

UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID
ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR

Departamento de Física



**MONTAJE Y PUESTA A PUNTO DE
UN POTENCIOSTATO COMERCIAL
PARA LLEVAR A CABO MEDIDAS
DE CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA**

Proyecto Fin de Carrera
INGENIERÍA TÉCNICA INDUSTRIAL:
ELECTRÓNICA INDUSTRIAL

Autor: Adrián Sánchez García
Tutora: María Angustias Auger

AGRADECIMIENTOS:

A Marian, por lo cómodo que ha sido trabajar con ella.

Al Departamento de Física de la Universidad Carlos III de Madrid, por permitirme la presentación del proyecto en dicho departamento.

A mis padres. Ellos ya saben por qué.



| | | |
|-----|--|----|
| 1 | Introducción..... | 1 |
| 1.1 | Perspectiva histórica | 1 |
| 1.2 | Introducción y objetivos del proyecto..... | 2 |
| 2 | Fundamentos teóricos. | 4 |
| 2.1 | El fenómeno de la corrosión. | 4 |
| 2.2 | Cinética de corrosión y método de intersección..... | 12 |
| 3 | Descripción de los materiales analizados. | 16 |
| 4 | Instrumentación..... | 18 |
| 4.1 | Potenciostato..... | 18 |
| 4.2 | Electrodo de referencia..... | 22 |
| 4.3 | Electrodo de platino..... | 23 |
| 5 | Proceso experimental | 24 |
| 5.1 | Preparación de muestras. | 24 |
| 5.2 | Construcción de la celda electroquímica..... | 26 |
| 5.3 | Preparación de las disoluciones. | 31 |
| 6 | Resultados experimentales. | 33 |
| 6.1 | Cobre..... | 34 |
| 6.2 | Acero. | 36 |
| 6.3 | Titanio puro. | 38 |
| 6.4 | Titanio aleado (Ti +Y ₂ O ₃). | 40 |
| 7 | Discusión de los resultados | 43 |
| 8 | Conclusiones | 50 |
| | APENDICE A: Cálculo de errores. | 51 |
| | A.1 Errores de medida | 51 |
| | A.2 Errores en la presentación de resultados..... | 55 |
| | APENDICE B: Detección y corrección de fallos en el funcionamiento del potenciostato | 56 |
| | B.1 Errores en el trazado de la curva de calibración "check 105"..... | 56 |
| | B.2 Gran interferencia del ruido. | 57 |
| | B.3 Problemas para localizar la función. | 61 |
| | B.4 El software no puede trazar bien una línea por ser la curva irregular..... | 62 |



| | |
|---|----|
| B.5 Overload..... | 63 |
| B.6 La muestra tarda mucho en estabilizar | 64 |
| Referencias..... | 65 |

1 Introducción

1.1 Perspectiva histórica [1].

En los albores del hombre civilizado los metales utilizados eran principalmente productos nativos como la plata, el oro o el cobre. En estas condiciones, la corrosión tenía pocas oportunidades de actuar. Sin embargo, desde los primeros tiempos de empleo de los metales “no nobles” se conoció que estos reaccionaban con su medio circundante.

El hierro forjado español fue muy apreciado en Europa hasta el año 1500 aproximadamente, en que nació el hierro fundido. Tal circunstancia se debía, en gran parte, a que el material producido en nuestro país “se corroía menos” debido a ciertas técnicas empíricas empleadas en su fabricación. Esto motivó que muchas catedrales europeas emplearan hierro forjado español para sus rejas.

El primer barco construido en hierro entró en servicio en 1822. El contacto de este material con un medio especialmente agresivo permitió comprender el hecho de que una corrosión gradual del hierro tenía mucha más importancia de lo previsto. En ciertas condiciones de trabajo, el hierro se pierde de forma irrecuperable a una velocidad alarmante.

Con estos antecedentes históricos y dado el uso cada vez más masificado de metales para la actividad industrial y la construcción, se empezó a contemplar la importancia que tenía evitar su degradación. Las primeras observaciones fueron hechas en el siglo XVII por George D. Stahl. Este afirma que la corrosión es una “quema o combustión lenta” del hierro. Por estas fechas, Robert Boyle observa que el hierro oxidado pesa más que el hierro antes de su exposición al ambiente, lo que constituye el principio del concepto de fijación de oxígeno para la constitución del óxido. Se caracteriza a este elemento como el causante de cualquier proceso de corrosión. Esta teoría se acercaba ya bastante a la realidad.

El primer trabajo científico sobre corrosión registrado por Vernon corresponde a D. Mushet y fue publicado en la *Philosophical magazine* en el año 1835 con el título “Sobre la inmersión del cobre para pernos y recubrimientos de barcos, en ácido muriático. Como ensayo de su estabilidad”, y la primera información sobre la corrosión del hierro es la comunicación de R. Mallet a la *British Association* en el año 1838 con el título “Acción del agua natural y del mar a varias temperaturas sobre la fundición y el hierro forjado”. La primera revista dedicada exclusivamente a corrosión apareció en Alemania en el año 1925 con el título *Korrosion and Metallschutz* y el primer curso universitario dedicado a la corrosión lo impartió Evans desde el departamento de química de la Universidad de Cambridge en el año 1924.

En los últimos 50 años, los conocimientos sobre los mecanismos de corrosión y degradación de los materiales y los medios de prevención del fenómeno han aumentado con mayor rapidez que en todos los años anteriores, debido a la implicación de los gobiernos. En marzo de 1969 se constituyó en Inglaterra una comisión, a petición del entonces Ministro de Tecnología, cuya tarea debía ser elaborar un estudio sobre la importancia económica del problema de la corrosión y de las posibilidades de su prevención. La comisión fue presidida por el Dr. T. P. Hoar de la Universidad de Cambridge y, en total, participaron 21 especialistas de distintas ramas de la ciencia, la tecnología y la economía. Al inicio del año 1971 se publica el informe HOAR el cual se ha convertido en un clásico a la hora de evaluar las pérdidas económicas por corrosión.

Sin embargo, el desarrollo tecnológico impone cada día unas condiciones más severas para su utilización, lo que origina la necesidad constante de actualizar conocimientos y de conocer de antemano, mediante la investigación en el laboratorio, cuál va a ser el comportamiento de los materiales de última generación en las nuevas condiciones de empleo, generalmente más rigurosas.

1.2 Introducción y objetivos del proyecto.

Todos los materiales de la tierra tienen tendencia a la corrosión. Esto es debido a la naturaleza de los elementos a buscar estados más estables o de menor energía interna. La mayoría de los materiales que se usan en la vida diaria son el resultado de procesos de purificación para separar al metal puro de su forma mineral.

El estudio de la corrosión en los materiales se hace sumamente útil. Dicho estudio consiste en analizar la tendencia de los materiales a la corrosión para conseguir ralentizarla o, en el mejor de los casos, detenerla (pasivación). Se estima que cerca del 3% del PIB de un país se pierde como consecuencia de los procesos de corrosión y que de ese porcentaje, un 20% de las pérdidas podrían evitarse aplicando los conocimientos que ya se tienen sobre corrosión y sus medidas de protección [1].

Los objetivos de este proyecto han sido:

- En primer lugar, llevar a cabo el montaje, puesta a punto y calibración de un potencióstato comercial (Reference 600™, Gamry Instruments), adquirido recientemente en el Departamento de Física de la Universidad Carlos III de Madrid, para llevar a cabo medidas de corrosión electroquímica de materiales.

- En segundo lugar, verificar el correcto funcionamiento del potencióstato mediante la realización de ensayos electroquímicos de diferentes materiales: cobre comercial y acero 304, para las pruebas iniciales; titanio puro y titanio aleado con



1. Introducción.

partículas nanométricas de Y_2O_3 , para ser caracterizados por primera vez. Estas probetas de titanio han sido preparadas en el Departamento de Física mediante un proceso pulvimetalúrgico que se describirá en el apartado 3.

2 Fundamentos teóricos.

2.1 El fenómeno de la corrosión.

La corrosión se produce cuando entran en contacto directo dos materiales a través de un elemento conductor (electrolito) que permita la circulación de electrones. Estos elementos, al tener distinto potencial de reducción, adoptan distintos roles en el proceso. El que sea más electronegativo se oxidará (cederá electrones) respecto al que sea menos electronegativo, que se reducirá (captará electrones). Este proceso se puede observar en el funcionamiento de la pila Daniell (*Figura 1*), donde dos metales (cobre y zinc) que están en contacto directo a través de una resistencia intercambian sus productos de disolución con el electrolito. El zinc, al ser el más electronegativo de los dos ($E^0 = -0'76V$) es el que cede electrones al cobre ($E^0 = 0'34V$).

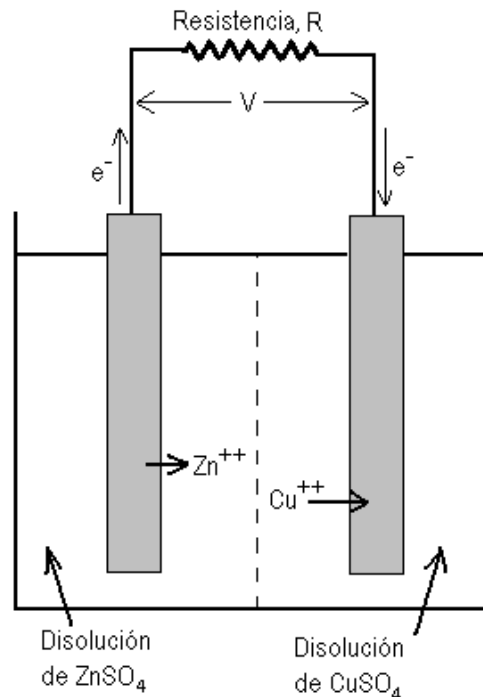


Figura 1: Esquema de la pila Daniell.

Esta relación de potenciales fue estudiada hace mucho y está contenida en la *Tabla I*. Esta refleja la tendencia de cada elemento a ceder sus electrones. Los valores de potencial de cada elemento se establecieron en comparación con el del hidrogeno. A los que tienen signo negativo se les considera con tendencia a la corrosión, mientras a los de signo positivo se los considera con tendencia a la reducción. Estos últimos son más nobles.

POTENCIALES NORMALES DE ELECTRODO A 25°C

| | | |
|--|---------|-----------------------|
| $Au \rightarrow Au^{+3} + 3e^{-}$ | + 1.498 | ↑ + poder reductor |
| $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^{+} + 4e^{-}$ | + 1.229 | |
| $Pt \rightarrow Pt^{+2} + 2e^{-}$ | + 1.2 | |
| $Ag \rightarrow Ag^{+} + e^{-}$ | + 0.799 | |
| $2Hg \rightarrow Hg^{2+} + 2e^{-}$ | + 0.788 | |
| $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^{-}$ | + 0.771 | |
| $4OH^{-} \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^{-}$ | + 0.401 | |
| $Cu \rightarrow Cu^{+2} + 2e^{-}$ | +0.337 | |
| $Sn^{+2} \rightarrow Sn^{+4} + 2e^{-}$ | +0.15 | |
| $H_2 \rightarrow 2H^{+} + 2e^{-}$ | 0.00 | |
| $Sn \rightarrow Sn^{+2} + 2e^{-}$ | - 0.136 | ↓ + poder oxidante |
| $Ni \rightarrow Ni^{+2} + 2e^{-}$ | - 0.250 | |
| $Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2e^{-}$ | - 0.440 | |
| $Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^{-}$ | - 0.763 | |
| $Al \rightarrow Al^{+3} + 3e^{-}$ | - 1.62 | |
| $K \rightarrow K^{+} + e^{-}$ | - 2.925 | |

Tabla I : Potenciales de reducción para diferentes metales [2].

Esta tabla se trazó mediante la aplicación de la ecuación de Nernst (ecuación 1.1) [1].

$$E = E^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln[Q] \quad (2.1)$$

E^0 – Potencial estándar para la reacción (1.2).

R – Constante de los gases ideales ($R=8'314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$)

T – Temperatura absoluta en Kelvin.

n – Número de electrones transferidos.

F – Constante de Faraday ($F=96500 \text{ C/mol}$)

$$Q = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad ; \quad aA + bB \rightarrow cC + dD \quad (2.2)$$

$[C]^i$ – La concentración molar de cada especie de la reacción (1.2).

i – Número de moles de cada especie.

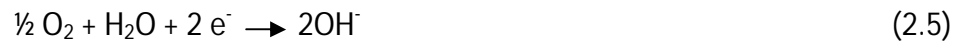
Y ahora bien, si en lugar de dos elementos en contacto directo entre sí, y en un medio que permita la circulación de sus iones, tenemos un solo metal, tendrá lugar el fenómeno conocido como **corrosión electroquímica**. En estas condiciones, la acción de ceder electrones y de captarlos la desempeña el mismo material, pero en distintas regiones de su superficie (*Figura 2*).

Toda reacción de corrosión constará de dos procesos:

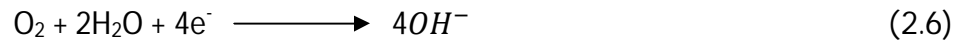
- Uno anódico de oxidación en el que se forman aniones metálicos, que se disuelven en el electrolito, y se desprenden electrones:



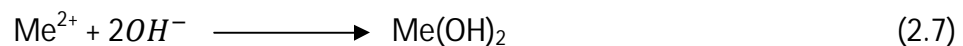
- Uno catódico que consistirá en la reducción de protones o la reducción de oxígeno, según nos encontremos en medio ácido (*ecuación 2.4*) o neutro-básico (*ecuación 1.5*) respectivamente:



Los electrones resultantes de la formación de aniones circularán por el interior del metal hasta la región catódica. Para nuestro estudio particular, sabemos que el NaCl disuelto en agua presenta un PH neutro [1], por lo que los electrones reaccionarán con el oxígeno formando como producto de la reacción 4 iones OH^{-} :



Los iones 4OH^{-} reaccionarán con los cationes metálicos para formar un hidróxido:



En otros casos, el metal reaccionará con oxígeno para formar un óxido.



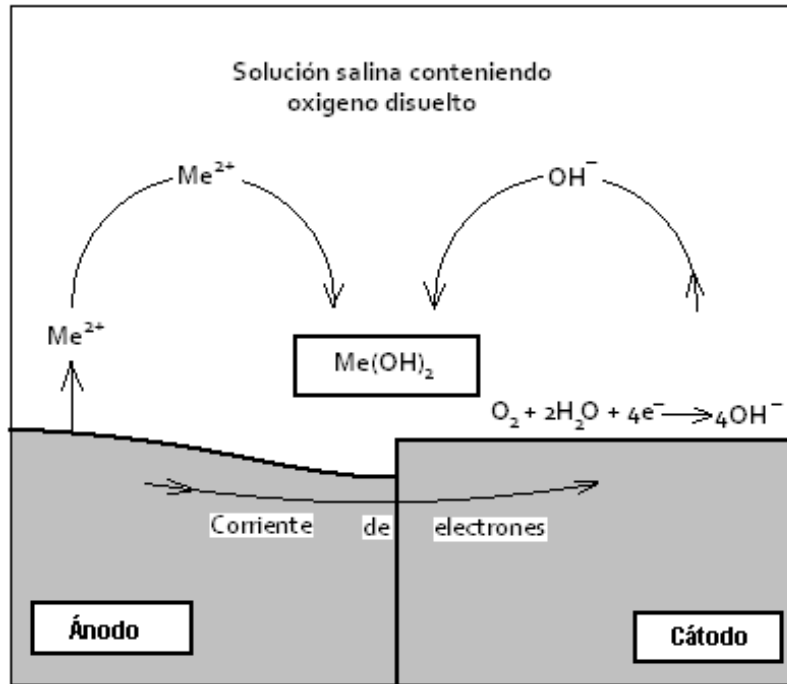


Figura 2: Esquema de la corrosión electroquímica.

La diferencia de potencial entre ambas regiones (anódica y catódica) que es la base para que se produzca esta reacción, aparecerá como resultado de diferencias estructurales o de composición en el seno del metal. Atendiendo a la forma en la que se ha corroído la pieza podemos conocer sus causas:

- Si la corrosión es uniforme (Figura 3), las zonas anódica y catódica estarán distribuidas por la superficie del metal de forma aleatoria. Esta forma de corrosión suele ser común en metales aleados donde es más fácil que se produzcan diferencias de potencial sobre la propia superficie del material.

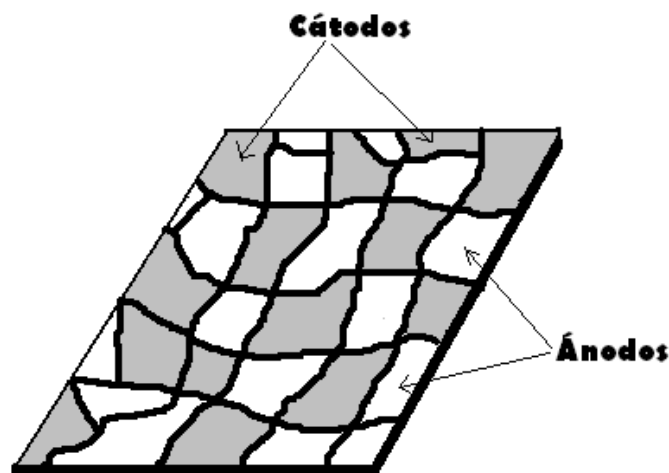


Figura 3: Esquema de la corrosión uniforme a nivel microscópico.

2. Fundamentos teóricos.

- Si la corrosión es por picadura (*Figura 4*), la zona anódica ocupará poca superficie del metal, pero producirá la erosión en profundidad. Suele presentarse más en metales pasivables cuando se rompe dicha capa protectora. La zona atacada por picadura presenta una diferencia de potencial sustancial con respecto al resto de la pieza, lo que produce que la reacción de disolución sea muy marcada.

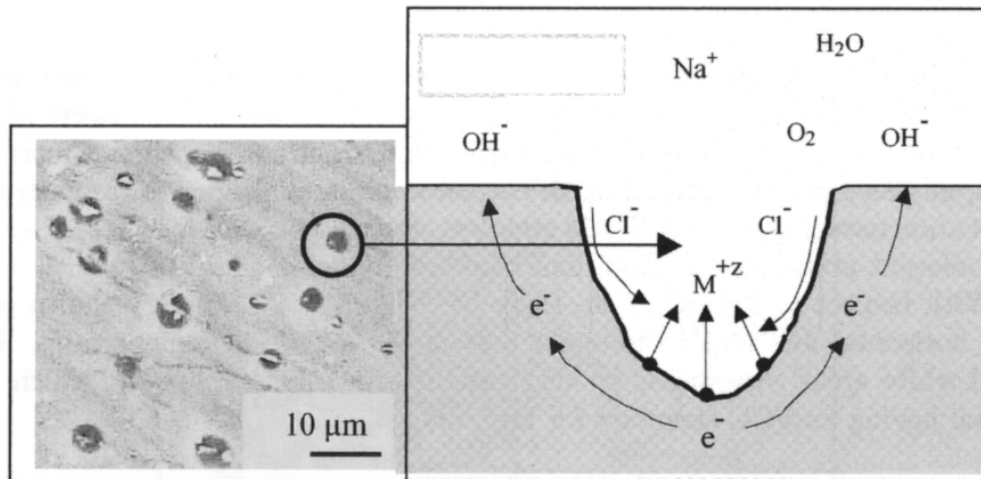


Figura 4: Corrosión por picadura a nivel microscópico [3].

- Si la corrosión es intergranular, el ataque se localiza en los límites de grano del material metálico (*Figura 5*). Como consecuencia de este ataque se pierde la coherencia entre los granos y el material reduce significativamente los valores de sus características mecánicas habituales.

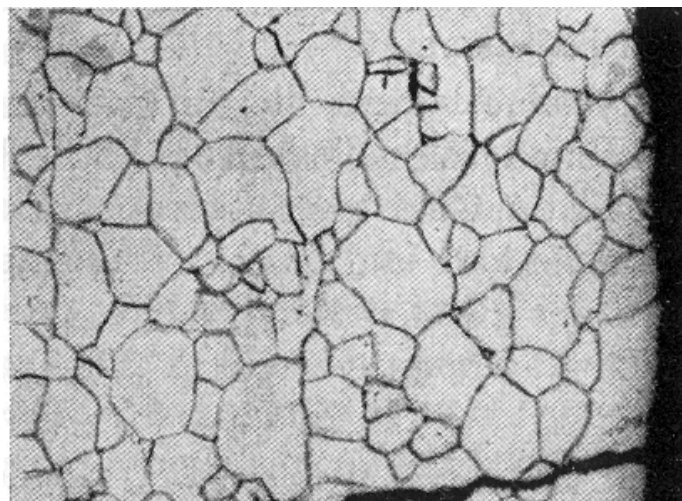


Figura 5: Corrosión intergranular a nivel microscópico [4].

- Esquema de una celda electroquímica.

