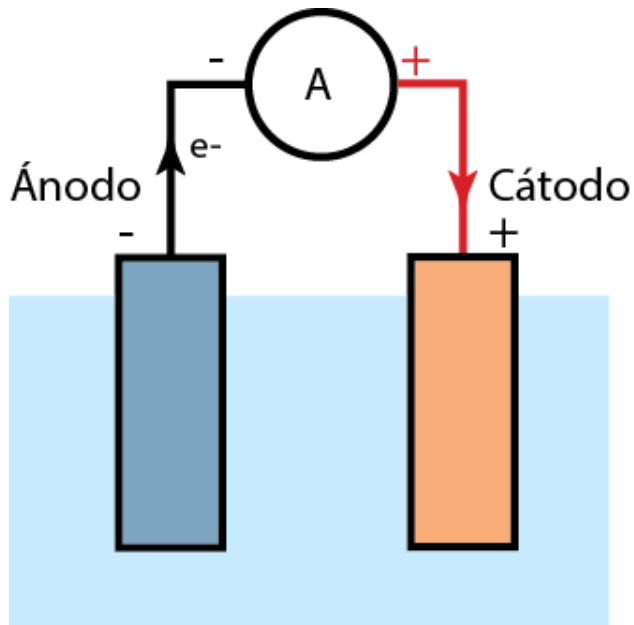


III. Corrosión y degradación



Fuente: elaboración propia.

Práctica 8. Fundamentos de corrosión

Medida de potenciales de corrosión

Introducción

El potencial a circuito abierto, potencial mixto o potencial de corrosión, E_{corr} , es el potencial de un material cuando está degradándose en un medio corrosivo e informa de la tendencia termodinámica a la corrosión. Valores elevados corresponden a metales nobles y valores bajos a metales activos. Sin embargo, no es posible medir la diferencia de potencial absoluta entre metal y solución. Por este motivo, se recurre al empleo de electrodos de referencia (Figura 46).



Figura 46. Electrodo de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl).
Fuente: Wikimedia Commons.

Objetivos

Medir potenciales de corrosión de distintos materiales metálicos en medio salino.

Parte experimental

Paso 1. Preparar 1L de disolución corrosiva: 20 g cloruro sódico, 0,5 g ferri-cianuro potásico, 5 mL solución alcohólica ya preparada (2 g/L fenolftaleína).

Paso 2. Lijar con papel P120 muestras de Cu, Fe, Zn, Al, Mg y latón.

Paso 3. En un vaso de precipitados de 250 mL con ~150 mL de disolución corrosiva enfrentar cada metal a un electrodo de referencia de Ag/AgCl (3M KCl, $E_{Ag/AgCl} = +0,210 \text{ V}_{ENH}$), conectando cada uno de ellos a uno de los bornes de un multímetro (borne negro-COM: electrodo de referencia, borne rojo-V: metal objeto de estudio) (Figura 47).

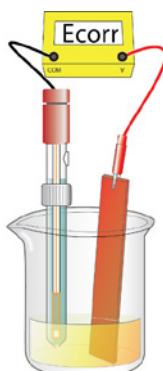


Figura 47. Montaje para medir E_{corr} . Fuente: elaboración propia.

Paso 4. Transcurridos unos 30 s, anotar el valor que muestra el multímetro y que corresponde a E_{corr} (en protocolos normalizados se requieren 30-60 min para que E_{corr} se estabilice).

$$\Delta V = E_{corr} - E_{ref} \xrightarrow{E_{ref}=0} \Delta V = E_{corr} \quad \text{Ecuación 6}$$

Informe

El informe final deberá incluir los siguientes apartados. Los porcentajes indican el peso en la calificación (la calidad tiene un peso de 10%).

Introducción (10%), Objetivos (5%) y Parte experimental (5%)

- Descripción breve de fundamentos teóricos, objetivos y metodología de la práctica.

Resultados y discusión

- Tabla con listado de los materiales estudiados ordenados desde el más noble al más activo, proporcionando también los valores de potencial referidos al electrodo normal de hidrógeno (ENH) y de calomelanos saturado (SCE). (30%).

- Diagrama de Pourbaix para cada metal en contacto con agua a 25 °C. Para cada metal, señalar en el diagrama la posición del punto medido sabiendo que el valor de pH de la disolución corrosiva es de 6,5. Indicar la reacción anódica y catódica. Nota: en el caso del latón utilizar el diagrama de Pourbaix del Cu. En esta cuestión no es necesario considerar la presencia cloruros. (30%).

Conclusiones/Bibliografía (10%)

Determinación de pares galvánicos

Introducción

La unión de metales con potenciales diferentes motiva la creación de pares galvánicos, donde el metal más activo funciona anódicamente y sufre corrosión y el más noble actúa catódicamente permaneciendo inalterado. Por ejemplo, si se introduce un par Cu-Zn en un electrolito, el Zn, al tener un potencial de reducción menor, se oxida, mientras que sobre el Cu se produce la reducción de cualquier sustancia oxidante que pueda captar los electrones que cede el Zn (Figura 48).

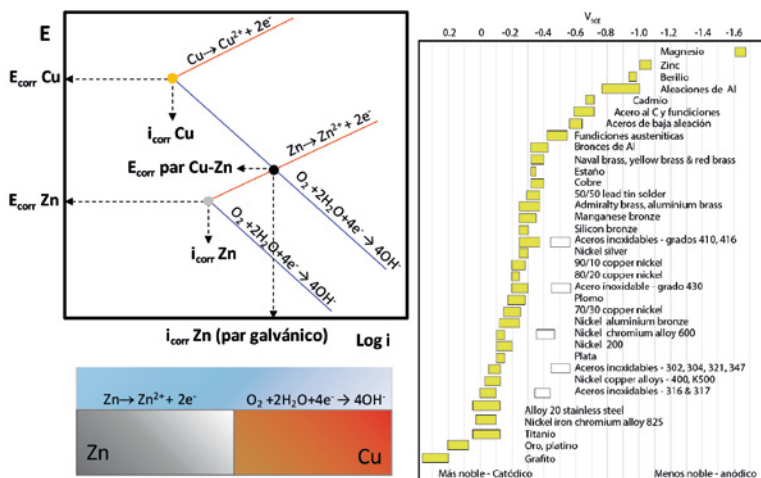


Figura 48. Diagrama de Evans y reacciones para el par Cu-Zn. Serie galvánica en agua de mar. Fuente: elaboración propia.

La diferencia de potencial entre los electrodos de una pila a circuito abierto, es decir cuando por la misma no circula corriente, se conoce como fuerza electromotriz (f.e.m.) y es una forma sencilla de evaluar el riesgo de corrosión galvánica. Valores superiores a 200 mV se consideran habitualmente inaceptables. La serie galvánica en agua de mar se usa frecuentemente para evaluar posibles pares galvánicos (Figura 48).

Objetivos

Comprobar el comportamiento anódico/catódico de los materiales que forman parte de distintos pares galvánicos y determinar la f.e.m.

Parte experimental

Paso 1. Lijar a P120 muestras de Cu, Fe, Zn, Al, Mg y latón. En un vaso de precipitados de 100 mL con ~50 mL de disolución corrosiva, introducir durante 1-2 min los siguientes pares galvánicos, determinando el cátodo y ánodo en cada caso (Figura 49):

Cu-Fe, Al-Fe, Mg-Fe, latón-Al, Cu-Zn, Al-Mg, latón-Fe, latón-Zn

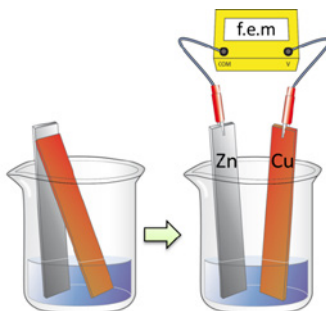
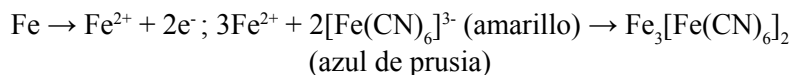


Figura 49. Par galvánico, circuito cerrado y circuito abierto.
Fuente: elaboración propia.

En función de su naturaleza electroquímica se producen las siguientes reacciones:

- Ánodo: $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$
- Cátodo: $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ ó $2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2$

La superficie catódica se determina por un aumento de la alcalinidad superficial o iones OH^- , lo que produce un viraje a rosa de la fenolftaleína presente en el electrolito. La reacción anódica únicamente se detecta en el caso de que sea el Fe el que tenga dicho comportamiento, de acuerdo con las siguientes reacciones:



Por lo que la superficie del hierro actuando anódicamente se colorea de azul.

Paso 2. Medir de la f.e.m. en circuito abierto (Figura 49). Para ello se utiliza un multímetro de manera análoga a como se hizo en el apartado anterior, conectando en este caso el elemento más o noble o cátodo al borne V y el más activo al borne COM.

$$\Delta V = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} = \text{f.e.m} \quad \text{Ecuación 7}$$

Informe

El informe final deberá incluir los siguientes apartados. Los porcentajes indican el peso en la calificación (la calidad tiene un peso de 10%).

Introducción (10%), Objetivos (5%) y Parte experimental (5%)

- Descripción breve de fundamentos teóricos, objetivos y metodología de la práctica.

Resultados y discusión (60%)

- Listado de los pares galvánicos estudiados, ordenados en orden decreciente de f.e.m., indicando ánodo, cátodo y reacciones que tienen lugar. Fotografías/esquemas de cada par.

Conclusiones/Bibliografía (10%)

Heterogeneidades en el material

Introducción

Las heterogeneidades intrínsecas de un material pueden dar lugar a la creación de zonas anódicas y catódicas y, por tanto, desencadenar fenómenos de corrosión:

- Fases de diferente composición, segregación
- Partículas superficiales contaminantes
- Anisotropía
- Límites de grano (Figura 50)
- Regiones deformadas (dislocaciones, maclas, etc.)
- Discontinuidades en películas protectoras

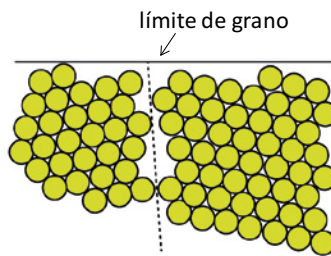


Figura 50. Esquema donde se observa la disposición menos compacta de los átomos. Fuente: elaboración propia.

Objetivos

Localizar zonas anódicas y catódicas motivadas por heterogeneidades del material.

Parte experimental

Para una serie de elementos de naturaleza diversa (clavos, escarpias, tuercas, etc.) utilizar el método químico indicado en el apartado anterior que determina los cambios de color de la fenolftaleína (viraje a rosa sobre la superficie del cátodo) y del ferricianuro (coloración azul sobre la superficie del ánodo, si esta es de hierro) para detectar las zonas anódicas y catódicas.

Para ello se procederá del siguiente modo:

- Paso 1. Rellenar una placa Petri con la disolución corrosiva que contiene fenolftaleína y ferricianuro.
- Paso 2. Introducir dos clavos, uno de ellos doblado por la mitad.
- Paso 3. Al cabo de un cierto tiempo (15-30 min), observar los cambios de color según el comportamiento anódico o catódico de cada zona.

Informe

El informe final deberá incluir los siguientes apartados. Los porcentajes indican el peso en la calificación (la calidad tiene un peso de 10%).

Introducción (10%), Objetivos (5%) y Parte experimental (5%)

- Descripción breve de fundamentos teóricos, objetivos y metodología de la práctica.

Resultados y discusión (60%)

- Fotografía/dibujo y justificación del fenómeno observado indicando las reacciones que tienen lugar.

