	0.01369	-0.11153	0.01923	0.27403
0.00656	-0.44054	0.01368	-0.10125	0.01981	0.28945
0.00661	-0.43540	0.01369	-0.09611	0.01982	0.29459
0.00724	-0.43540	0.01369	-0.08069	0.01986	0.30488
0.00803	-0.42512	0.01372	-0.07554	0.01987	0.31002
0.00810	-0.41484	0.01371	-0.06526	0.02036	0.32030
0.00992	-0.40456	0.01375	-0.05498	0.02039	0.33058
0.00992	-0.39942	0.01376	-0.04470	0.02105	0.34600
0.00991	-0.39942	0.01421	-0.03442	0.02106	0.35114
0.01036	-0.38399	0.01424	-0.05498	0.02106	0.37171
0.01036	-0.37371	0.01423	-0.02928	0.02114	0.38713
0.01036	-0.36343	0.01454	0.00157	0.02114	0.40769
0.01036	-0.35829	0.01577	0.03755	0.02124	0.41283
0.01042	-0.35829	0.01577	0.02727	0.02124	0.42826
0.01044	-0.34287	0.01577	0.04269	0.02139	0.43340
0.01046	-0.33259	0.01578	0.05812	0.02139	0.44368
0.01048	-0.32230	0.01579	0.06840	0.02143	0.48995
0.01071	-0.32744	0.01580	0.07354	0.02144	0.50023
0.01073	-0.31202	0.01582	0.08382	0.02154	0.51565
0.01080	-0.30688	0.01588	0.09410	0.02154	0.52593
0.01104	-0.29660	0.01635	0.10438	0.02154	0.53107
0.01104	-0.28632	0.01635	0.11467	0.02164	0.54135
0.01104	-0.27604	0.01704	0.12495	0.02164	0.55163
0.01133	-0.26575	0.01705	0.13523	0.02174	0.56706
0.01146	-0.25547	0.01706	0.14551	0.02174	0.57220
0.01217	-0.24519	0.01706	0.14551	0.02174	0.58248
0.01216	-0.23491	0.01707	0.15065	0.02174	0.59276
0.01218	-0.22463	0.01706	0.16607	0.02174	0.62361
0.01218	-0.21949	0.01730	0.17636	0.02174	0.65445
0.01219	-0.20407	0.01730	0.18150	0.02174	0.66473
0.01219	-0.19892	0.01775	0.19178	0.02174	0.68530
0.01221	-0.18864	0.01828	0.20206	0.02174	0.69044
0.01238	-0.17836	0.01827	0.21748	0.02174	0.70586
0.01245	-0.16294	0.01829	0.21748	0.02174	0.73670

**Tabla 3. Datos obtenidos para el experimento de Resistencia a la Polarización
Corriente [mA] vs Voltaje [V]**

I [mA]	Voltaje [V]
-0.0092356	-0.486809
-0.0086057	-0.471387
-0.0065576	-0.466246
-0.0055194	-0.459824
-0.0045112	-0.455964
-0.0034998	-0.440542
-0.0014988	-0.439401
-0.000999	-0.435401