La dificultad del estudio de la corrosión electroquímica deriva de la dificultad que implica medir la circulación de los electrones entre el metal y el electrolito. Para poder cuantificarlos, se necesita construir una celda electroquímica en la que dispongamos unos electrodos que realicen esta función.

Todo el proceso de intercambio de electrones y de especies metálicas se producirá en las inmediaciones de la interfase metal-electrolito. Para contabilizar el número de electrones que intervienen, así como el potencial al que se encuentra la disolución, nos valemos de unos electrodos conectados para tal fin. Su disposición es la siguiente (*figura 6*): un electrodo, llamado de trabajo, que esté en contacto directo con el metal que se desea caracterizar, y dos más, llamados contador y referencia, que se encuentren sumergidos en el electrolito.

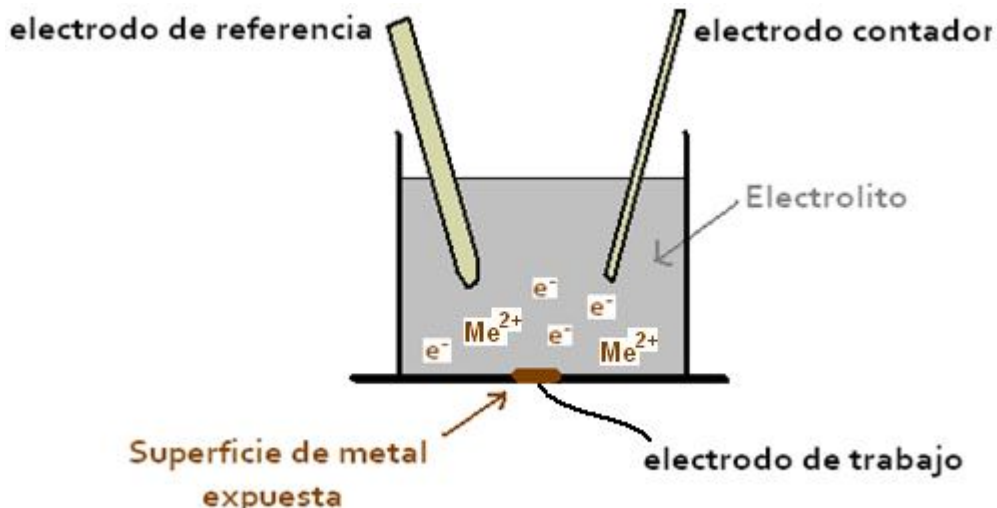


Figura 6: Dibujo esquemático de una celda electroquímica.

- El electrodo de referencia establece el potencial al que se está desarrollando el proceso, a partir de la cantidad de aniones metálicos presentes en la disolución.
- El electrodo contador cierra el circuito, junto con el de trabajo, a través de la interfase metal-electrolito. De esta forma, se puede cuantificar el número de electrones que están en circulación además de imponer al sistema potenciales con los que realizar los estudios pertinentes.

El proceso seguido para preparar la celda electroquímica utilizada en el desarrollo del presente proyecto, se especifica en el *Apartado 5.2*.

Polarización

Una vez establecido el hecho de que habrá regiones con distinto potencial, se debe comprender qué tendencia seguirán dichos potenciales cuando se establece un circuito cerrado entre ellos. Pues bien, igual que cuando mezclamos en un recipiente agua a distinta temperatura el sistema tiende a homogeneizar la temperatura del agua a una que será intermedia, cuando dos regiones con distinto potencial consiguen un medio (electrólito) para intercambiar sus iones, cierran un circuito a través del cual el sistema acabará teniendo un potencial común intermedio a los valores previos. La representación de los potenciales normales de ánodo y cátodo, junto que el valor final de corrosión, frente a la corriente es conocida como diagrama de Evans (*Figura 7*).

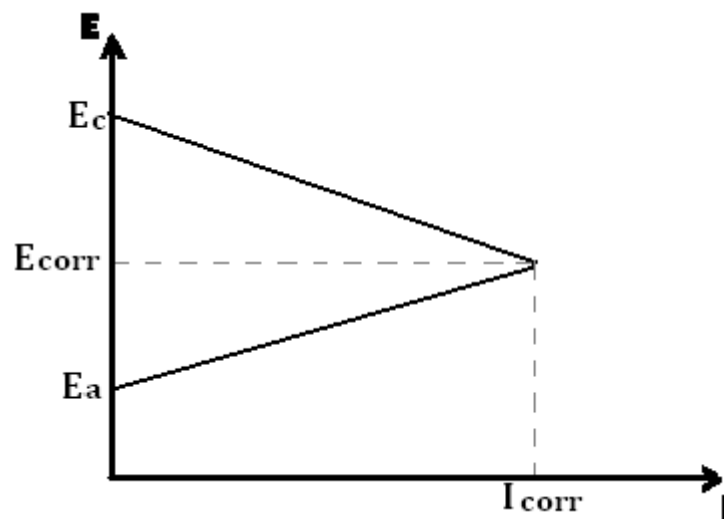


Figura 7: Diagrama de Evans.

De las características particulares de cada material dependerá mucho el punto en el que se posicione el potencial de corrosión. A raíz de esta circunstancia definimos los conceptos del control de la reacción:

- Control catódico: cuando el potencial de corrosión está muy próximo al del ánodo. La pendiente de la curva catódica es muy pronunciada y un pequeño cambio en su pendiente puede repercutir de forma considerable sobre la corriente de corrosión.
- Control anódico: Aquí, el potencial de corrosión está próximo al del cátodo. El concepto de control es similar al del sistema anterior, pero al contrario.
- Control mixto: Se ve reflejado cuando la pendiente de la rama anódica y el de la catódica es similar. El potencial de corrosión es por tanto intermedio, con lo que ninguno de los dos procesos puede afectar al sistema más de lo que lo haría el otro.

- La curva de Tafel:

El proceso de polarización que sigue un metal es de difícil caracterización. Una técnica sencilla que aporta bastante información, es la potenciodinámica. En ella, trazamos una curva en la que representamos potencial (E) frente a corriente en escala logarítmica ($\log I$) (*Figura 8*). Esta técnica consiste en esperar a que el metal estabilice, es decir, que alcance un potencial constante en el que las semirreacciones anódica y catódica están compensadas, para aplicarle después unos pocos milivoltios que le alejen del potencial de equilibrio y registrar la respuesta en corriente. La figura que obtenemos es la llamada curva de Tafel, que muestra de una forma bastante clara los procesos de intercambio de electrones que se producen en las inmediaciones del metal. Esta polarización pasa por tres fases:

- Polarización de activación: Referente al número de electrones que son capaces de abandonar la superficie anódica, superando la energía de activación, y generando a su vez cationes metálicos. En la curva de Tafel aparece representada como una línea casi recta en las proximidades al potencial de corrosión. Trazando una tangente a cada una de estas secciones, se consiguen las rectas con las que luego se obtendrá la corriente de corrosión.
- Polarización de resistencia: Se origina como consecuencia de cualquier caída óhmica en la inmediata vecindad del electrodo.
- Polarización de concentración: Es la que representa la variación en el potencial como consecuencia de los cambios de concentración que se producen en la inmediata vecindad del electrodo. Este proceso puede ser por difusión, convección o migración.

La aparición de alguno de los dos últimos procesos, provoca que la representación sufra un marcado cambio de pendiente.

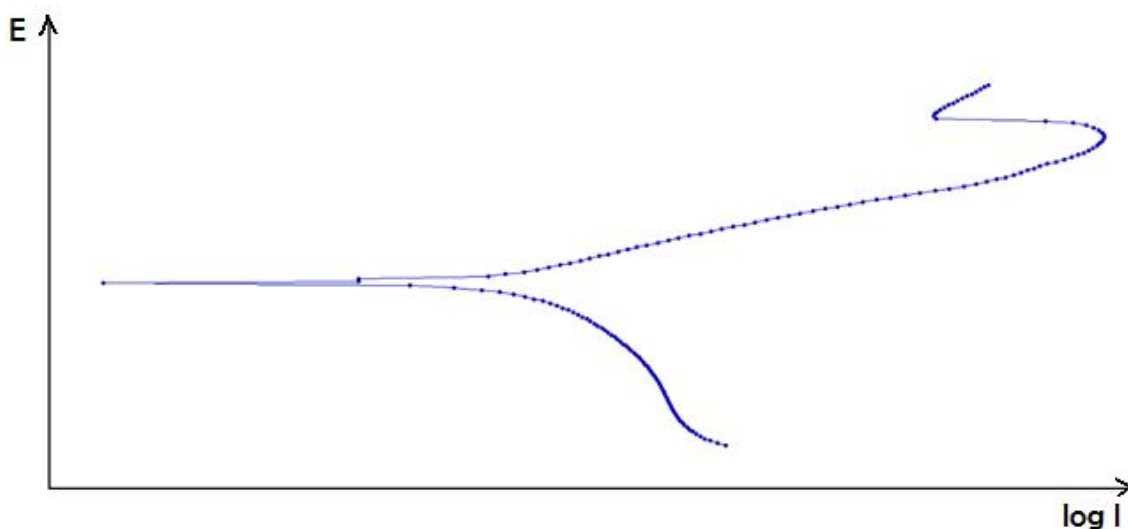


Figura 8: Curva de Tafel de una representación potenciodinámica.

2.2 Cinética de corrosión y método de intersección.

Una vez comprendido que en cualquier proceso de corrosión de metales se ponen electrones en movimiento, queda averiguar cuál es la cantidad de electrones que están en circulación, es decir, cual es la densidad de corriente entre las regiones anódicas y las catódicas. Este es el llamado estudio de la "cinética electroquímica".

Durante un proceso espontáneo de corrosión, en ausencia de perturbaciones externas, existe una estricta equivalencia entre la intensidad del proceso anódico y catódico. Estas intensidades son iguales en valor absoluto, e iguales a la intensidad de corrosión:

$$I_a = |I_c| = I_{corr} \quad (2.9)$$

Por este motivo, se hace imposible una medición instantánea de esta corriente pues su valor neto es cero. Es necesario realizar un estudio potenciodinámico para trazar la curva de Tafel del metal, a la que luego aplicaremos el llamado "método de intersección". Se trata de un método muy útil para determinar todos los aspectos relativos a la cinética de corrosión que están afectando a un metal.

Como se ha explicado anteriormente (*Ecuación 2.8*), la corriente anódica y la catódica son iguales en valor absoluto, luego su suma es cero. Además, en los valores próximos al de E_{corr} , para polarizaciones pequeñas, los procesos anódico y catódico se influyen mutuamente por lo que las curvas se apartan del curso semilogarítmico que deberían tomar. La solución pues, consiste en extrapolar las rectas de Tafel que representan la zona activa del metal, hasta hacerlas coincidir con el valor del potencial cuando esté a valores de corrosión (*Figura 9*). Este es el denominado método de intersección, del que se obtienen los valores de la pendiente de las curvas anódica y catódica y de la corriente de corrosión.

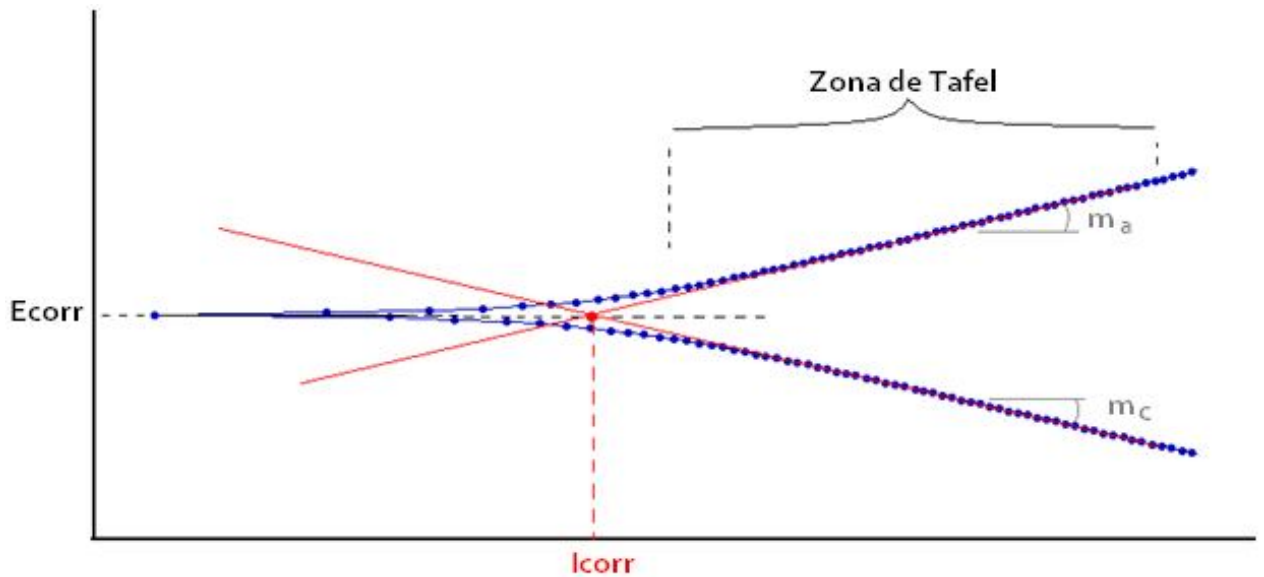


Figura 9: Extrapolación de las rectas de Tafel.

Este sistema tiene la ventaja de que puede suministrar información sobre la velocidad instantánea de corrosión. Por otro lado, al tener que realizar un trazado completo de la curva de polarización, llega a imponer al sistema potenciales que provocan cambios permanentes en la superficie del metal.

En el presente proyecto, se han estudiado superficies limpias y no corroídas hasta el momento. El procedimiento ha consistido en esperar a que el sistema alcanzase el potencial estable de corrosión, para luego realizar un estudio Tafel sobre dicha superficie.

Otro dato importante que obtenemos con el método de intersección es el de la resistencia de polarización. Stern y Geary (Ecuación 2.9), desarrollaron la ecuación que lleva su nombre y que relaciona los valores de las pendientes de las curvas y de la densidad de corrosión, con el de la resistencia de polarización.

$$i_{corr} = \frac{m_a \cdot m_c}{2.3 \cdot (m_a + m_c)} \cdot \frac{\Delta I}{\Delta E} \quad (2.10)$$

m_a – pendiente de la rama anódica.

m_c – pendiente de la rama catódica.

ΔI – Incremento de corriente.

ΔE – Incremento de tensión.

Según la ley de Ohm, se sabe que el valor de la resistencia de polarización es $R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I}$.

$$i_{corr} = \frac{m_a \cdot m_c}{2.3 \cdot (m_a + m_c)} \cdot \frac{1}{R_p} \quad (2.11)$$

La densidad de corriente mide la corriente por unidad de superficie que circula por el metal, expuesta al electrolito.

$$i_{corr} = \frac{I_{corr}}{S} \quad (2.12)$$

S – superficie del metal expuesta al electrolito.
 I_{corr} – corriente de corrosión neta.

La resistencia de polarización, característica de cada metal, se obtiene mediante la siguiente expresión.

$$Rp = \frac{(m_a \cdot m_c) \cdot S}{2'3 \cdot (m_a + m_c) \cdot I_{corr}} \quad [\Omega \cdot \text{cm}^2] \quad (2.13)$$

Aplicación del método de intersección:

El método de intersección exige que se tracen las pendientes de la rama anódica y catódica como una recta tangente a un intervalo, que es el mismo para ambas ramas. Este intervalo debe ser de:

(+0'1, +0'075) respecto al potencial de corrosión (E_{corr}), para la rama catódica.

(-0'1, -0'075) respecto al potencial de corrosión (E_{corr}), para la rama anódica.

Después de trazar estas rectas tangentes, debemos comprobar que se corten con la recta horizontal del potencial de corrosión en el mismo punto, o muy próximas entre sí. Si esto no ocurre, dada la forma particular de la curva Tafel que estamos estudiando, procederemos a reducir el límite inferior, conservando siempre el intervalo, hasta que las rectas intersecten de manera similar a la que se observa en la *Figura 10*.

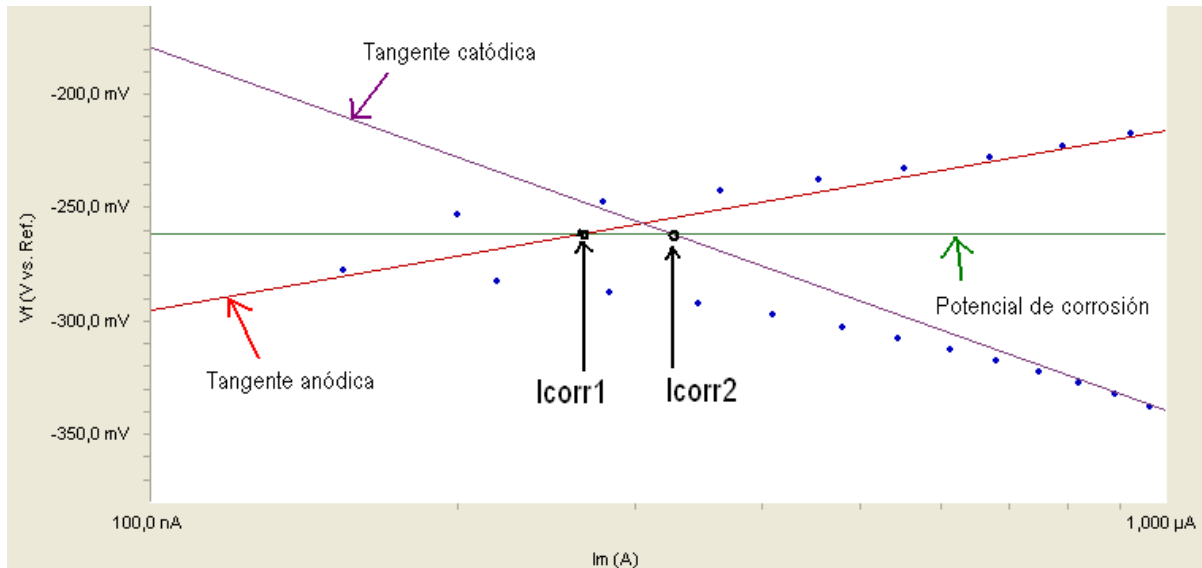


Figura 10: puntos de corte de las tangentes anódica y catódica con el potencial de corrosión.

Los datos de los puntos de corte, que corresponden con los valores de la corriente de corrosión, se hallan mediante cálculos matemáticos. Así, para cada una de las rectas tenemos una ecuación de esta forma:

$$\text{- Tangente catódica: } y = m_c \cdot x + b_c \quad (2.14)$$

$$\text{- Tangente anódica: } y = m_a \cdot x + b_a \quad (2.15)$$

$$\text{- Potencial de corrosión: } y = E_{corr} \quad (2.16)$$

La información precisa de las ecuaciones de las rectas la podemos obtener utilizando algún software apropiado. En este caso se ha usado el que proporciona el fabricante del potencióstato: el programa "echem analyst" de la marca Gamry™.

Ahora, matemáticamente, calculamos el punto de corte (x) de cada una de las tangentes con la recta del potencial de corrosión:

$$\text{- (1.14) y (1.16) } \longrightarrow E_{corr} = m_c \cdot x_1 + b_c \quad (2.17)$$

$$\text{- (1.15) y (1.16) } \longrightarrow E_{corr} = m_a \cdot x_2 + b_a \quad (2.18)$$

De las ecuaciones 1 y 2 sacamos los respectivos valores de x . Pero, puesto que la gráfica se representa en valores de tensión frente a corriente en escala logarítmica, las unidades de nuestra variable x serán de décadas. Este valor en décadas se convierte a unidades de corriente mediante la relación:

$$I_{corr_i} = 10^{x_i} \quad (2.19)$$

Por último, el valor definitivo de la corriente de corrosión que se escoge, es el que representa la media de los dos anteriores:

$$I_{corrosión} = \frac{I_{corr1} + I_{corr2}}{2} \quad (2.20)$$

3 Descripción de los materiales analizados.

- Cobre.

Es un metal muy empleado en la industria porque resiste bien la corrosión, además de ser fácil de trabajar. Sus muy buenas condiciones eléctricas (pertenece a la familia del oro, junto con la plata) y térmicas hacen que sea uno de los materiales más empleados en aplicaciones eléctricas.

Las probetas de cobre ensayadas en este trabajo proceden de una plancha de cobre comercial de 3 mm de espesor empleadas en el departamento de Física como soporte conductor de probetas metálicas. Se cortaron piezas de 4 cm x 4 cm y se ensayaron diferentes regiones de la superficie.

- Acero.

Este acero es del tipo 304. Un acero austenítico, bajo en carbón, y con una concentración 18-8 en cromo-níquel. Es el acero que tiene mejor resistencia a la corrosión debido a su alto contenido en cromo. Este es el principal agente para proteger frente a la corrosión, ya que es el elemento esencial para la formación de la capa pasiva. Esta capa se observa a partir de una concentración superior al 10'5% y se incrementa al incrementar el contenido de este elemento. Aunque, por encima del 30% puede generar problemas a la hora de estabilizar la aleación.