Conclusiones/Bibliografía (10%)

Heterogeneidades en el medio

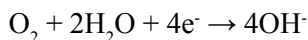
Introducción

Los cambios de composición del medio en contacto con el metal dan lugar a diferencias de potencial entre zonas diferentes del mismo, originando el funcionamiento de pilas y en consecuencia la existencia de fenómenos de

corrosión de naturaleza electroquímica. Los casos más frecuentes son pilas de aireación diferencial y pilas de concentración:

Pilas de aireación diferencial

En medios aireados la reacción catódica típica consiste en la reducción del oxígeno disuelto en el electrolito:



Si se aplica la ecuación de Nernst a dicha reacción para conocer el potencial de equilibrio redox al que tiene lugar, se obtiene la siguiente expresión:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{[\text{OH}^-]^4} \right) \quad \text{Ecuación 8}$$

Teniendo en cuenta el producto iónico del agua y el valor del potencial normal:

$$E = 1,241 + 0,015 \log P_{\text{O}_2} - 0,059 \text{pH} \quad \text{Ecuación 9}$$

De donde se deduce que el potencial es función de la presión parcial de oxígeno y del pH, por lo que la existencia de zonas con diferente aireación o con diferente pH ocasiona diferencias de potencial sobre un metal, originándose pilas de corrosión. Si el fenómeno es debido únicamente a la diferente presión parcial de oxígeno sobre distintas zonas de un mismo metal se denominan «pilas de aireación diferencial».

Pilas de concentración

En este caso, el fenómeno de corrosión está motivado por la diferente concentración del catión metálico sobre distintas zonas del metal. Por ejemplo, en el caso de una pila formada por dos semi-elementos, uno constituido por

una placa de Cu introducida en un electrolito que contiene iones Cu^{2+} a una concentración 1M y otro por otra placa de iguales dimensiones y composición que la anterior, introducida en una solución conteniendo iones Cu^{2+} con una concentración 0,01M, es decir, cien veces menor. Puesto que el potencial de un metal depende de la concentración de sus iones en contacto con él, los potenciales de ambas placas serán distintos, originándose entre ambas una diferencia de potencial que puede calcularse a partir de la ecuación de Nernst:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{2} \log [\text{Cu}^{2+}] \quad \text{Ecuación 10}$$

Sustituyendo en la expresión ambos valores de concentración, resultaría un potencial de 0,337 V y 0,277 V respectivamente. Lo que supone una diferencia de potencial teórica de 0,06 V.

Objetivos

Comprobar la actuación de pilas de aireación diferencial. Comprobar la actuación de pilas de concentración.

Parte experimental

Pila de aireación diferencial

Paso 1. Sobre Fe y Zn depositar una gota de la disolución corrosiva. Al cabo de 15-30 min, observar los cambios de color según el comportamiento anódico o catódico de cada zona.

Pila de concentración

Paso 1. Verter 50 mL de disoluciones 1M y 0,01M de CuSO_4 en dos vasos de precipitados. Introducir sendas placas de Cu.

Paso 2. Conectar los dos vasos de precipitados con un puente salino con solución de NaCl y extremos taponados con algodón (Figura 51).

Paso 3. Conectar ambas placas de Cu a los bornes de un multímetro y medir la diferencia de potencial que se registra.

$$\Delta V = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} \quad \text{Ecuación 11}$$

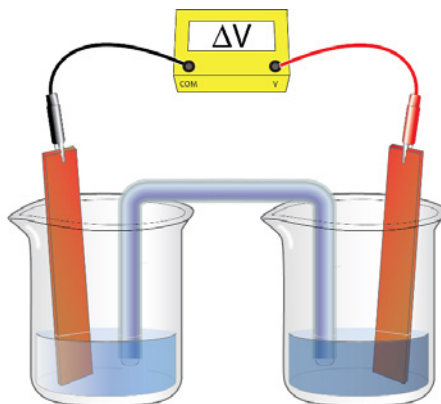


Figura 51. Montaje para evaluar pila de concentración.
Fuente: elaboración propia.

Informe

El informe final deberá incluir los siguientes apartados. Los porcentajes indican el peso en la calificación (la calidad tiene un peso de 10%).

Introducción (10%), Objetivos (5%) y Parte experimental (5%)

- Descripción breve de fundamentos teóricos, objetivos y metodología de la práctica.

Resultados y discusión (60%)

- Dibujos y explicación de los fenómenos observados indicando las reacciones que tienen lugar, así como el transporte de electrones e iones.

Conclusiones/Bibliografía (10%)

Práctica 9. Ensayos electroquímicos: resistencia de polarización y método Tafel

Introducción

La corrosión en presencia de agua o humedad se produce por procesos electroquímicos. La reacción redox que tiene lugar consta de dos semireacciones; la anódica en la que el metal se disuelve y la catódica en la que se captan los electrones procedentes de la reacción anódica (Figura 52).

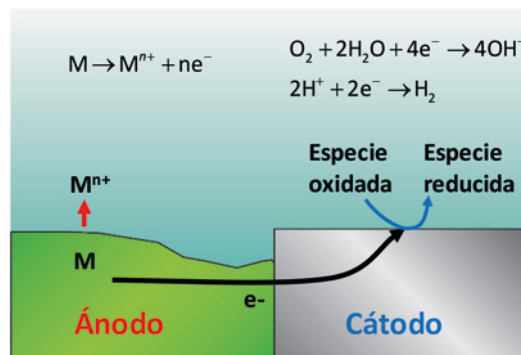


Figura 52. Esquema con las semi-reacciones de un proceso de corrosión electroquímica. Fuente: elaboración propia.

Estas dos semireacciones determinan un potencial de corrosión (E_{corr}) y una intensidad de corrosión (i_{corr}). La teoría cinética de la corrosión establece que las densidades de corriente de las dos semi-reacciones responden a las siguientes ecuaciones de tipo Arrhenius:

$$i_a = i_{corr} e^{\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right)} \quad \text{Ecuación 12}$$

$$i_c = -i_{corr} e^{\left(\frac{-\beta n F}{RT} \eta\right)} \quad \text{Ecuación 13}$$

donde T , temperatura; $R=8,314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; $F=96500 \text{ C/mol}$; n , n.º e^- intercambiados; α y β , coeficientes de caída de potencial; η , polarización aplicada ($\eta=E-E_{\text{corr}}$); i_a , i_c , i_{corr} , densidades de corriente anódica, catódica y de corrosión. Para la determinación de i_{corr} es necesario imponer al sistema una polarización con un potencióstato (Figura 53) y medir la corriente externa, que responde a la ecuación:

$$i_{\text{medida}} = i_a + i_c = i_{\text{corr}} \left[e^{\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta \right)} - e^{\left(\frac{-\beta n F}{RT} \eta \right)} \right] \quad \text{Ecuación 14}$$

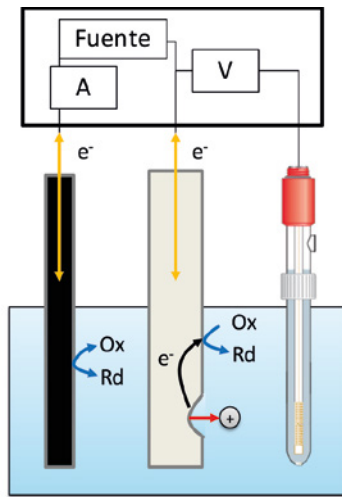


Figura 53. Esquema de la configuración celda-potenciostato para ensayos electroquímicos de corrosión (A: amperímetro, V: voltímetro, Ox: especie oxidada, Rd: especie reducida). Fuente: elaboración propia.

Se pueden utilizar distintos métodos para determinar i_{corr} (ej. resistencia de polarización y método de intersección) y a partir de ella calcular la velocidad de corrosión (v_{corr}) mediante la siguiente expresión basada en la ley de Faraday:

$$v_{\text{corr}} = 3272 \frac{i_{\text{corr}} M_a}{n \rho} \quad \text{Ecuación 15}$$

donde 3272 = factor de conversión de unidades, i_{corr} A/cm^2 y v_{corr} $\text{mm}/\text{año}$; M_a = masa atómica del metal que se corroe (g); n = número de electrones transferidos; ρ = densidad del material (g/cm^3).

Método de resistencia de polarización

La curva de polarización (E vs i) se aproxima a una recta en el entorno de E_{corr} , siendo la tangente en E_{corr} la resistencia de polarización (R_p) (Figura 54a). Este parámetro permite calcular i_{corr} de acuerdo con la ecuación de Stern-Geary:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad \text{Ecuación 16}$$

$$B = \text{constante de Stern-Geary: } B = \frac{\beta_a |\beta_c|}{2,3(\beta_a + |\beta_c|)} \quad \text{Ecuación 17}$$

β_a y β_c , conocidas como pendientes de Tafel, pueden obtenerse a partir de las pendientes de los tramos rectos de la curva de polarización obtenida en otro ensayo con un barrido de potencial más amplio:

$$\eta = \beta_a \log \left(\frac{i_a}{i_{corr}} \right); \eta = \beta_c \log \left(\frac{|i_c|}{i_{corr}} \right) \quad \text{Ecuación 18}$$

Método de intersección

Para polarizaciones suficientemente grandes, la curva de polarización responde a la ley de Tafel (Figura 54b). Cuando la polarización es nula se cumple $i_a = i_c = i_{corr}$ de modo que si se prolongan las rectas de Tafel hasta que corten a E_{corr} se puede establecer i_{corr} . Conviene tener en cuenta que no siempre es posible obtener las pendientes de Tafel para ambas ramas. Por ejemplo, debido a fenómenos de polarización de resistencia, resulta difícil obtener la pendiente de Tafel de la rama anódica en materiales pasivables. Asimismo, es frecuente no poder obtener la pendiente de Tafel en ramas catódicas con cuyo trazado depende de fenómenos de polarización de concentración.

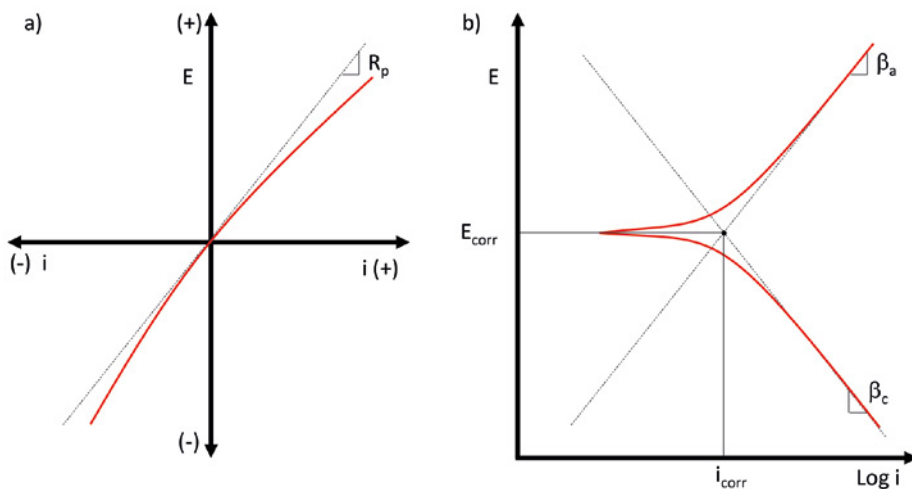


Figura 54. (a) Método de resistencia de polarización y (b) Método de intersección. Fuente: elaboración propia.

Objetivos

Familiarizarse con los métodos de resistencia de polarización y de intersección.

Parte experimental

Tabla 17. Material para el desarrollo de la Práctica 9

Software NOVA y tutorial

Fuente: elaboración propia.

Seguir las instrucciones recogidas en el tutorial disponible en el ordenador del laboratorio referidas al *software* NOVA (Tabla 17) y los dos siguientes métodos:

- *Método de resistencia de polarización*: se somete al material a una polarización de ± 30 mV con respecto al potencial a circuito abierto (OCP, *open circuit potential*) con una velocidad de barrido de 0.16 mV/s y se registra la gráfica E vs i tal y como indica la norma ASTM G59 (G59-23 2023). Asuma área de 1 cm².

- *Método de intersección*: se somete al material a una polarización de ± 200 mV con respecto a OCP con una velocidad de barrido de 0.16 mV/s y se registra la gráfica E vs $\log i$. Asuma densidad de 7.86 g/cm³, equivalente de 27.925 g/mol y área de 1 cm².

Informe

El informe final deberá incluir los siguientes apartados. El porcentaje indica el peso en la calificación de la práctica (la calidad del informe tiene un peso de 10%).

Introducción (10%), Objetivos (5%) y Parte experimental (5%)

- Descripción breve de fundamentos teóricos, objetivos y metodología de la práctica.

Resultados y discusión

Método de resistencia de polarización

1. Determinación gráfica de valores de R_p para los archivos indicados (10%).
2. Discusión de resultados a partir de una gráfica comparativa (10%).

Método de intersección

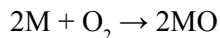
1. Determinación gráfica de potencial de corrosión (E_{corr}), densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) y pendientes de Tafel (β_a y β_c) para los archivos indicados (20%).
2. Discusión de resultados a partir de una gráfica comparativa (10%).
3. Tabla con valores de v_{corr} (mm año⁻¹ y mg cm⁻² d⁻¹) indicando los pasos realizados para la conversión de unidades (10%).

Conclusiones/Bibliografía (10%)

Práctica 10. Oxidación directa

Introducción

En fenómenos de corrosión a elevada temperatura lo más frecuente es que el metal se degrade por combinación con un gas agresivo (O_2 , SO_2 , CO_2 , etc.). Así, por ejemplo, en las industrias nuclear, energética, petroquímica y de procesamiento es habitual que en presencia de oxígeno se produzca la oxidación del metal por reacción química heterogénea directa:



A diferencia de los procesos de corrosión electroquímica, no existe un electrolito sobre la superficie del metal, por lo que el transporte de iones y electrones se produce directamente a través del óxido. Como consecuencia de ello, los óxidos con menor conductividad electrónica e iónica ofrecen una mayor capacidad protectora. Otros factores a tener en cuenta respecto al óxido son su adherencia al sustrato, grado de fragilidad/plasticidad y la regla empírica de Pilling-Bedworth. Esta última relaciona el volumen del óxido formado con el volumen de metal consumido ($R = V_{ox}/V_{met}$). De manera que, cuando $R < 1$ el óxido está sometido a tracción lateral, siendo poco protector debido a la formación de grietas y/o poros, mientras que cuando $R > 1$ se generan tensiones de compresión lateral y, por tanto, óxidos de carácter compacto y cubriente con unas previsible buenas propiedades protectoras.

La selección habitual de materiales en función de la temperatura es la siguiente:

- 500 °C: aceros de baja aleación (M_3O_4)
- 600 °C: aleaciones de titanio (TiO_2)
- 650 °C: aceros inoxidables ferríticos (Cr_2O_3)
- 850 °C: aleaciones Fe-Ni-Cr (Cr_2O_3)
- 950 °C: aleaciones Ni-Cr (Cr_2O_3)
- 1100 °C: aleaciones Ni-Cr-Al (Al_2O_3) y recubrimientos MCrAlY (M=Ni, Co Fe)
- $T > 1100$ °C: cerámicos o metales refractarios con recubrimientos

La cinética de procesos de oxidación puede evaluarse por múltiples técnicas, aunque los ensayos gravimétricos en los que se mide la cantidad de metal consumido son los más comunes. Las leyes cinéticas más habituales son las que se especifican en la Tabla 18.

Tabla 18. Leyes cinéticas más comunes en procesos de oxidación

Ley cinética	Expresión	Ejemplos
Lineal	$y = Kt + c$	Óxido no protector
Parabólica	$y^2 = Kt + c$	Oxidación controlada por la difusión en el óxido
Logarítmica	$y = KLnt + c$	Difusión en el óxido lenta

Fuente: elaboración propia.

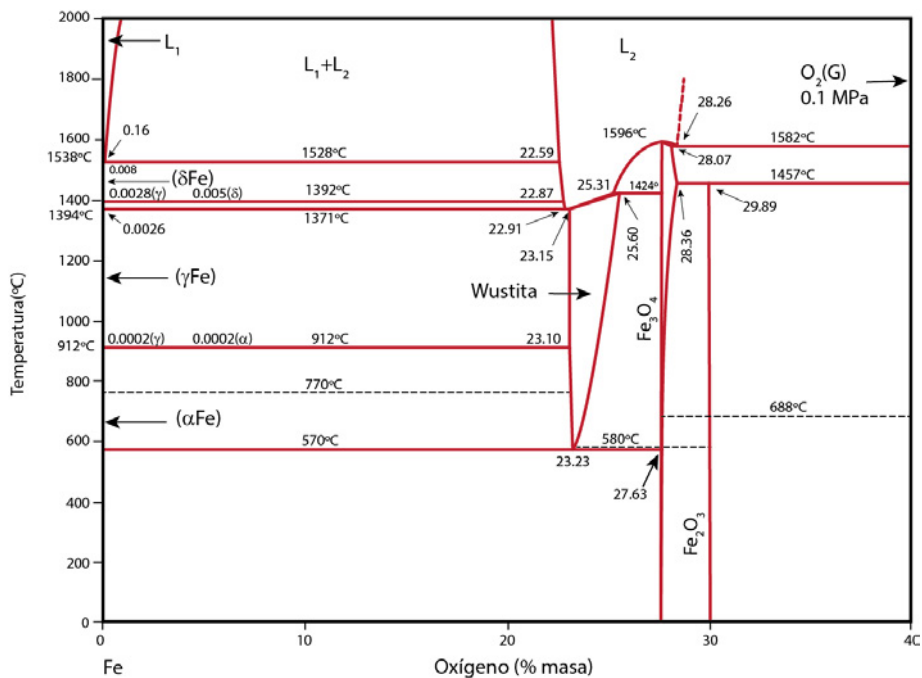


Figura 55. Diagrama Fe-O. Fuente: adaptado de Wriedt 1991.

En fenómenos de oxidación de metales con capacidad para adoptar diferentes valencias se desarrollan productos de oxidación con varias capas. En el caso particular del Fe, los óxidos que se forman son la wustita (FeO), la magnetita (Fe_3O_4) y la hematita (Fe_2O_3), los cuales se distribuyen en este orden desde el

sustrato hacia la intercara con el medio oxidante, tal y como es de esperar de acuerdo a los principios de Le Châtelier.

Los óxidos de Fe que se forman a una temperatura específica pueden predecirse con el diagrama Fe-O (Figura 55). Así, por ejemplo, no se recomienda utilizar aceros al carbono o de baja aleación a temperaturas superiores a 570 °C debido a que se forma la wustita de escaso carácter protector por su alto contenido en vacantes.

La Figura 56 muestra ejemplos de capas de óxido formadas en aceros al carbono sometidos a temperaturas inferiores y superiores a 570 °C, respectivamente. Es interesante destacar que en aquellos casos en los que se forma wustita esta suele descomponer parcialmente durante el enfriamiento, dando lugar a cristales de magnetita con formas cúbicas y en ocasiones partículas de Fe, aunque en estas micrografías no llegan a distinguirse.

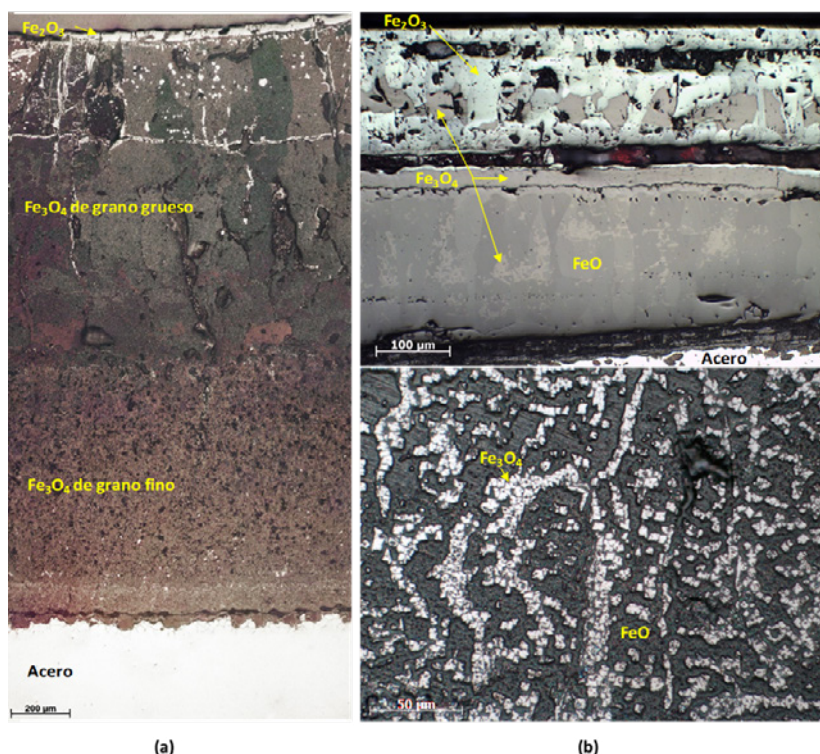


Figura 56. (a) Sección transversal de un acero SA 192 después de oxidarse a $T < 570^{\circ}\text{C}$ durante varias semanas; (b) vista general y detalle de la sección transversal de un acero al carbono ensayado 7 días a 750°C . Ataque con 1% HCl en etanol durante 10-30 s. Fuente: elaboración propia.

Objetivos

Estudiar la cinética de oxidación de un acero al carbono.

Parte experimental

Tabla 19. Material para el desarrollo de la Práctica 10

Probetas de acero al carbono
Papel de lija de grano P120
Hornos de mufla y ladrillos refractarios
Reactivos (HCl, Sb_2O_3 y SnCl_2) y material de decapado (pinzas y vasos de precipitados)

Fuente: elaboración propia.

Paso 1. Localizar el material necesario (Tabla 19) y desbastar todas las probetas con papel de lija P120 (lavado con agua y alcohol y secado con aire caliente). Pesar las probetas y medir su área. Adquirir fotografía representativa de una probeta antes del ensayo.

Paso 2. Introducir las probetas en un horno para los tiempos y temperaturas indicados por el profesorado (ej. 30, 60 y 90 min para 550 y 650 °C). Extraer, con enfriamiento al aire, las probetas a diferentes tiempos y adquirir fotografías.

Paso 3. Si fuera necesario, eliminar con ayuda de pinzas u otra herramienta punzante las capas de óxido que presentan escasa adherencia. Pesar las probetas tras varios intervalos de decapado de acuerdo con la norma ASTM G1 (G1-03 2017) (Anexo) (*esta operación se ha de realizar en vitrina*). En el caso del acero al carbono, el reactivo y tiempos de decapado a emplear son: 100 mL HCl + 2 g Sb_2O_3 + 5 g SnCl_2 (0, 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25 min).

Paso 4. Construir la gráfica de variación de masa en función del tiempo de ensayo.

Informe

El informe final deberá incluir los siguientes apartados. El porcentaje indica el peso en la calificación de la práctica (la calidad del informe tiene un peso de 10%).

Introducción (10%), Objetivos (5%) y Parte experimental (5%)

- Descripción breve de fundamentos teóricos, objetivos y metodología de la práctica.

Resultados y discusión

- Fotografías de las probetas antes y después de los ensayos realizados por todos los grupos (15%).
- Gráficas Δm (mg cm^{-2}) vs tiempo con los resultados obtenidos por todos los grupos (30%).
- Leyes cinéticas a cada temperatura (salvo que se indique lo contrario, utilizar una cinética de tipo parabólica) (15%).

Conclusiones/Bibliografía (10%)**Anexo. Decapado de muestras utilizadas en ensayos de corrosión**

La norma ASTM G1 describe varios procedimientos para eliminar productos de corrosión en materiales metálicos y así poder evaluar el alcance del proceso de corrosión. Los procedimientos pueden ser de tipo mecánico, químico o electrolítico, e idealmente no deberían afectar al sustrato. En el caso de procesos de decapado químico se recomienda eliminar previamente, mediante ultrasonidos o cepillado ligero, los productos poco adheridos. Asimismo, se recomienda llevar a cabo secuencias de decapado, obteniéndose gráficas como la que se muestra en la Figura 57, donde el punto B correspondería a la masa final de la muestra sin productos de corrosión.