Al igual que las probetas de cobre descritas anteriormente, las probetas de acero ensayadas en este trabajo procedían de una plancha comercial de 4 mm de espesor. Este acero se emplea de manera rutinaria con diversas finalidades en la Oficina Técnica de la Universidad Carlos III de Madrid, la cual proporcionó probetas de 4 cm x 4 cm en las que se ensayaron diferentes regiones de la superficie.

- Titanio puro y titanio con óxido de itria (Y_2O_3).

Una vez realizadas las pruebas iniciales de funcionamiento del potencióstato con las probetas de cobre y acero se procedió a analizar dos tipos de probetas basadas en titanio y producidas siguiendo una ruta pulvimetalúrgica en el Departamento de Física.

Los materiales de partida fueron:

Polvo de Ti con una pureza del 98.7% y un tamaño medio de partícula de 8-11 μm

Polvo de Y_2O_3 nanométrica con una pureza del 99.5% y un tamaño medio de partícula < 30nm

3. Descripción de los materiales analizados.

La probeta de Ti puro se preparó mediante los siguientes pasos:

1. Compactación isostática en frío, *Cold Isostatic Pressing* (CIP) a una presión de 250 MPa durante 2 min
2. Sinterizado en vacío a 1325°C durante 4h
3. Compactación isostática en caliente, *Hot Isostatic Pressing* (HIP) a 1375°C una presión de 190 MPa en atmósfera de Ar puro

La probeta de Ti+Y₂O₃ se preparó mediante aleación mecánica de los polvos de titanio e Y₂O₃ con una concentración de Y₂O₃ del 0.6% en peso. El aleado mecánico se llevó a cabo en un molino *attritor* a una velocidad de 50 rpm durante 3h y en atmósfera de Ar. A continuación se siguieron los 3 pasos descritos anteriormente para preparar la probeta de Ti puro.

El interés de estudiar estos 2 tipos de probetas está relacionada con una de las líneas de investigación del Departamento de Física, dedicada a evaluar cómo la incorporación de óxidos nanométricos influye en las propiedades de diferentes materiales: titanio (Papers Gregoire [5]+Vanessa 1[6]), wolframio (ICFRM-13[7]), aceros (Paper Vanessa 2[8]) o incluso materiales cerámicos como la hidroxiapatita (Paper Ceramics Intl[9]).

4 Instrumentación

4.1 Potenciostato

El primer objetivo de este Proyecto consistió en el montaje, puesta a punto y calibración de un potenciostato comercial (Reference 600™, Gamry Instruments).

La fase de montaje consistió en situar el potenciostato en un lugar adecuado para su funcionamiento (*Figura 11*): en una mesa estable, un laboratorio sin vibraciones y con conexiones eléctricas accesibles. El equipo se instaló en el laboratorio 4.S.E07 del Edificio Torres Quevedo de la Universidad Carlos III de Madrid.

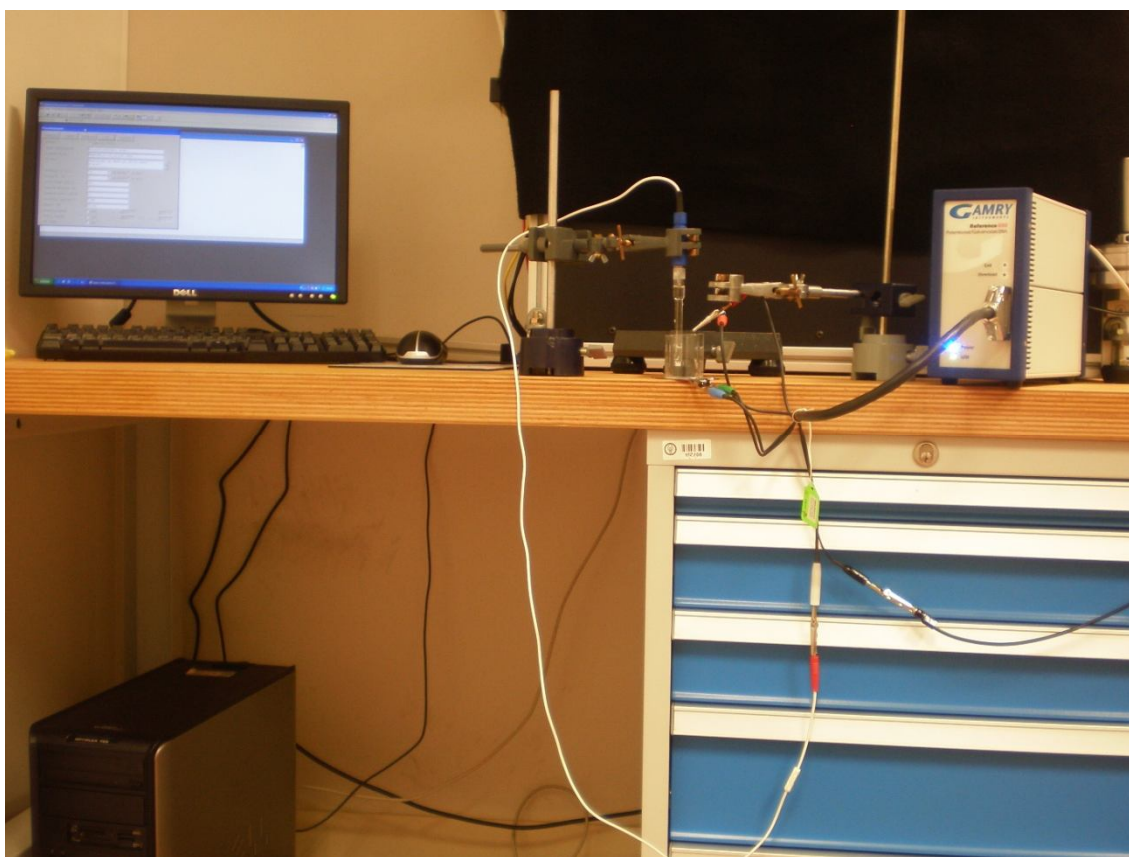


Figura 11: Distribución del potenciostato en la zona de montaje.

La puesta a punto del equipo consistió en poner el potenciostato en comunicación con un PC e instalar el software necesario para llevar a cabo los ensayos electroquímicos (Gamry Framework™) y para el análisis de datos (Echem Analyst™), ambos desarrollados por Gamry. La versión software que se ha utilizado es la "5.50", que fue descargada de la página de internet [10].

- Características técnicas [11].

El potencióstato acepta ser conectado a una red alterna con rangos de 100-240 V y una frecuencia de 47-63 Hz. Además, no es necesario conectarlo a tierra puesto que la mayoría de las celdas electroquímicas están aisladas. En cualquier caso, si lo conectamos a tierra conseguiremos minimizar el efecto del ruido en las medidas.

Los límites ambientales que tolera el dispositivo son los siguientes:

- Almacenaje: -40°C a $+75^{\circ}\text{C}$.

Humedad máxima del 90%, sin condensación.

- Operación: 0°C a 45°C

Humedad máxima del 90%, sin condensación.

Los rangos de medida son los siguientes:

| | |
|--|--|
| Corriente máxima | $\pm 600 \text{ mA}$ |
| Resolución mínima de corriente | $20 \text{ aA} (\cdot 10^{-18})$ |
| Tensión máxima | $\pm 11 \text{ V}$ |
| Resolución mínima del voltaje | $1 \mu\text{V}$ |
| Mínimo incremento de potencial | $12'5 \mu\text{V}$ |
| Tiempo que tarda en estabilizar | $<250 \text{ ns}$ |
| Número máximo de puntos muestreados por experimento | 262143 |

Tabla II: Características técnicas del potencióstato.

- Conexión.

El equipo dispone de un manajo de 6 cables apantallados, con las siguientes funciones:

- **Electrodo de referencia (reference):** Es el electrodo que nos marca un valor referencial sobre el que hacer las mediciones. Todos los valores de tensión medidos hay que considerarlos respecto a su valor.
- **Electrodo contador (counter):** Es el que "cuenta" la cantidad de electrones que hay en circulación, lo cual es la base del estudio de la corrosión.
- **Sensor del electrodo contador (counter sense):** Se conecta en cortocircuito con el "counter". Sólo es necesario cuando se realizan medidas en modo ZRA (Zero Resistance Ammeter).

- **Electrodo de trabajo (working):** Es, junto al contador, el que suministra la tensión a la probeta. Se conecta a la parte metálica de la muestra y cierra el circuito.
- **Sensor del electrodo de trabajo (working sense):** Se conecta en cortocircuito con el "working". Es imprescindible su conexión (ver apéndice B.2.2).
- **Electrodo de tierra:** Su utilización es opcional. De todas formas, en este trabajo se ha optado por colocarlo, aunque no se obtuvo ninguna variación en la medida.

A su vez, la carcasa del aparato dispone de otro conector por si se quiere conectar esta también a tierra.

- Calibrado del potencióstato.

La "Dummy Cell" es una placa de circuito impreso utilizada para la calibración y la prueba de errores del potencióstato (Figura 12). Dicha celda consta de una serie de componentes, los cuales reproducen los valores ideales de funcionamiento de una probeta bajo un proceso de corrosión electroquímica. La placa presenta 3 líneas distintas de testeo:

- El circuito llamado "Calibration", es la primera calibración. Simula un estudio del potencial de corrosión. Durante esta prueba se hace una medida del valor de cada uno de los 11 rangos de corriente continua de que dispone el sistema.

- El circuito "DC Corrosion", simula el comportamiento de corriente frente a tensión de una célula de corrosión ideal. Un escaneo de tensión en esta placa es muy útil cuando se está comprobando el funcionamiento del potencióstato, ya que casi todos los rangos de corriente son testeados durante este ensayo.

- La parte "EIS", esta parte se utiliza para calibrar el sistema cuando el potencióstato va a realizar medidas de impedancia electroquímica. Este no es el caso.

La calibración es imprescindible para el buen funcionamiento del equipo pues nos permite identificar cualquier error de fábrica que esté presente, como fue nuestro caso. Al realizar la calibración, el modo llamado "Calibration" concluyó de forma adecuada. Fue en el modo "DC Corrosion" cuando nos percatamos de que algo no estaba funcionando correctamente (ver Apéndice B.1). El propio fabricante nos constató un fallo de fabricación importante en el hardware del potencióstato que requería el envío a fábrica para ser reparado. Este proceso provocó un importante retraso en la realización de este proyecto pues, el tiempo invertido en la detección del

problema, el envío a EE.UU., la reparación y el retorno del equipo ocuparon un período de aproximadamente 3 meses.

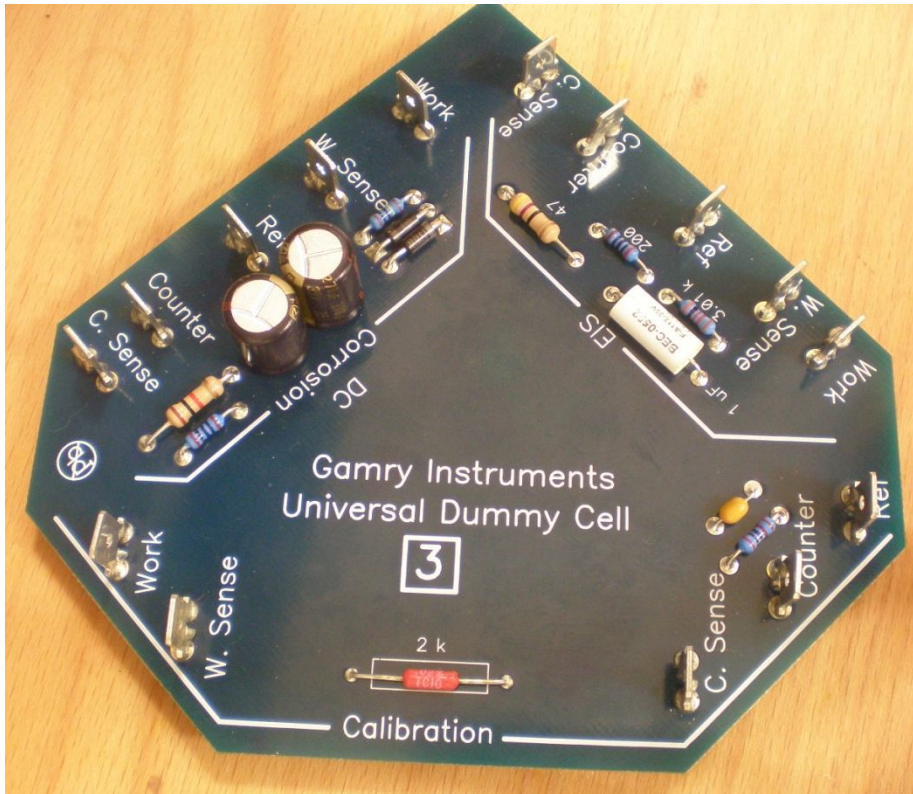


Figura 12: Dummy Cell

- Estudios que realiza.

La lista de funciones que este equipo puede realizar es realmente extensa pues nos permite estudiar la polarización cíclica y la resistencia de polarización, hacer estudios potenciodinámicos y galvanostáticos. En este proyecto, únicamente se han estudiado a fondo los dos que ahora se explican:

- *Corrosion Potential*: El estudio del potencial de corrosión permite saber el punto de potencial de polarización al que se encuentra la muestra. El estudio realiza un registro temporal de la tensión que se registra entre el electrodo contador y el de trabajo en configuración de circuito abierto.
- Tafel: Es sin duda el procedimiento más usado. El potencióstato aplica una rampa de tensión a la muestra y registra la corriente, mostrando en pantalla la gráfica $V_{vs} \log I$. De la curva obtenida se puede extraer prácticamente toda la información necesaria para hacer un estudio electroquímico.

4.2 Electrodo de referencia

El electrodo de referencia es un elemento imprescindible para el estudio de la cinética de corrosión en células electroquímicas. Así como en prácticamente todas las aplicaciones de electrónica se toman las medidas respecto al valor de tierra, esto no es posible para este caso pues los electrodos están aislados para no interferir con la densidad de corriente. Es por esto que se hace imprescindible algo que nos dé un valor constante de potencial respecto al que referenciar nuestras mediciones.

Desde los primeros estudios de corrosión electroquímica, se le asignó a cada elemento un potencial de reducción respecto al del elemento hidrógeno. En la actualidad, debido a que fabricar un electrodo de referencia de hidrógeno es sumamente costoso, se emplean otros materiales en su lugar, pero con un potencial conocido respecto a este. En este caso, un electrodo de Ag/AgCl sabemos que mide a un potencial que es:

$$E = -0'222 \text{ V [12]} \quad (4.1)$$

En estas condiciones, se deberá hacer la conversión del valor medido con el electrodo de Ag/AgCl para acomodarlo al valor absoluto de la tabla de potenciales de reducción. De esta forma, el potencial del hierro medido respecto al hidrógeno es:

$$E^0_{\text{hierro}} = -0'44 \text{ V} \quad (4.2)$$

Pero si lo medimos tomando como referencia la Ag/AgCl, el potencial resultante será:

$$E_{\text{hierro}} = -0'44 \text{ V} + (-0'222 \text{ V}) = -0'662 \text{ V} \quad (4.3)$$

- Características particulares del electrodo de Ag/AgCl:

Es almacenado en una disolución de KCl 3M. El cloruro potásico es un compuesto iónico soluble. Este es una buena fuente de ion cloro (Cl^-), porque cuando es agregado a una solución de una sal metálica precipita cloruros insolubles. El cloruro potásico y el cloruro de plata están en contacto por medio de una membrana semipermeable. Esta membrana, sólo deja pasar a compuestos que tengan un radio tan pequeño como el del cloro; la plata por el contrario no es capaz de atravesar la membrana.

El electrodo se fabrica por electrólisis, plateando un hilo de platino utilizando como electrólito cianuro de plata de alta pureza. Después, haciendo que funcione como ánodo en una solución de HCl diluido se convierte parcialmente esa capa en AgCl. Al sumergir el electrodo de plata en una solución de cloruro se establece el siguiente equilibrio:



Y el propio AgCl, al ser muy insoluble, mantiene su equilibrio según:



4.3 Electrodo de platino

Para tal fin, se ha conectado un alambre de platino al electrodo que hace las veces de contador. Este, al ser un metal muy noble (ver *Tabla 1*), apenas sufre los efectos de la oxidación y por tanto no altera las condiciones del proceso.

5 Proceso experimental

5.1 Preparación de muestras.

Para el estudio de la corrosión se necesita fabricar una probeta en la que esté presente el metal a estudiar en contacto con el electrólito, para poder comparar los resultados con los obtenidos en otros experimentos.

Es la parte crítica a la hora de estudiar la corrosión. Una mala fabricación de la probeta puede desencadenar tipos de corrosión que no son los correspondientes para dicho metal en ese medio e inducirnos a errores. Hay que tener especial cuidado al preparar la celda electroquímica, porque si no se hace de manera uniforme podemos generar una forma de corrosión por picadura donde en condiciones normales no debería producirse. Incluso si la superficie del metal expuesta al electrólito tiene suciedad, el potencial leído puede no ser el correspondiente para dicho metal.

Limpieza

- Piezas de platino y titanio.

El metal platino, que es el que vamos a utilizar como electrodo contador al igual que las pizas de titanio que vamos a corroer, deben ser limpiadas a conciencia para asegurarnos que ningún residuo afecta a la medida. Para ello, colocamos el metal en un vaso, previamente aclarado con alcohol 96° y secado con un papel, y lo sumergimos en acetona. El vaso con el platino sumergido en acetona se introduce en la máquina de ultrasonidos durante unos 2 minutos.

Después, se retiran las piezas de este vaso y se dejan secar al aire. Si aun así el metal tiene algún resto de adhesivo, se puede frotar la superficie suavemente con un papel empapado en acetona. A continuación se sumergen en otro vaso con alcohol. Se la vuelve a hacer ultrasonidos, durante unos 4 minutos, y se vuelven a dejar secar al aire sobre un papel.

- Piezas de cobre y acero.

Frotamos la superficie con un papel empapado en acetona, para eliminar cualquier residuo adhesivo que pudiera quedar en la superficie. Después se sumerge la pieza en un recipiente con etanol. Con que este cubra la pieza es suficiente. Por último, se introduce todo en la máquina de ultrasonidos durante unos 4 minutos. Al finalizar dejar secar al aire sobre un papel.

Pulido de las piezas:

Puesto que las piezas de cobre y acero utilizadas en este estudio ya presentaba un acabado superficial aceptable, solo fue necesario pulir las piezas de titanio. Para que a los estudios realizados sobre al titanio se les pueda otorgar la veracidad correspondiente, es necesario realizar una pulimentación de la superficie de dicho metal. Como la superficie de este metal no era muy irregular, bastó con aplicar lijas de 600, 800, 1000 y 1200 para que la pieza quedara con un aspecto adecuado antes de obtener el acabado final con un paño de pulido y una suspensión de partículas de Al_2O_3 .

El tiempo necesario que debe estar la pieza sometida a la lija es variable. Por lo general unos 10 minutos con cada una son suficientes, pero si no se realiza con la destreza necesaria se puede dejar la pieza peor que al principio.

En la *Figura 13* se observa el aspecto de la pieza antes de ser sometida al paño, justo al terminar el proceso de lijado. La presión que se ejerció a la pieza con la primera lija (la de 600), la más abrasiva, provocó que se horadara en exceso la superficie. Esto no pudo ser corregido por el paño.



Figura 13.a

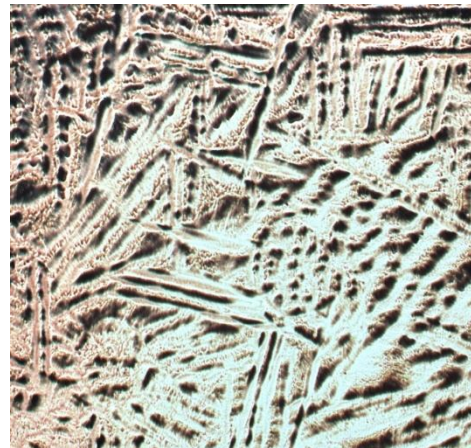


Figura 13.b

Figura 13. Superficie de una muestra de titanio puro, pulida de forma errónea: 13.a, antes de ser sometida al paño de pulido; 13.b, después de ser sometida al paño de pulido.

Por otro lado, en la *Figura 14* se aprecia un mejor acabado en el proceso de lijado, lo que propició que con 45 minutos de paño la pieza ofreciese un acabado en el que se puede apreciar la microestructura del material.