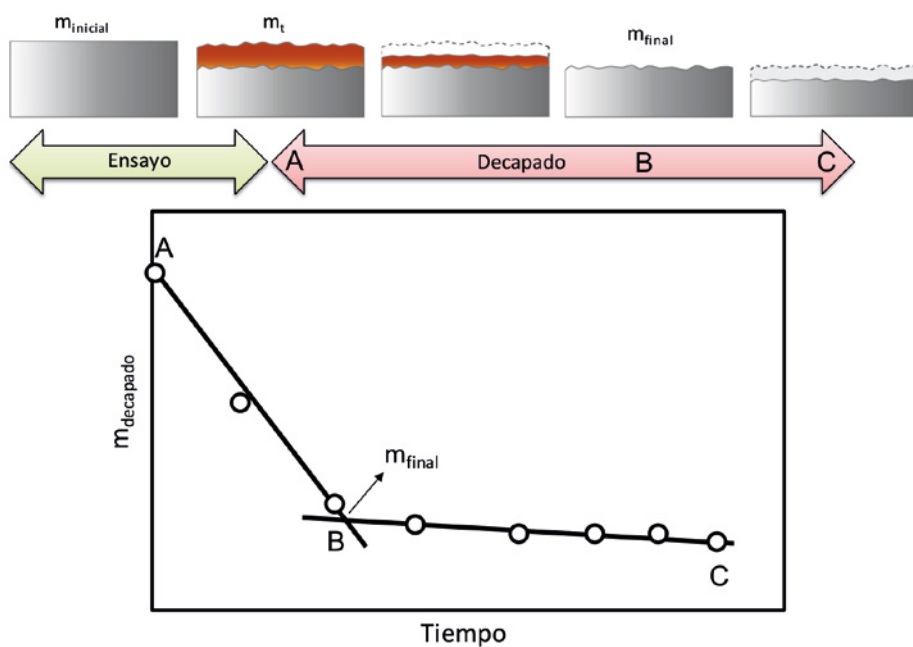


Figura 57. Masa de una probeta durante un proceso de decapado químico.
Fuente: elaboración propia.

Práctica 11. Corrosión por picadura

Introducción

La corrosión por picadura es una forma de corrosión altamente localizada en la que se forman pequeñas cavidades que penetran rápidamente hacia el interior del metal, permaneciendo el resto de la superficie prácticamente inalterada (Figura 58).

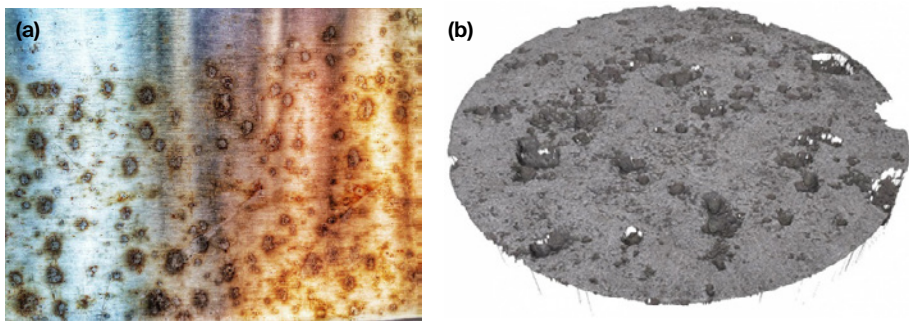


Figura 58. (a) Acero inoxidable (Fuente: PxHere) y (b) imagen 3D de aleación Al-Si-Cu con múltiples picaduras. Fuente: elaboración propia.

Es un tipo de ataque particularmente peligroso por varias razones:

- Es difícil de detectar; pérdida de masa pequeña, mayoría de superficie intacta y las picaduras suelen quedar ocultas debajo de productos de corrosión.
- Las picaduras pueden perforar el material dando lugar a fugas.
- Su ausencia a corto plazo no es garantía de inmunidad. Pueden formarse tras t largos.
- Las picaduras pueden desencadenar otro tipo de mecanismos de fallo del material (corrosión bajo tensión, fatiga, etc.).

Los materiales que forman capas pasivas, como el aluminio y los aceros inoxidables, son más susceptibles a este tipo de ataque, especialmente en presencia de iones cloruro (Cl^-). Existen múltiples ensayos que permiten evaluar

la resistencia a la corrosión por picadura de aceros inoxidables, siendo el ensayo en FeCl_3 uno de los más extendidos debido a su rapidez; los iones Fe^{3+} proporcionan un medio ácido y oxidante y, por tanto, altamente corrosivo, mientras que la alta concentración de Cl^- promueve la ruptura de la película pasiva de Cr_2O_3 .

Objetivos

Realizar el ensayo de corrosión por picadura según norma ASTM G48-método A.

Parte experimental

Tabla 20. Material para el desarrollo de la Práctica 11

Probetas de acero inoxidable AISI 304, papel de lija de grano P120, 1 vaso de precipitados de 250 mL, 1 columpio de vidrio y 1 matraz de 1L, FeCl_3

Fuente: elaboración propia.

Paso 1. Comprobar el material (Tabla 20) y preparar una disolución de 100 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 900 mL de agua destilada.

Paso 2. Desbastar las probetas con papel de lija de grano P120 (lavado con agua y alcohol y secado con aire caliente). Pesar las probetas y medir su área. Adquirir fotografía de la probeta antes del ensayo.

Paso 3. Colocar las probetas en soportes de vidrio y sumergir en la disolución de ataque a temperatura ambiente durante al menos 5 d (se requieren al menos 5 mL de disolución por cada cm^2). Cubrir con vidrio de reloj o *Parafilm* (Figura 59).

Paso 4. Extraer, lavar y pesar las probetas. Determinar la velocidad de corrosión.

$$v_{\text{corr}} \left(\text{mg cm}^{-2} \text{ d}^{-1} \right) = \frac{m_{\text{inicial}} - m_{\text{final}}}{A t} \quad \text{Ecuación 19}$$

Paso 5. Examen y evaluación de las muestras.

Basta con un examen visual a bajos aumentos (x20) y reproducción fotográfica de las superficies junto con la pérdida de masa de las muestras para caracterizar la resistencia a la corrosión por picadura. Según la norma ASTM G48, una pérdida de masa superior a 0.0001 g/cm^2 es indicativa de corrosión

por picadura. Un examen más detallado, según norma, consistiría en medir la máxima profundidad de picadura, la profundidad media de las picaduras y la densidad poblacional de las picaduras.



Figura 59. Montaje del ensayo de corrosión por picadura.
Fuente: elaboración propia.

Informe

El informe final deberá incluir los siguientes apartados. El porcentaje indica el peso en la calificación de la práctica (la calidad del informe tiene un peso de 10%).

Introducción (10%), Objetivos (5%) y Parte experimental (5%)

- Descripción breve de fundamentos teóricos, objetivos y metodología de la práctica.

Resultados y discusión

- Resultados obtenidos, incluyendo fotografías del montaje y de las piezas ensayadas (20%).
- Esquema del mecanismo de corrosión por picadura en aceros inoxidable junto con las reacciones principales que tienen lugar. Describir brevemente dicho mecanismo (40%).

Conclusiones/Bibliografía (10%)

Práctica 12. Corrosión en resquicio

Introducción

La corrosión en resquicio es una forma de corrosión localizada que se produce en espacios confinados o resquicios donde la falta de renovación del medio da lugar a la actuación de pilas de concentración.

Ejemplos de resquicios son los producidos debajo de depósitos (incluyendo productos de corrosión y recubrimientos protectores) y en zonas de contacto entre piezas tales como tuercas, remaches, juntas, uniones roscadas, etc. En la Figura 60 se muestra un ejemplo de corrosión tras ensayo con resquicio con pieza multidentada.

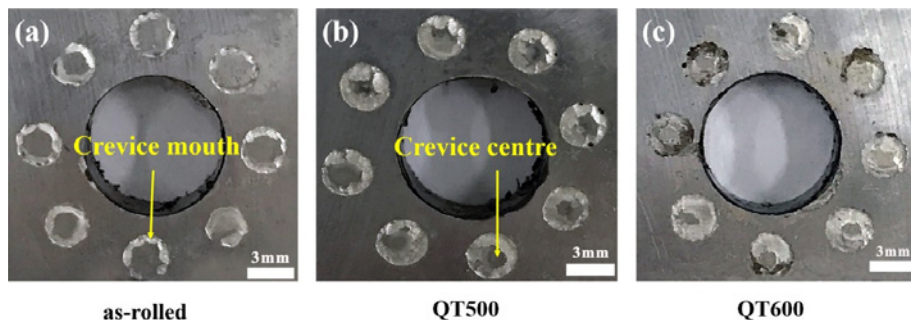


Figura 60. Corrosión en resquicio en acero inoxidable AISI 304 con diferentes tratamientos térmicos: (a) laminado, (b) temple y revenido 500 °C, (c) temple y revenido 600 °C (Hang 2023).

Los materiales que forman capas pasivas, como el aluminio y los aceros inoxidables, son más susceptibles a este tipo de ataque, especialmente en presencia de iones cloruro (Cl^-). La estrategia de prevención más común para este tipo de ataque consiste en cambios de diseño que minimicen la existencia de resquicios.

El ensayo más común para evaluar la corrosión en resquicio consiste en la inmersión de la pieza a evaluar en una solución ácida (pH 1.2) y altamente oxidante de cloruro férrico. Los resquicios se crean artificialmente mediante bloques de teflón simples o multidentados.

Objetivos

Realizar el ensayo de resistencia a la corrosión en resquicio de acuerdo con la norma ASTM G48-método B.

Parte experimental

Tabla 21. Material para el desarrollo de la Práctica 12

Probetas de acero inoxidable AISI 304
Papel de lija de grano P120
1 vaso de precipitados de 250 mL, 1 columpio de vidrio y 1 matraz de 1L
Gomas y teflón para resquicios
FeCl_3

Fuente: elaboración propia.

Paso 1. Comprobar el material (Tabla 21) y preparar una disolución de 100 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 900 mL de agua destilada. Desbastar con lija P120 (lavado con agua y alcohol y secado con aire caliente), pesar las probetas y medir su área. Adquirir fotografía.

Paso 2. Colocar las probetas con dos bloques de teflón y gomas (Figura 61) sobre soportes de vidrio y sumergir en la disolución de ataque a temperatura ambiente durante al menos 5 d ($> 5 \text{ mL/cm}^2$). Cubrir con vidrio de reloj o *Parafilm*.

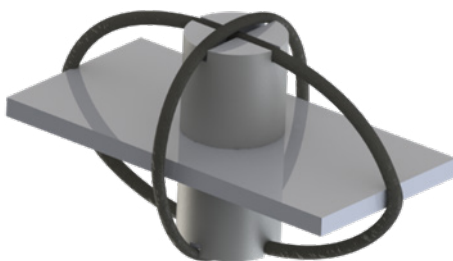


Figura 61. Montaje del ensayo de corrosión en resquicio.

Fuente: elaboración propia.

Paso 3. Extraer, lavar y pesar las probetas. Determinar la velocidad de corrosión.

Paso 4. Examen y evaluación de las muestras: basta con un examen visual a bajos aumentos (x20) y reproducción fotográfica de las superficies junto con

la pérdida de masa de las muestras para caracterizar la resistencia a la corrosión por resquicio. Según la norma ASTM G48, una pérdida de masa superior a 0.0001 g/cm^2 es indicativa de corrosión en resquicio. Un examen más detallado, según norma, consistiría en medir la profundidad del resquicio.

Informe

El informe final deberá incluir los siguientes apartados. El porcentaje indica el peso en la calificación de la práctica (la calidad del informe tiene un peso de 10%).

Introducción (10%), Objetivos (5%) y Parte experimental (5%)

- Descripción breve de fundamentos teóricos, objetivos y metodología de la práctica.

Resultados y discusión

- Resultados obtenidos, incluyendo fotografías del montaje y de las piezas ensayadas (20%).
- Esquema del mecanismo de corrosión en resquicio en aceros inoxidables junto con las reacciones principales que tienen lugar. Describir brevemente dicho mecanismo (30%).