Figura 14.a

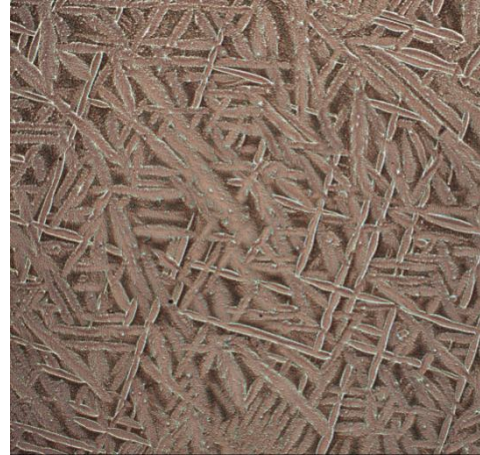


Figura 14.b

Figura 14. Superficie de una muestra de $Ti + Y_2O_3$, pulida de forma correcta: 14.a, antes de ser sometida al paño de pulido; 14.b, después de ser sometida al paño de pulido.

5.2 Construcción de la celda electroquímica.

La estructura de esta probeta va a ser la de un vaso. La base será la pieza a estudiar con una capa de cinta aislante en toda su superficie menos en una pequeña región, de tamaño conocido.

- Caso particular del titanio

Para el caso del particular del titanio, puesto que la pieza era de muy reducidas dimensiones, se hubo de adosar a otra pieza que hiciera las veces de soporte. Como además la base debe ser buena conductora para que permita una buena circulación de la corriente, se eligió el cobre para esta función. Como a través de la interfase cobre-titanio se van a establecer potenciales muy precisos de unos pocos milivoltios, es necesario que el contacto eléctrico entre estas piezas sea ideal. Para conseguir este propósito, además de utilizar un adhesivo de gran resistencia (SuperGlue™) para fijar el titanio a la superficie, se aplicó un coloide de partículas de plata en la juntura de los dos materiales para lograr un buen contacto eléctrico. Esto se observa en la *Figura 15*.

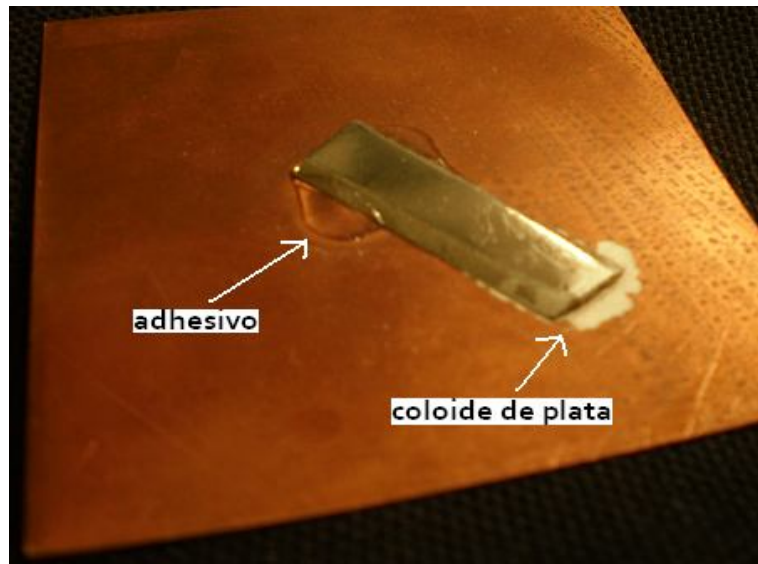


Figura 15: Pieza de titanio adherida a superficie de cobre.

- Pasos a seguir:

1. Con la pieza a estudiar ya limpia. Se coge un trozo de cinta aislante. Se le practica un orificio con un saca-bocados. El diámetro de los orificios que se han practicado son de 4-6 mm. Luego pegamos la cinta con el orificio sobre el metal.
 - *A la hora de decidir el diámetro del sacabocados, o lo que es lo mismo, del área de metal expuesta al medio, se han constatado dos sucesos:*
 - *1. El metal estabiliza su potencial más rápidamente cuanto mayor es el área expuesta.*
 - *2. La corriente neta (que no la densidad de corriente) que circula durante el experimento es mayor cuanto mayor es el área expuesto.*
2. Limpiar el cilindro que va a contener el electrolito: Es suficiente con frotar la superficie interior con un papel empapado en alcohol..
3. Aplicar una máscara de Araldit™(este es un adhesivo epoxi de dos componentes de secado instantáneo. A partir de 2 horas desde su aplicación se pueden realizar estudios con total seguridad): Se prepara una cantidad de esta sustancia mediante la mezcla de sus dos componentes a partes iguales y se aplica instantáneamente. Este paso requiere de un poco de práctica, pues se ha de aplicar en una ventana practicada en la cinta, que varía de los 4 a los 6 mm de diámetro.



Figura 16: Pieza metálica con la ventana practicada.

- Ahora, se procede a realizar una fotografía con la cámara del microscopio para saber cuál es el área que ha quedado expuesta. Este dato es imprescindible para calcular el valor de la resistencia de polarización. Conviene esperar 5 minutos antes de hacer la fotografía, pues el compuesto adhesivo puede esparcirse un poco y variar ligeramente el área inicial expuesta.

- Calcular el área de la máscara:

Para medir el área expuesta a corrosión hemos tomado fotografías digitales con una cámara CCD acoplada a un microscopio óptico. La lente con menor número de aumentos no permitió obtener una imagen de toda la superficie de interés, por tanto se tuvo que llevar a cabo la siguiente composición:

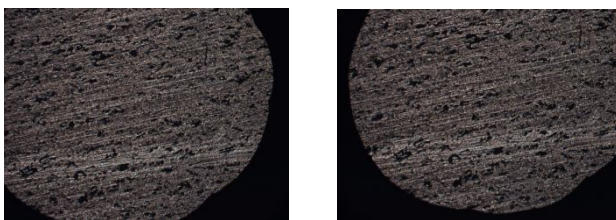


Figura 17: Serie de fotografías que abarcan la superficie total de la ventana.

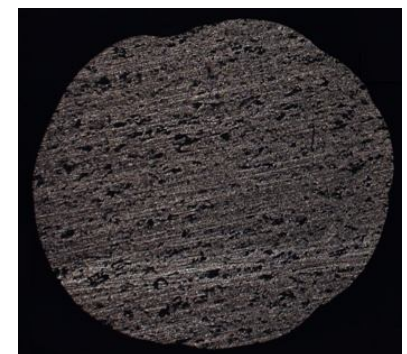
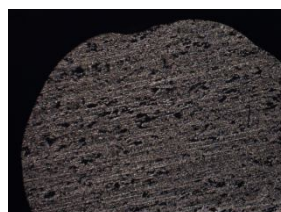


Figura 18: Fotografía compuesta.

5. Proceso experimental.

Las imágenes se han adquirido a través del software "Perfect Image".

El área se ha calculado utilizando el programa "Motic Image Plus". Se ajusta la calibración al objetivo utilizado, que en este caso fue $1\ \mu\text{m}$ que correspondía a 2'04 píxeles.

Una vez calibrada la imagen, definimos el contorno de la superficie y el programa calcula el perímetro y el área de la misma.

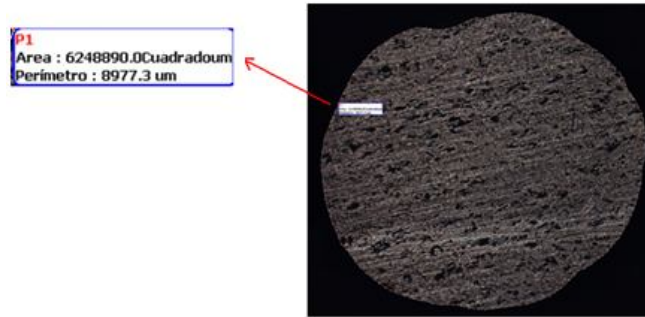


Figura 19: Fotografía compuesta, con el valor del área calculado.

5. Pegar el cilindro de metacrilato que contendrá el electrolito. Para ello, lo mejor es volver a fabricar una pequeña cantidad de Araldit™ y aplicarlo sobre el contorno de uno de los extremos. Después, conviene dejar esperar al menos 2 horas para no tener riesgos de pérdida del electrolito.
6. Por último, se retira una pequeña porción de cinta aislante de la probeta, por la parte que queda fuera del vaso, para poder realizar las conexiones del "working" y del "working sense". El resultado de este proceso se aprecia en la Figura 20.



Figura 20: Imagen definitiva de la probeta.

La probeta ya compuesta, con todos los cables conectados, es la representada en la *figura 21*. En ella podemos observar cómo están conectados los electrodos “working” y “working sense”, en color verde y azul correspondientemente, al metal a estudiar. A su vez, los electrodos “counter” y “counter sense” están conectados a un filamento de platino sumergido en el electrolito. El electrodo de referencia, el cual está conectado al cable blanco (que no se aprecia en la fotografía), lo conforma el cilindro de cristal con un filamento en su interior, y se encuentra también sumergido en el electrolito.



Figura 21: Fotografía de la probeta, con todos los cables conectados.

5.3 Preparación de las disoluciones.

Los ensayos de corrosión descritos en este trabajo se han llevado a cabo en un electrolito de NaCl 1M, preparado de acuerdo al siguiente procedimiento.

- NaCl 1M.

Los materiales descritos en el *Apartado 3* han sido analizados en NaCl 1 M, un electrolito empleado rutinariamente en estudios de corrosión de metales.

El peso molar del cloruro sódico es de 58'45 gr. Puesto que nosotros necesitamos preparar ½ litro de disolución, tendremos que verter solo la mitad de cloruro sódico.

$$\text{Molaridad} = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{litros de disolución}} = 3 \quad (5.1)$$

$$1 \text{ litro de NaCl} \longrightarrow 58'45 \text{ gr} \quad (5.2)$$

$$\frac{1}{2} \text{ litro de NaCl} \longrightarrow x$$

$$x = \frac{\frac{1}{2} \cdot 58'45}{1} = 29'225 \text{ gr de soluto} \quad (5.3)$$

* Teniendo en cuenta que la pureza del NaCl del laboratorio es del 99'5 %.

$$100 \text{ gr del bote} \longrightarrow 99'5 \text{ gr de NaCl} \quad (5.4)$$

$$x \longrightarrow 29'225 \text{ gr de KCl}$$

$$x = \frac{100 \cdot 29'225}{99'5} = 29'37 \text{ gr (para } \frac{1}{2} \text{ litro de disolución)} \quad (5.5)$$

- KCl 3M.

Esta disolución es la que se utilizará más adelante para almacenar el electrodo contador de Ag/AgCl. Estos datos son para la preparación de ½ litro de disolución. Aplicamos la fórmula de la molaridad para saber los gramos de KCl que necesitamos.

$$\text{Molaridad} = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{litros de disolución}} = 3 \quad (5.6)$$

$$1 \text{ mol de KCl} \longrightarrow 74'56 \text{ gr} \quad (5.7)$$

$$3 \text{ mol} \longrightarrow x$$

$$x = \frac{3 \cdot 74'56}{1} = 223'68 \text{ gr de soluto} \quad (5.8)$$

* Considerando que la pureza del KCl del laboratorio es del 99 %.

$$100 \text{ gr del bote} \longrightarrow 99 \text{ gr de KCl} \quad (5.9)$$

$$X \longrightarrow 223'68 \text{ gr de KCl}$$

$$x = \frac{100 \cdot 223'68}{99} = 225'94 \text{ gr (para 1 litro de disolución)} \quad (5.10)$$

Para el medio litro que nosotros vamos a fabricar:

$$\text{gr de KCl} = \frac{225'94}{2} = 112'97 \text{ gr} \quad (5.11)$$

Por un lado, seleccionamos el recipiente que va a contener la disolución. Después de lavarlo y de aclararlo con alcohol, lo secamos. Procedemos a colocarlo sobre una báscula de precisión que admita, por lo menos, 2 decimales de gramo y lo taramos. Vertemos la cantidad de soluto calculada y añadimos el agua destilada.

6 Resultados experimentales.

Todos los experimentos fueron llevados a cabo en NaCl a 1M, bajo condiciones de temperatura y presión ambientales. Las muestras fueron estudiadas bajo barrido potenciodinámico con los siguientes parámetros:

Rango de escaneo: 2mV/s

Tiempo de muestreo: 1 s.

E inicial: -0'4 V vs Eoc

E final: 0'4 V vs Eoc

E_{oc} = Potencial a circuito abierto.

Para las muestras de cobre y acero, debido a que se disponía de superficie suficiente para realizar las pruebas, se realizaron 5 muestras. Para las de titanio, conforme a su limitada superficie, solo se pudieron realizar 3 ensayos de corrosión en cada una. Por homogeneidad de los resultados, se han presentado los resultados de 3 experimentos con cada material.

6.1 Cobre.

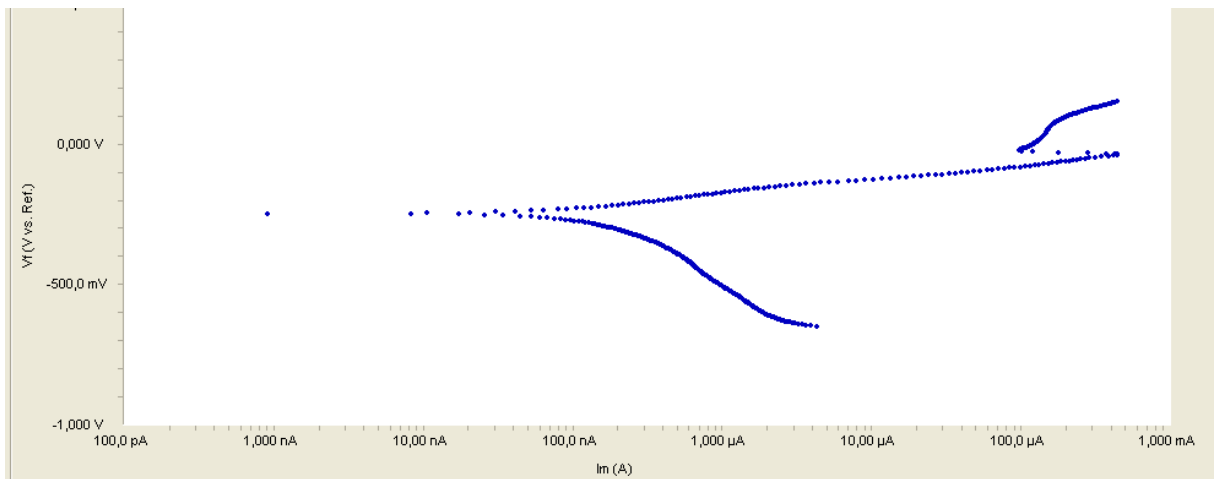


Figura 22: Curva de Tafel para la muestra 1 de cobre.

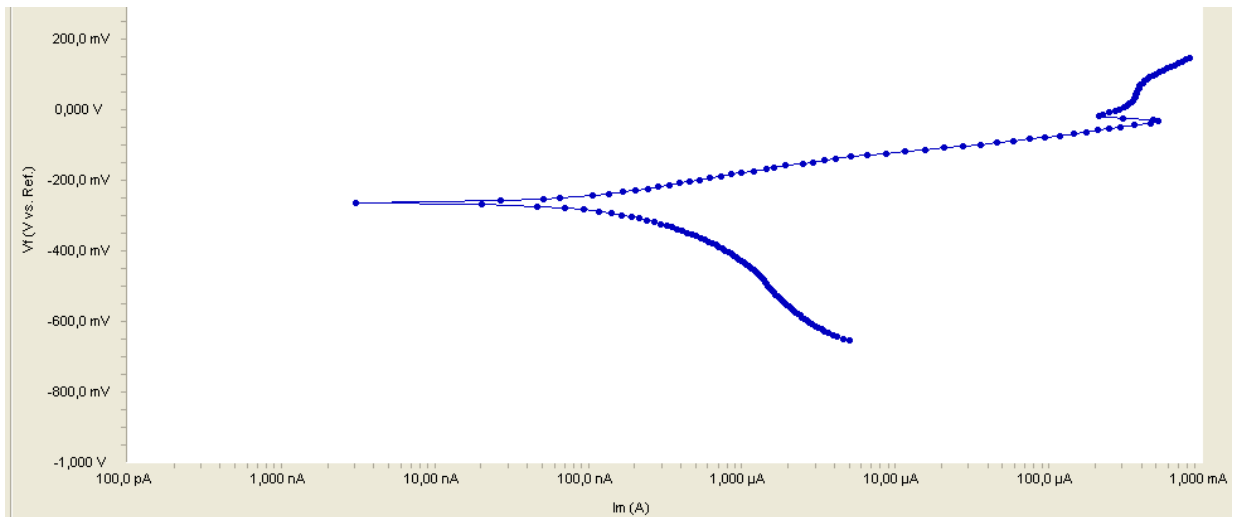


Figura 23: Curva de Tafel para la muestra 2 de cobre.

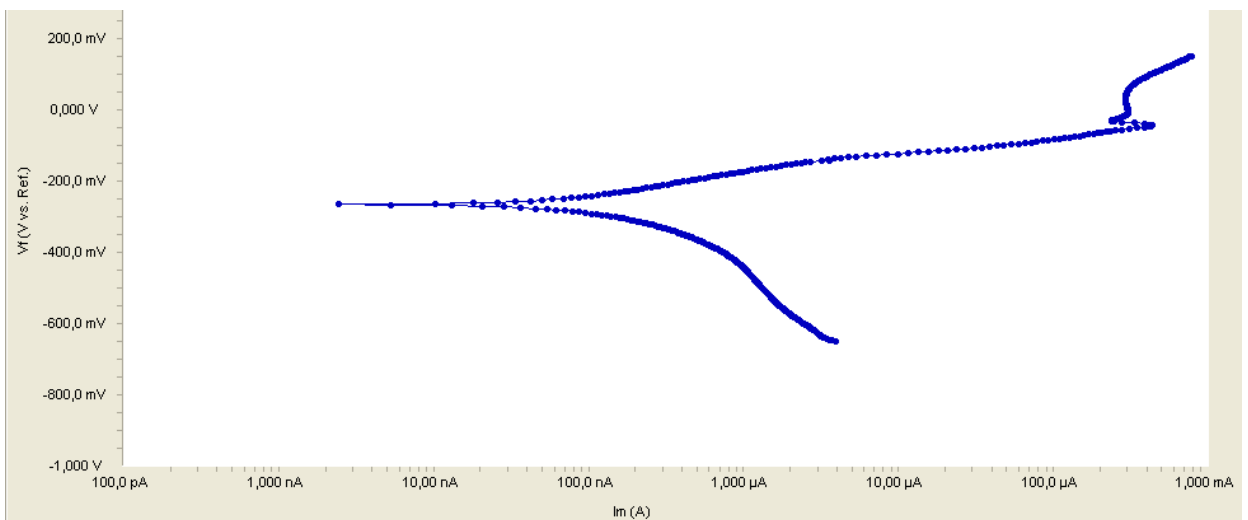


Figura 24: Curva de Tafel para la muestra 3 de cobre.

Tabla III: Tabla de resultados para el cobre.

| | Muestra 1 | Muestra 2 | Muestra 3 |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|
| i_{corr} (nA) | 93 | 85 | 74 |
| $i_{corr} (\cdot 10^{-7})(A/cm^2)$ | 14 | 19 | 14 |
| V_{corr} (mV) | -263'6 | -248'3 | -265'0 |
| RECTAS | | | |
| Catódica | $y=-143'6x - 1260'0$ | $y=-167'5x - 1427'0$ | $y=-110'8x - 1054'0$ |
| Anódica | $y=74'3x + 267'4$ | $y=66'9x + 227'0$ | $y=76'2x + 278'5$ |
| Área (mm ²) | 6'61 | 4'58 | 5'38 |
| Resistencia de polarización ($\cdot 10^9$)($\Omega \cdot cm^2$) | 15 | 11 | 14 |

El valor de la densidad de corriente de corrosión del cobre es:

$$i_{corr_{COBRE}} = \frac{i_{corr_1} + i_{corr_2} + i_{corr_3}}{3} = \frac{14 + 19 + 14}{3} \cdot 10^{-7} = 16 \cdot 10^{-7} \frac{A}{cm^2} \quad (6.1)$$

Y el valor del potencial de corrosión es:

$$E_{corr_{COBRE}} = \frac{E_{corr_1} + E_{corr_2} + E_{corr_3}}{3} = \frac{-263'6 - 248'3 - 265'0}{3} \quad (6.2)$$

$$= -259'0 \text{ mV}$$

El de la resistencia de polarización es:

$$Rp_{COBRE} = \frac{Rp_1 + Rp_2 + Rp_3}{3} = \frac{15 + 11 + 14}{3} \cdot 10^9 = 13 \cdot 10^9 \Omega \cdot cm^2 \quad (6.3)$$

6.2 Acero.

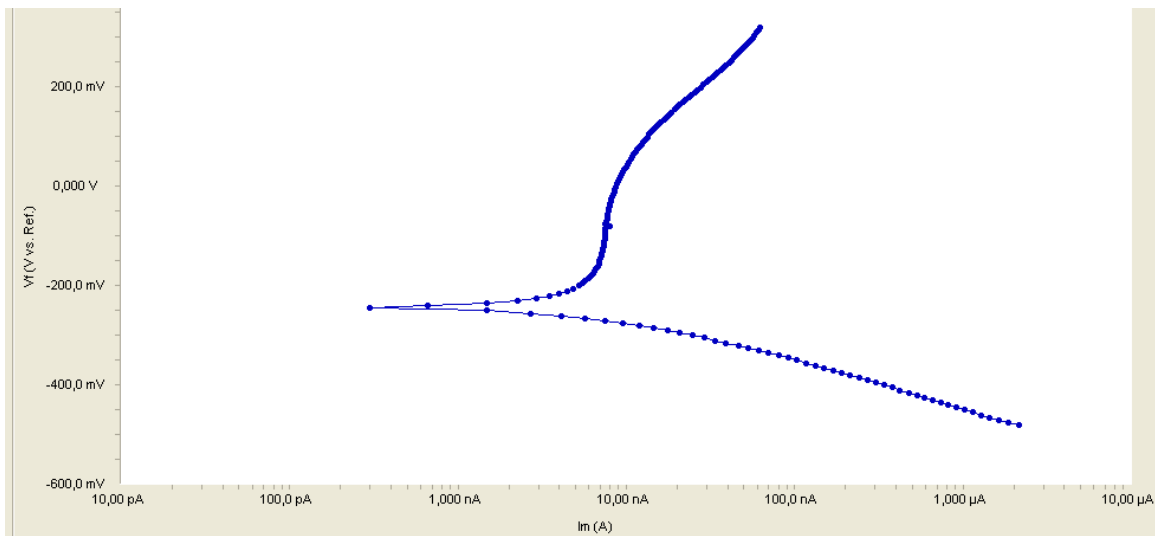


Figura 25: Curva de Tafel para la muestra 1 de acero.

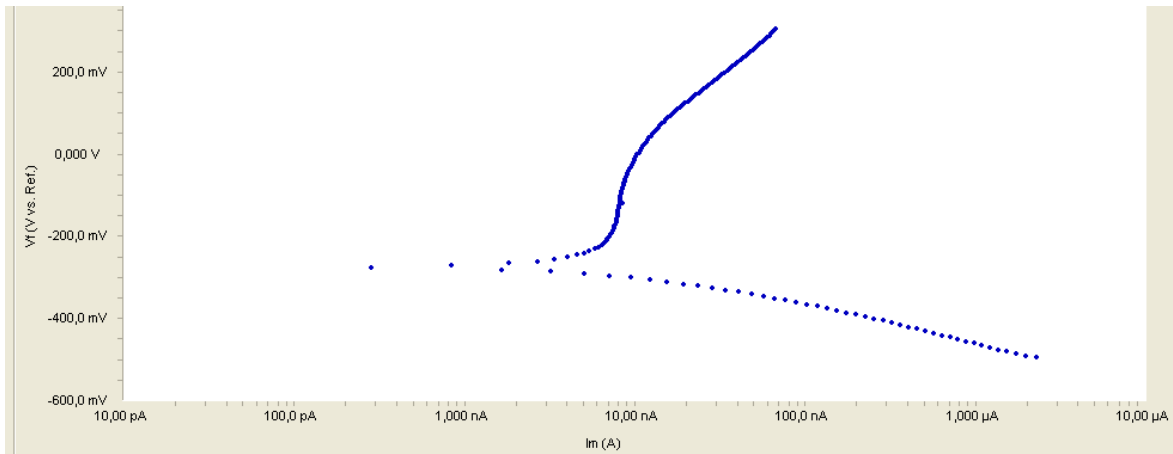


Figura 26: Curva de Tafel para la muestra 2 de acero.

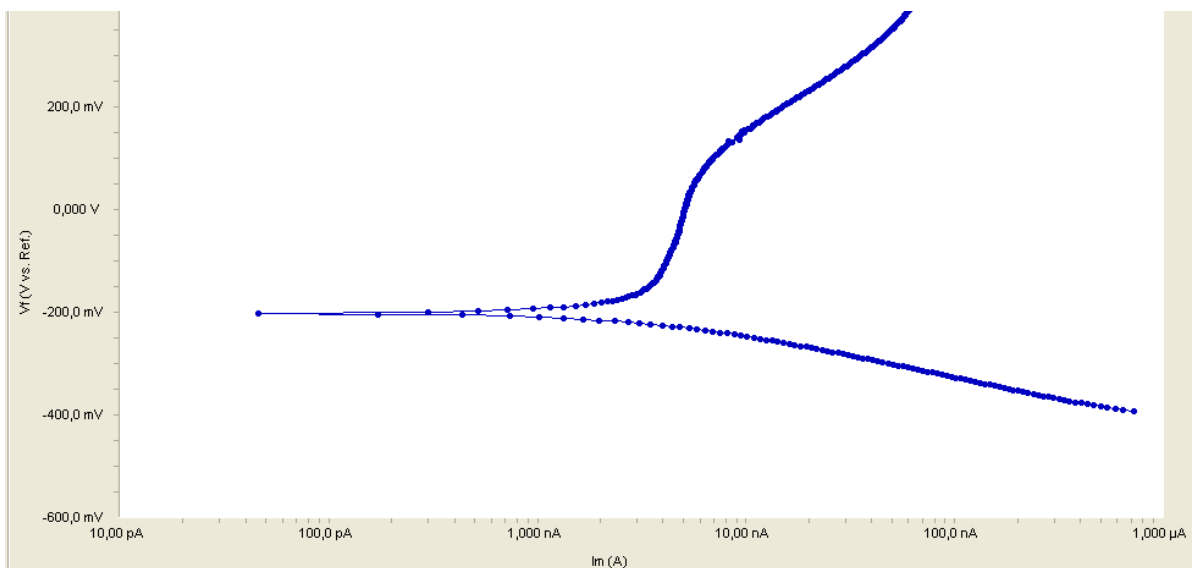


Figura 27: Curva de Tafel para la muestra 3 de acero.

Tabla IV: Tabla de resultados para el acero.

| | Muestra 1 | Muestra 2 | Muestra 3 |
|--|---------------------|---------------------|---------------------|
| I _{corr} (nA) | 5.57 | 7.21 | 3.11 |
| $i_{corr} (\cdot 10^{-7})(A/cm^2)$ | 0'89 | 1'17 | 0'49 |
| V _{corr} (V) | -246'1 | -276'7 | -201'6 |
| RECTAS | | | |
| Catódica | $y=-85.09x - 944.9$ | $y=-83.02x - 946.9$ | $y=-82.46x - 903'0$ |
| Anódica | $y=668.4x + 5302'0$ | $y=924.2x + 7324'0$ | $y=786.4x + 6490'0$ |
| Área (mm ²) | 6.25 | 6,18 | 6.34 |
| Resistencia de polarización ($\cdot 10^{12}$) ($\Omega \cdot cm^2$) | 0'37 | 0'28 | 0'66 |

El valor de la densidad de corriente de corrosión del acero es:

$$i_{corr_{ACERO}} = \frac{i_{corr_1} + i_{corr_2} + i_{corr_3}}{3} = \frac{0'89 + 1'17 + 0'49}{3} = 0'85 \cdot 10^{-7} \frac{A}{cm^2} \quad (6.4)$$

Y el valor del potencial de corrosión es:

$$E_{corr_{ACERO}} = \frac{E_{corr_1} + E_{corr_2} + E_{corr_3}}{3} = \frac{-246'1 - 276'7 - 201'6}{3} \quad (6.5)$$

$$= -241'5 \text{ mV.}$$

El de la resistencia de polarización es:

$$Rp_{ACERO} = \frac{Rp_1 + Rp_2 + Rp_3}{3} = \frac{0'37 + 0'28 + 0'66}{3} \cdot 10^{12} = 0'44 \cdot 10^{12} \Omega \cdot cm^2 \quad (6.6)$$

6.3 Titanio puro.

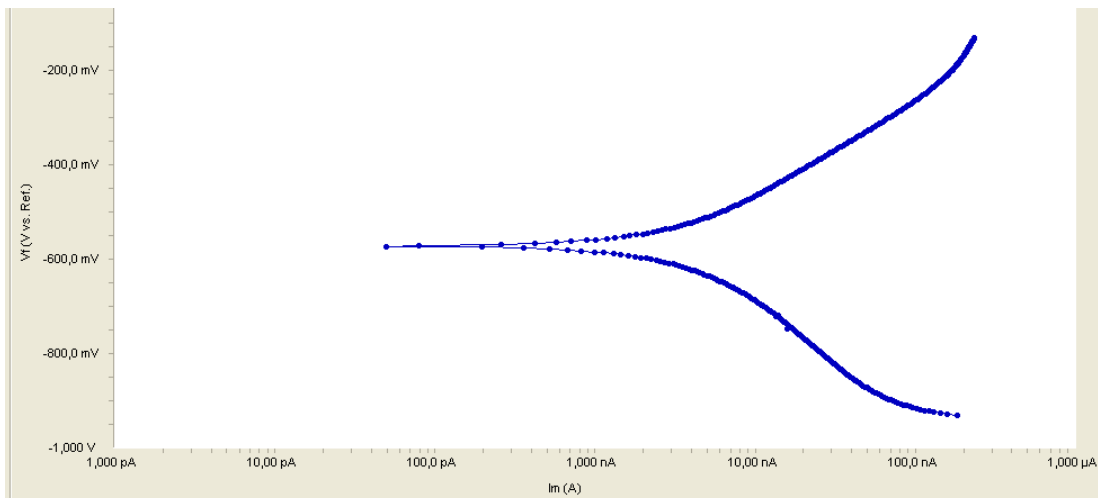


Figura 28: Curva de Tafel para la muestra 1 de titanio puro.

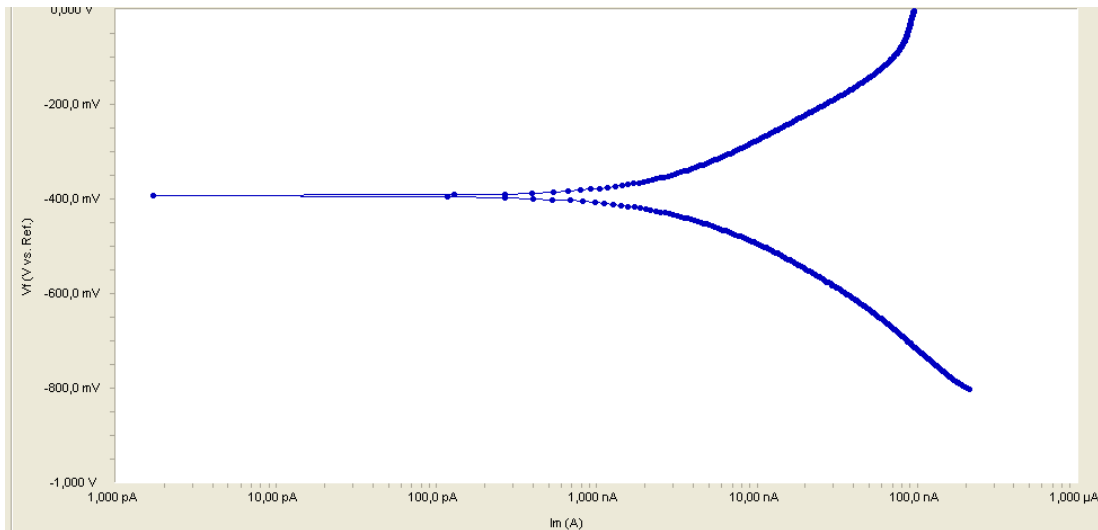


Figura 29: Curva de Tafel para la muestra 2 de titanio puro.

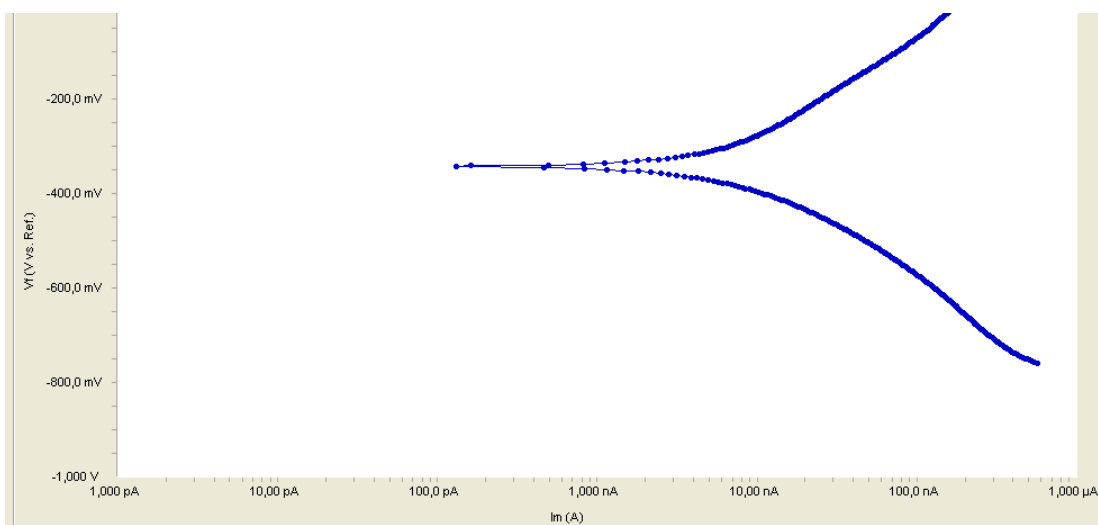


Figura 30: Curva de Tafel para la muestra 3 de titanio puro.

Tabla V: Tabla de resultados para el titanio puro.

| | Muestra 1 | Muestra 2 | Muestra 3 |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|
| I _{corr} (nA) | 2.23 | 4.60 | 1.62 |
| $i_{corr} (\cdot 10^{-7})(A/cm^2)$ | 0'34 | 0'80 | 0'72 |
| V _{corr} (V) | -572'7 | -343'5 | -393'6 |
| RECTAS | | | |
| Catódica | $y=-177.9x - 2109'0$ | $y=-146.4x - 1562'0$ | $y=-138.4x - 1601'0$ |
| Anódica | $y=158.1x + 797.8$ | $y=180x + 1160'0$ | $y=151.7x + 935.5$ |
| Área (mm ²) | 6'52 | 5'76 | 2'24 |
| Resistencia de polarización ($\cdot 10^{12}$) ($\Omega \cdot cm^2$) | 1'06 | 0'43 | 0'44 |

El valor de la densidad de corriente de corrosión del titanio puro es:

$$i_{corr_{TI}} = \frac{i_{corr_1} + i_{corr_2} + i_{corr_3}}{3} = \frac{0'34 + 0'80 + 0'72}{3} \cdot 10^{-7} \quad (6.7)$$

$$= 0'62 \cdot 10^{-7} \frac{A}{cm^2}$$

Y el valor del potencial de corrosión es:

$$E_{corr_{TI}} = \frac{E_{corr_1} + E_{corr_2} + E_{corr_3}}{3} = \frac{-572'7 - 343'5 - 393'6}{3} \quad (6.8)$$

$$= -437'6 \text{ mV}$$

El de la resistencia de polarización es:

$$Rp_{TI} = \frac{Rp_1 + Rp_2 + Rp_3}{3} = \frac{1'06 + 0'43 + 0'44}{3} \cdot 10^{12} = 0'64 \cdot 10^{12} \Omega \cdot cm^2 \quad (6.9)$$

6.4 Titanio aleado ($Ti + Y_2O_3$).

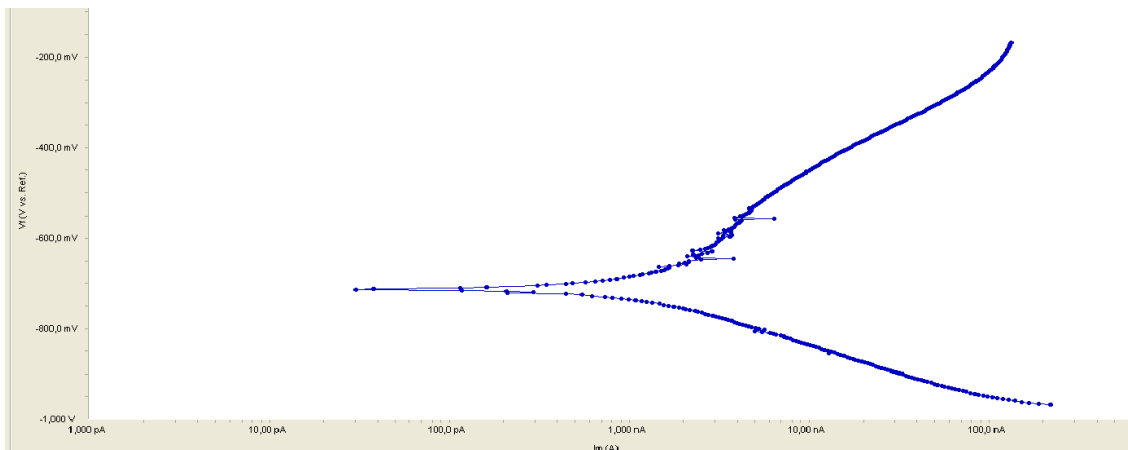


Figura 31: Curva de Tafel para la muestra 1 de titanio aleado.

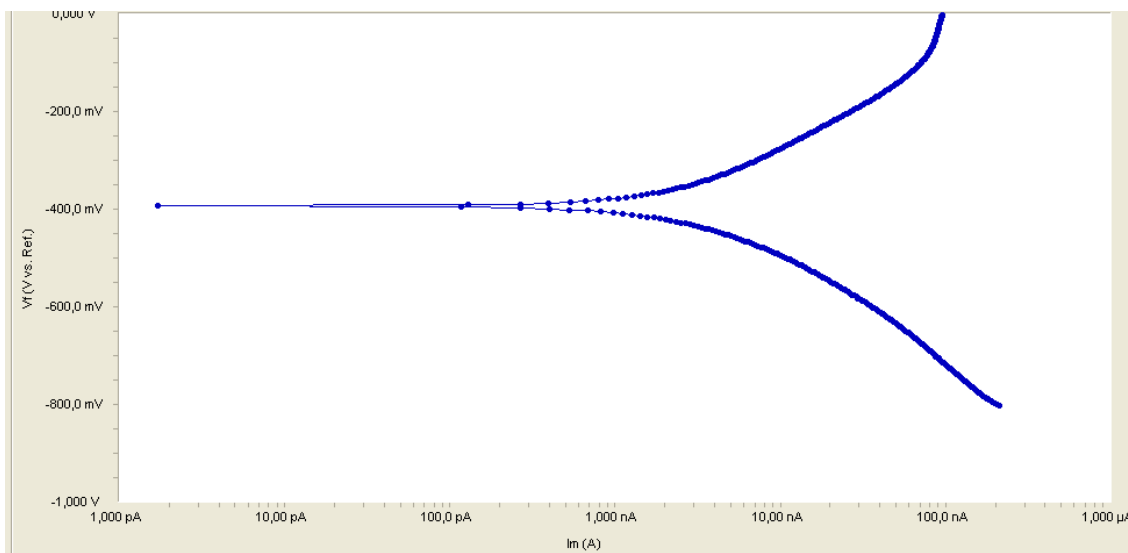


Figura 32: Curva de Tafel para la muestra 2 de titanio aleado.

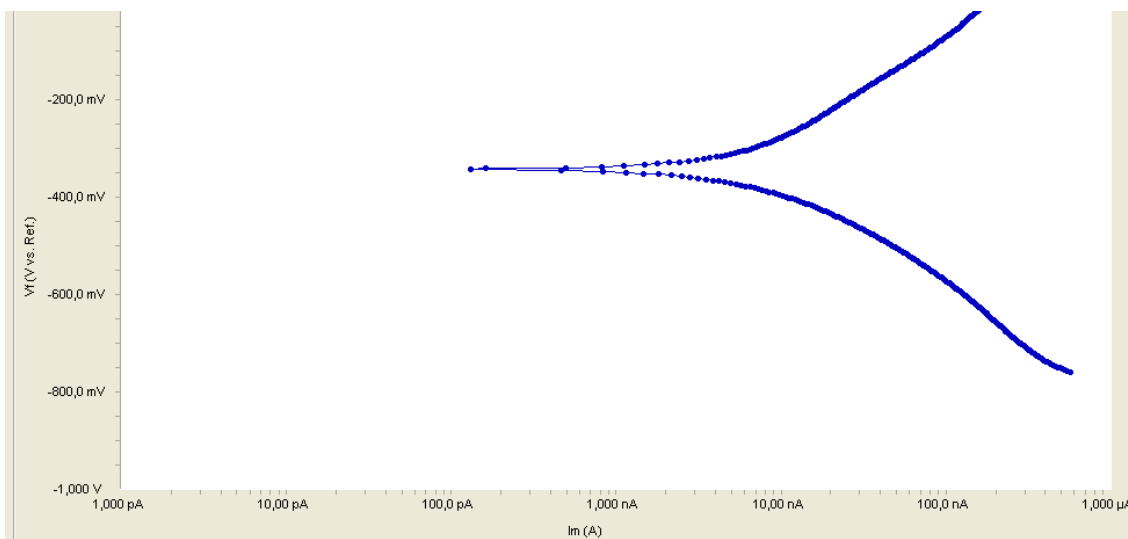


Figura 33: Curva de Tafel para la muestra 3 de titanio aleado.