Conclusiones/Bibliografía (10%)

Cuestiones (10%)

1. Para el acero inoxidable AISI 316 en agua sanitaria con 100 ppm Cl^- ¿cuál es la temperatura crítica aproximada para que ocurra la corrosión en resquicio? Citar correctamente la fuente consultada.

Práctica 13. Ensayos electroquímicos: polarización cíclica

Introducción

Existen múltiples opciones para evaluar la resistencia a la corrosión localizada de materiales pasivables, como ensayos potenciodinámicos, potencioestáticos, galvanostáticos y de ruido electroquímico. En la norma ASTM G61 se describe la polarización potenciodinámica cíclica en 3,5% NaCl como herramienta para evaluar la resistencia a la corrosión localizada de aleaciones base Fe, Ni o Co.

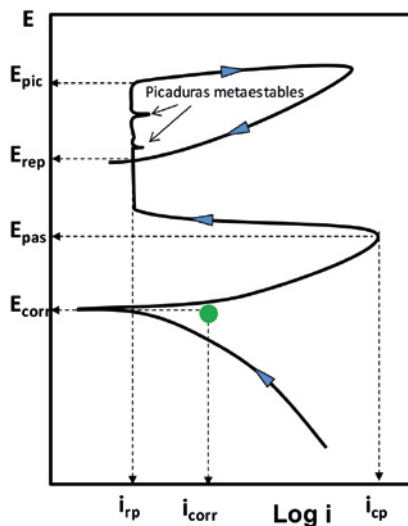


Figura 62. Trazado esquemático de una curva de polarización cíclica. E_{pic} (potencial de picadura), E_{rep} (potencial de repasivación), E_{pas} (potencial de pasivación), E_{corr} (potencial de corrosión), i_{rp} (densidad residual de pasivación), i_{corr} (densidad de corriente de corrosión) e i_{cp} (densidad crítica de pasivación).
Fuente: elaboración propia.

El ensayo descrito en la norma consiste en un barrido cíclico a una velocidad constante, obteniéndose una gráfica similar a la que se muestra en la Figura 62. Los dos parámetros más relevantes son el potencial de ruptura o de

nucleación de picaduras (E_{pic}) y el potencial de protección o repasivación (E_{rep}), valor por encima del cual las picaduras se vuelven activas. Otro parámetro con cierta utilidad, especialmente en sistemas de protección anódica, es el potencial de pasivación (E_{pas}), aunque no siempre es visible.

En general, cuanto mayor sean E_{pic} y E_{rep} menos susceptible será el material a la iniciación y propagación, respectivamente, de fenómenos de corrosión localizada. Si E_{rep} se sitúa por encima de E_{corr} se dice que el material tiene capacidad de repasivación. Por este motivo, la diferencia entre E_{rep} y E_{corr} suele también emplearse como criterio comparativo entre materiales.

La forma de la curva de polarización depende del material y del medio. La Figura 63 muestra los tres tipos de curva más comunes. Conviene recordar que en aquellos casos donde no hay histéresis, el punto de inflexión no corresponde al potencial de picadura sino al potencial de traspasivación, E_{tp} , o potencial por encima del cual se pueden dar otros fenómenos como la oxidación del agua y la disolución de la capa pasiva (ej. Cr_2O_3).

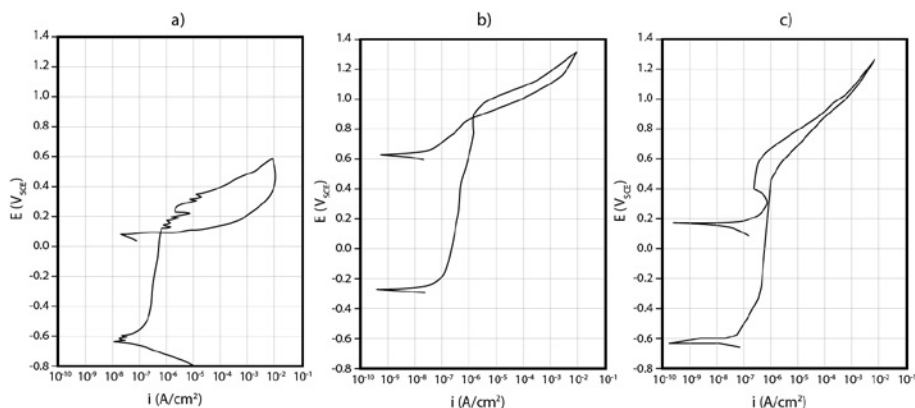


Figura 63. Ejemplos comunes de curvas de polarización cíclica. (a) Histéresis y signos evidentes de corrosión por picadura (ej. 304, 316, 410); (b) histéresis pequeña, elevado potencial de picadura y picaduras pequeñas (ej. dúplex y superdúplex); y (c) sin histéresis, evolución de oxígeno y disolución traspasiva (ej. aleaciones de níquel y aceros inoxidables superausteníticos con PRE>40).

Fuente: adaptado de Iannuzzi 2014.

La determinación gráfica de los distintos potenciales se puede hacer en base a criterios tales como cambios de pendiente o valores arbitrarios de densidad de corriente (ej. $5 \mu A cm^{-2}$ para E_{pic}), no existiendo un único método.

Otras particularidades importantes del ensayo de polarización cíclica son la variabilidad de los parámetros medidos en función de la velocidad de barrido y la posibilidad de que ciertos materiales presenten más de un potencial de picadura. Esto último se asocia normalmente a la disolución de fases secundarias antes de que se produzca la corrosión por picadura de la matriz (Figura 64).

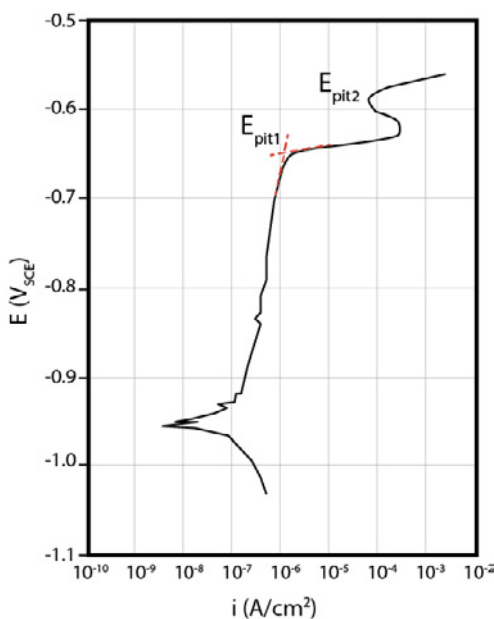


Figura 64. Curva de polarización de la aleación de aluminio 2024-T3 en solución acuosa desaireada 0,5 M NaCl. Fuente: adaptado de Iannuzzi 2014.

Objetivos

Familiarizarse con curvas de polarización cíclicas para evaluar la resistencia a la corrosión localizada de diversos materiales pasivables.

Parte experimental

Tabla 22. Material para el desarrollo de la Práctica 13

Software NOVA y tutorial

Fuente: elaboración propia.

Seguir las instrucciones recogidas en el tutorial disponible en el ordenador del laboratorio referidas al *software* NOVA (Tabla 22) y al siguiente método basado en la norma ASTM G61:

- *Polarización cíclica*: someter al electrodo de trabajo a un barrido (0.16 mV/s) de potencial desde -100 mV hasta +1200 mV con respecto al potencial de corrosión y con retorno una vez alcanzado el potencial máximo o la densidad de corriente límite de 5 mA cm⁻². Los materiales indicados corresponden a los siguientes: AISI 304, AISI 316, superaustenítico 254SMO y dúplex Zeron 100.

Informe

El informe final deberá incluir los siguientes apartados. El porcentaje indica el peso en la calificación de la práctica (la calidad del informe tiene un peso de 10%).

Introducción (10%), Objetivos (5%) y Parte experimental (5%)

- Descripción breve de fundamentos teóricos, objetivos y metodología de la práctica.

Resultados y discusión

1. Curvas de polarización cíclica (E vs $\log i$) para los materiales indicados, señalando los distintos potenciales (20%).
2. Gráfica comparativa y tabla donde se recopilen los parámetros medidos y el número PREN para cada material estudiado (20%).
3. Breve discusión de los resultados (20%).

Conclusiones/Bibliografía (10%)

Práctica 14. Corrosión intergranular

Introducción

La corrosión intergranular se define como la disolución selectiva de límites de grano, o zonas adyacentes, sin que se produzca ataque apreciable en otras partes del material, resultando en una pérdida considerable de resistencia y ductilidad del material. Se debe a diferencias de potencial entre la región del límite de grano y cualquier precipitado, compuesto intermetálico o impurezas presentes en límite de grano. Las particularidades del mecanismo difieren con cada sistema de aleación.

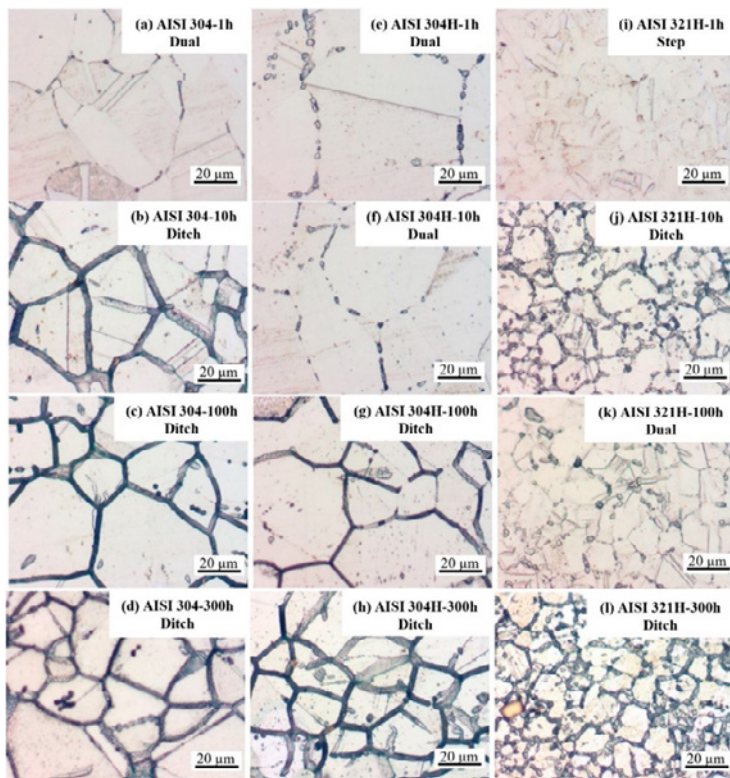


Figura 65. (a, b, c, d) Acero inoxidable AISI 304, (e, f, g, h) AISI 304H y (i, j, k, l) AISI 321H (Kanjaprayut 2024).

La corrosión intergranular es particularmente importante en aceros inoxidables austeníticos que presentan carburos ricos en cromo (Cr_{23}C_6) en límite de grano, puesto que dan lugar a zonas adyacentes empobrecidas en Cr y, por tanto, más susceptibles a la corrosión, especialmente en medios ácidos. Estos carburos son solubles a temperaturas superiores a los $1035\text{ }^{\circ}\text{C}$, pero precipitan si el acero se enfría lentamente o se somete a temperaturas comprendidas entre 425 y $815\text{ }^{\circ}\text{C}$. En estos casos se dice que el acero está sensibilizado. La Figura 65 muestra ejemplos de corrosión intergranular en los aceros AISI 304, 304H y 321H.

Las condiciones de sensibilización para un determinado acero inoxidable, con unas condiciones determinadas de composición, tamaño de grano austenítico y grado de acritud, suelen representarse mediante los llamados diagramas TTS (temperatura-tiempo-sensibilización), de manera que los puntos situados en el interior de la curva corresponden a condiciones de sensibilización (Figura 66).