Tabla VI: Tabla de resultados para el titanio aleado.

| | Muestra 1 | Muestra 2 | Muestra 3 |
|--|----------------------|---------------------|----------------------|
| I _{corr} (nA) | 1'50 | 0.94 | 3.49 |
| $i_{corr} (\cdot 10^{-7})(A/cm^2)$ | 0'38 | 0'45 | 0'59 |
| V _{corr} (V) | -713'4 | -458'4 | -391'3 |
| RECTAS | | | |
| Catódica | $y=-118'8x - 1785'0$ | $y=-146X - 1776'0$ | $y=-141.3X - 1592'0$ |
| Anódica | $y=219'9x + 1198'0$ | $y=170.8X + 1083'0$ | $y=156.9X + 930'0$ |
| Área (mm ²) | 3,98 | 2,08 | 5.94 |
| Resistencia de polarización ($\cdot 10^{12}$) ($\Omega \cdot cm^2$) | 0'9 | 0'8 | 0'6 |

- *Para los valores leídos en la primera muestra del titanio no se ha utilizado el software especializado, debido a que no se trazaba la curva adecuadamente. La recta tangente se ha trazado de forma intuitiva sobre los valores correspondientes. Esto se explica en el apartado 8.4.*

El valor de la densidad de corriente de corrosión del Ti +Y₂O₃ es:

$$i_{corr_{Ti+Y_2O_3}} = \frac{i_{corr_1} + i_{corr_2} + i_{corr_3}}{3} = \frac{0'38 + 0'45 + 0'59}{3} \cdot 10^{-7} \quad (6.10)$$

$$= 0'47 \cdot 10^{-7} \frac{A}{cm^2}$$

Y el valor del potencial de corrosión es:

$$E_{corr_{Ti+Y_2O_3}} = \frac{E_{corr_1} + E_{corr_2} + E_{corr_3}}{3} = \frac{-713'4 - 458'4 - 391'3}{3} \quad (6.11)$$

$$= -520'9 \text{ mV}$$

El de la resistencia de polarización es:

$$Rp_{Ti+Y_2O_3} = \frac{Rp_1 + Rp_2 + Rp_3}{3} = \frac{0'9 \cdot 10^{12} + 0'8 \cdot 10^{12} + 0'6 \cdot 10^{12}}{3} \quad (6.12)$$

$$= 0'8 \cdot 10^{12} \Omega \cdot cm^2$$

6. Resultados experimentales.

En la *Tabla VII* se muestra un resumen de los resultados presentados en esta sección, incluyendo la dispersión de los valores, según lo descrito en el *Apéndice A.2*.

Tabla VII: Resumen de resultados.

| | Cu | Acero | Ti puro | Ti+Y ₂ O ₃ |
|--|---------------|-------------|-------------|----------------------------------|
| $i_{corr} (\cdot 10^{-7})(A/cm^2)$ | 16 ± 3 | 0'85 ± 0'34 | 0'62 ± 0'25 | 0'47 ± 0'11 |
| V _{corr} (V) | -259 ± 9 | -242 ± 38 | -440 ± 121 | -520 ± 170 |
| Resistencia de polarización ($\cdot 10^{12})(\Omega \cdot cm^2)$ | 0'013 ± 0'002 | 0'44 ± 0'01 | 0'64 ± 0'36 | 0'8 ± 0'2 |

7 Discusión de los resultados

Microscopio óptico:

Estos son las fotografías tomadas con el microscopio óptico después de someter a las muestras al estudio potenciodinámico. Todas las imágenes han sido tomadas con objetivo 20X.

- Cobre:

Se aprecia el residuo de corrosión de color verde-azulado depositado sobre la superficie.

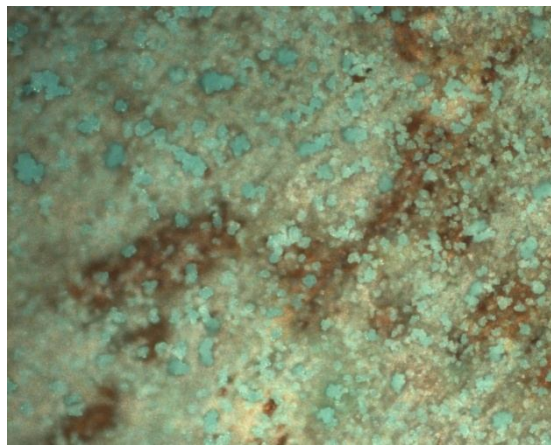


Figura 34: Imagen del cobre al microscopio.

- Acero:

Se aprecia claramente la aparición de la corrosión en los límites del grano. Este hecho es el que provoca que el potencial de corrosión medido en el acero difiera tanto del potencial al que estabiliza.

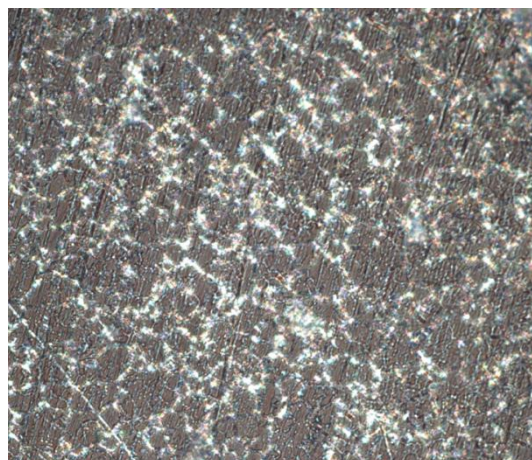


Figura 35: Imagen del acero al microscopio.

- Titanio puro

No se aprecian formas de corrosión superficial, solo se aprecian los límites de grano de diferente tonalidad y forma de uso.

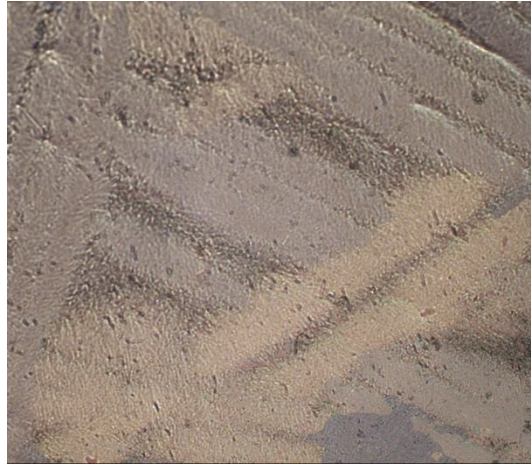


Figura 36: Imagen del titanio puro al microscopio.

- Titanio aleado (Ti + Y_2O_3)

No se aprecian formas de corrosión



Figura 37: Imagen del Ti + Y_2O_3 al microscopio.

Comparación de los resultados

- Cobre:

Si lo comparamos con los resultados obtenidos por Zhang et al. [13] para el cobre puro trabajado en frío en NaCl a 1 M, observamos:

$$E(V_{sce}) = -0'246 \text{ V} \quad ; \quad E_{\text{cobre}} = -0'022 \text{ V.}$$

$$i_{\text{corr}} = 2'04 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$$

En comparación con los valores registrados en este experimento sobre un cobre del cual se desconoce su tratamiento previo:

$$E_{\text{cobre}}(V_{\text{Ag/AgCl}}) = -0'242 \text{ V} \quad ; \quad E_{\text{cobre}} = -0'02 \text{ V.}$$

$$i_{\text{corr}} = 15'46 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$$

Se observa claramente que el valor del potencial de corrosión no varía prácticamente nada, así como la corriente de corrosión lo hace de forma sustancial. A raíz de estos resultados podemos suponer que el valor de la E_{corr} se mantiene independiente de los tratamientos superficiales o trabajo previo del que haya sido objeto el cobre; no así la densidad de corriente, pues de la forma en la que se haya trabajado la pieza deriva su resistencia a sufrir picadura, corrosión intergranular, etc. que son los elementos que más pueden alterar esta medida.

- Titanio:

No se han encontrado estudios previos que estudien el comportamiento del titanio frente a una disolución de NaCl, por el contrario se han encontrado numerosos estudios como el de Balyanov et al. [14] que hacen referencia al comportamiento del titanio de grano ultrafino (UFG) y de grano grueso (CG), frente a ácidos como el HCl y el H₂SO₄. La comparación de los resultados obtenidos en este volumen, en soluciones neutras, frente a los obtenidos en soluciones ácidas, serían del todo erróneas.

Nobleza de los materiales

El potencial de corrosión, como su nombre indica, hace referencia al potencial al que se está desarrollando el proceso de corrosión. El por esto que un metal será más noble, haciendo referencia a la *Tabla I*, cuanto mayor sea dicho potencial. A tenor de los resultados obtenidos, podemos afirmar que el acero es el metal más noble de cuantos aquí se estudian, pues su potencial es de -241'5 mV. El metal que presenta por tanto menor nobleza es el Ti + Y₂O₃, al corroerse a -520'9 mV. Para la comparación particular del titanio puro con el aleado, se observa que la diferencia de

los valores es muy pequeña, del orden de un factor 1'2. Por tanto podemos decir que su comportamiento frente a la corrosión por acción de NaCl 1 M es similar, aunque el titanio puro es ligeramente más resistente.

Para que los valores aquí expuestos puedan ser comparables con los de la Tabla I, debemos considerar el valor que aumenta al referenciarlo con el del electrodo de Ag/AgCl (cuyo valor es de -222 mV respecto al hidrogeno):

$$\text{Cobre} \Rightarrow E_{\text{cobre}} = -259'0 - V_{\text{Ag/AgCl}} = -37 \text{ mV}$$

$$\text{Acero} \Rightarrow E_{\text{acero}} = -241'5 - V_{\text{Ag/AgCl}} = -19'5 \text{ mV}$$

$$\text{Titanio puro} \Rightarrow E_{\text{Ti}} = -437'6 - V_{\text{Ag/AgCl}} = -215'6 \text{ mV}$$

$$\text{Ti} + \text{Y}_2\text{O}_3 \Rightarrow E_{\text{Ti} + \text{Y}_2\text{O}_3} = -520'9 - V_{\text{Ag/AgCl}} = -298'9 \text{ mV}$$

Reacción de control

La gráfica Tafel del acero es la correspondiente a un metal con un fuerte control catódico. En esta se aprecia que la curva anódica, la de deselectronización del metal, tiene una mayor pendiente que la curva catódica. En estas condiciones, pequeños cambios en la pendiente anódica provocarán cambios sustanciales en el valor de la corriente de corrosión y, por tanto, de la velocidad de disolución.

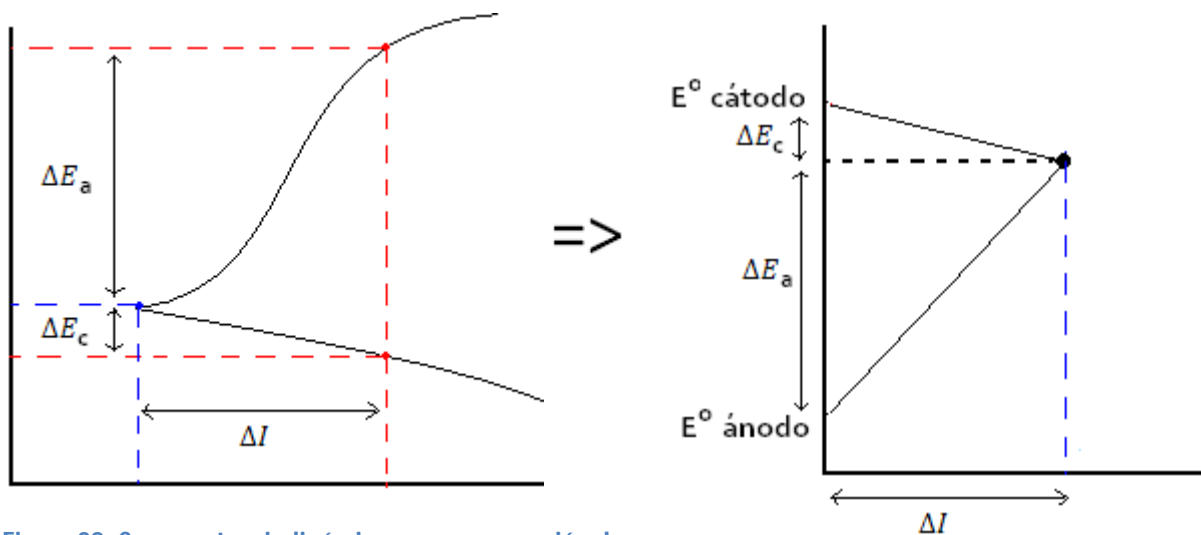


Figura 38: Curva potenciodinámica para una reacción de control catódico.

De igual forma, la gráfica Tafel del cobre representa un metal que se encuentra bajo control anódico. La curva de polarización catódica, correspondiente a la electronización, es mucho más pronunciada que la anódica. En estas circunstancias, si

se quiere disminuir la velocidad de disolución se debe actuar sobre la reacción catódica, tratando de aumentar su grado de polarización.

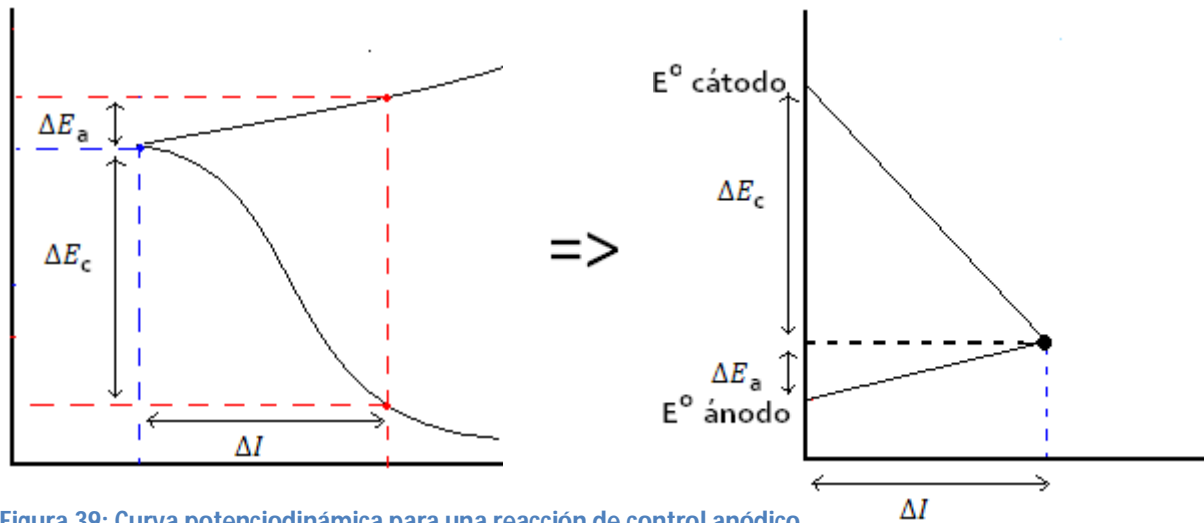


Figura 39: Curva potenciodinámica para una reacción de control anódico.

La curva Tafel para el titanio, tanto el puro como el aleado, muestra a un metal bajo control mixto. La pendiente de la rama anódica y de la catódica es muy similar, por lo que las dos reacciones controlan el proceso.

Condiciones frente al NaCl [15]:

- Cobre:

No tiene tendencia a corroerse en agua o en ácidos libres de oxígeno disuelto. Por el contrario, la corrosión puede ser severa en soluciones aireadas donde haya iones que formen compuesto con el cobre. Este es el caso particular de las disoluciones de NaCl, las cuales se disocian formando los iones Na^+ y Cl^- . Este último tiene gran tendencia a formar un compuesto estable con el Cu^{2+} .

- Acero:

En cloruro sódico es susceptible de sufrir corrosión por picadura o resquicio. La particular naturaleza del ión cloro (Cl^-) hace que sea muy móvil y que pueda penetrar a través de la estructura porosa de la capa pasiva del acero. Una vez superada esta capa, se empieza a producir fácilmente la corrosión por picadura.

- Titanio:

El potencial galvánico del titanio en agua de mar está cerca de los nobles valores del acero inoxidable, pero al estar trabajando a un PH inferior a 10, puede producirse la corrosión por resquicio.

Mecanismos de corrosión observados:

- Corrosión por picadura.

El acero inoxidable es un metal muy susceptible a este tipo de corrosión. Su alto contenido en cromo le confiere la propiedad de desarrollar una capa de óxido pasiva que le protege del ataque de la corrosión. Pero, si está expuesto a medios con concentración de iones cloro (Cl^-), estos pueden salvar dicha capa de forma relativamente fácil y provocar una zona anódica de pequeño tamaño en la que se produce una oxidación rápida y en profundidad. Parece ser que estos aniones son fácilmente deformables y capaces de penetrar a través de la estructura reticular de los productos oxidados que constituyen la capa pasiva, creando pequeños canales de comunicación entre la superficie de la aleación y el medio agresivo. La relación de áreas, muy favorable al cátodo, permite justificar las altas velocidades de disolución.

Los estudios más concluyentes para la determinación de la corrosión por picadura son los potenciocinéticos y los potencioestáticos. A la vista de la imagen captada por el microscopio óptico y de los datos obtenidos de las gráficas, podemos concluir que este tipo de titanio, expuesto en NaCl a 3 M, no muestra tendencia a la corrosión por picadura.

- Corrosión intergranular:

El potencial de estabilización es el que marca el valor continuo al que se producen las reacciones de oxidación y de reducción. Este valor debería ser próximo a aquel al que se corroe. Cuando esto no ocurre así, una de las causas puede ser que la pieza está sufriendo algún tipo de corrosión localizada: por picadura, intergranular o en resquicio.

Esta característica solo se encuentra presente en el acero, en el que el potencial de estabilización está en torno a los -50 mV mientras que su potencial de corrosión es del orden de -241'47 mV. En la imagen al microscopio del acero, se aprecia claramente la existencia de corrosión intergranular, por lo que esto debe ser la causa de la desigualdad antes mencionada.

- Pasivación.

El titanio es un material que tiene tendencia a la formación de capas pasivas de óxido en su superficie de 2-5 nm de grosor. Estas capas crecen por la oxidación del sustrato de metal Ti y su composición es TiO_2 , según lo referido por H. Garbacz et al. [16]. En el presente experimento, los valores más bajos de densidad de corrosión se han obtenido para el titanio puro y el titanio aleado, lo cual sugiere que haya tenido lugar este

7. Discusión de los resultados.

fenómeno de pasivación de la superficie. Para profundizar en este sentido es necesario un análisis de corrosión más extenso junto con una caracterización más amplia de las probetas tras el ensayo (SEM, EDX, etc.) pero este estudio ya se encuentra fuera del objetivo principal del presente Proyecto.

Solo en el cobre se aprecia claramente la formación de una capa pasiva. Esta capa, según los estudios de Y.N. Zhang et al. [13] para la corrosión del cobre puro en soluciones de NaCl, estará compuesta por $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}(\text{OH})_2$ y consigue pasivar la pieza y evitar que siga corroyéndose. Para hacer un estudio más profundo sobre las características que confiere esta capa pasiva a la muestra, se deben realizar estudios potencioestáticos, que no eran el objetivo de este proyecto.

8 Conclusiones

El objetivo principal de este Proyecto consistía en el montaje y puesta a punto de un potenciostato comercial. Dicho objetivo ha sido cumplido. Los múltiples problemas presentes en el proceso confirman la utilidad de este trabajo, ya que se consiguió detectar un error serio de fabricación que impedía que el potenciostato funcionara correctamente. La detección y solución de este fallo facilitará en gran medida el trabajo de los futuros usuarios del equipo.

Una vez verificado el correcto funcionamiento del potenciostato se procedió a realizar un estudio básico de una serie de materiales, que fueron: cobre, acero, titanio puro y titanio aleado (Ti + Y₂O₃). De los ensayos llevados a cabo se pudo observar:

- El proceso de corrosión del acero está bajo un fuerte control catódico, mientras que el del cobre se encuentra bajo control anódico. Las dos muestras de titanio, tanto la pura como la aleada, presentan control mixto.

- El acero sufre un proceso de corrosión intergranular, mientras el cobre forma una capa pasiva. El mecanismo de pasivación no se ha confirmado para las probetas de titanio, ya que para ello sería necesario un estudio más extenso.

- Los resultados obtenidos para las probetas de titanio muestran que el titanio puro es más noble que el titanio aleado, pues tiene un valor mayor para el potencial de corrosión. Por otro lado, en relación con su densidad de corriente, su valor es mayor que para el titanio aleado, con lo cual se corroerá a mayor velocidad.

APENDICE A: Cálculo de errores.