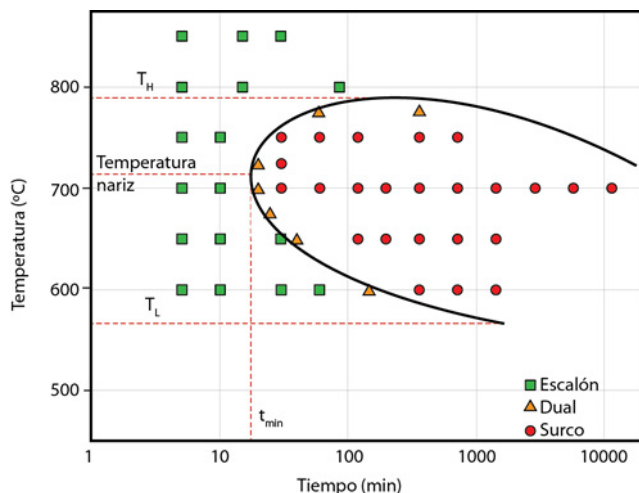


Figura 66. Diagrama TTS para el acero AISI 304.
Fuente: adaptado de Taiwade 2012.

En la norma ASTM A262 práctica A (A262-15 2021) se utiliza un ataque con ácido oxálico como método de evaluación de la resistencia a la corrosión intergranular de diferentes grados de aceros inoxidables. Esta práctica se utiliza como método rápido de aceptación del material, pero no como método de rechazo. De tal manera que, aquellas muestras que no superen la práctica A deben someterse a ensayos adicionales descritos en las prácticas B, C, E y F.

Objetivos

Realizar el ensayo de acuerdo con la norma ASTM A262 práctica A para evaluar la resistencia a la corrosión intergranular de un acero inoxidable tratado térmicamente.

Parte experimental

Tabla 23. Material para el desarrollo de la Práctica 14

Probetas de acero inoxidable AISI 304/304L
Papel de lija de grano P120
Hornos
Ácido oxálico
Pulidora electrolítica

Fuente: elaboración propia.

Paso 1. Comprobar el material (Tabla 23) y si fuera necesario, preparar una disolución de 100 g de ácido oxálico dihidratado ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en 900 mL de agua desionizada.

Paso 2. Si fuera necesario, someter muestras de acero inoxidable AISI 304/304L a los tratamientos térmicos indicados en la Tabla 24 o similares.

Tabla 24. Ejemplos de tratamientos térmicos objeto de estudio

T(°C)	Tiempo (días)			
750	1	3	7	10
700	1	3	7	10
650	1	3	7	10

Fuente: elaboración propia.

Paso 3. Desbastar desde P120 hasta grado P1200 y pulir con $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ las muestras por una de sus caras (el pulido no requiere eliminar todas las rayas de desbaste).

Paso 4. Llevar a cabo el electropulido con la disolución de ácido oxálico según las siguientes condiciones: 1 A/cm² durante 1,5 min (opción *Polishing*). *Precauciones: el ataque debe realizarse en campana extractora debido a los gases que se desprenden en los electrodos (el ácido oxálico es tóxico e irrita*

las membranas mucosas). La T de la disolución de ataque debe mantenerse por debajo de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante el ensayo.

Paso 5. Obtener micrografías a x500 aumentos y clasificarlas en (Figura 67):

- Estructura en escalón (*Step structure*): no aparecen surcos en los límites de grano.
- Estructura dual (*Dual structure*): aparecen ambos, escalones y algunos surcos en límites de grano, pero no aparecen granos completamente rodeados por surcos.
- Estructura en surco (*Ditch structure*): granos completamente rodeados por surcos.

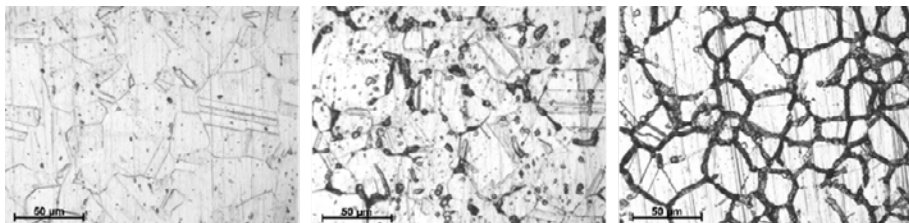


Figura 67. Estructuras en escalón, dual y en surco. Fuente: elaboración propia.

El criterio de aceptación/rechazo depende de la práctica posterior aplicable (B, C, E o F). En el presente caso se considerarán como no aceptables las estructuras en surco.

Informe

El informe final deberá incluir los siguientes apartados. El porcentaje indica el peso en la calificación de la práctica (la calidad del informe tiene un peso de 10%).

Introducción (10%), Objetivos (5%) y Parte experimental (5%)

- Descripción breve de fundamentos teóricos, objetivos y metodología de la práctica.

Resultados y discusión

- Micrografías obtenidas y diagrama TTS (T vs $\log t$) (30%).
- Breve discusión razonada de los resultados obtenidos (30%).

Conclusiones/Bibliografía (10%)

Práctica 15. Protección catódica

Introducción

Las estrategias para evitar la corrosión de materiales metálicos son múltiples. A grandes rasgos se distinguen cinco vías de actuación; metal, medio, diseño de la estructura, recubrimientos y métodos electroquímicos. En esta última categoría entra la protección catódica.

El principio básico de la protección catódica consiste en polarizar el metal hacia su correspondiente zona de inmunidad con el objeto de eliminar la actuación de ánodos sobre su superficie (Figura 68). De esta manera, la inyección externa de electrones favorece la reacción catódica sobre la estructura a proteger, evitándose así que los electrones que participan en dicha reacción procedan de la reacción anódica o de corrosión del propio metal.

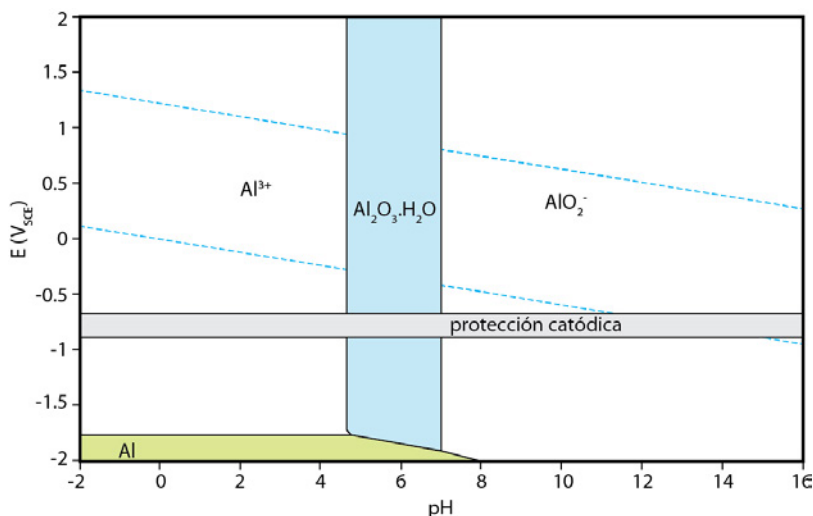
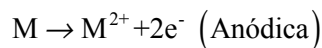
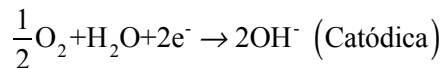


Figura 68. Diagrama de Pourbaix del Al en agua a 25 °C con la zona de protección catódica. Fuente: adaptado de Roberge 2019.

La protección puede conferirse mediante dos métodos, bien por ánodos de sacrificio o bien por sistemas de corriente impresa (Figura 69).

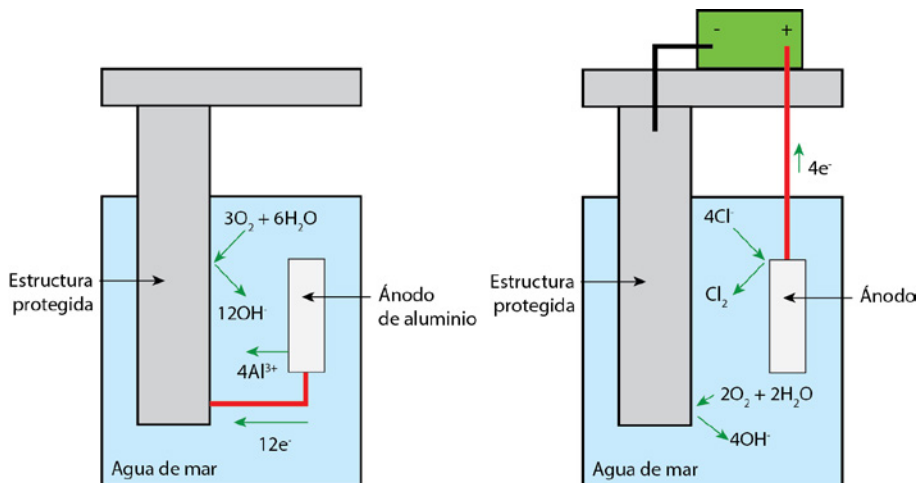


Figura 69. (a) Sistema de ánodo de sacrificio y (b) sistema de corriente impresa en agua de mar. Fuente: adaptado de Britton 2017.

Ánodos de sacrificio: se utilizan metales con potencial a circuito abierto inferior al de la estructura a proteger. Por tanto, se busca la corrosión controlada de los ánodos mientras la estructura actúa como cátodo. Los requisitos de los ánodos son:

- Potencial suficientemente activo para proteger la estructura.
- No deben desarrollar películas pasivas que eviten su disolución.
- La disolución del ánodo debe ser constante y uniforme.
- Alta capacidad de suministro de corriente, expresada como $Ahkg^{-1}$.

Los ánodos de sacrificio más comunes son los basados en aluminio, zinc, magnesio o sus aleaciones. Los ánodos de aluminio son los más comunes por su mayor cantidad de suministro de corriente. Los ánodos de magnesio son comunes en medios poco conductores, mientras que los de zinc son típicos de estructuras en agua de mar. El tiempo de vida de los ánodos se puede calcular mediante la siguiente expresión, donde f es el factor de utilización y r el rendimiento del ánodo.

$$\text{Vida (años)} = \frac{\text{Capacidad (Ahkg}^{-1}) \times \text{Peso(kg)} \times f \times r}{8760 \times I(\text{A})} \quad \text{Ecuación 20}$$

El uso de ánodos de sacrificio se prefiere en instalaciones pequeñas donde su instalación resulta sencilla (barcos pequeños, depósitos de agua, etc.).

Corriente impresa: se utiliza una fuente externa de electrones. Habitualmente un rectificador que convierte la corriente AC a DC y la transfiere a la estructura a proteger de manera estable. Alternativamente, es posible utilizar generadores con combustible, molinos de viento y estaciones solares, aunque presentan más dificultades para el suministro continuo de corriente. El circuito se completa con ánodos de corriente impresa. Éstos deben reunir las siguientes características:

- Baja tasa de disolución
- Bajos niveles de polarización
- Alta conductividad eléctrica
- Fácil manejo y buenas propiedades mecánicas

Los ánodos de corriente impresa pueden ser consumibles, semi-consumibles o no consumibles, siendo los más comunes los dos últimos. Los sistemas de corriente impresa se utilizan preferentemente en tuberías enterradas, barcos y estructuras de hormigón.

Adicionalmente a ánodos y rectificadores, es necesario contar con una serie de componentes adicionales para el correcto diseño y control de sistemas de protección catódica.

Electrodos de referencia: metal sumergido en solución específica de sus propios iones y potencial constante. Son fundamentales para comprobar el comportamiento catódico de la estructura a proteger.

Cables: conviene tener en cuenta que todo cable conectado al polo positivo de los rectificadores actúa como ánodo y, por tanto, deben estar correctamente aislados.

Relleno o backfill para ánodos: previene posibles efectos negativos del suelo en sistemas enterrados, garantizando la distribución homogénea de corriente.

En el diseño de sistemas de protección catódica es de vital importancia evitar los efectos de corrientes vagabundas (circulan por una estructura que no forma parte del circuito eléctrico previsto), puesto que pueden dar lugar a inicio o aceleración de procesos de corrosión en los puntos de salida de corriente (Figura 70).