A.1 Errores de medida

Error en la corriente

El cálculo de errores se hace imprescindible en cualquier desarrollo experimental. Para decidir que error aplicamos a nuestras medidas, primero hemos de fijarnos en el error que nos ofrece el dispositivo con el que estamos trabajando.

El error que tiene el instrumental cuando trabajamos con tensión es +/- 0'1 mV.

El error que tiene para estudios de la corrosión es de 1fA.

Por lo tanto, se va a hacer un cálculo de la propagación del error que presenta el cálculo de la corriente, derivado del error que introduce la tensión. Así pues, el error que subyace en la variable x (décadas) con respecto a y (tensión) es:

$$\Delta x = \left| \frac{\partial f}{\partial y} \right| \cdot \Delta y = \frac{1}{|m|} \cdot \Delta y$$

De igual forma, calculamos el error de la z (corriente) con respecto al valor de (x) décadas.

$$z = 10^{-x} \quad ; \quad \log(z) = \log(10^{-x}) \quad ; \quad \log(z) = -x$$

$$d(\log(z)) \cdot \Delta z = d(-x) \cdot \Delta x \quad ; \quad \frac{1}{z} \cdot \Delta z = -1 \cdot \Delta x$$

$$\Delta z = |-z \cdot \Delta x|$$

Después de realizar los cálculos correspondientes, se puede constatar que el error de corriente introducido por el valor de tensión es más notorio que el error cometido por la máquina. Así pues, nos quedamos con el primero de ambos. Sus valores para cada metal son los siguientes, considerando que se ha escogido en cada caso el valor más restrictivo.

Cobre

$$Y = -248.3$$

$$Y = 66.86x + 227 \longrightarrow I_1 = 77.8 \text{ nA.}$$

$$Y = -167.5x - 1427 \longrightarrow I_2 = 91.8 \text{ nA.}$$

$$\Delta x_1 = \frac{1}{|m|} \cdot \Delta y = \frac{1}{|66'86|} \cdot 0.1 = 1'496 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta x_2 = \frac{1}{|m|} \cdot \Delta y = \frac{1}{|-167'5|} \cdot 0.1 = 5'670 \cdot 10^{-4}$$

$$\Delta z_1 = |-z \cdot \Delta x| = |-77'8 \cdot 10^{-9} \cdot 1'496 \cdot 10^{-3}| = 116'36 \cdot 10^{-12} = \pm 1 \text{ nA}$$

$$\Delta z_2 = |-z \cdot \Delta x| = |-91'8 \cdot 10^{-9} \cdot 5'670 \cdot 10^{-3}| = 520'51 \cdot 10^{-13} = \pm 0'1 \text{ nA}$$

Acero

$$Y = -246'1$$

$$Y = 668'4x + 5302 \longrightarrow I_1 = 5'01 \text{ nA.}$$

$$Y = -85'09x - 944'9 \longrightarrow I_2 = 6'14 \text{ nA.}$$

$$\Delta x_1 = \frac{1}{|m|} \cdot \Delta y = \frac{1}{|668'4|} \cdot 0.1 = 1'496 \cdot 10^{-4}$$

$$\Delta x_2 = \frac{1}{|m|} \cdot \Delta y = \frac{1}{|-85'09|} \cdot 0.1 = 1'175 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta z_1 = |-z \cdot \Delta x| = |-5'01 \cdot 10^{-9} \cdot 1'496 \cdot 10^{-4}| = 7'48 \cdot 10^{-13} = \pm 0'001 \text{ nA}$$

$$\Delta z_2 = |-z \cdot \Delta x| = |-6'14 \cdot 10^{-9} \cdot 1'175 \cdot 10^{-3}| = 7'21 \cdot 10^{-12} = \pm 0'01 \text{ nA}$$

Titanio puro

$$Y = -572'7$$

$$Y = 158.1x + 797'8 \longrightarrow I_1 = 2'14 \text{ nA.}$$

$$Y = -177'9x - 2109 \longrightarrow I_2 = 2'31 \text{ nA.}$$

$$\Delta x_1 = \frac{1}{|m|} \cdot \Delta y = \frac{1}{|158'1|} \cdot 0.1 = 6'325 \cdot 10^{-4}$$

$$\Delta x_2 = \frac{1}{|m|} \cdot \Delta y = \frac{1}{|-177'9|} \cdot 0.1 = 5'62 \cdot 10^{-4}$$

$$\Delta z_1 = |-z \cdot \Delta x| = |-2'14 \cdot 10^{-9} \cdot 6'325 \cdot 10^{-4}| = 13'5 \cdot 10^{-13} = \pm 0'01 \text{ nA}$$

$$\Delta z_2 = |-z \cdot \Delta x| = |-2'31 \cdot 10^{-9} \cdot 5'62 \cdot 10^{-4}| = 12'98 \cdot 10^{-13} = \pm 0'01 \text{ nA}$$

Titanio aleado

$$Y = -391'3$$

$$Y = 156'9x + 930 \longrightarrow I_1 = 3'79 \text{ nA.}$$

$$Y = -141'3x - 1592 \longrightarrow I_2 = 3'18 \text{ nA.}$$

$$\Delta x_1 = \frac{1}{|m|} \cdot \Delta y = \frac{1}{|156'9|} \cdot 0.1 = 6'373 \cdot 10^{-4}$$

$$\Delta x_2 = \frac{1}{|m|} \cdot \Delta y = \frac{1}{|-141'3|} \cdot 0.1 = 7'077 \cdot 10^{-4}$$

$$\Delta z_1 = |-z \cdot \Delta x| = |-3'79 \cdot 10^{-9} \cdot 6'373 \cdot 10^{-4}| = 24'15 \cdot 10^{-13} = \pm 0'01 \text{ nA}$$

$$\Delta z_2 = |-z \cdot \Delta x| = |-3'18 \cdot 10^{-9} \cdot 7'077 \cdot 10^{-4}| = 22'50 \cdot 10^{-13} = \pm 0'01 \text{ nA}$$

Error en la superficie

Debido a que el programa utilizado para determinar la superficie del metal expuesta al electrolito es capaz de ofrecernos una precisión de 0'1 μA , mucho más de lo que necesitamos, se va a determinar el error como el que se comete por la propia falta de exactitud al utilizar dicho software.

Se ha medido dos veces una misma superficie para registrar las imprecisiones cometidas de una ocasión para la siguiente. Los resultados obtenidos son los siguientes:

$$S_1 = 2082090'6 \mu^2$$

$$S_2 = 2080449'8 \mu^2$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = 1640'8 \mu^2 \approx \pm 0'01 \text{ mm}^2$$

Error en la densidad de corriente

El error cometido en el cálculo de la densidad de corriente deriva del que cometemos al calcular la corriente y al calcular la superficie. Por propagación de errores, su valor corresponderá al de la ecuación:

$$i_{corr} = \frac{I_{corr}}{S} \quad ; \quad \Delta i_{corr} = \left| \frac{\partial f}{\partial I_{corr}} \right| \cdot \Delta I_{corr} + \left| \frac{\partial f}{\partial S} \right| \cdot \Delta S = \frac{1}{S} \cdot \Delta I_{corr} + \frac{I_{corr}}{S^2} \cdot \Delta S$$

- Cobre

$$\Delta i_{corr} = \frac{1}{6\text{mm}^2} \cdot 1\text{nA} + \frac{84\text{nA}}{36\text{mm}^4} \cdot 0'01\text{mm}^2 = 0'19 \frac{\text{nA}}{\text{mm}^2} \approx \pm 1 \cdot 10^{-7} \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$$

- Acero

$$\Delta i_{corr} = \frac{1}{6'25\text{mm}^2} \cdot 0'01\text{nA} + \frac{5'57\text{nA}}{39'06\text{mm}^4} \cdot 0'01\text{mm}^2 = 3'02 \cdot 10^{-3} \frac{\text{nA}}{\text{mm}^2} \\ \approx \pm 0'01 \cdot 10^{-7} \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$$

- Titanio puro

$$\Delta i_{corr} = \frac{1}{5'76\text{mm}^2} \cdot 0'01\text{nA} + \frac{4'6\text{nA}}{31'18\text{mm}^4} \cdot 0'01\text{mm}^2 = 3'13 \cdot 10^{-3} \frac{\text{nA}}{\text{mm}^2} \\ \approx \pm 0'01 \cdot 10^{-7} \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$$

- Titanio aleado

$$\Delta i_{corr} = \frac{1}{2'08\text{mm}^2} \cdot 0'01\text{nA} + \frac{0'94\text{nA}}{4'33\text{mm}^4} \cdot 0'01\text{mm}^2 = 6'98 \cdot 10^{-3} \frac{\text{nA}}{\text{mm}^2} \\ \approx \pm 0'01 \cdot 10^{-7} \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$$

Error en la resistencia de polarización

Actuamos de la misma forma para calcular el error que cometemos al calcular la resistencia de polarización. Por el método de la propagación de errores sabemos que el que se comete en este caso es:

$$\Delta R_p = \left| \frac{\partial f}{\partial I_{corr}} \right| \cdot \Delta I_{corr} + \left| \frac{\partial f}{\partial S} \right| \cdot \Delta S = \left| \frac{R_p}{I_{corr}} \right| \cdot \Delta I_{corr} + \left| \frac{R_p}{S} \right| \cdot \Delta S$$

Cobre

$$\begin{aligned} \Delta R_p &= \frac{11'22 \cdot 10^9 (\Omega/cm^2)}{85 nA} \cdot 1 nA + \frac{11'22 \cdot 10^9 (\Omega/cm^2)}{4'58 mm^2} \cdot 0'01 mm^2 \\ &= 0'26 \cdot 10^9 (\Omega/cm^2) \approx \mathbf{1 \cdot 10^9 (\Omega/cm^2)} \end{aligned}$$

Acero

$$\begin{aligned} \Delta R_p &= \frac{0'367 \cdot 10^{12} (\Omega/cm^2)}{5'57 nA} \cdot 0'01 nA + \frac{0'367 \cdot 10^{12} (\Omega/cm^2)}{6'25 mm^2} \cdot 0'01 mm^2 \\ &= 1'25 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{12} (\Omega/cm^2) = \mathbf{0'01 \cdot 10^{12} (\Omega/cm^2)} \end{aligned}$$

Titanio puro

$$\begin{aligned} \Delta R_p &= \frac{1'062 \cdot 10^{12} (\Omega/cm^2)}{2'23 nA} \cdot 0'01 nA + \frac{1'062 \cdot 10^{12} (\Omega/cm^2)}{6'52 mm^2} \cdot 0'01 mm^2 \\ &= 6'39 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{12} (\Omega/cm^2) = \mathbf{0'01 \cdot 10^{12} (\Omega/cm^2)} \end{aligned}$$

Titanio aleado

$$\begin{aligned} \Delta R_p &= \frac{0'758 \cdot 10^{12} (\Omega/cm^2)}{0'94 nA} \cdot 0'01 nA + \frac{0'758 \cdot 10^{12} (\Omega/cm^2)}{2'08 mm^2} \cdot 0'01 mm^2 \\ &= 0'012 \cdot 10^{12} (\Omega/cm^2) = \mathbf{0'1 \cdot 10^{12} (\Omega/cm^2)} \end{aligned}$$

A.2 Errores en la presentación de resultados.

Con motivo de la poca cantidad de datos acumulados, la dispersión de los resultados es muy marcada. Por este motivo, en la *Tabla VII* de resultados, se incluye el valor de dispersión cuadrática media junto con el promedio de los valores característicos de cada material.

La fórmula aplicada ha sido la de la dispersión cuadrática media:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_0^{N-1} (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$$

APENDICE B: Detección y corrección de fallos en el funcionamiento del potencióstato

Dado que este volumen es, en su mayoría, un manual de puesta a punto, este apartado será útil en cuanto a que recoge los errores que más quebraderos de cabeza pueden provocar. Todos ellos sucedieron durante la realización de este proyecto,

B.1 Errores en el trazado de la curva de calibración “check 105”.

El análisis previo de la función “*check 105*”, que se realiza con ayuda de la “dummy cell”, tiene como finalidad comprobar que no se produciendo errores previos en el funcionamiento del potencióstato debido a algún defecto de fábrica. Si la gráfica que resulta de hacer esta comprobación tiene la pinta que se observa en la *Figura 40* y no el de las gráficas presentadas en el *Apartado 6*, hay que comunicar con el servicio técnico porque es probable que presente alguna anomalía y deba ser reparado.

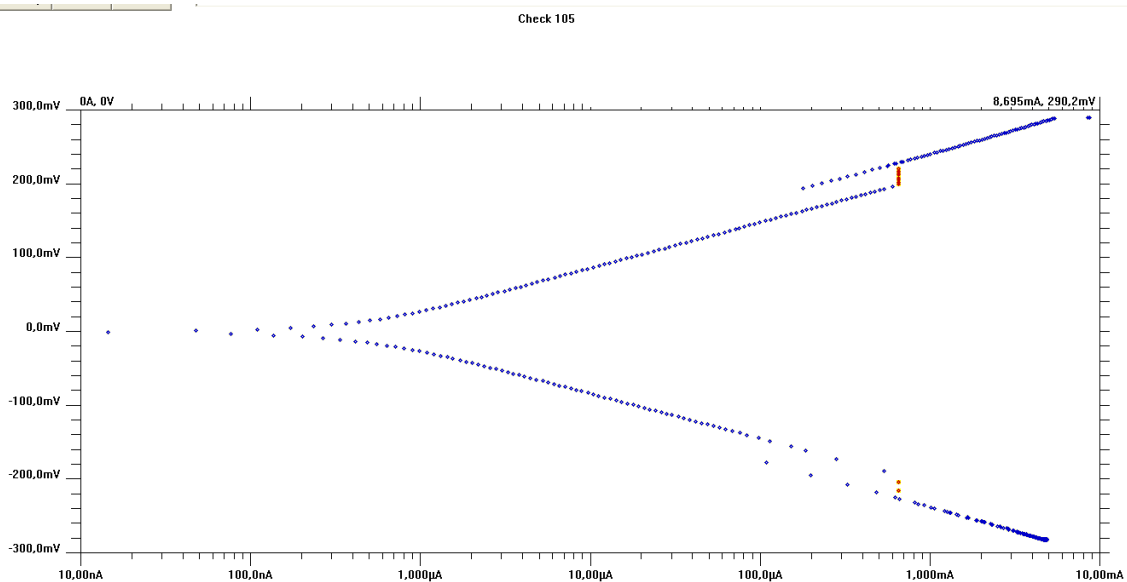


Figura 40: resultado del estudio “Check 105”

En el caso que presenta la *Figura 41*, se detectó un problema en el rango 4 de corriente. La constatación del error se apoyó también en el resultado de la siguiente gráfica, pedida específicamente por los proveedores con las siguientes condiciones:

Initial E (V): -0.375 vs. E_{OC}

Final E (V): +0.375 vs. E_{OC}

Scan rate (mV/s): 10

Sample period (s): 2

Conditioning: Off

Init. Delay: Off

IR Comp: Off

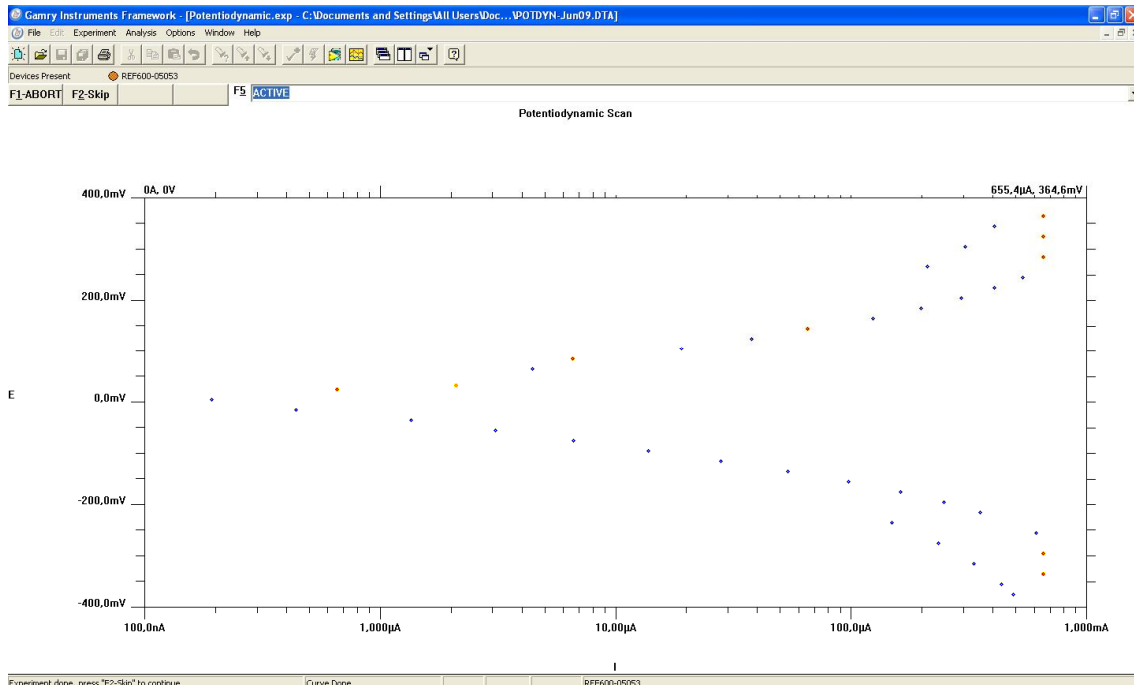


Figura 41: Estudio de corrosión electroquímica aplicado a la “Dummy Cell”.

Como se mencionó anteriormente, el resultado mostrado en la Figura 21 correspondía a un fallo de hardware en el potenciostato, que requirió el envío a fábrica para ser reparado.

B.2 Gran interferencia del ruido.

Si se detecta una notable interferencia del ruido ambiental durante un proceso experimental, esta puede ser debido a que no estén conectados los cables de forma adecuada. Si nos fijamos en la nomenclatura de los cables que debemos conectar a nuestra probeta, descubrimos que tenemos el *counter* y el *working* por un lado, y por el otro el *counter sense* y el *working sense*. A pesar de que se pueda deducir que la conexión de cada par de cables es redundante, esto es del todo erróneo y perjudicial para la medida.

No conectar ambos cables

Cuando se omite la conexión del counter sense y del working sense, y se dejan en circuito abierto, se aprecia en primera instancia (*Figura 42*) una repercusión de determinado ruido ambiental como ruido en la medida. De esta forma se obtienen gráficas como la que se muestra:

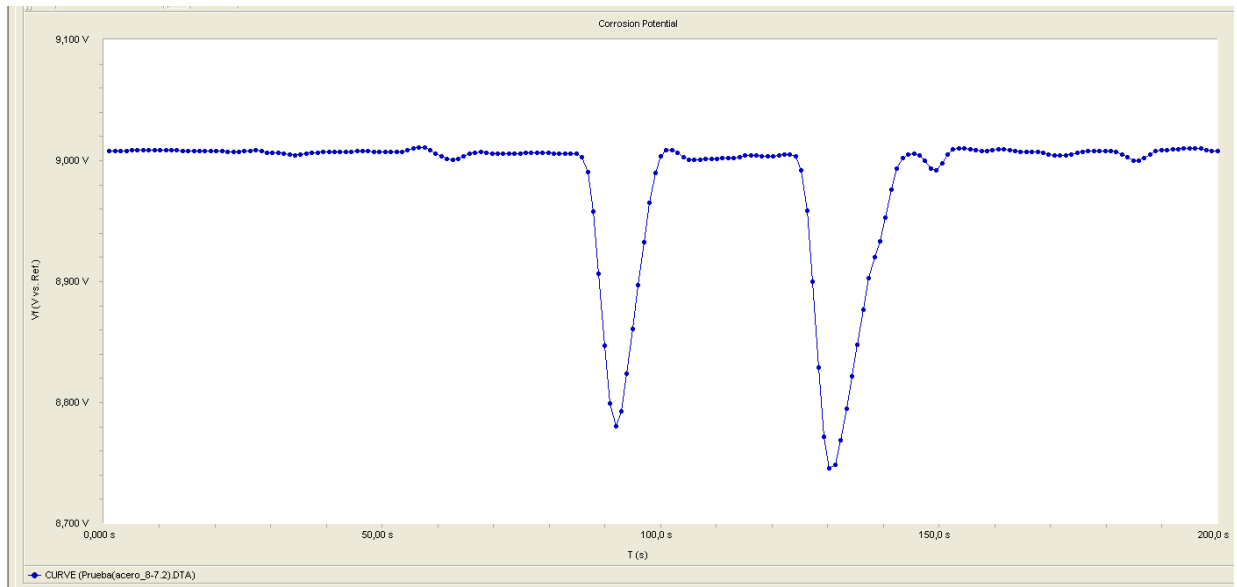


Figura 42: resultado del potencial a circuito abierto para un mal conexionado de la celda.