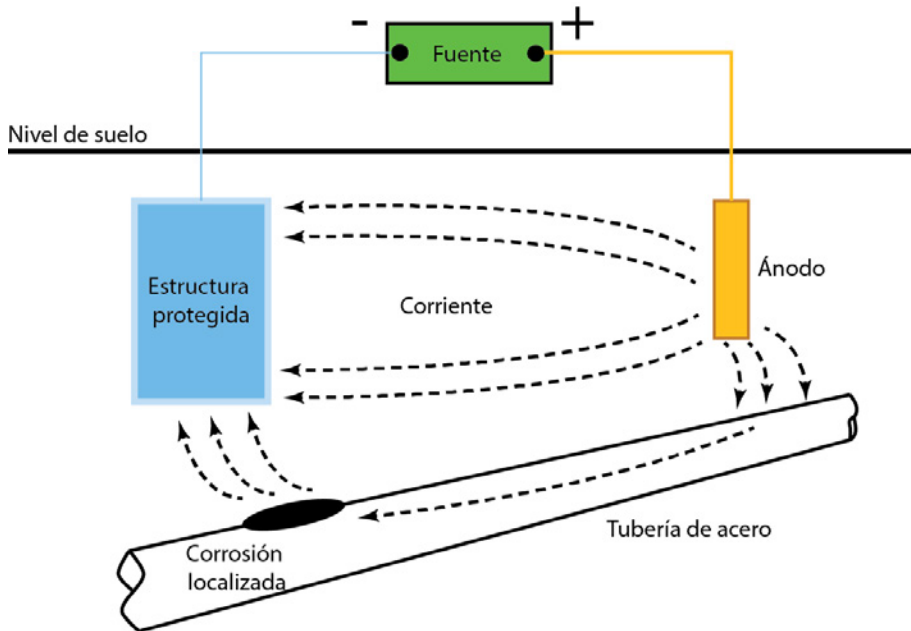


Figura 70. Ejemplo de corrientes vagabundas en tubería próxima a sistema de protección catódica. Fuente: adaptado de Chen 2017.

Objetivos

Experimento 1: demostrar la polarización en una celda de corrosión.

Experimento 2: demostrar la actuación de un sistema de protección catódica basado en ánodos de sacrificio.

Experimento 3: demostrar el efecto de corrientes vagabundas.

Parte experimental

Experimento 1. Polarización en una celda de corrosión

La corrosión electroquímica implica la actuación de celdas de corrosión. Estas se componen de:

- Ánodo (donde ocurre la reacción de oxidación)

- Cátodo (donde ocurre la reacción de reducción)
- Camino para la conducción de electrones del ánodo al cátodo
- Electrolito que permite que los iones fluyan entre ánodo y cátodo

La fuerza impulsora para el movimiento de cargas (ΔG_{celda}) viene dada por la expresión:

$$\Delta G_{\text{celda}} = -nFE_{\text{celda}} \quad \text{Ecuación 21}$$

donde n es el número de electrones intercambiados, F es la constante de Faraday y E_{celda} es la diferencia entre los potenciales a circuito abierto (E_{oc}) entre cátodo y ánodo.

Las relaciones entre los potenciales de ánodo y cátodo en cortocircuito y los fenómenos de polarización vienen dadas por las expresiones:

$$E_{\text{a,cc}} = E_{\text{a,oc}} + \Delta E_{\text{p,a}} \quad \text{Ecuación 22}$$

$$E_{\text{c,cc}} = E_{\text{c,oc}} - \Delta E_{\text{p,c}} \quad \text{Ecuación 23}$$

Los términos ΔE_{p} reciben el nombre de polarización (cambio de potencial de electrodo debido al paso de corriente) y están asociados al gasto de energía eléctrica utilizada para la transferencia de carga a través de la intercara metal/electrolito. En función de la etapa limitante, se distingue entre polarización de *activación*, *concentración* o *resistencia*. Así, por ejemplo, cuando se suministran electrones al metal más rápido de lo que permite la reacción catódica, se produce un incremento en la concentración de electrones en el metal y el respectivo cambio de potencial hacia valores más bajos.

Un diagrama de Evans como el de la Figura 71 permite visualizar la polarización de cátodo y ánodo en una celda de corrosión.

De acuerdo con la ley de Kirchoff, la suma de todas las caídas de potencial debe ser igual a la suma de fuentes de potencial:

$$E_{\text{celda}} = \Delta E_{\text{p,a}} + \Delta E_{\text{p,c}} + V_{\text{T}} \quad \text{Ecuación 24}$$

Donde V_{T} representa la caída total de potencial a lo largo del camino de electrones (V_{m}) y del electrolito (V_{e}).

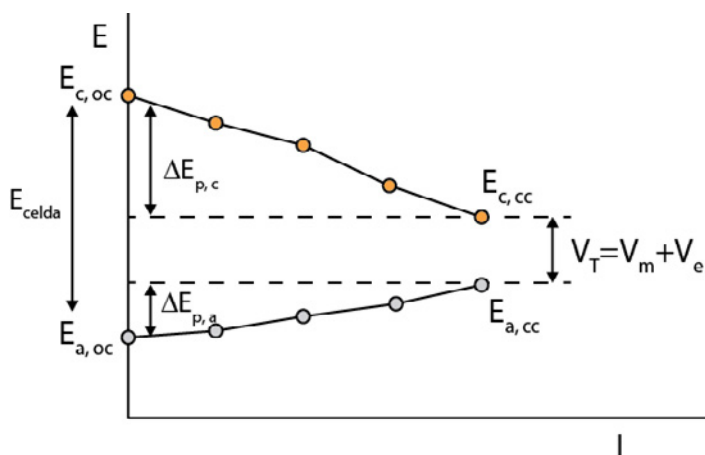


Figura 71. Diagrama de Evans para una celda de corrosión donde se observa una mayor polarización del cátodo.

Fuente: adaptado de NACE Internacional 2008.

A continuación, se describen los pasos necesarios para la construcción de un diagrama de Evans de una celda de corrosión compuesta de ánodo de Fe, cátodo de Cu y agua con NaCl como electrolito (Tabla 25).

Tabla 25. Material para el desarrollo del Experimento 1

Bandeja de plástico con 1L de disolución corrosiva. Chapa de Cu Chapa de acero al C 2 electrodos de referencia Ag/AgCl con sus cables 4 resistencias (10 kΩ, 1 kΩ, 100 Ω, 10 Ω) 9 cables y 5 multímetros

Fuente: elaboración propia.

Paso 1. Llenar la bandeja de plástico con disolución corrosiva. Introducir (sin sumergir del todo) las chapas de Cu y acero en la bandeja. Completar el montaje tal y como se muestra en la Figura 72 (Advertencia: no conectar ninguna resistencia hasta que no se especifique, es decir no cortocircuitar el borne rojo del multímetro I con la muestra de acero).

Paso 2. Medir el potencial a circuito abierto del Cu ($E_{Cu,oc}$) y del acero ($E_{Fe,oc}$) con la ayuda de los electrodos de referencia. Estos deben situarse próximos a las muestras (Advertencia: no medir con el mismo electrodo de referencia ambas chapas).

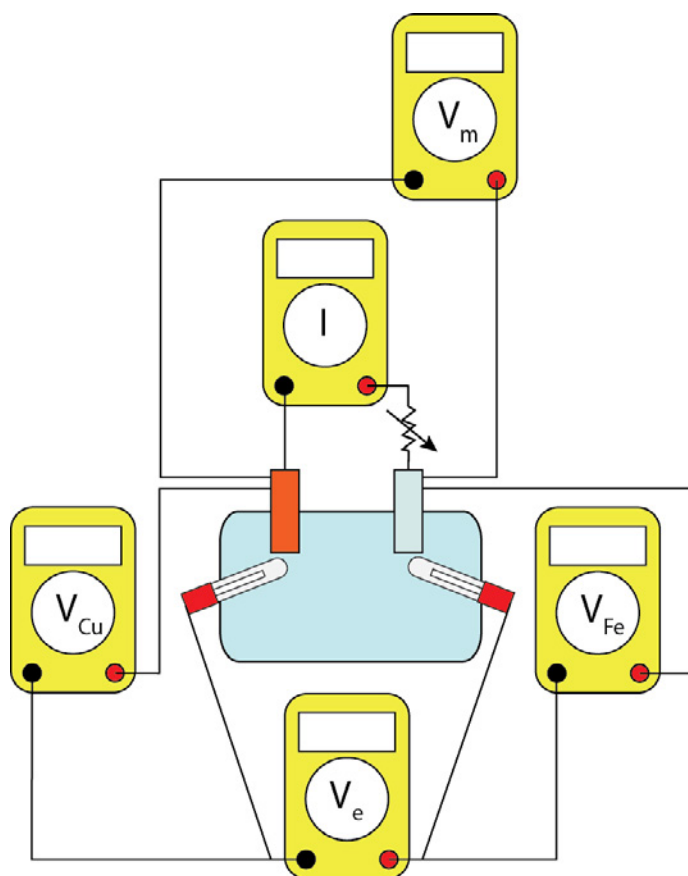


Figura 72. Montaje de la celda de corrosión según Experimento 1.
Fuente: elaboración propia.

Paso 3. Medir la diferencia de potencial entre el Cu y el acero (V_m).

Paso 4. Medir la diferencia de potencial entre ambos electrodos de referencia (V_e).

Paso 5. Colocar la resistencia de $10\text{ k}\Omega$ y esperar 2 minutos. A continuación, repetir las medidas de los pasos 2, 3 y 4. Además, anotar las medidas de corriente (I).

Paso 6. Repetir el paso 5 para las siguientes resistencias: $1\text{ k}\Omega$, $100\ \Omega$, $10\ \Omega$, $0\ \Omega$ (cortocircuito).

Paso 7. Medir el potencial de corrosión con cualquiera de los electrodos de referencia (situar el electrodo en el centro de la bandeja y alejado de Cu y acero. Completar la Tabla 26.

Paso 8. Apagar voltímetros y construir el diagrama de Evans correspondiente.

Tabla 26. Resultados del Experimento 1

Resistor (Ω)	$V_m(V)$	$V_e(V)$	$V_{Cu}(V)$	$V_{Fe}(V)$	$I\ (mA)$
Circuito abierto					
10000					
1000					
100					
10					
0					
$E_{corr}\ (V)$					

Fuente: elaboración propia.

Experimento 2. Actuación de ánodos de sacrificio

En la serie galvánica en agua de mar el Mg muestra un potencial muy activo. Por este motivo, se trata de un ánodo de sacrificio capaz de otorgar protección catódica a múltiples materiales. La corriente de protección necesaria (I_{cp}) puede visualizarse con un diagrama de Evans (Figura 73).

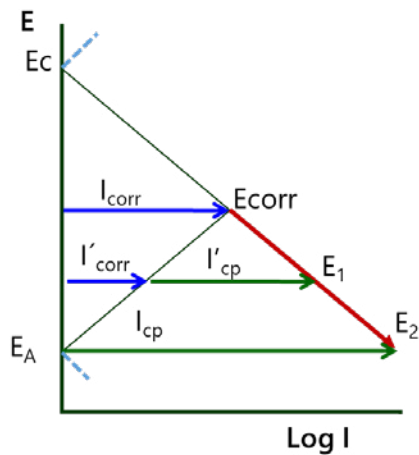


Figura 73. Diagrama de Evans para un sistema con protección catódica.
Fuente: elaboración propia.

A continuación, se describen los pasos necesarios para la construcción de un diagrama de Evans para un sistema de protección catódica tomando como punto de partida una celda de corrosión compuesta de ánodo de Fe, cátodo de Cu y agua (Tabla 27).

Tabla 27. Material para el desarrollo del Experimento 2

Bandeja de plástico con 1L de agua del grifo con 5 mL de una disolución de fenolftaleína en etanol al 2% v/p y 0.5 g/L de ferricianuro potásico. No añadir NaCl en esta disolución.
Chapa de Cu, Chapa de acero al C, Chapa de Mg
2 electrodos de referencia Ag/AgCl con sus cables
4 resistencias (10 k Ω , 1 k Ω , 100 Ω , 10 Ω)
8 cables y 4 multímetros

Fuente: elaboración propia.

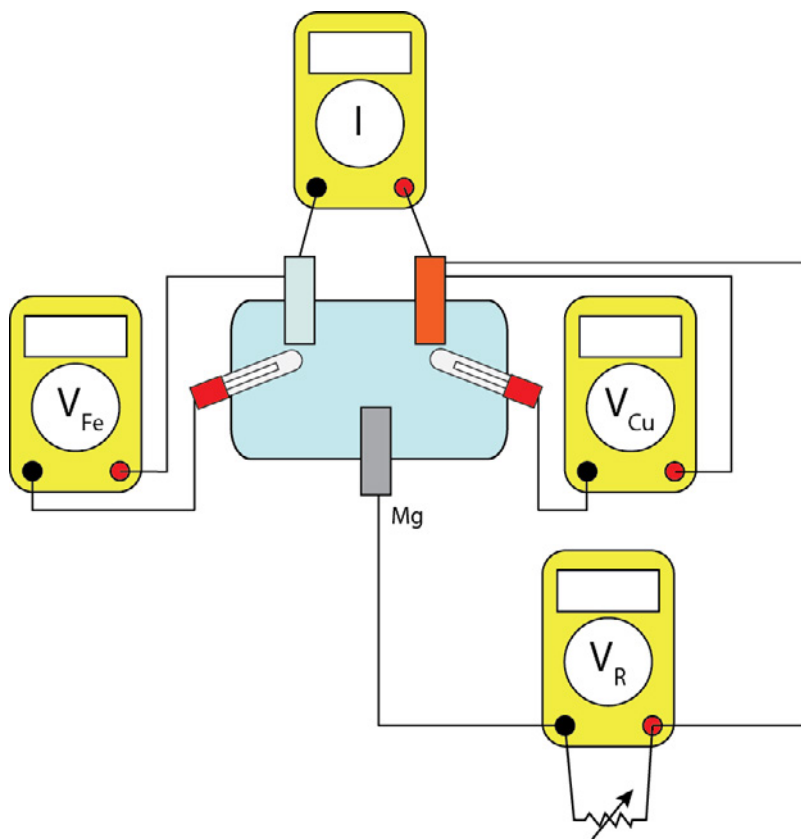


Figura 74. Montaje de la celda de corrosión con protección con ánodo de sacrificio según Experimento 2. Fuente: elaboración propia.

Paso 1. Llenar la bandeja de plástico con 1 L de la disolución preparada. Introducir (sin sumergir del todo) las chapas de Cu y acero en la bandeja. Completar el montaje tal y como se muestra en la Figura 74 (Advertencia: no conectar ninguna resistencia y no introducir la chapa de Mg hasta que no se especifique. Es decir, no cortocircuitar bornes negro y rojo del multímetro V_R . Adicionalmente el multímetro I tiene que estar apagado o en su defecto sin conectar los cables).

Paso 2. Medir el potencial a circuito abierto del Cu ($E_{Cu,oc}$) y del acero ($E_{Fe,oc}$) con la ayuda de los electrodos de referencia. Estos deben situarse próximos a las muestras (Advertencia: no medir con el mismo electrodo de referencia ambas chapas).

Paso 3. Encender o conectar el multímetro I entre Cu y acero. Medir I_{corr} y anotar los potenciales de Cu ($E_{Cu,cc}$) y acero ($E_{Fe,cc}$) polarizados.

Paso 4. Introducir la chapa de Mg y conectarla al circuito como se muestra en la Figura 74. A continuación, conectar la resistencia de 10 k Ω y medir I_{corr} , la caída óhmica (V_R) y los potenciales de Cu y acero. Calcular la corriente de protección (I_{cp}) mediante la caída óhmica y la resistencia empleada ($V_R/R=I_{cp}$).

Paso 5. Repetir el paso 4 para las siguientes resistencias: 1 k Ω , 100 Ω , 10 Ω y 0 Ω (cortocircuito en presencia de Mg). Completar la Tabla 28.

Paso 6. Apagar voltímetros y construir el diagrama de Evans correspondiente.

Tabla 28. Resultados del Experimento 2

Resistor (Ω)	V_R (V)	V_{Fe} (V)	V_{Cu} (V)	I_{cp} (mA)	I_{corr} (mA)
Circuito abierto	-			-	
Cortocircuito	-			-	
10000					
1000					
100					
10					
0					

Fuente: elaboración propia.

Experimento 3. Corrientes vagabundas

En este experimento se evalúa la interferencia que ejerce una estructura ajena a la instalación protección catódica. Según el esquema de la Figura 75, cabría

esperar un correcto funcionamiento del sistema de protección catódica sin que dicho sistema y la estructura externa se vieran afectados mutuamente. Sin embargo, esto no es lo que ocurre, ya que, como se demuestra en el presente experimento, la estructura externa supone un camino adicional de paso de corriente que da lugar a interferencias en el sistema de protección.

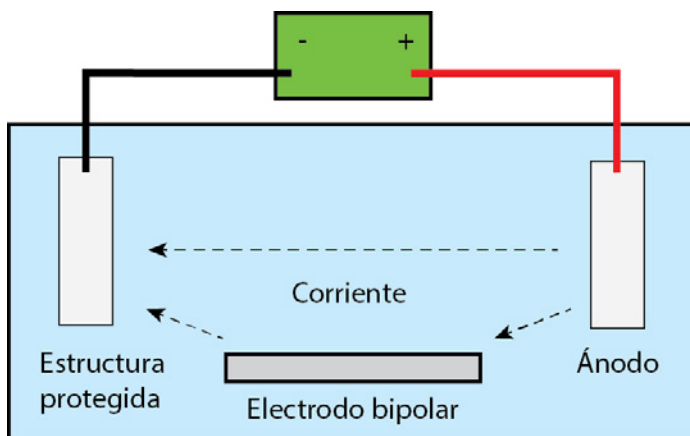


Figura 75. Esquema del sistema para evaluar la interferencia de una estructura ajena a la instalación de protección catódica.
Fuente: adaptado de Krooks 2016.

En este tipo de sistemas, la estructura externa actúa como un *electrodo bipolar*. De tal manera que, la superficie de dicha estructura se encuentra en un estado equipotencial, mientras que el electrolito situado entre los electrodos del sistema de protección catódica muestra un gradiente de potencial. La diferencia de potencial entre estructura y electrolito es máxima en sus extremos, lo que puede dar lugar a reacciones electroquímicas.

Como resultado del camino adicional del paso de corriente que supone la estructura externa se puede llegar a una situación en la que queden zonas sin protección catódica. Más grave aún es la corrosión localizada que puede experimentar la estructura externa en los puntos de salida de corriente. Por este motivo, es fundamental medir o valorar en qué grado se producen este tipo de interferencias en sistemas de protección catódica y actuar en consecuencia.

A continuación, se describen los pasos necesarios para evaluar los efectos que se producen cuando una estructura externa interfiere con una instalación de protección catódica (Tabla 29).

Tabla 29. Material para el desarrollo del Experimento 3

Bandeja de plástico con 1L de agua del grifo con 5 mL de una disolución de fenolftaleína en etanol al 2% v/p y 0.5 g/L de ferricianuro potásico. No añadir NaCl en esta disolución.
 Electrodos y estructura de interferencia
 Fuente de alimentación o pila de 9 V
 2 electrodos de referencia Ag/AgCl con sus cables
 4 cables y 2 multímetros

Fuente: elaboración propia.

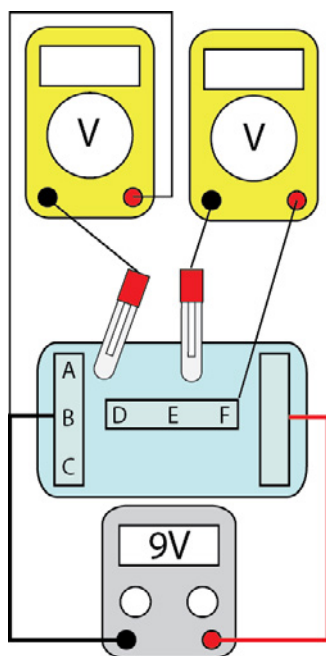


Figura 76. Montaje para evaluar el efecto de corrientes vagabundas según Experimento 3. Fuente: elaboración propia.

Paso 1. Llenar la bandeja de plástico con la disolución indicada. Introducir las estructuras metálicas, excepto la identificada con las letras DEF. Completar el montaje tal y como se muestra en la Figura 76.

Paso 2. Conectar la fuente de alimentación a 9 V y medir los potenciales de la estructura protegida catódicamente (acero) en las posiciones A, B y C.

Paso 3. Desconectar el sistema de protección catódica e introducir la estructura de acero identificada con las letras D, E, F tal y como se muestra en la Figura 76.

Paso 4. Sin conectar el sistema de protección, medir los potenciales en las posiciones D, E y F.

Paso 5. Conectar el sistema de protección catódica y medir potenciales en las posiciones A, B, C y D, E, F. Completar la Tabla 30.

Paso 6. Observar los virajes de color que ocurren en las distintas partes del montaje.

Tabla 30. Resultados del Experimento 3

	Potenciales de la estructura protegida (V)			Potenciales de la estructura de interferencia (V)		
	A	B	C	D	E	F
Con protección				-	-	-
Sin protección	-	-	-			
Con protección + interferencia						

Fuente: elaboración propia.

Informe

El informe final deberá incluir los siguientes apartados. El porcentaje indica el peso en la calificación de la práctica (la calidad del informe tiene un peso de 10%).

Introducción (10%), Objetivos (5%) y Parte experimental (5%)

- Descripción breve de fundamentos teóricos, objetivos y metodología de la práctica.

Resultados y discusión

- Tabla de resultados, Diagrama de Evans y breve discusión del Experimento 1 (20%).
- Tabla de resultados, Diagrama de Evans y breve discusión del Experimento 2 (20%).
- Tabla de resultados y breve discusión del Experimento 3 (20%).

Conclusiones/Bibliografía (10%)

Práctica 16. Análisis de fallos

Introducción

Sistemática para el diagnóstico de las causas de corrosión

- Recogida de datos sobre el sistema
 - Tipo de construcción (descripción, planos, dibujos) y propósito.
 - Composición (código del metal o aleación) y pretratamiento superficial.
 - Contacto con otros metales.
- Condiciones de operación
 - Naturaleza del medio (gas, líquido, sólido o mezcla) y composición del medio (análisis químico, contaminantes, etc.), constante o variable.
 - Datos físicos (temperatura, presión, velocidad de flujo).
 - Aspectos mecánicos; carga (estática/dinámica, magnitud, tensión/presión, frecuencia), y operación (continua, intermitente, condiciones o no de diseño).
- Recogida de datos sobre la superficie corroída
 - Apariencia (picadura, uniforme, marcas, etc.) mediante fotografías/dibujos, etc.
 - Aspecto del recubrimiento (intacto, ampollado, levantamiento, etc.).
 - Productos de corrosión u otros depósitos sobre la superficie (análisis químico).
- Datos complementarios
 - Edad, tiempo de fallo de la parte corroída.
 - Daño producido, medidas tomadas, (¿qué controles?).
 - ¿Si es corrosión específica o más general de la planta o sistema?
 - ¿Controles sobre el tratamiento superficial (recubrimientos)?

Objetivos

Análisis de diferentes piezas de materiales metálicos que han fallado en servicio debido a problemas de corrosión.

Parte experimental

Paso 1. Inspeccionar visualmente y fotografiar las piezas.

Paso 2. Adquisición sistemática de datos sobre las condiciones de operación.

Paso 3. Diagnosticar el mecanismo de corrosión y posibles causas.

Paso 4. Plantear recomendaciones para prevenir el mismo fallo en el futuro.

Informe

El informe final deberá incluir los siguientes apartados. El porcentaje indica el peso en la calificación de la práctica (la calidad del informe tiene un peso de 10%).

Resultados y discusión

- Descripción del caso y fotografías (30%). Mecanismo y causa de fallo (30%). Recomendaciones o soluciones para evitar fallo similar (20%).

Conclusiones/Bibliografía (10%)