Donde se aprecian dos picos en la medida de la tensión en función del tiempo. Estos son fruto del deslizamiento de una silla por el suelo en las proximidades de la mesa donde se realizaba el estudio.

En estas condiciones se puede pretender, simplemente, no realizar movimiento alguno que pueda provocar la alteración de la medida. Si esto se consigue, se obtendrán gráficas como la que se muestra a continuación:

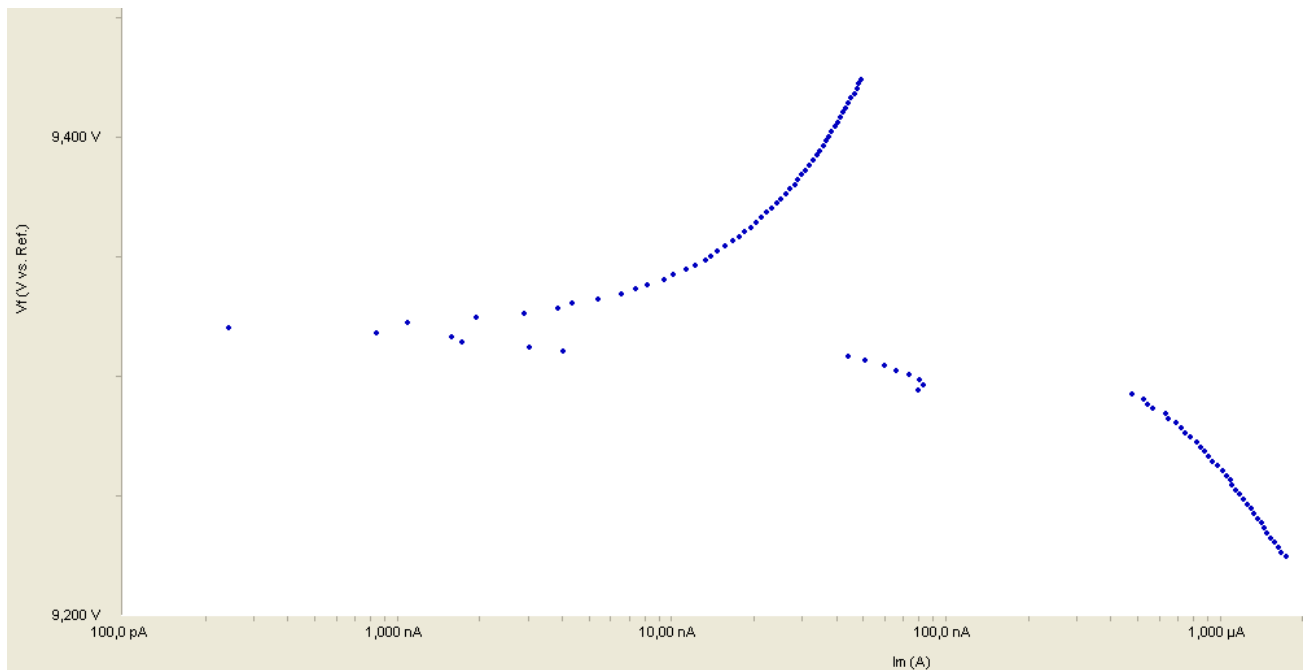


Figura 43: resultado del análisis potenciodinámico para una celda mal conectada.

En los que se obtiene una rama anódica bastante bien trazada, pero una rama catódica que se corta en un punto muy próximo al potencial de corrosión. Además, aunque los valores de corriente sean factibles, los valores de tensión recopilados son siempre del orden de 9 V.

Por último, estaría el problema más costoso de los que se derivan de este error. Cuando, durante un ensayo Tafel, se produce algún ruido, este afecta directamente al valor de potencial impuesto en barrido a la muestra y como consecuencia, se producirán picos de corriente de hasta 1 A, que corroen la muestra a niveles catastróficos.

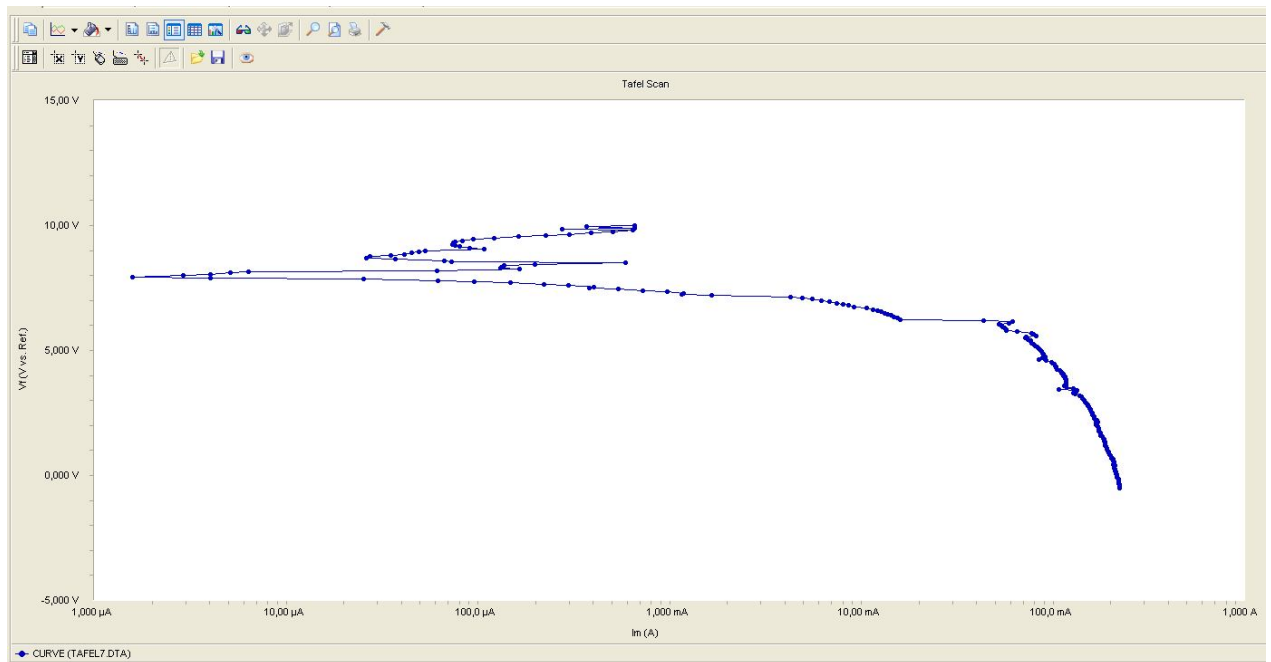


Figura 44: resultado del análisis potenciodinámico para una celda mal conectada y con ruido.

Es por todo esto, que este despiste es el más perjudicial para el experimento ya que permite tomar medidas, pero erróneas todas ellas.

No conectar el cable del working sense

El working sense, es el segundo cable que se encuentra conectado directamente al metal al cual se le está practicando el estudio. Si su conexionado no es el adecuado, se tienen resultados que se aproximan más a la realidad que si no se conectan los dos cables sense, pero que son igualmente erróneos.

Para el estudio de las propiedades electroquímicas de las piezas de titanio, estas se adherían a una placa de cobre, que era sobre la que se apoyaba el vaso y a la que se conectaban los cables working. En uno de los experimentos el contacto titanio-cobre no fue bueno, y estos fueron los resultados.

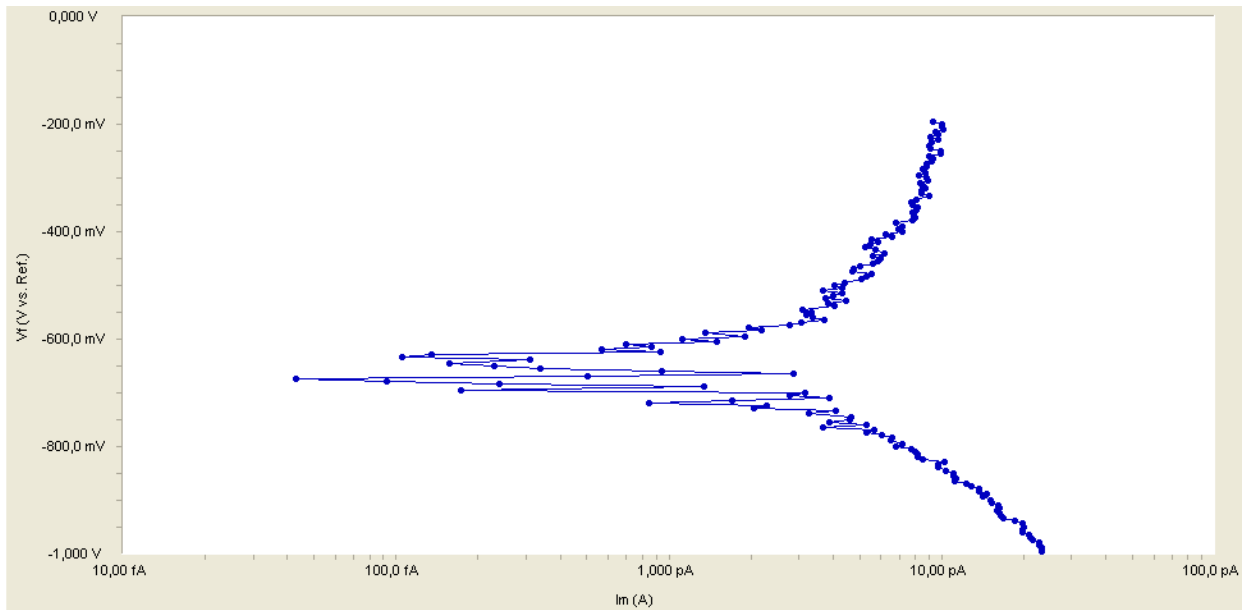


Figura 45: estudio potenciodinámico con el "working sense" mal conectado.

A parte de la medida se vea afectada por el ruido ambiental, se observa que los valores de corriente nos son los correspondientes para este metal, siendo inferiores en casi un orden de magnitud a los lógicos.

No conectar el cable del counter sense

No se han registrado errores en la medida para el caso de que se conecten todos los cables menos el correspondiente al counter sense.

B.3 Problemas para localizar la función.

Cuando se intenta realizar alguno de los experimentos con el programa "Gamry framework" y aparece en la pantalla un mensaje que nos indica que no se puede realizar la prueba porque no se localiza la función de llamada, esto puede ser debido a que en el ordenador están instaladas dos versiones distintas para el programa antes mencionado y el "echem analyst".

B.4 El software no puede trazar bien una línea por ser la curva irregular.

Para trazar una tangente a una de las ramas de la gráfica Tafel y que esta sea lo más precisa posible, conviene utilizar el programa "echem analyst" como se mencionó anteriormente en el apartado "6.2.2 aplicación del método de intersección". Pero, cuando la curva de la gráfica no es todo lo lineal que cabría esperar, dicha recta dejará de ser tangente, y por tanto, de ser útil.

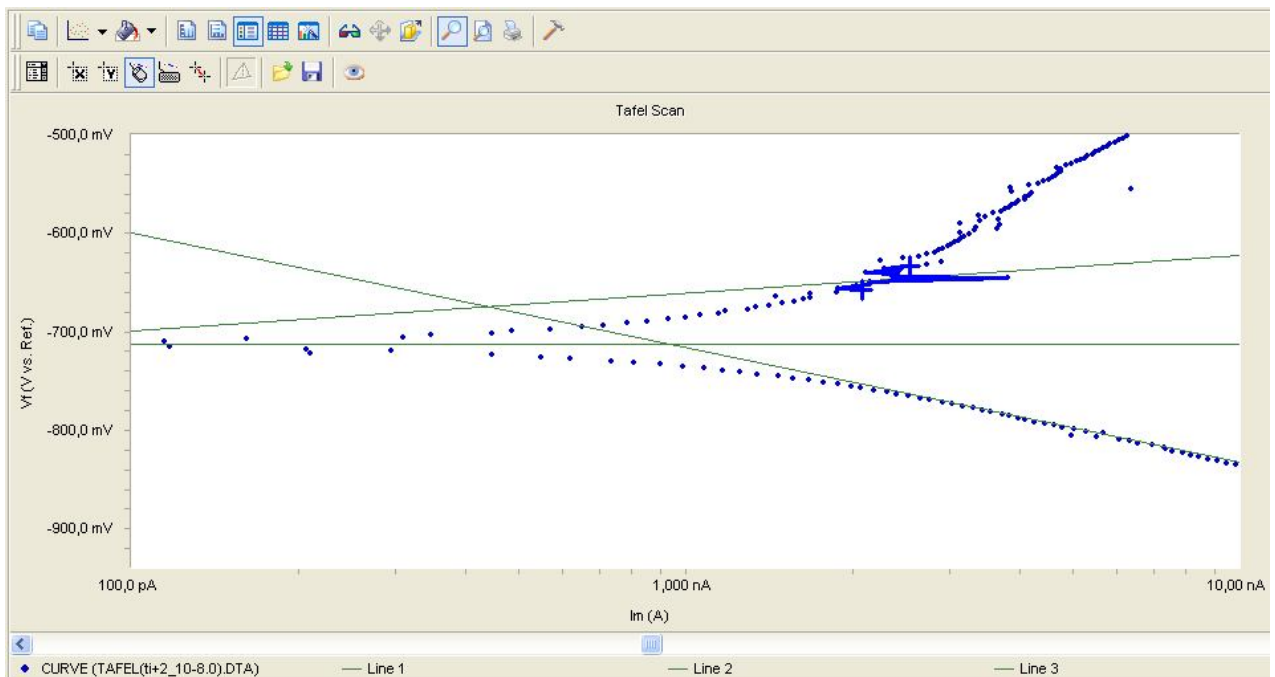


Figura 46: mal trazado de las pendientes a la curva de Tafel.

En este caso, la recta tangente se puede trazar por intuición sobre los puntos que le corresponderían. Se ha comprobado que este sistema no produce apenas error sobre la medida real. Es el que se ha utilizado para calcular la corriente de corrosión en la medida aquí expuesta, la del "ti+2".

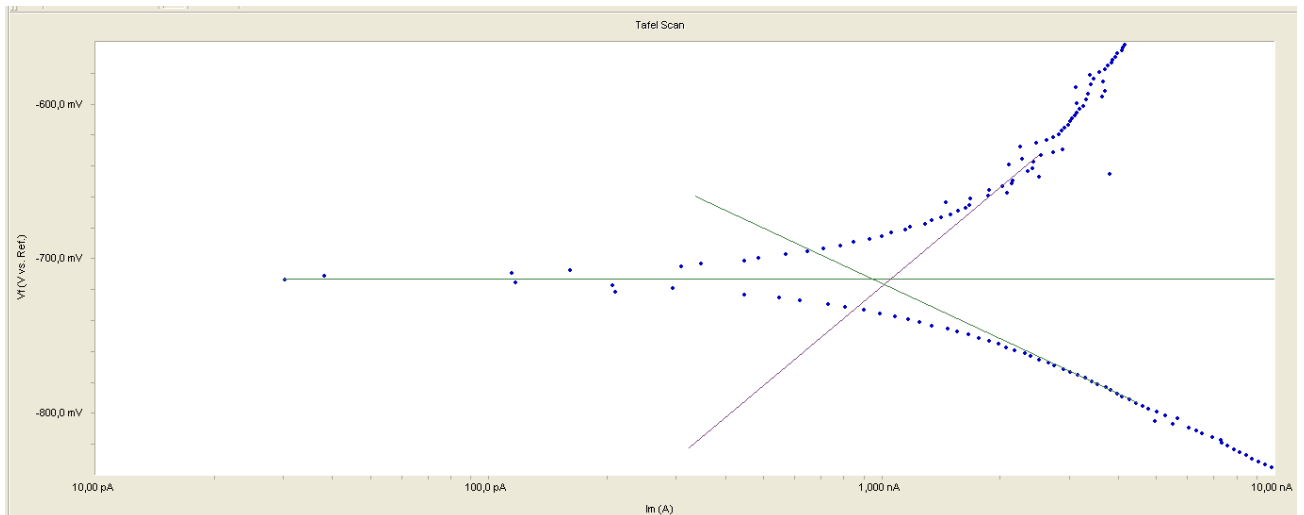


Figura 47: Buen trazado de las pendientes a la curva de Tafel.

B.5 Overload.

El LED que indica los overloads suele estar apagado. El que se encienda significa que algún circuito del potencióstato ha excedido su valor normal de funcionamiento. Cuando algún overload es registrado de manera transitoria durante un barrido pueden ser normales; en la mayoría de los casos no indican un mal funcionamiento del aparato. Por el contrario, cuando dicho LED permanece encendido durante todo el experimento, en la mayoría de los casos esto indica que algo no funciona correctamente.

| Pt # | T s | Vf V vs. Ref. | Im A | Vu V | Sig V | Ach V | IERange # | Over bits |
|------|-----|---------------|---------------|--------------|---------------|---------------|-----------|-----------|
| 0 | 1 | -6,22069E-001 | -9,81584E-007 | 0,00000E+000 | -6,22450E-001 | -7,67147E-004 | 6 | |

Figura 48: mensaje de error.

La característica del error, junto con el valor al que se ha producido, aparecen en una tabla como la que se muestra. Cada error tiene una posición determinada en la fila de puntos con la denominación "Over"; el error al que corresponden está listado abajo:

- Una c en la tercera fila indica que el potencióstato está oscilando o que no puede controlar la corriente y el potencial de la célula.
 - *La corriente en la célula está tratando de exceder los 600 mA. Este problema provoca la automática suspensión del proceso.*

- Una h en la cuarta fila indica un overload transitorio. La velocidad de conversión no es la óptima.
- Una s en la séptima fila indica que algún rango no ha conseguido situarse en su posición adecuada cuando la medida ha sido tomada.
- Una h en la sexta fila. Se ha producido un transitorio o un pico de corriente.
- Una i en la quinta fila. Se ha excedido el límite del hardware. Alguno de los rangos de corriente o de tensión es incorrecto.
- Una i en la novena fila. Error en el rango del canal de corriente o en el offset.

B.6 La muestra tarda mucho en estabilizar

Si durante la observación del tiempo de estabilización de varios metales se observa que uno en particular tarda demasiado tiempo en estabilizar en comparación con los demás, y que su gráfica es muy abrupta (sin ser susceptible al ruido), esto puede ser debido a que el estado de la superficie no sea uniforme; esto le ocurre al acero.

Lo único que se puede hacer en este caso es intentar reducir la porción de metal que estamos ofreciendo al paso de la corriente; o lo que es lo mismo, que la distancia entre la ventana que propicia la interfase metal-electrólito y el contacto del metal con los electrodos de trabajo (*working*), sea la menor posible.

Referencias

- [1]Corrosion y degradación de materiales. Enrique Otero.
- [2]Ciencia e ingeniería de la superficie de los materiales metálicos. A. J. Vázquez Vaamonde y Juan J. de Damborenea González (2000).
- [3]Electrochemistry and corrosion science. Nestor Perez.
- [4]Korrosion und Korrosion-schutz: F. Tödt
- [5]Paper Gregoire:
- P. Pérez, G. Salmi, A. Muñoz, M.A. Monge, Influence of yttria additions on the oxidation behaviour of titanium prepared by powder metallurgy, Scripta Mater. 60 (2009) 1008-1011
- [6]Paper Vanessa 1:
- V. de Castro, T. Leguey, A. Muñoz, M.A. Monge, R. Pareja, Microstructure and tensile properties of Y2O3-dispersed titanium produced by arc melting, Mater. Sci. Eng A 422(2006) 189-197
- [7]Paper ICFRM-13
- M.A. Monge, M.A. Auger, T. Leguey, Y. Ortega, L. Bolzoni, E. Gordo, R. Pareja, Characterization of novel W alloys produced by HIP, J. Nucl. Mater. 386 (2009) 613-617
- [8]Paper Vanessa 2:
- V. de Castro, T. Leguey, A. Muñoz, M.A. Monge, P. Fernández, A.M. Lancha, R. Pareja, Mechanical and microstructural behaviour of Y2O3/ODS EUROFER 97, J. Nucl. Mater. 367 (2007) 196-201
- [9]Paper Ceramics Intl:
- M.A. Auger, B. Savoini, A. Muñoz, T. Leguey, M.A. Monge, R. Pareja, J. Victoria, Mechanical characteristics of porous hydroxyapatite/oxide composites produced by post-sintering hot isostatic pressing, Ceramics International 35 (2009) 2373-2380
- [10]www.gamry.com
- [11]Electrochemical Measurement systems. Hardware Operator's Manuals.
- [12]Corrosion and corrosion control. Uhlig Revie.
- [13] Y.N. Zhang et al., Corrosion behavior of copper with minor alloying addition of chloride solution., 462(2008) 240-243
- [14]A. Balyanov, J. Kutnyakova et al., Corrosion resistance of ultra fine-grained Ti 51 (2004) 225-229.
- [15]Handbook of corrosion data.
- [16]H. Garbacz et al., Corrosion resistance of nanostructured titanium, 24 (2007) 559-563